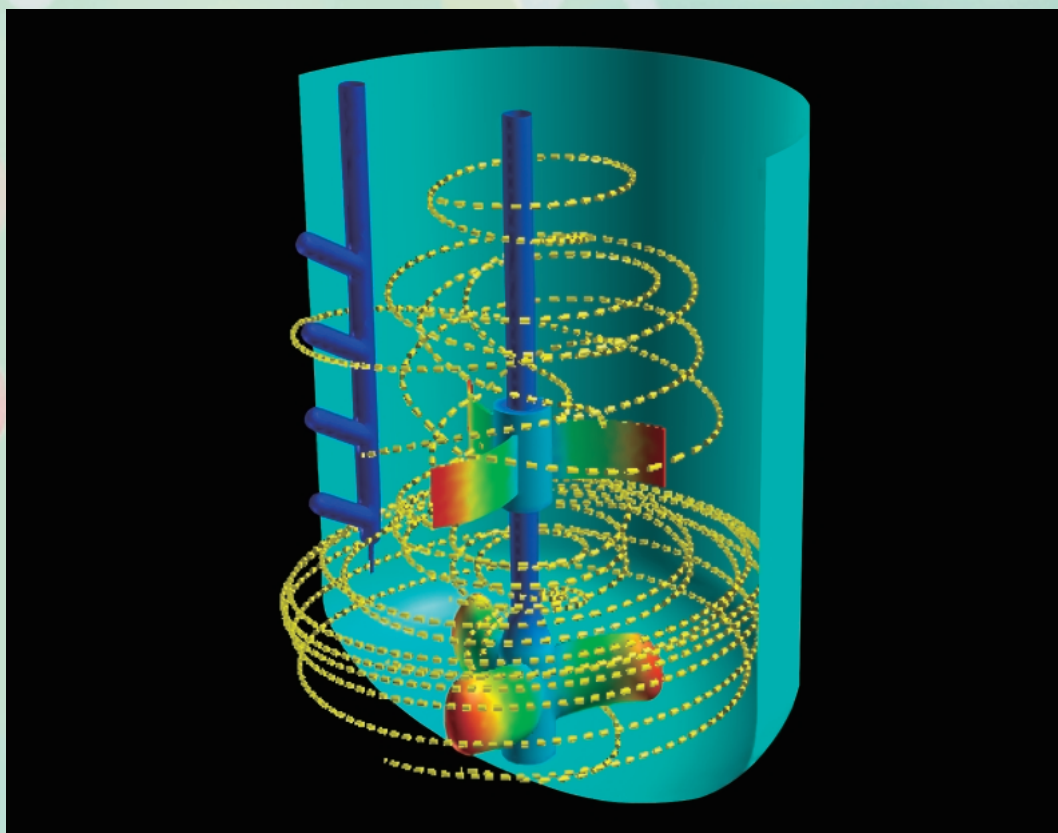


住友化学

2006-Ⅱ 技術誌



攪拌槽内の流線



住友化学

目次

2006-II

随 想

「現場力」ーサウジにいて想うことー 住友化学株式会社 執行役員 鈴木 孝利	2
--	---

総説・解説

マラリア防除用資材オリセット®ネットの開発	4
住友®EPPEの特徴と用途展開	12
新規殺虫剤クロチアニジンの創製と開発	20
非破壊材料検査技術の最近の動向と化学プラント装置への適用	34
EU規制の環境負荷物質の分析	44

●技術紹介

広栄化学工業株式会社における気相反応技術	52
----------------------------	----

製 品 紹 介

住友®EPPE エクセレン®GMH, スミカセン®EP	56
高性能農業用ポリオレフィン系フィルム クリントートZ	56
新規蒸散性ピレスロイド メトフルトリン	57
日本初の“殺虫肥料アンプル” レインボーフラワー®EX	57

トピックス

中国大連でオリセット®ネットの第二期起工式を実施	58
スミペックスタイランド稼動五年目に入り、能力増強完成	58
ポーランドに情報電子材料拠点を設立	59
「FPD International 2006」に出展	59
「国際光触媒展2006」に出展	60
塩酸酸化プロセスを新たに技術供与	60

外部表彰受賞紹介

第3回 朝日企業市民賞	61
-------------------	----

外部発表紹介

.....	62
-------	----



住友化学 抄録

■マラリア防除用資材オリセット®ネットの開発

伊藤 高明、奥野 武 4~11

オリセット®ネットは、ペルメトリンというピレスロイド殺虫剤を樹脂に練りこみ製造された繊維によりできたマラリア媒介蚊防除用の蚊帳である。最も重要な特徴は洗濯によりネット表面から薬剤が流亡しても繊維内部から薬剤が表面にブリードし再び効果を示すことである。また、繊維そのものが丈夫なため、アフリカにおいて少なくとも5年間の効力、耐久性が確認されている。

■住友®EPPEの特徴と用途展開

近成 謙三、永松 龍弘 12~19

EPPE (Easy processing Polyethylene) は、成形加工性と強度のバランスを最適化した新規なポリエチレンである。EPPEの分子構造上の特徴は、長鎖分岐を有することであり、この構造に起因して、高圧法低密度ポリエチレン (HP-LDPE) に匹敵する優れた成形加工性と高い機械的強度を兼ね備えたユニークな材料となっている。EPPEは、低溶融トルクや高溶融張力などの特異な溶融特性により、低温成形や高速成形が可能である。これらの特徴に基づき、本稿では、低臭気、低味覚フィルムやクリーンフィルムなどの高品質フィルムの開発、成形加工時の消費エネルギーの削減など環境問題への対応、生産性の改善などの応用展開について紹介する。

■新規殺虫剤クロチアニジンの創製と開発

采女 英樹、高延 雅人、赤山 敦夫、
横田 篤宜、水田 浩司 20~33

クロチアニジンは住化武田農業(株)が開発・上市したチアゾール環を有する新規なネオニコチノイド系殺虫剤である。ネオニコチノイド系殺虫剤は浸透移行性を有し、半翅目、アザミウマ目害虫を中心とした吸汁性害虫に活性が高いのが特徴である。クロチアニジンは双翅目、甲虫目、鱗翅目などの害虫にも殺虫スペクトラムが広がり、さまざまな処理方法が可能な優れた殺虫剤である。本稿ではクロチアニジンの開発経緯、生物活性、安全性、製法等について紹介する。

■非破壊材料検査技術の最近の動向と化学プラント装置への適用

森 久和、末次 秀彦 34~43

化学プラント装置の安全、安定操業を維持し、寿命延長を図るための新しい設備管理手法としてRBI (Risk Based Inspection ; リスク基準検査) やFFS (Fitness For Service ; 供用適性評価) が取り入れられようとしている。これらの設備管理手法に必要な検査技術として、応力腐食割れの検査方法、運転中検査のための高温部位の検査方法、また、炭素鋼製反応器のパッフル下反応管の検査方法、そして、産学共同研究により転がり軸受診断技術を開発したので、本稿ではこれらの事例を紹介する。また、本稿で紹介する非破壊検査技術が回転設備等からの異物混入防止対策として応用可能であるため、この点についても紹介する。

■EU規制の環境負荷物質の分析

小笠原 弘、田中 桂、真鍋 秀一朗 44~51

近年、EUで環境汚染防止の対策として、有害物質の使用制限に関する先進的な規制が制定されている。

自動車のELV指令に続き電気・電子機器に対しても有害物質の使用規制が検討され、WEEE指令、RoHS指令が制定された。ELV指令では重金属4種 (Cd、Pb、Hg、Cr⁶⁺) の使用が、RoHS指令では同重金属4種に加え臭素系難燃剤2種 (ポリ臭素化ビフェニル、ポリ臭素化ジフェニルエーテル) の使用が規制されている。このような状況のもとで、製品中の有害物質管理の重要性が益々増大してきている。

本稿では、規制元素であるCd、Pb、Hg、Cr、BrのXRFによるスクリーニング分析と、各種分析装置による精密分析について紹介する。

「現場力」

— サウジにいて想うこと —

住友化学株式会社
執行役員

鈴木 孝利

Takatoshi SUZUKI



空港を出ると、一瞬、「ムッ」とするような熱気が顔を覆う。つい先日、サッカーのアジアカップ予選が行われた、サウジアラビア第二の大都市ジェッダ。空の青さと緑の多さに、一瞬戸惑いを覚える。それもつかの間、砂漠という空間に突入する。左に、紅海を望みながら、約150kmこの空間を北へタクシーで飛ばすと、白煙が立ち上る大煙突が、忽然と姿を現す。サウジ・アラムコ社のラービグ製油所である。

ラービグ計画は、2000haを越える（当社千葉工場の約10倍）途方もない広さのこの地に、石油精製から石油化学までを統合した世界最大級の統合コンプレックスを築き上げ、アラムコ社との合弁企業「ペトロ・ラービグ社」の事業として運営していくものである。昨年からの計画に参画してきたが、実際にこの地に立ってみると、その規模の大きさに圧倒

される。建設工事の本格化に伴い、最盛期は3万人を超える作業員に、当社からの派遣要員も完工前のピーク時には200人に達すると見ている。

サウジアラビアという全く異質の文化の中で、直面するさまざまな難関を克服し、計画どおりにプラントを完成させ、2008年後半に円滑にスタートするという大目標を達成するためには、サウジ・アラムコ社の人たちと一体となり、組織として、「現場力」を発揮することが喫緊のかつ最も大きな課題であると考えている。

いきなり「現場力」という表現を用いたが、「みんなが当事者意識をもつ」、「みんなで考える」、「みんなが情報を共有する」、「みんなで意見をぶつけあう」、「みんなで努力をする」、これらのあたりまえのことをあたりまえに実施することこそがまさに「現場力」であり、これを組織的に、継続して実行することが強い現場といえるのではないか。強い現場とは、個人としてではなく組織として、新しいアイデアが溢れ出す、変わっていく現場である。工場の現場に長く従事してきた筆者であるが、サウジアラビアに来て、強いカルチャー・ショックを受けながら、この「現場力」の重要性を改めて実感している。

失われた10年と言われて久しい。この間、工場は徹底した合理化に取り組んできた。筆者も、この数年、工場を運営する立場にいて、常に「競争力とはなにか」を問い続けてきた。合理化、コストダウンを行う中、現場の思想・知恵がなくなり、物事を深く考えなくなった現場は存続できなくなる。存続し、発展していくためには、現場が組織として、「柔軟な頭脳」「強靱な足腰」を維持・強化していく必要がある。現場力とは言い換えれば組織の力ではないかと思う。これは生産現場だけでなく、マーケティング、研究開発など企業活動の他の側面についても当てはめることができる。

最近、トヨタ生産方式、6σ（シックス・シグマ）、或いはTPMなど生産革新・業務革新に関する手法が次々に紹介され、いろいろな企業がこぞって導入し、競争力強化に取り組んでいる。ここで「手法を導入すること＝競争力を強化すること」と、誤った判断をしていないだろうか。

目的・思想を全員が理解し、現場が必要性を認め、現場にあった手順に納得がいくまで作り上げ、それを全員が愚直に実行する。更には、これを継続し、改善していくためのコアになる人材を育成し、企業風土（企業哲学）として確立する。これができて、はじめて成功した企業と言えるのではないかと思う。継続していく力を組織の中に植え付けることが重要である。

現場力を強化し、継続していくために必要なことは何か？それは「しなやかさ」と「強靱さ」「改善魂」を兼ね備えた人材を育成すること、その遺伝子を次世代に引き継ぐことではないか。これを生産現場のエンジニアに期待することで代弁してみたい。

第一に「謙虚さ、現状を否定する勇気をもつ」エンジニアであって欲しい。今に満足せず、いつも何か課題を探し続けることが、次への改善・改革に繋がる。問題の本質を深く掘り下げるためには、物事の考え方を変えるところからスタートしたい。

第二は「三現主義を貫く」こと。全ての答えは現場にあり、現場をしっかり見て、成功するまでやり抜くことである。机上の情報で判断せず、現場を注意深く観察し、関係者の話をよく聞くことで、はじめて問題の本質を見極め、解決策を見出すことが可能となる。この場合、現場で起こっていることを具体的にイメージし科学的に解析できる、高度な知識・技能・技術を兼ね備えることで、一層の効果が期待できる。

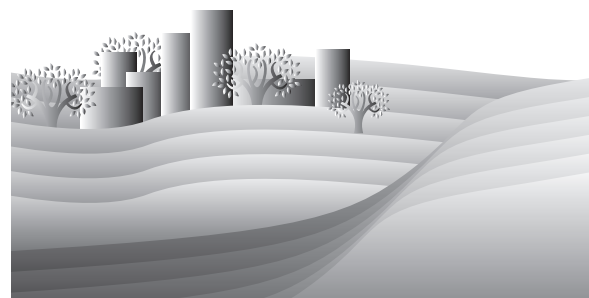
第三は「部門間の垣根を取り除く」こと。全ての

業務は、部門を越えて繋がっているが、組織が大きくなるほど、「組織の壁」ができやすい。上流から下流に連なる一気通貫の業務の繋がりに気を配ること、情報を共有すること、当事者意識をもつことが何よりも重要である。事業化を伴う研究開発においては、まさに、この業務連鎖について、部門間で意見をぶつけあい、最適なチェーンを築き上げることが、成功の鍵になるのではないかと思っている。

同時に、これらの遺伝子を愚直に次の世代に伝承していくことが必要である。

このようなエンジニアが溢れかえってこそ強い生産現場であり、現場力が発揮できる現場ということができる。

ラービグ計画は、現状に満足せず常に改善しようとする魂を備えた人材を、グローバルに育成する絶好の場である。ここから、当社の次の世代を背負う人材が大きくはばたいて行くことを信じて、現地の現場力構築に全力を傾注していく所存である。



マラリア防除用資材 オリセット® ネットの開発

住友化学(株) 生活環境事業部
伊藤 高明
住化ライフテック(株)
奥野 武

Development of 'Olyset® net' as a Tool for Malaria Control

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Environmental Health Division
Takaaki Ito
Sumika Life Tech, Ltd.
Takeshi OKUNO

Olyset® net is composed of a resin-based fiber that incorporates a synthetic pyrethroid called permethrin to form a mosquito net for malaria vector control. The most important characteristic of Olyset® net is a dynamic release behavior for the permethrin in the fiber. Though a washing removes part of the permethrin from the surface of the net, the permethrin migrates from the inside of the fibers to the surface and maintains its efficacy against mosquitoes. In addition, since the fiber itself is tough, the efficacy of an Olyset® net lasts and the net itself can be kept for at least 5 years in Africa.

はじめに

1. 昆虫媒介性疾病

昆虫により媒介される主な疾病をTable 1に示した。この中でマラリアはハマダラカ属の蚊がマラリア原虫を患者から健康人へ伝播し、伝播された原虫が赤血球に寄生、増殖しつづつと赤血球を破壊する疾病である。人に寄生するマラリアとして三日熱、四日熱、熱帯熱及び卵形マラリアの4種類が知られており、このうち熱帯熱マラリアは悪性マラリアともいわれ、感染した場合には発熱24時間以内に治療を

施しないと重篤な症状になり死にいたることもある。これらマラリアの年間感染者数は4億人、死亡者数は100万人にのぼり、その犠牲者のほとんどが5歳以下の子供という最も重大な昆虫媒介性疾病といえる。

Fig. 1にWHO地域別のマラリア年間感染者数を示したが、AFRO地域つまりアフリカにおける感染者数が他地域にくらべて極めて多いのがわかる。さらにFig. 2に年齢別のマラリアによる死亡者数を示したが、前述したように5歳以下の子供の死亡数がきわだって高い。これら統計からマラリアはアフリカにおける5歳以下の子供の深刻な死因となっている。また、

Table 1 Insect Borne diseases [Data from reference 1)]

Diseases	Vector	Annual Death	Annual deaths under 5 years old	Annual cases (x'000)
Malaria	<i>Anopheles</i> mosquitoes	1,272,393	1,149,244	408,389
Dengue fever	<i>Aedes</i> mosquitoes	18,561	4,109	73
<i>Leishmaniasis</i>	Sand fly	51,134	5,365	12,000*
Sleeping sickness	Tsetse fly	47,774	3,435	400*
<i>Filariasis</i>	<i>Culex</i> , <i>Aedes</i> and <i>Anopheles</i> mosquitoes	418	45	40,000*
<i>Japanese encephalitis</i>	<i>Culex tritaeniorhynchus</i>	13,957	5,055	unknown
<i>Oncocerciasis</i>	Black fly	2	0	unknown
Shagas's disease	Triatomin bug	14,470	6	217

* Citation from different documents of WHO

マラリアは子供の深刻な死因というばかりでなく、たとえ死亡することなくとも感染することにより労働生産性の低下をきたし、1回の治療費に5ドル必要なために1日の生活費が1ドル以下の家庭では家計を圧迫し貧困をさらに悪化させている。またマラリア汚染地区ということにより観光産業や外国資本投資の低迷なども引き起こしている。世界銀行の試算によればアフリカにおいてマラリアにより引き起こされる損失は年間120億ドルにもものぼるといわれ、アフリカの貧困を助長するばかりでなく経済発展の大きな妨げともなっている。

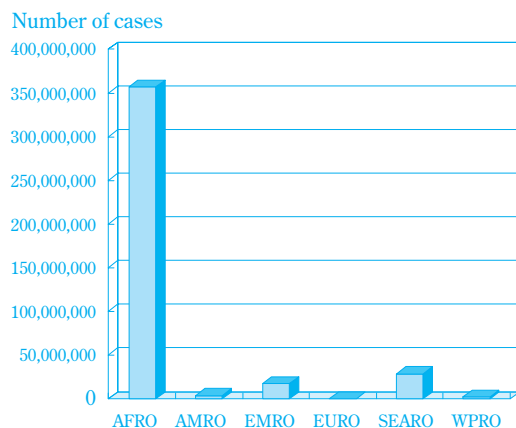


Fig. 1 Malaria cases for each WHO region
[Data from reference 1)]

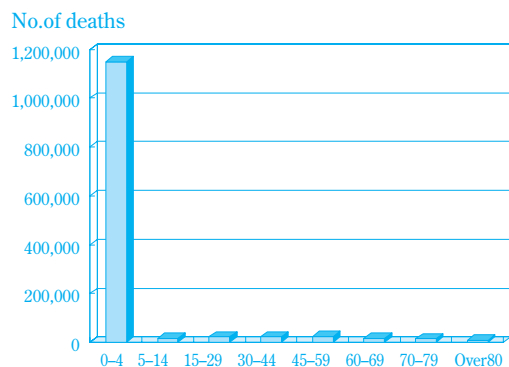


Fig. 2 Deaths caused by malaria infections for each age group [Data from reference 1)]

2. マラリア防圧 (Roll Back Malaria) キャンペーン

WHO (世界保健機関) は1998年にUNICEF (国連児童基金)、World Bank (世界銀行)、UNDP (国連開発計画) とともにマラリア防圧 (RBM) キャンペーンを開始した。このキャンペーンの目的は2010年までにマラリアによる死亡率を50%下げるというものである。このキャンペーンでは、マラリアの感染予防には昆虫に速効的な作用を示すピレスロイド系

殺虫剤で処理した蚊帳を使用することとした。つまり通常の蚊帳の場合、不適切な使用や破れていたりすると蚊はその開口部より蚊帳の中に侵入し吸血するが、あらかじめピレスロイド系殺虫剤を処理しておくことで蚊の侵入口を探しているあいだに薬剤に接触し、ノックダウン、死亡するからである。フランスIRD研究所のCarnevalle博士が各種文献からマラリア感染に及ぼすピレスロイド系殺虫剤処理蚊帳の効果についてまとめたものをTable 2に示した。

Table 2 Effect of use of mosquito nets impregnated with pyrethroids on malaria transmission
[Data from reference 2)]

Countries	Reduction % of malaria transmission	Authors
Gambia	45%	Snow et al., 1987
Gambia	63%	Snow et al., 1988
Kenya	30%	Sexton et al., 1990
Kenya	40%	Beach et al., 1993
Gambia	45%	Alonso et al., 1993
Guinea-Bissau	29%	Jaenson et al., 1994
Sierra Leone	49%	Marbiah et al., 1995
Tanzania	55%	Premij et al., 1995
Kenya	44%	Nevill et al., 1996

これによると薬剤処理蚊帳の使用により、使用しない場合に比較しておおむね50%感染を防ぐことができるようである。これらの研究成果をもとにRBMキャンペーンでは感染予防にピレスロイド系薬剤を処理した蚊帳を使用することにしたわけである。ただし、薬剤を処理した蚊帳を洗濯した場合には洗濯により蚊帳表面より薬剤が流亡して防虫効果が低下するため、洗濯後の蚊帳を薬剤により再処理することが必要となるという問題があった。一方、アフリカの貧困削減を目的として、重要感染症であるHIV/AIDS、結核、マラリアに対する対策をサポート、促進するためにG7を中心として2000年に国際基金 (Global Fund to fight against HIV/AIDS, Tuberculosis and Malaria) が設立され、マラリア対策としてピレスロイド系薬剤の処理蚊帳の普及を大規模に開始した。その需要はUNICEFによれば年間5千万張りに及ぶ。

オリセツ®ネットの開発経緯

1. オリセツ®ネットの製品コンセプト

筆者らは殺虫剤と樹脂との融合技術として、牛の耳に装着する識別票にピレスロイド系薬剤を練りこみ、牛の吸血性ハエ等の外部寄生虫を防除するためのイヤータグ (1985年)、犬・猫のノミ防除用の医薬

部外品首輪（1991年）、蒸散性ピレスロイドを3層フィルムの間層に練り込んだ衣料防虫シート（1992年）、工場への農業害虫の飛来を防ぐ工場防虫対策用網戸（1992年）、河川に大量発生するユスリカ対策用の長尺ネット（1992年）、等の薬剤入り樹脂製品の開発、上市、販売を進めていた。このような製品開発を行いながら、各種樹脂と殺虫成分との融合技術についての知見の蓄積を進め、基材樹脂の選定法、シートやネットへの成形加工プロセスに適した樹脂および薬剤の組合せ、樹脂配合組成・成形加工条件と殺虫効果との関係、さらには殺虫成分の樹脂中の溶解性や拡散速度といった基礎データを体系化していた。

一方、前述したようにマラリア対策としてピレスロイド系薬剤を蚊帳に含浸処理して使用する手段が注目を集めていた。しかし、薬剤を処理した蚊帳を洗濯すると薬剤が流亡して防虫効果が低下・消失するため、防虫効果を回復するためには洗濯後の蚊帳を薬剤で再処理することが必要となり、そのための再処理用薬剤の供給、使用者への薬剤再処理法の教育、再処理後に残る薬剤の廃液処理等の問題が発生していた。また、汎用の薬剤処理用の蚊帳にはポリエステル製繊維にて約1.8mmメッシュのテンター延伸を要する織りが採用されており、熱帯において特に蚊帳を使用した経験のない人にとって網目の細かい蚊帳の中で就寝することは暑苦しく受け入れられないのではないかと考えられた。

そこで、オリセット®ネットの製品コンセプトとしては、通気性が良いこと、洗濯しても防虫効果が低下せず薬剤の再処理が不要であること、長期間の効果持続性を有する防虫蚊帳であること等、と決定した。

2. オリセット®ネットの製品設計

(1) 基本設計

オリセット®ネットのコンセプトを実現するために、前記の工場防虫対策用網戸及びユスリカ対策用長尺ネットで培った技術を応用し、薬剤入りの樹脂性ネットを基本設計にすることとした。薬剤には安全性や防虫効果、加工適性の面からペルメトリンという合成ピレスロイドを採用し、ペルメトリンを樹脂に練りこんだ繊維を編み、蚊帳状に加工した。また、洗濯して薬剤が表面から流亡しても再び樹脂内部から薬剤が徐々に滲み出す技術（コントロールドリルス技術）を駆使して製品化を進めた。

(2) オリセット®ネットにおける蚊の行動特性

Fig. 3にオリセット®ネットにおける蚊の行動特性を調べる実験の模式図を示した。2つのガラス箱を円筒で接続して、片方の円筒（Chamber B）にアカイ

エカ雌成虫を入れたケージを接続、もう一方のガラス箱（Chamber A）に蚊を誘引するためにネズミを配置した。ネズミを配置したガラス箱に接続された円筒の先端に有効成分を含まないオリセット®ネットを装着した。そして壁に赤外線照射、反対側に赤外線カメラを設置し暗黒化にて蚊がネットを通過する行動を観察した。

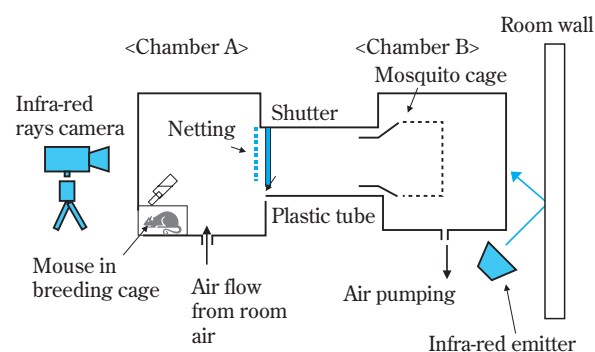


Fig. 3 Observation of mosquitoes passing through a net

その観察結果をTable 3に示した。吸血行動を行うとする蚊は、その100%がネットに止まり、オリセット®ネットの中の薬剤に接触するチャンスのあることが明らかとなった。

Table 3 Observation of mosquito behavior to pass through nets (100 females of *Culex pipiens pallens*, 3 replications)

Netting	No. of mosquitoes passing through net	No. of mosquitoes resting on net when passing through	Resting %
Olyset® net without permethrin	10.7	10.7	100

(3) 蚊のオリセット®ネットへの接触効果

次に蚊のネットへの短時間接触が蚊の吸血行動に及ぼす影響を調査した。Fig. 4に生物効力試験方法を示した。蚊のケージ内にベニヤ板に固定したオリセット®ネットを入れ、オリセット®ネットの上に直径1cmの穴をあけたプラスチックシャーレを逆さにして置き、シャーレ内にネッタシマカ雌成虫5頭を放ち3分間強制的にネットに接触させた。その後、シャーレを取り除き蚊がケージ内を自由に飛翔できるようにした。1分後にケージ内に手を差し込み1分間蚊が何回吸血のために手に止まるかを観察した（蚊が手に止まった時、手を振るわせることにより実際に蚊に吸血されることを回避した）。ついで60分間蚊の

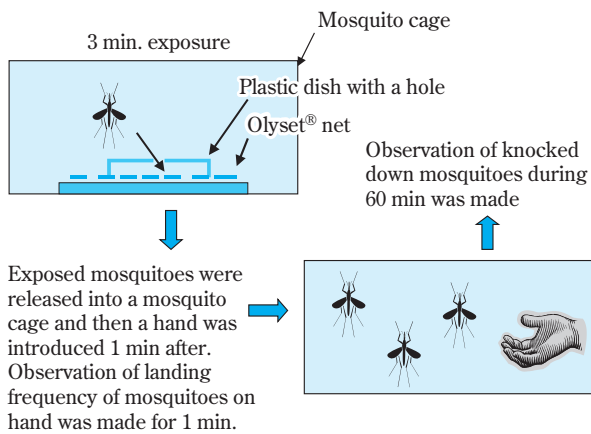


Fig. 4 Influence of short exposure to Olyset® net on biting behavior of females of *Aedes aegypti*

ケージ内での蚊のノックダウンを観察した。

手に何回止まるかという観察結果とノックダウンの観察結果をFig. 5に示した。ネットが無処理の場合には1分間に40回以上とまったが、オリセツ®ネットの場合にはわずか5回であった。Fig. 5のノックダウンの観察結果では接触後10分くらいからノックダウンを始めるが、1-2分でノックダウンする個体はわずかであり、一見正常に思われたが、オリセツ®ネットへの短時間接触で蚊は宿主（吸血源）を識別できないことは明らかであった。従って、 0.4×0.4 cmの網目であればネットを通過しようとする個体は必ずオリセツ®ネットに接触するため、例え通過しても吸血ができないものと考えられた。

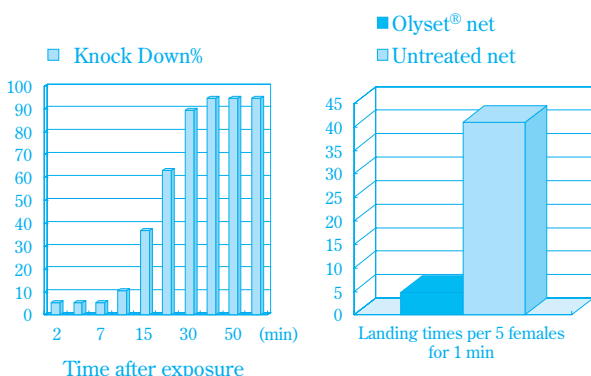


Fig. 5 Landing frequency of females of *Aedes aegypti* after 3 min exposure to Olyset® net

(4) オリセツ®ネットからの薬剤の滲み出し効果

薬剤の樹脂表面への滲み出し効果（ブリード性）を確認するためオリセツ®ネットをアセトンにて1分間洗浄した。ついで洗浄したオリセツ®ネットを60℃にて1時間あるいは5時間保存した。保存後、ネ

ットのアカイエカ雌成虫に対する効果をFig. 4と同じ試験方法で調査した。すなわち蚊をオリセツ®ネットに3分間強制的に接触させ、砂糖水を含ませた脱脂綿を与え24時間後の死亡率を記録した。

その結果をFig. 6に示した。オリセツ®ネットを洗浄後は、ネット表面の薬剤が流亡して蚊の死亡率は低く不十分な効果であった。しかし、60℃に1時間以上保存した場合にはアセトン未洗浄のオリセツ®ネットと同様に100%の死亡率が得られ高い効果の回復性が認められ、有効成分の樹脂内部での移行スピードは速いことが確認された。

一方、実際の使用場面では一般の家庭用洗剤を使用して洗濯するわけなので、ネット表面からすべての有効成分がアセトンの洗浄のように流亡するわけではなく、さらに主な使用場面はアフリカという熱帯地域であることから、洗濯後速やかに効力の回復が認められるものと考えられた。

Mortality % after 24 hrs

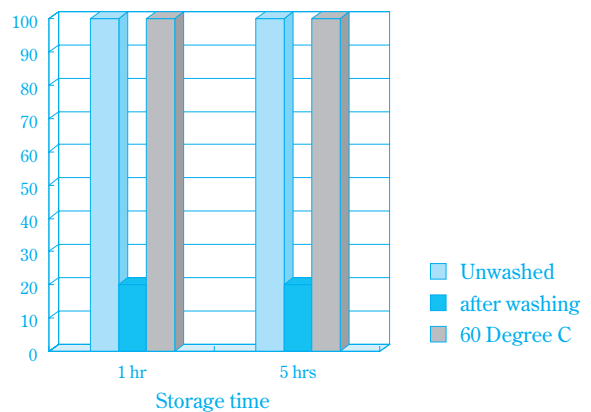


Fig. 6 Bleeding of permethrin in Olyset® net

3. カンボジアにおけるマラリア防除試験

マラリア防除試験は1994年6月～12月にかけてNational Malaria Centerがプノンペンより650km離れた森林地帯で行った。この地域のマラリアのベクターは*Anopheles dirus*と*Anopheles minimus*であり熱帯熱マラリアが60%、三日熱マラリアが30%、混合感染が10%の地帯であった。オリセツ®ネットを配布した村の住民は860人、無処理の蚊帳を配布した村の住民は1,000人であった。昆虫学調査は家の内外にて月に連続2晩、蚊を採集、捕獲蚊の経産蚊率（Parous Rate）を調べた。疫学調査では両村それぞれ5歳以下の子供50人、5歳以上の子供50人を選び月に一度血液検査を行いマラリアの感染率の推移を調査した。多くのデータのなかから、*Anopheles dirus*の経産蚊率の推移をFig. 7に示した。

経産蚊率というのは蚊の集団の中で産卵したこと

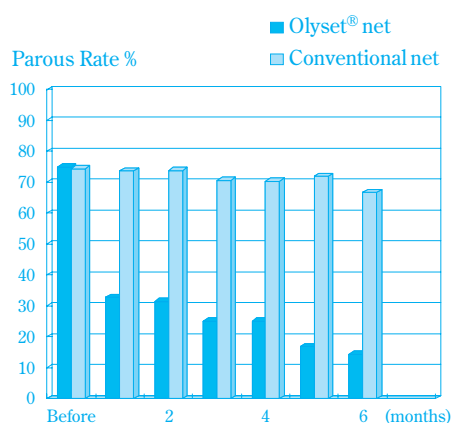


Fig. 7 Change in parous rate of *Anopheles dirus* collected inside houses
[Data from reference 3)]

のある蚊の率を示し、経産蚊率が高いということは産卵した蚊が多い、つまり年令の古い蚊が多いことを示している。マラリア原虫は患者から蚊の体内に取り込まれた後、2週間ほど蚊の体内で发育し、スポロゾイトという发育ステージになり蚊の唾液腺に到達してはじめて蚊は健康人への原虫の伝播が可能となる。したがって、年令の古い蚊が多いということはそれだけマラリア感染の危険が高いことになる。Fig. 7から無処理の蚊帳を配布した村における経産蚊率は変化しないのに対して、オリセット®ネットを配布した村では経産蚊率が急激に低下しているのが認められる、つまりオリセット®ネットにより蚊が積極的に駆除され、若い蚊の存在比率が高まっていることを示している。さらに言えばスポロゾイトが唾液腺まできている蚊が少なく、感染の危険も低くなっていることを示している。

一方、Fig. 8に子供の血液検査結果を示した。オリセット®ネットを配布した村では配布3ヶ月後にはマ

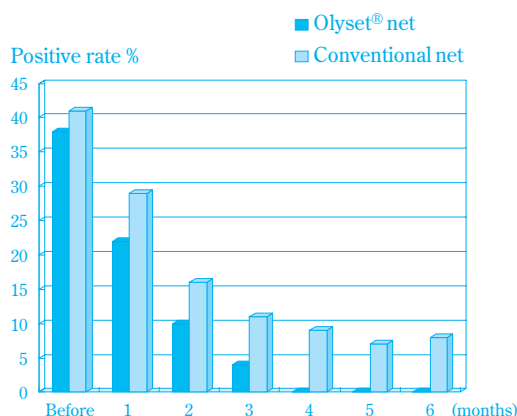


Fig. 8 Change in positive rate of children
[Data from reference 3)]

ラリア陽性率が0となった。無処理蚊帳を配布した村でも陽性率は徐々に低下しているが0となることはなかった。これら防除試験からオリセット®ネットを使用することにより効果的にマラリアを防除できることはあきらかであった。

4. WHO Pesticide Evaluation Scheme

WHOにはWHO Pesticide Evaluation Scheme (WHOPES) という殺虫剤の効力評価を行う枠組みがあり、ベクター（疾病を媒介する昆虫）防除用の薬剤、製剤を室内試験から始まり大規模な野外試験まで行い有用性につき検証し有用と判定した場合にはそれら薬剤、製剤の使用を推薦するというシステムがある。

オリセット®ネットはWHOPESにより2001年に長期残効蚊帳として世界ではじめてマラリア防除に有効と判定されWHOから使用の推薦を受けた。

オリセット®ネット製品と生産

1. オリセット®ネットの製品概要

オリセット®ネットの製品化にあたっては、前述のように蚊の行動学的な解析と薬剤入り樹脂の基礎的な検討結果に基づいた製品設計が行われ、製品の完成に至っている。

オリセット®ネットは有効成分であるペルメトリンを含有する樹脂繊維をネット状に編んだ防虫蚊帳であり、ペルメトリンが長期間ブリードするように工夫がなされている。Fig. 9にこれら特徴を英語、仏語で記載したグローバル包装袋の写真を示した。

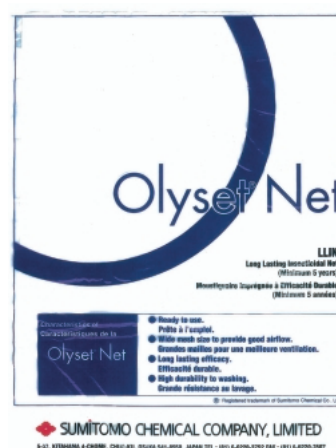


Fig. 9 Package of Olyset® net

オリセット®ネットは白と淡青色の2色を基本色としており、幅の大きさによってSingleサイズ（70cm）、Doubleサイズ（100cm）、Familyサイズ（130cm）、

Large-familyサイズ（160cm）、Extra-familyサイズ（180cm）の5つの基本グレードがあり、いずれのグレードも長さは180cm、高さは150cmである。オリセツ®ネットの外観写真をFig. 10に示す。



Fig. 10 Apperance of Olyset® net

2. オリセツ®ネットの安全性

オリセツ®ネットの安全性をTable 4に示す。オリセツ®ネットは有効成分であるペルメトリンの安全性に加えて、繊維から少量のペルメトリンが徐々に滲み出るように設計されており製品としての安全性にも優れている。

Table 4 Safety data of Olyset® net

Items	Conditions	Results
Acute oral	Rat (male, female)	Higher than 10,000mg/kg
Acute dermal	Rat (male, female)	Higher than 10,000mg/kg
Eye irritation	Rabbit	Negative
Skin irritation	Rabbit	Negative
Skin sensitization	Guinea pig	Negative

3. オリセツ®ネットの製造方法

オリセツ®ネットの製造方法の確立にあたっては、製品の品質、生産効率を考慮して製造条件の最適化がなされている。

基本プロセスは、ペルメトリンを樹脂に配合して薬剤入り樹脂ペレットを製造する工程（コンパウンド工程）と樹脂ペレットを溶融紡糸して繊維状に加工し、次に織機を用いてネット状に編み、裁断・縫製して蚊帳製品にする工程（製品化工程）の2つの工程からなる。オリセツ®ネットの製品化工程をFig. 11に示す。

オリセツ®ネットのコンパウンド工程においてはペルメトリンを均一に樹脂に分散させるための特殊

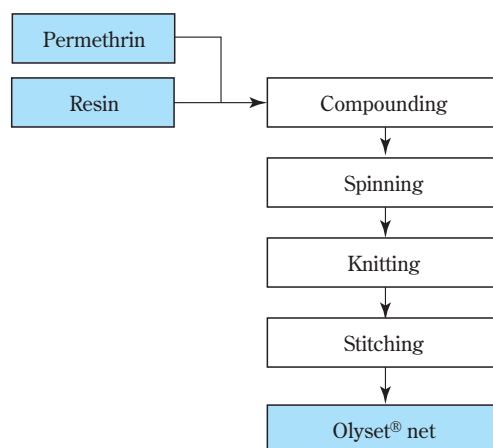


Fig. 11 Manufacturing process of Olyset® net

加工技術、製品化工程においては均質な繊維を得るための紡糸技術、そして、高品質のネット・蚊帳製品を生産するための工程管理・品質管理技術が採用されている。

4. オリセツ®ネットの海外生産

オリセツ®ネットの生産は当初、小規模で効率性の決して良いとはいえない工場で行っていたが、生産に関する現地要望の内でも多かったのは、低開発国の人でも購入できる安価価格での製品供給であり、労働集約的なオリセツ®ネットの生産に関してこのニーズに応えるためにはコスト競争力のある地域・場所での現地生産が必須であった。とりわけ、労働集約的要素の大きい裁断・縫製・検品の工程が課題であった。そこで、筆者らは製品の品質の基本性能を支配するコンパウンド工程は集中生産により効率的な体制で行い、労働集約性の高い製品化工程（紡糸工程、編み工程、裁断・縫製工程）については労働力の安価な海外での生産にチャレンジすることとした。

最初の製造場所としては技術面、コスト競争力面から中国が採用された。当時、中国にはオリセツ®ネットの生産に適した製造設備ならびに製造技術・品質管理技術は皆無であったが、日々の技術指導と現地スタッフとの粘り強い協力の結果、極めて短期間で目標の生産性と経済性でのオリセツ®ネット生産を達成することができ、1999年には初めての2万張りの製品出荷を実現した。Fig. 12に中国現地工場の写真を示す。

Roll Back Malaria キャンペーンが開始されるとオリセツ®ネットの需要は急増し、2002年にはWHOは住友化学(株)に大量製造の要請を実施した。これを受けて住友化学(株)は中国での製造工場の強化・能力増強を図るとともに、中国現地設備の導入にも成功



Fig. 12 Olyset® net Factory in China-I

し、さらに優れた生産性とコストでオリセツ®ネットを製造する技術確立に至った。そして、2005年には500万張りのオリセツ®ネットを生産・出荷することとなった。

5. オリセツ®ネットのアフリカでの生産と技術供与

WHOは長期に亘ってマラリアを制圧するとともにアフリカでの経済発展を促進するため、アフリカでアフリカ人の労働者を雇用してオリセツ®ネットを生産することを提案した。住友化学(株)はこのWHOの提案に対応して、アフリカの現地会社であるA to Z Textile社へのオリセツ®ネットの製造技術の供与を行うことを決定した。

アフリカA to Z社への技術供与にあたっては、日本で生まれた基盤技術と各地の製造工場で確立した設備技術・製造管理技術を供与し、所望の品質と生産性により安定生産を実現するに至った。Fig. 13にアフリカ現地工場の写真を示す。



Fig. 13 Olyset® net Factory in Africa

6. グローバル生産への展開

Roll Back Malaria キャンペーンのさらなる展開に伴いオリセツ®ネットの需要はその後増加している。住友化学(株)は急増する需要に応える為に中国お

よびアフリカのオリセツ®ネット工場での生産量をさらに増強するとともに、2006年にはベトナムと中国大連において新しい2つのオリセツ®蚊帳工場での生産を立ち上げた (Fig. 14, Fig. 15)。



Fig. 14 Olyset® net Factory in Vietnam



Fig. 15 Olyset® net Factory in China-II

2006年現在、中国2工場、ベトナム1工場、アフリカ1工場の計4工場においてオリセツ®ネットの生産を実施しており、さらにアフリカで新工場での生産を立ち上げ、2000万張りのグローバル生産体制を予定している。

おわりに

薬剤を樹脂に練りこみ製造した製品では、製品表面に薬剤がゆっくりとブリードしてくるため対象害虫に効果のある量だけが存在するように設計すれば、消費者は必要以上の薬剤に暴露されることはない。また、少量が持続的に放出され効果が長期にわたり続くため薬剤の使用量を低減させることもできる。さらに、不都合であれば製品そのものを薬剤とともに取り除くこともできる。

一方、ベクター防除は従来のトップダウン方式か

ら蚊帳の使用などCommunityを巻き込んだ方向へと転換してきている。このようなことから、薬剤を樹脂に練りこんだ製品は薬剤の散布技術や薬剤を散布処理するための特殊な器具を必要としないため、Communityの参加がより容易となる。

これらの利点にWHOは着目し、WHOは当社に対して従来のベクター防除方法を根本から変えること



© 2005 David S. Waitz

Fig. 16 Photograph appeared on the TIME issued on November of 2004

ができるとして、各種ベクター防除資材の開発への協力要請をしてきている。この要請を受け現在、残留散布（家の壁に薬剤をあらかじめ散布しておき、吸血した蚊が壁に止まり血液を消化する習性を利用し駆除する方法）の代替として殺虫剤と樹脂との融合技術をベースとした種々の新製品を検討中である。

米誌「タイム」は2004年11月号にオリセット® ネットをCoolest Invention of 2004（2004年度の最も素晴らしい発明）のひとつとして選択した。Fig. 16はそのときに掲載された写真である。また、オリセット® ネットをマラリア防除などに低廉化で供給していくことは当社のCorporate Social Responsibility（企業の社会的責任）の一環であるとして、広報を中心としてさまざまな社会的イベントに積極的に参加している。

引用文献

- 1) WHO, WHO Statistical Information System 2002 (2004).
- 2) Carnevale P., Personal Protection vs Community Prevention, Another Opportunity for ITN in Malaria Control, *Montepellier 18-24, April 2005*.
- 3) Chheang, Y. and L. Sandy, Final report on a field trial of Olyset® net for the control of malaria transmitted by Anopheles dirus and Anopheles minimus in Rttanak Kiri Province, Cambodia 1994. National Malaria Center, Phnom Penh, Cambodia (1994).

PROFILE



伊藤 高明
Takaaki Ito
住友化学株式会社
生活環境事業部
主席部員 農学博士



奥野 武
Takeshi OKUNO
住化ライフテック株式会社
技師長

住友®EPPEの特徴と用途展開

住友化学(株)

石油化学品研究所

近 成 謙 三

永 松 龍 弘

Characteristics and Applications of Sumitomo® Easy Processing Polyethylene

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Petrochemicals Research Laboratory

Kenzo CHIKANARI

Tatsuhiko NAGAMATSU

Polyethylene (PE) is one of the commodity plastics that is widely used in films, foams, containers, pipe and so on. Polyethylene that is manufactured by the metallocene catalyst system (m-PE) and has a narrow molecular structural distribution has been penetrating the market mainly because of its high mechanical strength. On the other hand, this m-PE generally exhibits poor processability, so R&D has recently been focused on the development of m-PE with good processability.

Sumitomo Chemical has succeeded in the development of a new type Easy Processing Polyethylene (EPPE) that exhibits a good balance of processability and toughness. The main features of EPPE are easy processability similar to that of the high pressure-low density polyethylene (HP-LDPE) and considerably high mechanical strength. These features are mainly the result of its unique molecular structure based on long chain branching.

EPPE can be processed at low temperatures or under high output conditions because EPPE has a low kneading torque and high melt tension. In this review, we will introduce the viscoelastic features of EPPE and some applications such as high quality film, energy saving processing and high productivity based on its easy processability.

はじめに

ポリエチレン系材料の高品質化と高生産性を求めて、大学、企業を問わず世界中で弛まぬ研究開発が続けられている。その結果、様々な触媒や重合プロセスによって、それぞれ特徴の異なるポリエチレン系材料が工業化され、フィルムや発泡体、ブロー容器、パイプ、フィラメントなど幅広い用途に適用されている。とりわけ低密度ポリエチレンの技術領域においては、高圧法ポリエチレンの発見以降、チューブラー法プロセスの開発、チーグラナーナッタ触媒の発見、気相法プロセスの開発、メタロセン触媒の発見等の技術革新がなされ、それらが工業化され現代生活に欠くことができない基幹樹脂として広く使用されている^{1) - 3)}。

低密度ポリエチレンは、ラジカル開始剤を用いて高圧ラジカル重合により製造される高圧法低密度ポリエチレン (HP-LDPE) と遷移金属触媒を用いて配位イオン重合により製造される直鎖状低密度ポリエチレン

(LLDPE) に大別される。HP-LDPEはその長鎖分岐構造に起因して成形加工性に優れる点が最大の特徴である。そのため、1933年の発見から70年を過ぎて尚、全世界で広範な用途に広く使われ続け、世界の低密度ポリエチレン生産量のおおよそ半分を占めている⁴⁾。

一方、LLDPEは、チーグラナーナッタ触媒やメタロセン触媒を用いてエチレンと α -オレフィンの共重合により得られる低密度ポリエチレンであり、そのモノマー種や短鎖分岐度および組成分布（モノマー含量の分子間分布）に代表される一次構造の差異がその高次構造の差異をもたらし、最終製品の強度等の物性に反映される点が特徴である^{5) - 14)}。LLDPEは、フィルムの高強度化や薄肉化等を利点として、1980年代以降、その生産能力を伸ばしており、エネルギーコストや生産性に優れる気相法プロセス¹⁵⁾で製造されるLLDPEを中心に、今後も生産能力の大きな伸びが計画されている^{4), 16)}。

住友化学(株)は、優れた成形加工性を有する新型ポ

リエチレンEPPE (Easy Processing Polyethylene) を開発、上市した。本稿では、EPPEの基本的な特性とその特徴を活かした用途開発例を紹介する。

従来の低密度ポリエチレン

低密度ポリエチレンの典型的な力学的強度と成形加工性の関係について説明するため、樹脂の強度と加工性との関係をFig. 1に図示した。HP-LDPEは非常に優れた加工性を有するが、樹脂強度の面で劣る。一方、チーグラー触媒系あるいはメタロセン触媒系のLLDPEはその樹脂強度に優れる点が特徴である。

住友化学(株)もまた、市場ニーズに応えるため、樹脂強度やフィルムのブロッキング性などの品質向上を遂げてきた。これらのうち、メタロセン触媒によるLLDPE (m-LL) は、チーグラーナッタ触媒によるLLDPE (ZN-LL) と比較して、分子量分布や組成分布が狭いため、機械的強度が向上し、フィルムの高強度化や薄肉化などを利点として、市場に浸透してきた¹⁴⁾。

しかしながら、LLDPEは加工性に劣るため、その工業的な使用においては、LLDPEの強度を犠牲にしながらHP-LDPEをブレンド使用するのが一般的である。低密度ポリエチレンの最も代表的なフィルム加工法であるインフレーション加工法においてはLLDPE単独では実用的な成形加工性を得ることができないだけでなく、透明性の良いフィルムも得ることができないため、加工性と透明性を発現させるためにHP-LDPEを添加することが必須である。

このような状況のなか、加工性と強度を兼ね備えたポリエチレン材料の出現が望まれていた。

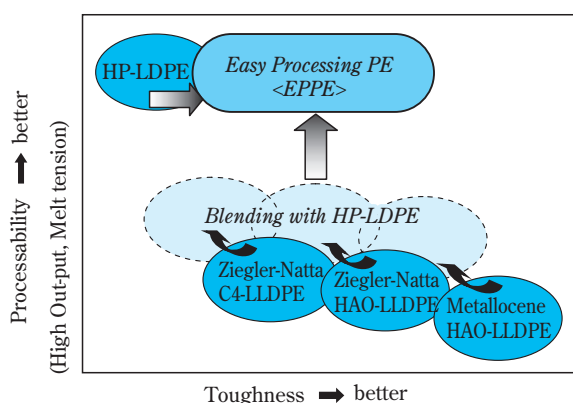


Fig. 1 Position of EPPE in various polyethylenes

住友化学(株)のEPPE

EPPEは、優れた成形加工性と、LLDPEに相当する強度を兼ね備えた、当社独自の触媒技術を用いたメ

タロセン触媒系ポリエチレンである^{17)~20)}。

EPPEの構造上の特徴は、長鎖分岐を有することである。EPPEは、Fig. 1に示すように、この構造に起因してHP-LDPEに匹敵するレベルの極めて優れた加工性と、ZN-LLに相当する強度を兼ね備えたポリエチレンである。更には、従来のHP-LDPEよりも広い密度範囲で材料設計が可能であり、新たな領域での市場開拓も期待される。

EPPEの基本特性

成形加工性を代表する基本物性として、溶融粘弾性、溶融張力および溶融伸びの点から、各種ポリエチレン材料と比較しながらEPPEの特徴を以下に記す。

1. 溶融物性

(1) 混練トルク

溶融粘度や混練時のトルクは、溶融押出時の負荷に相当し、多くの成形加工法に共通する物性である。これらの物性値は低いほど溶融樹脂を容易に押出することができる。

Fig. 2に各種ポリエチレンを毎分60回転で溶融混練した時のトルクを示した。トルクは、ポリエチレンの分子量が高いほど (MFRが小さいほど) 上昇する。EPPEは、同一MFRのm-LLやZN-LLよりもトルクが極端に低いことがわかる。EPPEのトルクは、同一MFRのHP-LDPEよりも低く、EPPEの押出性は極めて良好である。

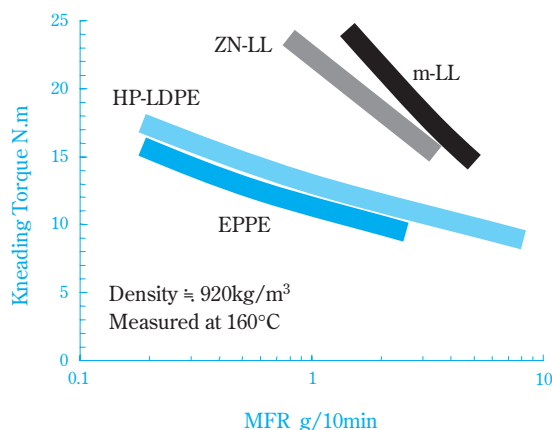


Fig. 2 Kneading torque of EPPE

(2) 動的粘弾性

動的粘弾性測定における周波数と溶融粘度 η^* との関係をFig. 3に示した。HP-LDPEは η^* の周波数依存性が大きく、LLDPEは小さいことが特徴的である。一方、EPPEは、HP-LDPEの挙動と極めて類似してお

り、その η^* は周波数に依存して顕著に変化し、高周波数領域で低く、低周波数領域で高い。この挙動は広い絶対分子量を持つポリマーに特徴的な挙動の一つである。

Fig. 4には動的溶融粘弾性測定における動的貯蔵弾性率 G' と動的損失弾性率 G'' の関係を示した。静的測定においても同様の関係が得られた（第一法線応力差 vs 剪断応力）。剪断場で分子に貯蔵されるエネルギーと損失するエネルギーとの比は分子構造に依存し、溶融ポリマーの応力状態を表す。Fig. 4において、HP-LDPEとEPPEはほぼ同じライン上に重なっており、ZN-LLおよびm-LLのラインとは異なる。この結果から、EPPEを構成する分子は応力下でHP-LDPEのそれと極めて類似した応答を示すことが判る。

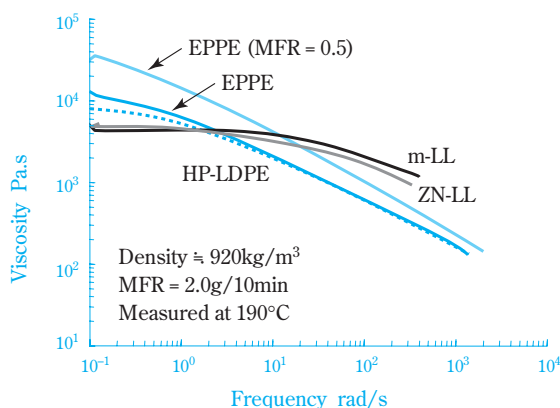


Fig. 3 Shear viscosity of EPPE

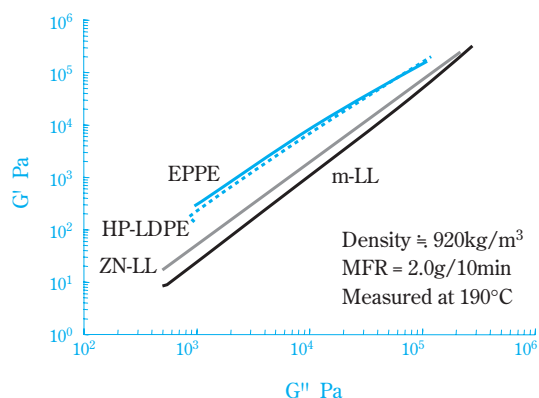


Fig. 4 Storage modulus vs. loss modulus for various polyethylenes

(3) 溶融張力

ポリエチレンの溶融張力は、ポリエチレンをフィルムやシート、ブロー容器、あるいはチューブやパイプ状に溶融成形する際に必要な溶融物性の一つである。例えば、ポリエチレンフィルムの代表的な加

工法の一つであるインフレーション成形においては、安定した加工を行うために高い溶融張力が必要である。溶融張力が小さい場合、チューブ状のポリエチレンの溶融膜に空気吹き込みながら引き上げる際、溶融膜を引き上げられない、あるいは、溶融膜が振動し安定した加工ができないなどの問題が生じることがある。各種ポリエチレンの190°Cにおける溶融張力をFig. 5に示した。HP-LDPEは高い溶融張力を示し、一方、ZN-LLおよびm-LLの溶融張力の値は極めて低い値を示す。EPPEの溶融張力は、これらのLLDPEよりもはるかに高く、HP-LDPEに近い溶融張力を示す。

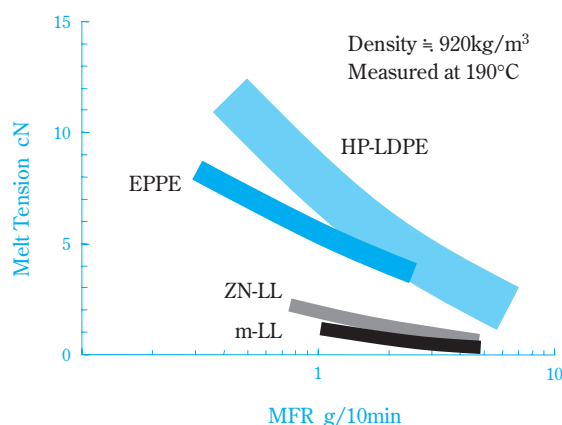


Fig. 5 Melt tension of EPPE

(4) 溶融伸び

ポリエチレン系材料の溶融伸びは、主に高速成形性を決める物性の一つである。溶融伸びは、オリフィスから押出された溶融ストランドを糸状に高速で引取り、糸が破断した時の速度を最高引取り速度（MTV=Maximum Take-up Velocity）として測定される。MTV値が高いほど溶融伸びは良好である。

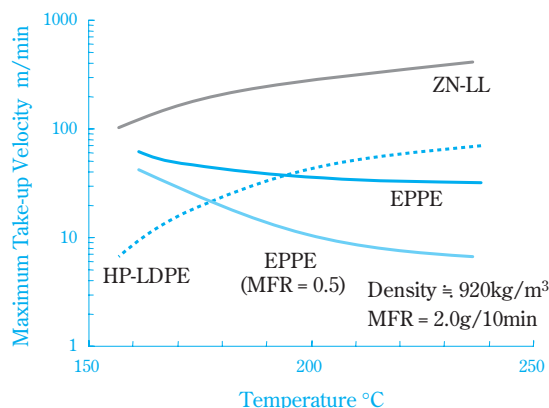


Fig. 6 Drawdown property of EPPE

Fig. 6に各種ポリエチレンの温度とMTVとの関係を示した。一般に、ポリエチレンは、温度が高いほど溶融伸びは高い傾向にある。一方、EPPEは、LLDPEやHP-LDPEとは全く逆の温度依存性を示す。この結果は学術的にも興味深い結果であり、種々の観点から、さらなる検討が必要である。同図から判るように、EPPEのMTVは、低温領域においてはHP-LDPEよりも高い値を示す。このことからEPPEは、従来のポリエチレン系材料では困難であった低温での高速成形が可能であると期待される。

2. 実用物性

(1) 衝撃強度

Fig. 7は、各種ポリエチレンフィルムのダート衝撃強度の密度依存性を示したものである。EPPEは、HP-LDPEよりも高い衝撃強度を示し、ヘキセンやオクテンなどの高級 α -オレフィン（HAO）をモノマーとするZN-LLとほぼ同等の衝撃強度を有している。

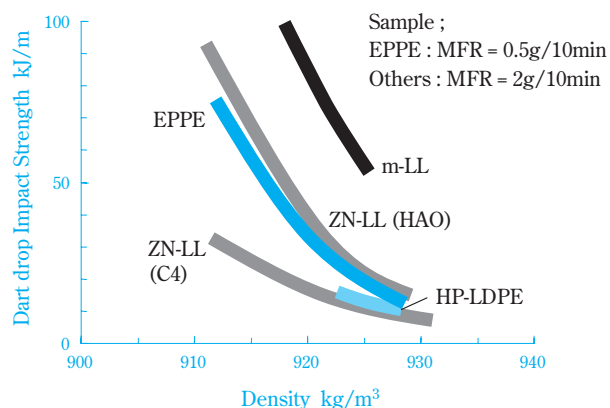


Fig. 7 Impact strength of EPPE blown film (50 μ m thickness)

(2) ヒートシール強度

Fig. 8に各種ポリエチレンフィルムのヒートシール性を示した。EPPEのヒートシール強度は、HP-LDPEより高く、ZN-LL（HAO）と同等である。さらに、HP-LDPEは低密度化には製造上の限界があり、成形加工性を維持しながら低温シール性や柔軟性を必要とする場合は、エチレンと酢酸ビニルの共重合体（EVA）が使用されてきた。密度が912kg/m³のEPPEは、VA含量が5%のEVAと同等のヒートシール性を示し、シール強度はEVAよりも優れる。

このように、EPPEはHP-LDPEでは困難であった密度範囲の拡大が可能であり、低温シール性に優れ、かつ柔軟で高強度の製品を得ることが可能となった。

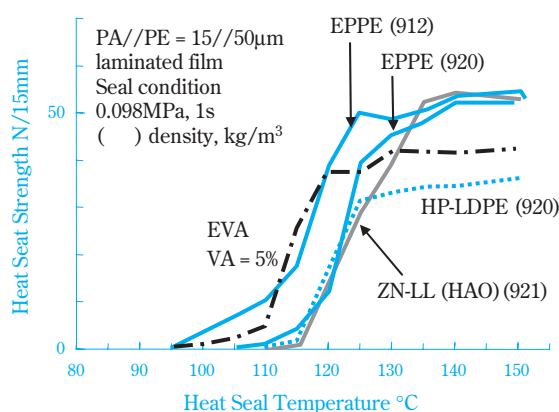


Fig. 8 Heat seal property of various polyethylenes

(3) 環境亀裂応力抵抗（ESCR）

ESCRは、主に容器、キャップやパイプなどに要求される重要な物性である。これらの成形品が一定の応力下において界面活性剤などの薬品と長時間接触する場合、割れが発生することがある。界面活性剤（イゲパール）中、50℃の条件においてHP-LDPEが、ただか10Hrで亀裂の発生が見られるのに対し、EPPEは1000Hr以上も亀裂の発生が見られず高い強度を示す。

これらの諸物性は、従来のHP-LDPEでは達成し得ない性能水準であり、EPPEはHP-LDPEと同等の成形加工性を有しながら優れた強度を有する新しい領域のポリエチレン系材料とすることができる。

EPPEの成形加工性と特徴

これまで述べてきたように、EPPEは成形加工性と強度とのバランスが優れた材料である。Fig. 9は、優れた成形加工性を利用した用途展開の基本概念を示したものである。

一般にLLDPEの成形加工における典型的な問題として、高いモーター負荷、高い樹脂圧力がある。高

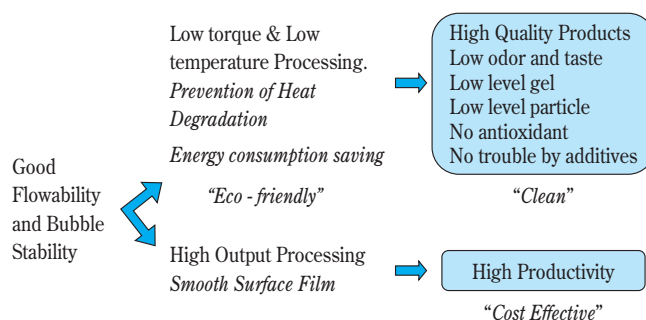


Fig. 9 Advantages of EPPE based on easy processability

剪断による発熱や高い成形温度による樹脂の劣化のため、フィルム表面の外観不良やバブル安定性不良を引き起こすことがある。EPPEは、優れた溶融流動性とバブル安定性からこれらの問題を克服した材料であり、低温成形および高吐出成形が可能である。

1. 低温成形

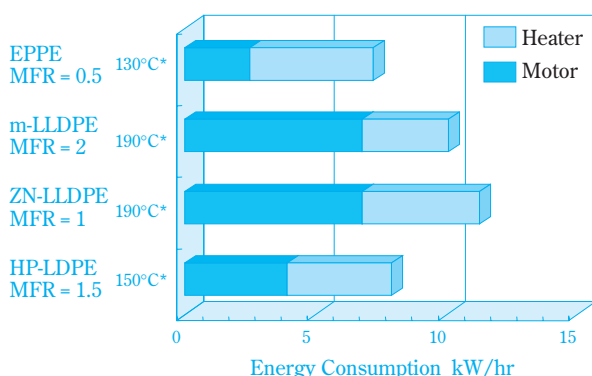
Table 1にEPPEの低温成形性をm-LLとの比較により示した。成形温度が150℃、ダイリップ開度が0.8mmの条件で、EPPEでの樹脂圧力やモーター負荷は、m-LLの約2分の1に抑えられた。フィルムの表面についても、EPPEは肌荒れが発生することなく成形できた。このようにEPPEは、低温でも容易に成形加工することができるため、樹脂の劣化を抑えるとともにエネルギー消費量をも削減することができる。

Table 1 Processability of EPPE at low temperature

		EPPE	m-LL
MFR	g/10min	0.5	2.0
Density	kg/m ³	912	912
Motor Load	Ampere	27	56
Resin Pressure	MPa	14	28
Resin Temperature	℃	153	158
Film surface		smooth	melt-fractured

Processing Conditions: 50mmφ extruder, die 125mmφ, lip gap 0.8mm, Temperature 150℃, BUR 1.8, Out put 24kg/hr, Film thickness 80μm

Fig. 10は、各種ポリエチレンのインフレーション成形時の消費電力量を示した。成形加工時の消費電力に関し、成形機のモーターの駆動およびヒーターの加熱にかかる全ての消費電力量を計測した。EPPE



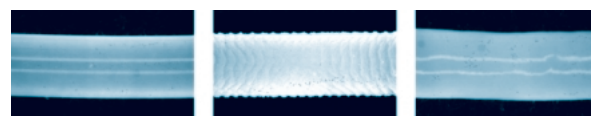
Condition : 55mmφ Extruder, Die 125mm, Lip gap 2mm, BUR 2.0, Output 25kg/hr, Processing temperature*

Fig. 10 Energy consumption in blown film processing

は、130℃の低温成形により、LLDPEに比べて全体の消費電力量の30～40%の削減が可能であることがわかる。

2. 高吐出成形（高速成形）

EPPEは、高吐出条件においても、表面の肌荒れの少ない成形品を得ることができる。Fig. 11には、比較的高い剪断速度領域（100s⁻¹）で押し出したストランドの表面観察の結果を示した。m-LLでは、表面肌荒れが観察されているのに対して、EPPEでは、全く見られず、非常に平滑な表面を与えている。また、そのレベルは、HP-LDPEよりも良好である。



EPPE (MFR = 0.5) m-LL (MFR = 2) HP-LDPE (MFR = 2)

Condition ; Capillary Rheometer, L/D 50.3/1.5mm, 150℃, Shear rate 100s⁻¹

Fig. 11 Strand surface of various polyethylenes at high out put condition

インフレーション成形では、押出性が良好であるだけでなく、高速成形でもEPPEの特徴を発揮する。インフレーション成形において、高速化の妨げとなる要因として、①押出時のモーター負荷が高い、②バブルが不安定になる、③溶融膜が破断するなどが挙げられる。

Table 2に各種ポリエチレンの高速成形性を示した。LLDPEについては、インフレーション成形の場合、一般的になされているHP-LDPEのブレンド物を使用した。LLDPEは、溶融膜の不安定化や、過度の押出負荷上昇のため80m/minが限界であり、HP-LDPEは、溶融伸びが小さいため溶融膜の破断により70m/minが限界であった。EPPEは、優れた溶融特性

Table 2 Processability of EPPE at high output condition

	Temp. °C	Lip gap mm	Max. speed m/min	Cause of processing limit
EPPE (MFR = 1)	150	2	100	drawdown
		0.8	> 150	—
ZN-LL (MFR = 1) + HP-LDPE 20%	190	2	80	bubble stability
		0.8	< 10	motor load
HP-LDPE (MFR = 2)	170	2	40	drawdown
		0.8	70	drawdown

Processing Conditions : 55mmφ extruder, die 125mmφ, BUR 2.0, Out put 125kg/hr (max)
Film thickness 20μm

を有する結果、150m/min（実験設備の限界値）まで成形速度を上げることができた。

EPPEの用途展開

EPPEは、優れた低温成形性により、酸化防止剤をも含まない無添加フィルム、低臭気、低味覚フィルム、ゲルフリーフィルムなどの高品質製品を得ることが期待できる。また、従来、成形加工性の点からHP-LDPEが多く使用されてきたシート、パイプ、ブロー成形品においては、EPPEを用いることによって成形加工性を維持しながら高強度化、柔軟化、あるいは高剛性化を図ることができる。

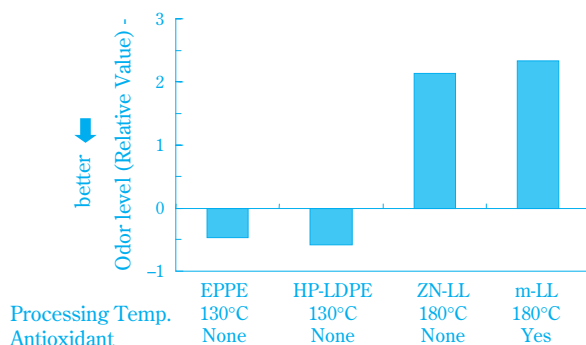
以下、EPPEの特徴を活かした具体的な用途について、いくつかの例を紹介する。

1. 低臭フィルム・容器

食品包装用途では、できるだけ食品の品質を維持するため、包装材料から移行する臭気（いわゆるポリ臭や添加剤、熱劣化物による異臭など）の少ない低臭フィルム・容器が使用されている。また、最近では、食品のみならず様々な分野で、包材の低臭化が求められている。

一般に、この分野における包装材料としては、無添加のHP-LDPEが多く使用されている。最近の包装材料の薄肉化の流れに対応して、HP-LDPEよりも強度の高いLLDPEの一層の低臭化が望まれている。LLDPEは、多くの場合、酸化防止剤が添加されていたり、比較的高い温度で成形したりする必要があるため、到達する低臭レベルに限界があった。

EPPEは、低温成形が可能であることから、通常、熱劣化防止を目的に添加される酸化防止剤を必要としない。Fig. 12には、におい識別センサーを用いて、無添加EPPEを低温で成形したフィルムの臭気レベルの分析結果を示した。



* Evaluated with Odor Discrimination Analyzer "FF-1" (Shimadzu Co.)

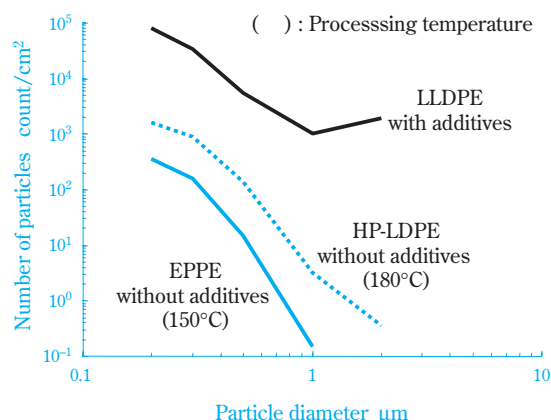
Fig. 12 Odor level of various polyethylene films

EPPEは、酸化防止剤が添加されたLLDPEフィルムや、無添加のLLDPEフィルムに比べて臭気レベルが良好であることがわかる。

2. クリーンフィルム・容器

電子部品や光学部品などの精密製品を取り扱う分野では、異物の混入を避けるためクリーンな包装材料が求められている。この分野においても前述と同様、LLDPEの適用に限界があった。EPPEは、無添加で低温成形が可能であることからクリーン化に対してもその実力を発揮する。

Fig. 13に各種ポリエチレンフィルムのクリーン度を示した。クリーン度はフィルム表面を超純水で洗浄し、パーティクルカウンターを用いて洗浄液中に回収された粒径0.2μm以上のパーティクル数を計測した。無添加EPPEフィルムは、酸化防止剤を含むLLDPEフィルムと比較して、パーティクル数が大幅に低減され、また、HP-LDPEフィルムよりも優れていることがわかる。

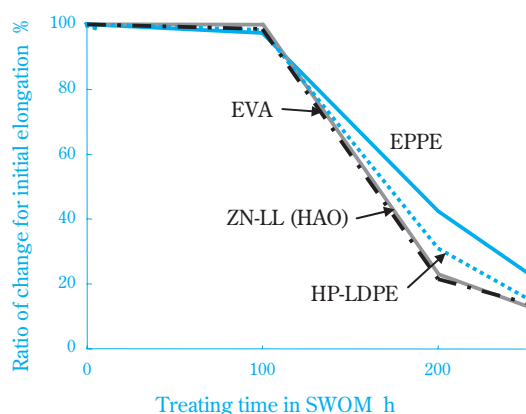


* Particles in the rinse water were counted with Particle Counter "KL-22" (Rion Co.)

Fig. 13 Cleanliness of EPPE film

3. 耐候性フィルム・シート

Fig. 14に、サンシャインウェザーメーターを用いて評価した各種ポリエチレンの耐候性を示した。EPPEはEVAやHP-LDPE、さらにはZN-LL (HAO) よりも引張伸びの経時低下が小さく、耐候性に優れていることがわかる。したがってEPPEは屋外で使用される農業用のマルチフィルムやハウス、建築用の防水シートなどに適している材料と言える。一般に、これらの用途では、耐候性を高めるために、多くの場合、ヒンダードアミン系安定剤 (HALS) や紫外線吸収剤 (UVA) などの耐候剤が添加されている。EPPEを用いれば、これらの添加剤を減らすことができるものと思われる。



* SWOM conditions : Temperature 83°C, with water spray

Fig. 14 Weatherability of various polyethylenes

4. 樹脂改質剤

LLDPEは、多くの場合、成形加工性を改良する目的でHP-LDPEがブレンドされている。しかしながらHP-LDPEをブレンドすることにより、一般に機械的強度が大きく低下する。Table 3は、ZN-LLにEPPEをブレンドした時のフィルム物性を示した。成形加工性の改良に加えて、フィルムの透明性が改良され、また比較に使用したHP-LDPEブレンドに比べて引張強度や衝撃強度などの機械的強度の低下が小さいことがわかる。

このように、EPPEを改質剤として用いることにより、成形加工性、透明性、強度など物性バランスの優れた新しいフィルムをつくることが可能である。

Table 3 Film properties of ZN-LL (HAO) modified by blending EPPE

Modifier		EPPE	HP-LDPE	None
MFR	g/10min	0.5	2	—
Density	kg/m ³	920	923	—
Blending Ratio	%	25	25	—
Haze	%	13	10	22
Dart drop Impact Strength	MPa	39	31	43
Ultimate Strength (MD/TD)	MPa	43/41	34/35	44/44
Tear Strength (MD/TD)	kN/m	79/256	71/260	144/143

Processing Conditions : 55mmφ extruder, die 125mmφ, lip gap 2.0mm, Temperature 170°C, BUR 2.0, Out put 25kg/hr, Film thickness 80μm

Base resin : C8LL, MFR 1g/10min, Density 920kg/m³

おわりに

本稿では、住友化学(株)の新しい易加工性ポリエチレンEPPEの特徴と用途について、HP-LDPEやLLDPEなど従来のポリエチレン材料と比較しながら

解説した。EPPEは、HP-LDPEと同等の優れた加工性を持ちながら、高い機械的強度を有するユニークな材料である。主に、省エネルギー、低温加工による高品質化、高生産性という3つの特徴について述べてきたが、新規な材料であるため、まだまだ未知の可能性を秘めていると考えられる。

今後も、顧客のニーズにこたえるべく、EPPEをさらに進化させ、多くの用途に対してEPPEの特徴を引き出していききたい。そして、その特性を通じて、本材料が、高品質、高生産性材料として世界に広く活用されることを期待したい。

引用文献

- 井関 優樹, 永松 龍弘, 矢田 健一郎, プラスチックス・エージエンサイクロペディア (2006).
- 細田 覚, “光時代の透明性樹脂”, シーエムシー出版 (2004), p.149.
- 細田 覚, “プラスチック・機能性高分子材料事典”, 産業調査会 (2004), p.2.
- Konrad Scheid, *POLYETHYLENE 2006 11th WORLD CONGRESS*, MBS (Feb.1-3, 2005, Zurich Switzerland.).
- S. Hosoda, M. Furuta, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 577 (1981).
- S. Hosoda, *Makromol. Chem.*, **185**, 787 (1984).
- S. Hosoda, K. Kojima, M. Furuta, *Makromol. Chem.*, **187**, 1501 (1986).
- S. Hosoda, *Polymer J.*, **20**, 383 (1988).
- 細田 覚, 田中 繁夫, 岡田 隆行, 住友化学, 1988-I, 4 (1988).
- S. Hosoda, H. Nomura, Y. Gotoh, H. Kihara, *Polymer*, **31**, 1999 (1990).
- S. Hosoda, A. Uemura, *Polymer J.*, **24**, 939 (1992).
- S. Hosoda, *Trends in Polymer Science*, **3**, 265 (1993).
- S. Hosoda, A. Uemura, Y. Shigematsu, I. Yamamoto, K. Kojima, in “Catalyst Design for Tailor-made Polyolefins”, Ed. by K. Soga, M. Terano, Kodansha (Tokyo) (1994), p.365.
- 近成 謙三, 鈴木 靖朗, 住友化学, 1999-I, 42 (1999).
- 宮崎 耕造, 半場 雅志, 長嶋 暉, 小中 力, 住友化学, 1994-I, 23 (1994).
- “世界の石油化学製品の今後の需給動向”, 経済産業省 (2006).
- S. Hosoda, Y. Iseki, T. Nagamatsu, S. Shiromoto, K. Chikanari, K. Yanase, T. Kasahara, T. Konaka, *Advances in Polyolefin 2005*, ACS (Sept., 2005, California, USA).

- 18) K. Chikanari, T. Nagamatsu, K. Yanase, T. Mitsuno, S. Hosoda, *Specialty Plastic Films 2005*, MBS (Oct., 2005, Zurich Switzerland).
- 19) 鈴木 靖朗, コンバーテック, 12, 65 (2005).

- 20) T. Nagamatsu, Y. Iseki, K. Chikanari, T. Mitsuno, K. Yamada, Y. Nozue, S. Shiromoto, K. Yanase, T. Kasahara, S. Hosoda, *ANTEC 2006*, SPE (May, 2006, USA).

PROFILE



近成 謙三

Kenzo CHIKANARI

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員



永松 龍弘

Tatsuhiko NAGAMATSU

住友化学株式会社
石油化学品研究所
主席研究員

新規殺虫剤クロチアニジンの創製と開発

住友化学(株) 農業化学品研究所
采女英樹
高延雅人
赤山敦夫
生物環境科学研究所
横田篤宜
国際アグロ事業部
水田浩司

Discovery and Development of a Novel Insecticide ‘Clothianidin’

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Agricultural Chemicals Research Laboratory
Hideki UNEME
Masato KONOBE
Atsuo AKAYAMA
Environmental Health Science Laboratory
Tokunori YOKOTA
Crop Protection Division-International
Koji MIZUTA

Clothianidin is a novel neonicotinoid insecticide with thiazol ring which has been developed and commercialized by Sumitomo Chemical Takeda Agro Company, Ltd. The characteristics of neonicotinoids include a good systemic action and high activities against sucking insect pests such as hemiptera and thysanoptera. Clothianidin is effective even against diptera, coleoptera and lepidoptera pests and can be applied by a wide variety of treating methods. This report describes development details, biological activities, safety and synthetic methods of clothianidin.

はじめに

現代農業の生産性向上に、農薬が多大な貢献をしていることは周知の事実であるが、同時に農業の生態系への影響についても強い関心が払われている。さらには限られた種類の農薬の多用により、対象病虫害・雑草に関する抵抗性の問題がクローズアップされている。殺虫剤に限れば、古くから使用されている有機リン剤、カーバメート剤、ピレスロイド剤などに対し高度な抵抗性を獲得した害虫の存在が数多く報告されている。そのような中で新規な殺虫剤としては、哺乳動物や有用生物に対して低毒性で、しかも環境への負荷が小さく、既存薬剤抵抗性害虫にも高活性化化合物が望まれている。

クロチアニジンは住化武田農業(株)(当時、武田薬品工業(株)アグロカンパニー)が創製・開発したチアゾール環を有する新しいタイプのネオニコチノイド系殺虫剤である(Fig. 1)。本化合物は半翅目害虫、ア

ザミウマ目害虫、甲虫目害虫、鱗翅目害虫、さらには双翅目害虫などの幅広い害虫に低薬量で卓効を示し、水稲などの穀類や果樹・蔬菜類等に対する作物安全性も高いことが確認されている。薬剤施用方法も、散布、育苗箱処理、植穴処理、株元処理、種子処理など多様な処理方法が可能である。また安全性研究の結果、哺乳動物、鳥類、水生生物に対して毒性が低く安全性の高い殺虫剤であることが判明している。

日本では2001年12月に芝用としてフルスウィング®

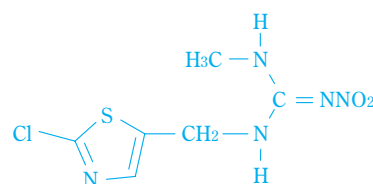


Fig. 1 Structure of clothianidin

が農業登録され、食用については2002年4月にダントツ®剤が農業登録された。

一方、海外においては韓国、台湾をはじめ、バイエルクロップサイエンス社との共同開発により米国、英国及びハンガリー、ウクライナなどで販売されている。これら以外の主要国において半翅目、アザミウマ目及び甲虫目害虫などを主な対象として実用性試験が進行中であり、高い評価を受けている。

創製の経緯

1. ネオニコチノイド系化合物

昆虫の神経接合部のシナプス後膜にはニコチン作動性アセチルコリン受容体 (nAChR) が存在する。この部位に作用する薬剤としては、アンタゴニストであるネライストキシン系化合物が古くから知られている。その代表例はカルタップ塩酸塩 (商品名：パダン®)¹⁾である (Fig. 2)。

1978年、Shell社ではニトロメチレン基を有する1,3-チアジン誘導体であるニチアジンに強い殺虫活性があることを発見し、その作用機構がアセチルコリンのアゴニストであることを明らかにした^{2), 3)}。このものは光安定が悪いため、ホルミル体のWL108477³⁾での実用化を目指したが、上市には至らなかった。これらの研究をヒントに当時の日本特殊農薬製造(株) (現社名：バイエルクロップサイエンス(株))において、半翅目害虫に対する活性や化合物安定性を大幅に向上させたイミダクロプリド⁴⁾が見出され、1991年に商品化された (Fig. 3)。さらに各社で精力的な研究がなされ、現在クロチアニジンを含む6個の殺虫剤が開発・上市されている (Fig. 4)。これらの化合物はいずれもニコチンやニチアジン同様アセチルコリンのアゴニストで

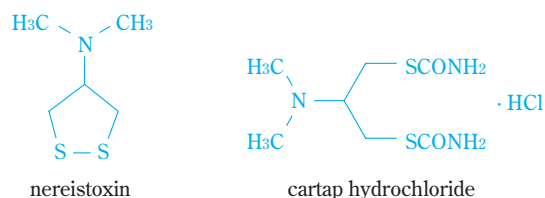


Fig. 2 Nereistoxin and cartap hydrochloride

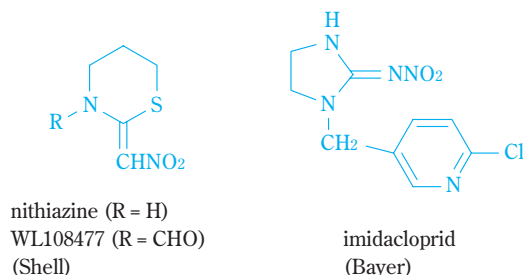


Fig. 3 Nithiazine and imidacloprid

あり、ネオニコチノイド系化合物 (ニトロメチレン系、クロロニコチル系という呼称もある) と総称されるに至った。ネオニコチノイドはその優れた特性によって急激に使用量が増加しており、全世界で売上げ約14億ドル、全殺虫剤に占める割合は18% (2004年) に達している。

2. ニテンピラムの創製

1980年代半ば、旧日本特殊農薬製造(株) からニトロメチレン基を有する複素環化合物に関する多くの特許出願が公開された^{5) - 9)}。これらの構造はFig. 5の一般式1で表される。一方、ほぼ同時期に当時の武田

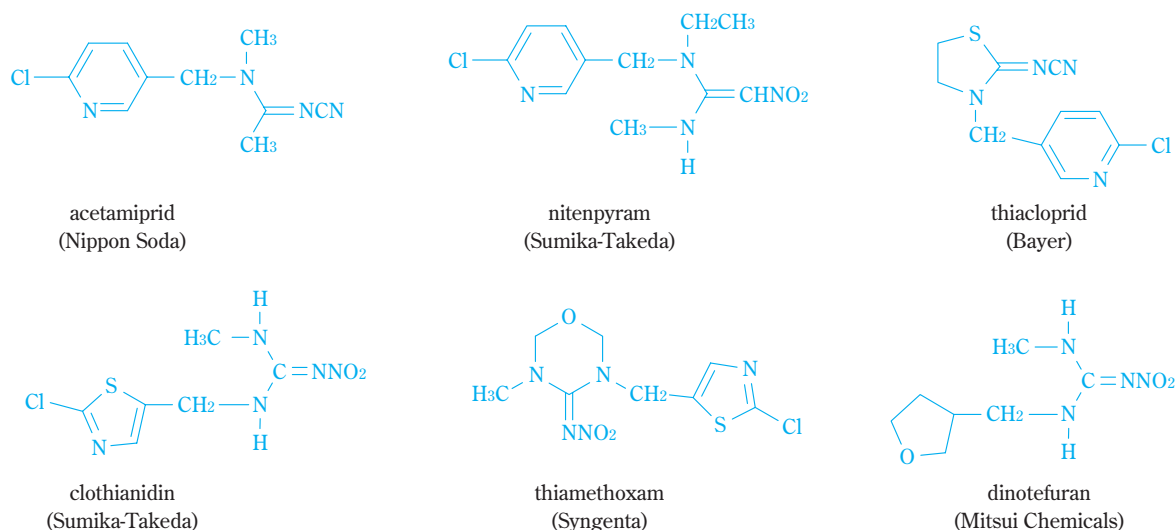


Fig. 4 Neonicotinoid insecticides developed after imidacloprid

薬品工業(株)では、ニトロメチレン基を有する非環状化合物2a及び2bが半翅目害虫に対する殺虫活性を示すことを見出した。この事実は、ニトロメチレン基の結合部分に環構造を有することが殺虫活性の発現

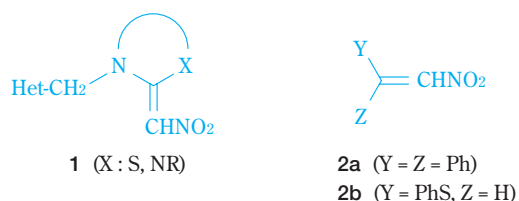


Fig. 5 Precursors for nitenpyram

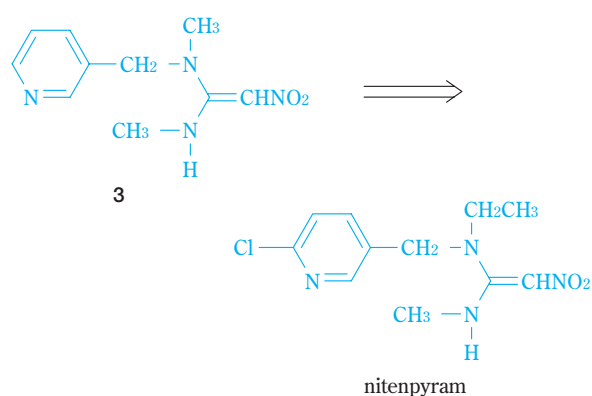


Fig. 6 Nitenpyram and the lead compound

に必須であるというShell社の結論^{2), 3)}とは異なっていた。これらのことから環構造は不要ではないかと推察し、開環形の化合物3 (Fig. 6) を合成した。その結果、このものが比較的強い殺虫活性を有することがわかったので、構造の最適化を行い、ニテンピラム (コード番号: TI-304; 商品名: ベストガード[®]) を選抜した¹⁰⁾。ニテンピラムは半翅目害虫及びアザミウマ目害虫が主なターゲットである。

3. ニテンピラムからクロチアニジンへ

ニテンピラムには、半翅目害虫に高活性、非標的生物に低毒性、浸透移行性がある、従来の殺虫剤と交差抵抗性がない、といった多くの長所がある。しかし、

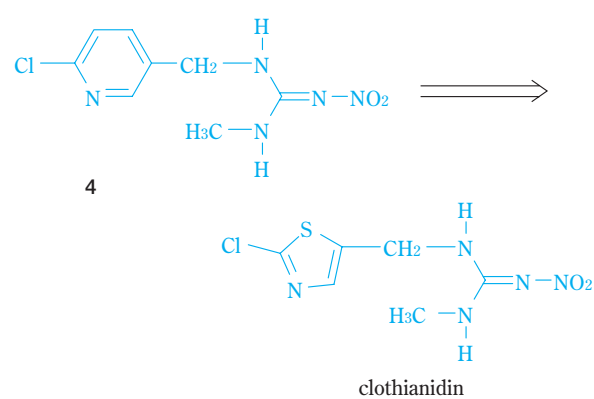


Fig. 7 Lead compound for clothianidin

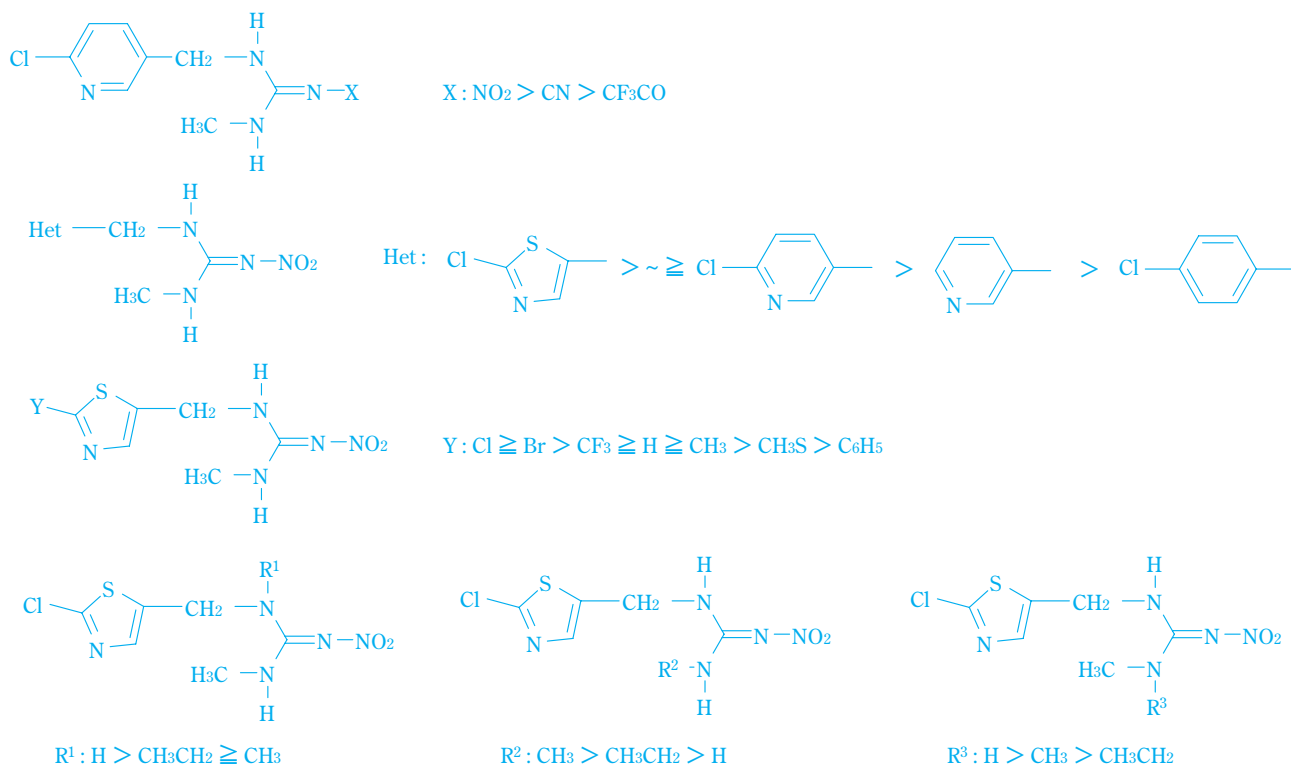


Fig. 8 Structure-activity relationships of nitroguanidine derivatives

殺虫スペクトラムの広さという点では必ずしも満足できるものではなかったため、さらに研究を続行した。ニテンピラムのニトロメチレン基をニトロイミノ基に変えた形の化合物、すなわちニトログアニジン誘導体4 (Fig. 7) を合成したところ、半翅目害虫に対する効果を維持したまま、鱗翅目害虫にも殺虫活性を示すことがわかったので、このものをリード化合物として最適化を行った。主な置換基の大まかな構造活性相関をFig. 8に示す。種々の害虫に対する基礎活性や圃場試験結果、安全性試験データを基に最終的にクロチアニジンが候補化合物に選定された¹¹⁾。1995年から日本植物防疫協会における委託試験などの本格開発に着手し、2001年の農薬登録に至った。

生物効果の特長

1. 殺虫活性

クロチアニジンはTable 1に示す通り、幅広い分類群の害虫種に高い活性を示す。半翅目、甲虫目、アザミウマ目、鱗翅目、双翅目に対する殺虫活性が高く、広スペクトル剤であるフェニトロチオン（スミチオン[®]）と比較して、何れの分類群でも10倍以上の高い活性を示す。表に示した分類群以外にも、シロアリ類やノミ類に高い活性が認められており、農業分野以外ではシロアリ防除剤として実用化されている（タクロック[®]、アリアートル[®]AX）。広スペクトルの殺虫活性は、一度の薬剤処理で複数の種類の害虫を同時に防除

Table 1 Insecticidal activity of clothianidin

Insect species	Stage ^{a)}	Methods ^{b)}	LC ₅₀ (mg a.i./L)		Ratio b/a
			clothianidin (a)	fenitrothion (b)	
Hemiptera					
<i>Nilaparvata lugens</i>	N3	LS	0.015	41	2700
<i>Laodelphax striatellus</i>	N3	LS	0.025	4.1	180
<i>Nephotettix cincticeps</i>	N3	LS	0.0006	4.5	7500
<i>Aphis gossypii</i>	A	LS	0.011	0.87	92
<i>Myzus persicae</i>	A	LS	0.21	> 20	> 95
<i>Bemisia argentifolii</i>	N1	LS	0.3	> 100	> 330
<i>Trigonotylus caelestialium</i>	A	IS	0.21	8.3	40
Coleoptera					
<i>Henosepilachna vigintioctopunctata</i>	L2	FD	0.051	> 1	> 19
<i>Diabrotica undecimpunctata</i>	L1	SI	0.16	—	—
Thysanoptera					
<i>Thrips palmi</i>	L1	LS	5.4	300	69
<i>Frankliniella occidentalis</i>	L1	LS	6.1	110	31
Lepidoptera					
<i>Chilo suppressalis</i>	L3	LS	0.28	6.6	37
<i>Spodoptera litura</i>	L3	LS	2.9	7.7	16
<i>Plutella xylostella</i>	L2	LD	59	3.1	13
<i>Carposina niponensis</i>	E	ED	0.24	1.2	18
Diptera					
<i>Liryomyza triflorii</i>	L1	LS	1.2	> 100	> 86

a) E : eggs, N : nymph, L : larva, A : adult, the numeral indicates the instar number.

b) LS : leaf spray, IS : insect spray, LD : leaf dipping, FD : fruit dipping, ED : egg dipping, SI : soil incorporation



Fig. 9 Target insect pests of clothianidin in citrus

することを可能にする。水稲分野では移植前の苗にクロチアニジン（ダントツ®）粒剤を処理することによって、ウンカ類・ツマグロヨコバイ（半翅目）、イネミズゾウムシ・イネドロオイムシ（甲虫目）、ニカメイチュウ・フタオビコヤガ（鱗翅目）、イネヒメハモグリバエ（双翅目）を防除することができる。園芸・果樹分野でも、多くの主要害虫に対して茎葉散布による実用的な防除効果が認められている。そのうち、カンキツの害虫の例をFig. 9に示す。

2. 作用機作

ネオニコチノイド系化合物は脊椎動物に対する高い安全性と昆虫類に対する高い活性を特徴としている。既に述べたようにネオニコチノイドはニコチン作動性アセチルコリン受容体（nAChR）にアゴニストとして作用することが知られている^{12), 13)}。クロチアニジンも含めて、ネオニコチノイドはアフリカツメガエルの卵母細胞に発現させたヒヨコの $\alpha 4\beta 2$ nAChRに対しては微弱な作用しか示さない。しかし、 $\alpha 4\beta 2$ nAChRの $\alpha 4$ サブユニット

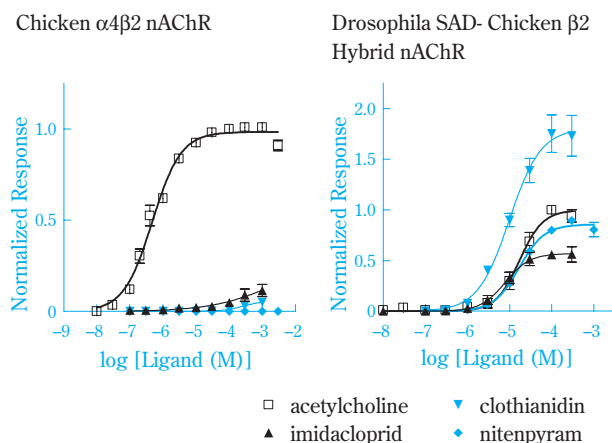


Fig. 10 The agonistic action of clothianidin and related chemicals against hybrid nicotinic acetylcholine receptors expressed in *Xenopus laevis* oocytes

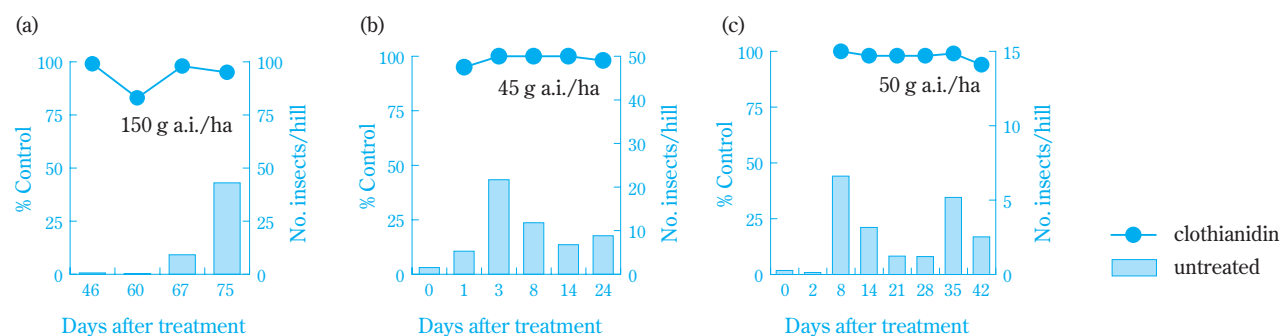


Fig. 11 Control of brown rice planthopper, *Nilaparvata lugens* by (a) nursery box application, (b) foliar spray, and (c) paddy water application

をショウジョウバエのD $\alpha 2$ (SAD) サブユニットに置換することにより生じるハイブリッド受容体に対して、ネオニコチノイドは低濃度でアゴニスト作用を示す。一般に、ネオニコチノイド系化合物に対するSAD $\beta 2$ nAChRの最大応答はアセチルコリンに対する応答よりも小さいが、クロチアニジンが引き起こす最大応答はアセチルコリンが引き起こす応答よりも大きい (Fig. 10)¹⁴⁾。このようなスーパーアゴニスト作用が、クロチアニジンに特有の殺虫特性をもたらしているものと推察される。

また、上記の作用機作は、有機リン剤、カーバメイト剤、ピレスロイド剤、IGR剤などの既存化合物と異なり、クロチアニジンは、これら既存化合物に抵抗性を発達させた害虫にも高い活性を示す。

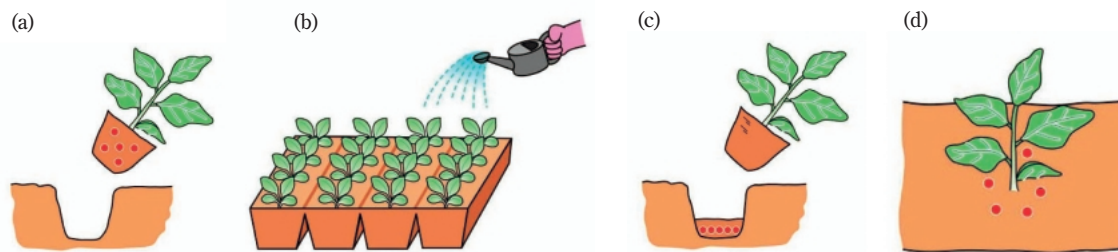
3. 防除効果

クロチアニジンは植物体に吸収・移行されやすい一方で作物に対する安全性が高い。この特徴を生かして、様々な施用方法の選択が可能となっている¹⁵⁾。また、高い殺虫活性と適度の化合物安定性によって、少ない投下量で長期の防除効果を得ることができ、環境への化学物質投下量を減らすことができる。

水稲では、本田に苗を移植する前の育苗箱処理 (nursery box application)、本田での茎葉散布 (foliar spray)、本田で粒剤を散布する水面施用 (paddy water application) が実用化されている (Fig. 11)。

蔬菜の土壌処理では、苗を育てる土壌に混和する方法 (nursery soil incorporation)、本圃に定植する前の苗に灌水代わりに灌注する方法 (soil drench application)、苗定植時の植穴処理 (planting hole application) 及び生育期の株元処理 (plant foot application) でアブラムシ類、コナジラミ類に対して約2ヶ月間にも及ぶ長期間の防除効果を示す (Fig. 12, 13, 14)。

果樹では、カンキツの樹幹に高濃度溶液を散布することによって、新葉を加害するミカンハモグリガを防除することが可能であり (Fig. 15)、薬剤処理の労力を軽減できる。



(a) nursery soil incorporation, (b) drench application, (c) planting hole application, (d) plant foot application

Fig. 12 Various soil application methods for vegetables

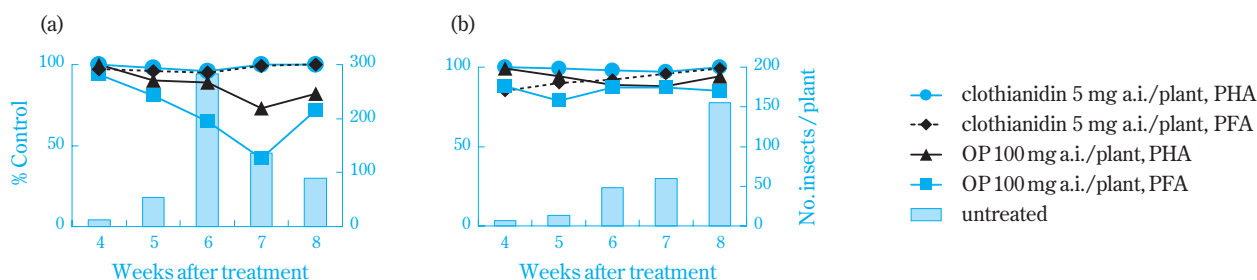


Fig. 13 Control of (a) cotton aphid, *Aphis gossypii*, and (b) green peach aphid, *Myzus persicae*, by planting hole application (PHA) and plant foot application (PFA)

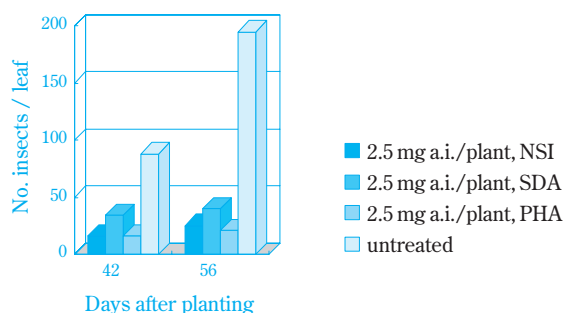


Fig. 14 Control of Silverleaf whitefly, *Bemisia argentifoli* by nursery soil incorporation (NSI), soil drench application (SDA), and planting hole application (PHA) of clothianidin

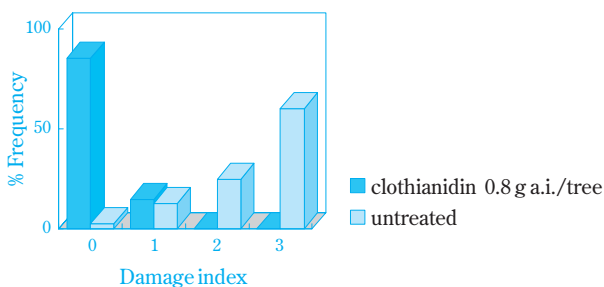


Fig. 15 Control of citrus leafminer, *Phyllocnistis citrella* by trunk spray application

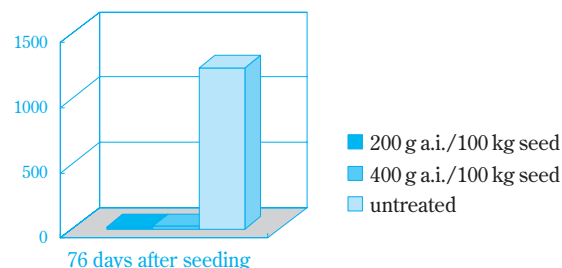


Fig. 16 Control of wheat aphid, *Rhopalosiphum padi* by seed treatment of clothianidin

さらに、わが国では実用化されていないが、薬剤処理した種子を播種する種子処理によって、出穂期のアブラムシを防除できる (Fig. 16)。米国では、Bayer CropScience によって種子処理が実用化されており、トウモロコシに甚大な被害をもたらす corn rootworm (甲虫の一種) などの重要害虫の防除に貢献している。

製造法

クロチアニジンを合成した当初は、重要中間体である 2-クロロ-5-クロロメチルチアゾール (CCT) を収率よく得る方法がなく、ニトログアニジン誘導体の一般的な合成法についても同様であった。しかしながらその後の製法検討により、工業的に製造可能である優れ

た製法ルートを見出すことができた。CCT及びニトログアニジン誘導体の製造法については他社からも多くの特許出願等があるため、それらも含めて紹介する。

1. 2-クロロ-5-クロロメチルチアゾール (CCT)

(1) 住化武田農業(株)での検討

クロチアニジンを最初に合成した当時、CCTの製法としてはイソチオシアン酸アリル5と塩化スルフリルまたは塩素とを反応させるFig. 17記載の製法¹⁶⁾のみが公知であった。この方法は過剰量の塩素化剤を必要とする上、多数の不純物が副生する。著者らはアリルエステル5の代わりに2-クロロ-2-プロペニルエステル6を使用する新規な製法¹⁷⁾を見出した。

(2) 他社の製法

住化武田農業(株)による上記発明以降、CCT製法に

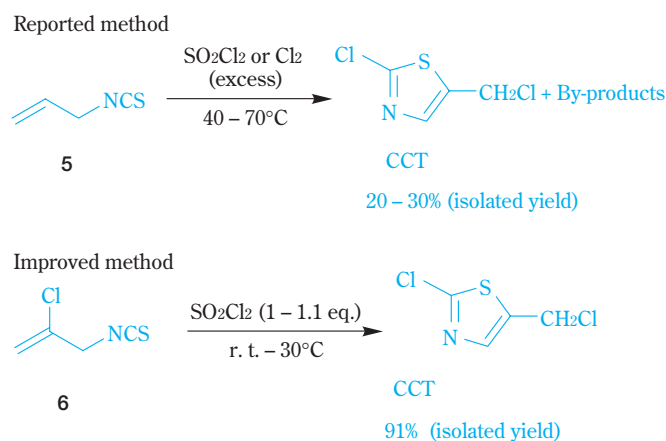


Fig. 17 Synthetic methods of CCT (1)

関して複数の企業から多くの特許出願がなされた。Fig. 18にその主なもの¹⁸⁾⁻²¹⁾を記載する。この中ではAの方法が最も実用性が高いと考えられる。

2. グアニジン骨格の形成

(1) 住化武田農業(株)での検討

クロチアニジン及びその一連の誘導体合成のため、ニトログアニジン誘導体の合成ルートの確立を目的として研究を行った。鋭意検討の結果、Fig. 19に示す三つのルート²²⁾⁻²⁴⁾を確立することができた。

(2) 他社の製法

Fig. 20に示すルートが特許出願されている²⁵⁾。このルートの特徴は、メチルニトログアニジン7を一旦閉環したのちCCTと反応させ、得られたトリアジン体8を加水分解させて開環させることである。なお、8からクロチアニジンへの工程については複数の特許出願がある²⁶⁾⁻²⁹⁾。

物性と製剤

1. 化学的性質

クロチアニジンの物理化学的性質をTable 2に示す。クロチアニジンは無色無臭の固体であり、蒸気圧は 1.3×10^{-10} Pa (25°C)である。

2. 安定性

クロチアニジン原体の安定性試験結果をTable 3に示す。クロチアニジン原体は40°C 6ヶ月、25°C 1年間のいずれの保存条件でも安定であった。

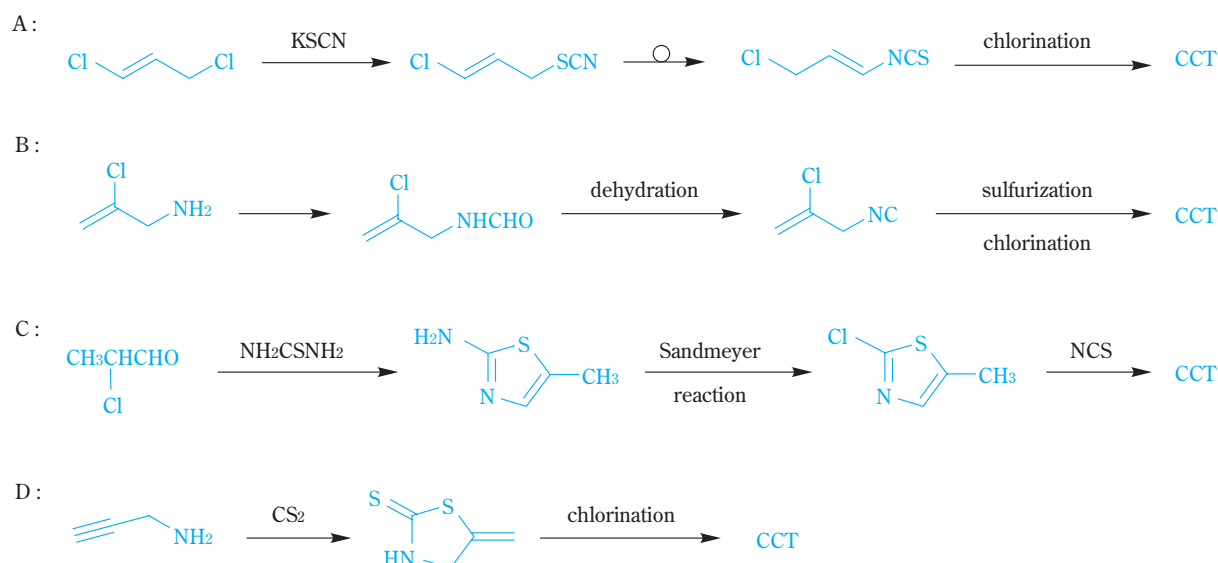


Fig. 18 Synthetic methods of CCT (2)

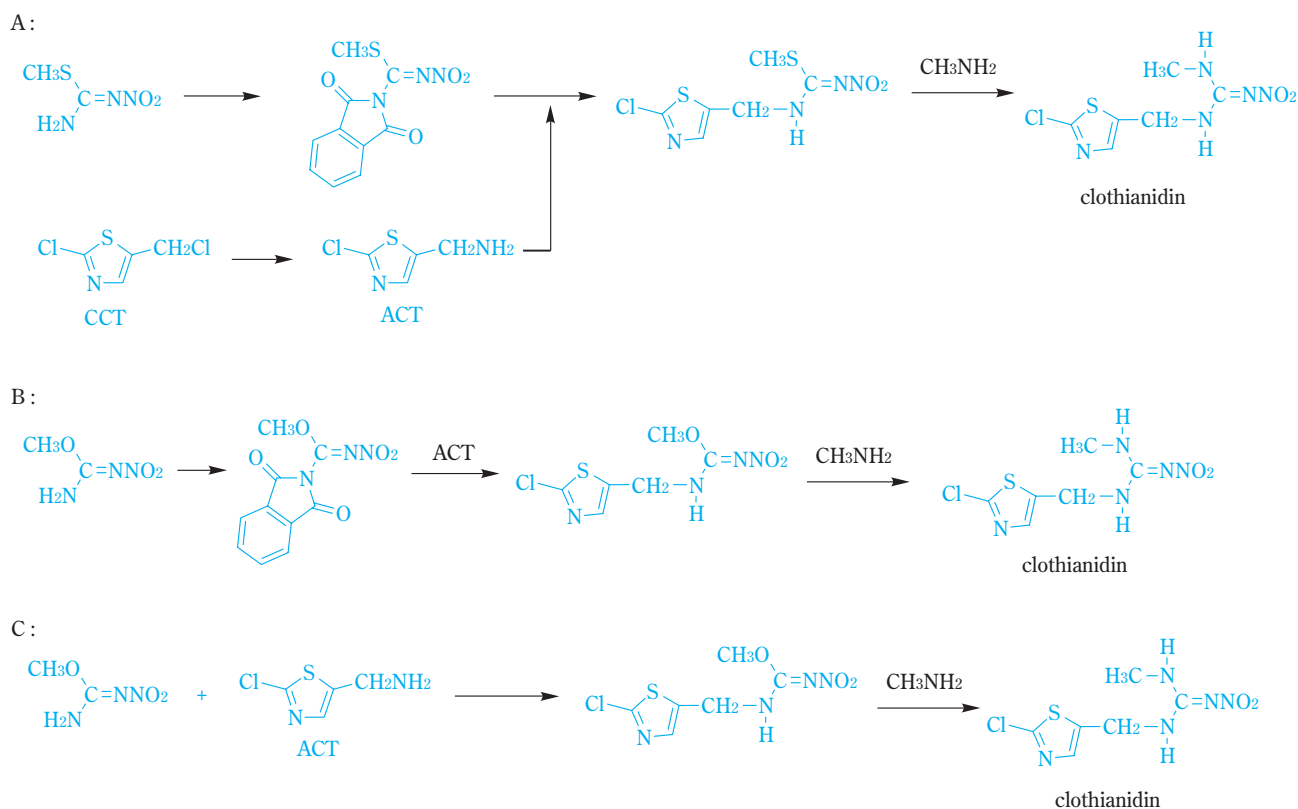


Fig. 19 Formation of guanidine moiety (1)

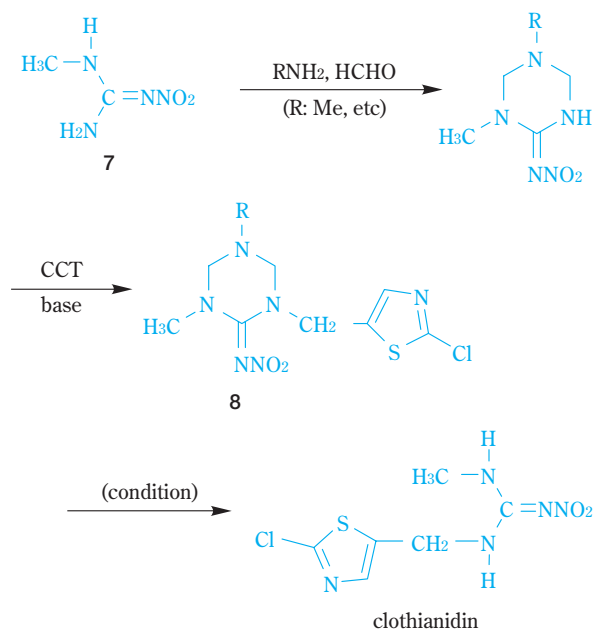


Fig. 20 Formation of guanidine moiety (2)

Table 2 Physical and chemical properties of clothianidin

ISO Name	clothianidin
Code Number	TI-435
Chemical Name (IUPAC)	(E)-1-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-3-methyl-2-nitroguanidine
Trade Name	DANTOTSU®
CAS Registry Number	210880-92-5
Molecular Formula	C ₆ H ₈ ClN ₅ O ₂ S
Color and physical state	Clear and colorless solid powder
Odor	Odorless
Density	1.61 g/ml (20°C)
Melting Point	176.8°C
Vapor Pressure	1.3 × 10 ⁻¹⁰ Pa (extrapolated, 25°C)
Solubility (Water)	0.327 g/L (20°C)
Dissociation constant (pKa)	11.09 (20°C)
Partition coefficient (log Pow)	0.7 (25°C)

Table 3 Stability of clothianidin technical grade

Storage conditions	Storage period	Remaining content (%)
25°C	3 months	99.2
	6 months	100.0
	9 months	100.2
	12 months	99.2
40°C	3 months	100.1
	6 months	100.4

3. 分析法

クロチアニジン原体中の有効成分は、カラムにODS系カラム、移動相に0.1%酢酸・アセトニトリル（75：25）を用いる液体クロマトグラフー内標準法で正確に精度よく分析できる。また原体中の不純物は、同じカラムを用いる液体クロマトグラフ法等により分析が可能である。

4. 製剤

クロチアニジンは化学的な安定性が比較的高く、増量剤や界面活性剤等、製剤を構成する他成分との配合性も良好である。製剤化の支障となるような物性上の短所も少なく、多種多様の製剤設計が可能である。現在日本で農業用に市販されている製剤の種類は、単剤に限っても50%水和剤、16%水溶剤、1.5%箱粒剤、1.0%1キロ粒剤、0.5%粒剤、0.15%粉剤DL、0.5%粉剤DL及び20%フロアブルの8種類である。

哺乳動物や環境に対する安全性

1. 哺乳動物に対する安全性

(1) 急性毒性、刺激性及び皮膚感作性

クロチアニジン原体のラットにおける経口、経皮及び吸入毒性はいずれも弱かった（Table 4）。クロチアニジン原体は、眼に対して軽度の刺激性が認められたが、皮膚に対して刺激性は認められず、皮膚感作性はMaximization法で陰性であった。

Table 4 Acute toxicity studies with clothianidin

Animal	Administration Route	LD ₅₀ (mg/kg)	
		Male	Female
Rat	Oral	> 5000	> 5000
	Dermal	> 2000	> 2000
	Inhalation *)	> 6141	> 6141

*) LC₅₀ (mg/m³), 4 hours inhalation from nose

Table 5 Mutagenicity studies with clothianidin

Study	Test System	Study Condition	Result
Reverse mutation (Ames test)	<i>S. typhimurium</i> : TA98, TA100, TA1535, TA1537, TA102	-S9mix : 16-5000 µg /plate +S9mix : 16-5000 µg/plate	Negative
<i>In vitro</i> gene mutation (V79-HPRT test)	Chinese hamster lung cells (V79)	-S9mix : 156-5000 µg/mL +S9mix : 156-5000 µg/mL	Negative
<i>In vitro</i> chromosomal Aberration	Chinese hamster lung cells (CHL)	-S9mix : 156.25-1250 µg/mL +S9mix : 625-1875 µg/mL	Weakly positive
Micronucleus	CD-1 Mouse, 5 animals/sex/group	25, 50 & 100 mg/kg (single oral administration), 24 hr, 48 hr & 72 hr	Negative
<i>In vivo</i> / <i>in vitro</i> Unscheduled DNA synthesis	Wistar Rat, 4-6 males/group	2500 & 5000 mg/kg (single oral administration), 4 hr & 16 hr	Negative

(2) 変異原性

変異原性については、Table 5に示す試験を実施した。チャイニーズハムスターの肺由来の培養細胞（CHL）を用いた *in vitro* 染色体異常試験において染色体異常の誘発が示唆されたが、細菌を用いた復帰突然変異試験（Ames試験）、マウスを用いた小核試験、チャイニーズハムスター肺由来培養細胞（V79）を用いた遺伝子突然変異試験、ラットを用いた *in vivo* / *in vitro* 不定期DNA合成（UDS）試験のいずれにおいても陰性であった。以上の結果から、クロチアニジンの変異原性に問題はないものと考えられた。

(3) 亜急性毒性、慢性毒性及び発癌性

ラット、マウス及びイヌを用いてTable 6に示す亜急性毒性、慢性毒性及び発癌性試験を実施した。無毒性量は、Table 6に示す通りであった。

ラットを用いた3か月亜急性毒性試験では、3000 ppm投与群雌雄で体重増加量抑制が、雄で肝薬物代謝酵素活性（チトクロームP-450等）の上昇が認められた。臓器重量には異常は認められず、病理組織学的検査では3000 ppm投与群雄において脾臓の色素沈着が認められた。また、イヌを用いた3か月亜急性毒性試験では、2250 ppm投与群の雌雄で白血球数減少、リンパ球数減少、雄で体重増加量抑制、Ht減少、分葉核好中球数減少、ALT減少、雌で総タンパクの減少が、1500 ppm以上投与群の雌雄で消瘦、雌でアルブミン減少、ALT減少が認められた。

ラットを用いた24か月慢性毒性・発癌性試験では、1500及び3000 ppm投与群雌雄及び500 ppm投与群雌において体重増加抑制及び飼料摂取量の低下が、3000 ppm投与群雌において無機リン値の増加、腎盂の鉱質沈着及び移行上皮過形成、腺胃の出血及び浮腫、肝臓の好酸性細胞巣、同投与群の雌では腺胃のびらん及び浮腫、肝臓の好酸性細胞巣所見の増加が認められた。さらに500、1500及び3000 ppm投与群雌において卵巣の間質腺過形成所見の増加が認められた。また、この

試験においてクロチアニジンに催腫瘍性はないものと判断された。マウス18か月発癌性試験では、1250 ppm投与群雌雄及び2000 (雄)/1800 (雌) ppm投与群において体重増加抑制が、2000 (雄)/1800 (雌) ppm投与群において飼料摂取量の低下が認められた。また、病理組織学的検査において100 (雄のみ)、1250 (雌雄) 及び2000 (雄)/1800 (雌) ppm投与群において肝細胞肥大所見が認められた。この所見は肝臓の薬物代謝酵素活性が誘導されたために認められたものであり、生体異物に対する薬理学的反応と考えられ、クロチアニジン投与による有害な影響とは考えられなかった。また、この試験においてクロチアニジンに催腫瘍性はないものと判断された。イヌを用いた12か月慢性毒性試験では、2000 ppm投与群の雄で耳に局所的な紅斑、投与1～2週間時において体重減少、雌で飼料摂取量減少、白血球数減少、好中球数減少、赤血球数減少、Ht減少、Hb減少、副腎比重量増加、1500 ppm以上投与群の雌で耳に局所的な紅斑、650 ppm以上投与群の雌雄でALT減少が認められた。2000 ppm投与群雌で

認められた副腎比重量増加は、絶対重量に有意差がみられず、関連した病理組織学的変化も観察されなかったことから、投与に関連した変化とは考えなかった。また、650 ppm以上の投与群雌雄で認められたALT減少は、関連した病理組織学的変化が観察されなかったことから、投与に関連した毒性影響とは考えなかった。

(4) 生殖発生毒性

生殖発生毒性に関しては、Table 7 に示す試験を実施した。ラットにおける催奇形性試験では、125 mg/kg/day 投与群の母動物において妊娠期間を通じて体重増加抑制及び飼料摂取量の低下が、40 mg/kg/day 投与群では妊娠6～9日間にのみ体重増加抑制及び飼料摂取量の低下が認められた。一方、胎児に対してはいずれの投与群においても検体投与による影響は認められず、胎児に対する催奇形性はないものと判断された。

ウサギにおける催奇形性試験では、母動物では100 mg/kg/day 投与群で体重増加抑制、流産増加、75 mg/kg/day 以上の投与群で排便減少、着色尿増加が

Table 6 Short term, long term and carcinogenicity studies with clothianidin

Species	Administration period	Administration route	Dose	NOAEL
Dog (Beagle)	13 weeks	Oral (dietary)	325, 650, 1500, 2250 ppm	Male : 19.3 mg/kg/day (650 ppm) Female : 21.2 mg/kg/day (650 ppm)
Dog (Beagle)	52 weeks	Oral (dietary)	325, 650, 1500, 2000 ppm	Male : 36.3 mg/kg/day (1500 ppm) Female : 15.0 mg/kg/day (650 ppm)
Rat (SD)	13 weeks (Recovery group +7wks)	Oral (dietary)	150, 500, 3000 ppm	Male : 27.9 mg/kg/day (500 ppm) Female : 34.0 mg/kg/day (500 ppm)
Rat (SD)	104 weeks	Oral (dietary)	150, 500, 1500, 3000 ppm	Male : 27.4 mg/kg/day (500 ppm) Female : 9.7 mg/kg/day (150 ppm)
Mouse (CD-1)	78 weeks	Oral (dietary)	100, 350, 1250, 2000 (male) /1800 (female) ppm *)	Male : 47.2 mg/kg/day (350 ppm) Female : 65.1 mg/kg/day (350 ppm)

*) The initial dose level was 100, 350, 700, 1250 ppm. Animals received 700 ppm for Weeks 1 through 4; 2000 ppm for Weeks 5 through 10 ; 2500 ppm for Weeks 11 through 34 ; and 2000 ppm for males and 1800 ppm for females for Weeks 35 through termination.

Table 7 Development and reproductively toxicity studies with clothianidin

Study	Species	Administration Period	Administration route	Dose	NOAEL
Developmental Toxicity	Rat (SD)	Organogenesis (GD 6-19)	Oral (gavage)	10, 40, 125 mg/kg/day	No teratogenicity P : 10 mg/kg/day F ₁ : 125 mg/kg/day
Developmental Toxicity	Rabbit (Hra : NZW)	Organogenesis (GD 6-28)	Oral (gavage)	10, 25, 75, 100 mg/kg/day	No teratogenicity P : 25 mg/kg/day F ₁ : 25 mg/kg/day
2-Generation Reproductive Toxicity	Rat (SD)	10 Week pre-mating, 3 weeks mating, 3 weeks gestation and 3 weeks lactation (F ₀ and F ₁), 6 weeks (F ₂)	Oral (dietary)	150, 500, 2500 ppm	F ₀ : 150 ppm F ₁ : 150 ppm (Male F ₀ ; 9.8, F ₁ ; 10.7, Female F ₀ ; 11.5, F ₁ ; 12.2 mg/kg/day) Reproduction : 2500 ppm

認められた。胎児では100 mg/kg/day投与群の雌雄で低体重、腎臓低形成、尾椎椎体癒合、75 mg/kg/day以上の投与群で肺中葉欠損、化骨遅延の発現頻度上昇が認められた。胎児における腎臓低形成は1母体に偏った発現であり、肺中葉欠損及び尾椎椎体癒合の発現率は背景データの範囲内であったことから、投与に関連した影響ではないと考えられた。

ラットにおける2世代繁殖試験では、親動物に対する影響として2500 ppm投与群の両世代において体重増加抑制及び胸腺重量の低下が、500 ppm投与群のF₀世代において授乳期間に体重増加抑制が認められた。出生児に対する影響としては2500 ppm投与群の両世代において体重増加抑制及び脾臓重量の低下が認められ、500 ppm投与群のF₁出生児において授乳期間に体重増加抑制が認められた。なお、繁殖能に対する影響に関してはいずれの投与群においても影響は認められなかった。

(5) 薬理試験

生体機能への影響に関する試験として、中枢神経系、循環器系、自律神経系、消化器系、骨格筋及び血液凝固系に及ぼす影響について検討した。クロチアニジンの薬理作用としては中枢神経系及び消化器系に対して抑制的な影響を及ぼし、骨格筋に対しても軽度ではあるが抑制的な影響を及ぼすものと考えられた。

2. 動物・植物代謝

(1) 哺乳動物における代謝

ラットにニトログアニジン部分及びチアゾール環を¹⁴Cで標識したクロチアニジンを5または250 mg/kgの割合で単回経口投与し、クロチアニジンの吸収、分布、代謝、排泄を調べた。経口投与したクロチアニジンは速やかに吸収後全身に分布し、投与した¹⁴Cの大部分は尿を主要排泄経路として投与後2日以内に体外に排泄された。また、投与後7日目の各組織に残留する¹⁴C量は低く(≤0.25%：対投与量%)、特定の組織への蓄積性は認められなかった。

クロチアニジンのラット体内における代謝反応は(1) 脱メチル化、(2) 脱ニトロ化、(3) 加水分解によるウレアの生成、(4) グアニジン窒素とチアゾリルメチル炭素間の開裂及びそれに続くグルタチオン抱合等の反応であった(Fig. 21)。主要代謝物は(1)で生成するTZNG及び(4)で生成するMNG及びMTCAであった。代謝及び体内動態について性差は認められなかった。

(2) 植物における代謝

¹⁴Cで標識したクロチアニジンを用いて3作物での代謝試験を行なった。いずれの作物、処理形態においてもクロチアニジン及び代謝分解物の移行性について差は認められず、植物中における代謝反応は、(1) 脱メチル化、(2) 脱ニトロ化、(3) 加水分解によるウレア

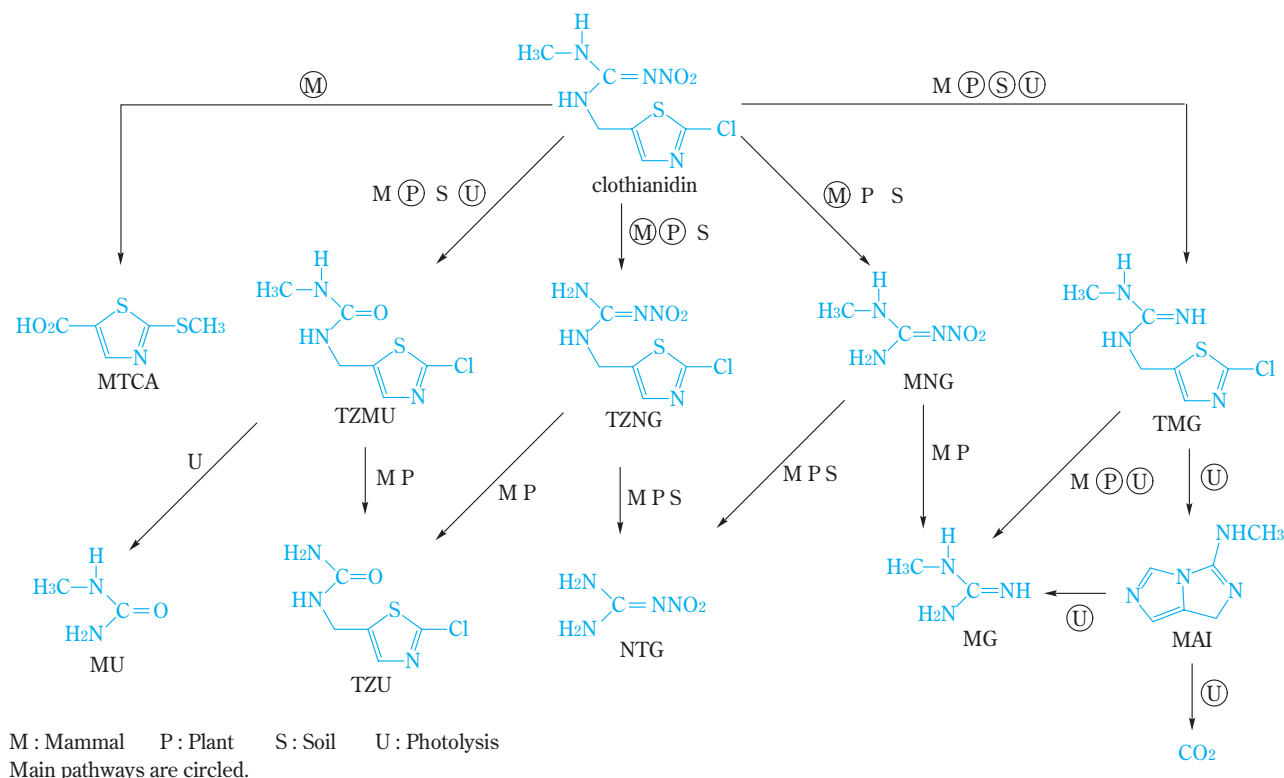


Fig. 21 Proposed metabolic and degradation pathways of clothianidin

の生成、(4) グアニジン窒素とチアゾリルメチル炭素間の開裂等の反応であった (Fig. 21)。

3. 環境に対する安全性

(1) 環境挙動及び残留

① 水中における分解

クロチアニジンはpH4, 7, 9のいずれの滅菌緩衝液中でも25℃でほとんど分解されず水中で安定であった。一方、クロチアニジンは水中で光分解を受け、蒸留水及び河川水中における消失半減期（東京4～6月の太陽光換算値）はそれぞれ約30分及び約40分であった。クロチアニジンの水中光分解における主要な分解反応は、(1) 加水分解によるウレアの生成、(2) 脱ニトロ化、(3) (2) で生成するTMGの環化、(4) (3) で生成するMAIの環開裂によるMG及び二酸化炭素の生成であった。

② 土壌中における代謝

湛水土壌に¹⁴Cで標識したクロチアニジンを乾土あたり最大慣行施用量で処理し、25℃の暗所に保管した。クロチアニジンは脱ニトロ化（TMG）を経て徐々に代謝分解を受け、最終的には二酸化炭素まで無機化されるか、あるいは土壌結合残渣を形成した。

畑地土壌に¹⁴Cで標識したクロチアニジンを乾土あたり最大慣行施用量で添加し、25℃の暗所で保管した場合、クロチアニジンはグアニジン窒素とチアゾリルメチル炭素間の開裂を経て徐々に代謝分解を受け、最終的には二酸化炭素まで無機化されるか、あるいは土壌結合残渣を形成した。

③ 土壌残留

茨城及び高知の2ヶ所の水田圃場にてクロチアニジン箱粒剤（1.5%含有、1.25 kg/10 a）及び1キロ粒剤（1.0%含有、1 kg/10 a）を7日間隔で計3回処理したところ、クロチアニジンの土壌最高残留濃度は散布直後～3日目まで0.14～0.42 ppmであり、消失半減期は7～8日であった。

茨城及び宮崎の2ヶ所の畑地圃場にてクロチアニジン粒剤（0.5%含有、10 kg/10 a）及び水溶剤（16%含有）の2000倍希釈液を200 L/10 aの割合にて7日間隔で計3回処理したところ、クロチアニジンの土壌最高残留濃度は散布直後～7日目まで1.00～1.96 ppmであり、消失半減期は27～65日であった。

④ 土壌移行性

クロチアニジンの土壌吸着性は土壌の有機炭素含有率に依存する傾向が認められ、土壌吸着係数を有機炭素含有率で除したKocは90～250 ml/gであった。

⑤ 作物残留

クロチアニジン含む製剤を水稻、果菜、果樹、根菜、茶を含む15種類の作物に処理したところ、茶を除き最高残留濃度は3 ppmを上回らなかった。

(2) 非標的生物に対する影響

水生生物、鳥類に対する試験結果をTable 8に要約した。

① 水生生物に対する影響

クロチアニジンのコイに対する毒性は低く、原体の96時間LC₅₀は>100 mg/Lであった。また、藻類、オオミジンコに対する毒性は低く原体のEC₅₀はそれぞれ177 mg/L (72 hr) 及び40 mg/L (48 hr) であった。このことから、クロチアニジンの水生生物への影響は低いことが確認された。

② 鳥類に対する影響

ボブホワイトウズラの強制経口投与試験の結果、LD₅₀>2000 mg/kgであった。このことから、クロチアニジンの鳥類に及ぼす影響は低いと考えられた。

Table 8 Summary results of toxicity tests on non-target organisms

Species	Study	Results
Carp	Acute	96 hrLC ₅₀ > 100 mg/L
Alga *)	Acute	72 hrEC ₅₀ = 177 mg/L
<i>Daphnia magna</i>	Acute	48 hrEC ₅₀ = 40 mg/L
Bobwhite quail	Acute	LD ₅₀ > 2000 mg/kg

*) *Pseudokirchneriella subcapitata*

おわりに

以上、述べてきたようにクロチアニジンは殺虫スペクトルの広いネオニコチノイド系殺虫剤であり、国内では育苗箱処理・茎葉散布・水面施用（水稻分野）、粒剤の播種時・育苗期・定植時・生育期処理（園芸分野）、水溶剤の茎葉散布（園芸・果樹分野）などで登録を取得している。既に好評を博しつつある剤であるが、さらにその優れた浸透移行性を活かした多種多様な処理方法が可能と考えられる。その性質を利用し、薬剤散布の簡便さや省力化をめざした新しい施用技術確立していく予定である。

一方、海外においてもさらに多くの国々で登録を取得する計画であり、クロチアニジンのパフォーマンスから世界の農業生産の発展に寄与できるものと考えている。

謝辞

クロチアニジンの作用機作に関する研究は、近畿大学農学部松田一彦教授の下で実施されました。その研究内容の一部を本総説へ記載することをご許可頂いたことと合わせ、著者らは松田教授に深く感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 采女 英樹, “日本の農業開発”, 日本農業学会21世紀記念事業出版編集委員編, ソフトサイエンス社 (2003), p. 117.
- 2) S. B. Soloway, A. C. Henry, W. D. Kollmeyer, W. M. Padgett, J. E. Powell, S. A. Roman, C. H. Tieman, R. A. Corey, and C. A. Horne, “Advances in Pesticide Science”, Part 2, Pergamon Press (1978), p. 206.
- 3) M. Harris, R. N. Price, J. Robinson, and T. E. May, *British Crop Protection Council Conference – Pests and Diseases*, 2B-4 (1986).
- 4) 利部 伸三, 有機合成協会誌, **58**, 606 (2000).
- 5) 日本特殊農薬製造(株), 特開昭60-172976 (1985).
- 6) 日本特殊農薬製造(株), 特開昭61-178981 (1986).
- 7) 日本特殊農薬製造(株), 特開昭61-178982 (1986).
- 8) 日本特殊農薬製造(株), 特開昭61-183271 (1986).
- 9) 日本特殊農薬製造(株), 特開昭61-267561 (1986).
- 10) A. Akayama and I. Minamida, “Nicotinoid Insecticides and the Nicotinic Acetylcholine Receptor”, Ed. by I. Yamamoto and J. E. Casida, Springer (1999), p. 127.
- 11) H. Uneme, K. Iwanaga, N. Higuchi, Y. Kando, T. Okauchi, A. Akayama, and I. Minamida, *Pestic. Sci.*, **55**, 202 (1999).
- 12) D. Bai, S. C. R. Lumis, W. Leicht, H. Breer, and D. B. Sattelle, *Pestic. Sci.*, **33**, 197 (1991).
- 13) I. Yamamoto, G. Yabuta, M. Tomizawa, T. Saito, T. Miyamoto, and S. Kagabu, *J. Pestic. Sci.*, **20**, 33 (1995).
- 14) M. Ihara, K. Matsuda, M. Shimomura, D. B. Sattelle, and K. Komai, *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, **68**, 761 (2004).
- 15) Y. Ohkawara, A. Akayama, K. Matsuda, and W. Andersch, *British Crop Protection Council Conference – Pests and Diseases*, 51 (2002).
- 16) パイエル, 特開昭63-83079 (1988).
- 17) 武田薬品工業(株), 特開平4-234864 (1992); 采女 英樹, 樋口 典子, 石塚 仁, 高延 雅人, 神谷 泰雄, 貫洞 康行, 南田 勲, 日本化学会第77秋季年会講演予稿集 p. 424 (1999).
- 18) A: ファインオーガニックス, アグロカネショウ(株), 特開平9-110844 (1997); (株)クラレ, 特開平10-36360 (1998); Reilly Industries, WO98/45279 (1998).
- 19) B: Ciba-Geigy, WO97/10226 (1997).
- 20) C: 呉羽化学工業(株), 特開平9-202778 (1997).
- 21) D: Novartis, WO97/23469 (1997); パイエル, 特開平9-176140 (1997).
- 22) 武田薬品工業(株), 特開平3-157308 (1991); 貫洞 康行, 石塚 仁, 采女 英樹, 伊藤 滋之, 南田 勲, 日本化学会第77秋季年会講演予稿集 p. 425 (1999).
- 23) 武田薬品工業(株), 特開平9-67342.
- 24) 武田薬品工業(株), 特開平10-120666.
- 25) アグロカネショウ(株), 特開平3-291267 (1991); チバガイギー, 特開平4-330049 (1992).
- 26) Novartis, WO98/56764 (1998).
- 27) Bayer, WO98/42690 (1998).
- 28) 三井化学(株), 特開平11-236381 (1999).
- 29) Bayer, WO01/46160 (2001).

PROFILE



采女 英樹
Hideki UNEME
住友化学株式会社
農業化学品研究所
主席研究員 博士（理学）



横田 篤宜
Tokunori YOKOTA
住友化学株式会社
生物環境科学研究所
主席研究員



高延 雅人
Masato KONOBE
住友化学株式会社
農業化学品研究所
主任研究員



水田 浩司
Koji MIZUTA
住友化学株式会社
国際アグロ事業部
主任部員



赤山 敦夫
Atsuo AKAYAMA
住友化学株式会社
農業化学品研究所
主席研究員

非破壊材料検査技術の 最近の動向と化学プラント装置 への適用

住友化学(株) 生産技術センター
森 久 和
末 次 秀 彦

Recent Trend on Nondestructive Material Testing Method and Its Application to Chemical Plant Equipment

Sumitomo Chemical Co., Ltd.
Process & Production Technology Center
Hisakazu MORI
Hidehiko SUETSUGU

Newly developed methods for facility management like RBI (Risk Based Inspection) and FFS (Fitness For Service) have recently been adopted in industrial chemical plants for the purpose of enhancing safe, stable operation and extending their operational lives. These new methods introduced in this paper include an inspection method for stress corrosion cracks, an inspection method for parts with elevated temperatures during operation, an inspection method for reactor tubes under the baffle plates of carbon steel reactors, and diagnostic technology for ball bearings developed through collaboration between academia and industry on research. Non-destructive inspection technologies, which are very applicable to the protection of rotating machines from contamination by foreign objects are also introduced in this paper.

はじめに

当社は、石油化学・基礎化学等のペトロ系・バルク系工場や医薬・農業化学等のファイン系工場、情報電子材料のような組み立て型工場と種々のプラントを保有し、製品の形態も流体、粉体、成型品と多岐にわたっている。一方、プラントの建設年からみると、1970年代の高度経済成長期、あるいはそれ以前に建設され30年以上経過したプラントと最近建設されたプラントが混在して稼働している。最近では、これら様々なプラントの安全、安定操業を維持し、寿命延長を図るための新しい設備管理手法としてRBI¹⁾ (Risk Based Inspection ; リスク基準検査) やFFS²⁾ (Fitness For Service ; 供用適性評価) が取り入れられようとしている。これらの設備管理手法では、確実な欠陥の検出技術と精度よい欠陥寸法の定量化技術をベースに最適な検査方法の選定や設備の状況に応じた検査周期の決定、あるいは力学的な安全性評価のうえ、従来からの非破壊検査技術を応用あるいは発展させて、設備に欠陥を許容したまま運転の継続可否を検討しようとするものである。

我々のグループでは、これらの設備管理手法に必要な検査技術として、応力腐食割れの検査方法、運転

中検査のための高温部位の検査方法、また、炭素鋼製反応器のパッフル下反応管の検査方法、そして、産学共同研究により転がり軸受診断技術を開発したので本稿ではこれらの事例を紹介する。また、回転設備等からの異物混入防止対策として応用可能であるため、この点についても紹介したい。

超音波探傷法による応力腐食割れ検査と高温探傷

超音波とは人間の可聴音 (20Hz~20KHz) 以上の周波数を持つ音波をいうが、探傷用途にはMHzオーダー以上の周波数領域のものが用いられている。この探傷方法は、検査精度が良いことと非破壊で材料内部を検査できることから材料欠陥の検出に多用されている。ここでは、プラント設備の応力腐食割れ検査と運転中設備の高温探傷事例を紹介する。

1. 応力腐食割れ検査

(1) TOFD 法による割れ検出

化学プラントでは機器内部で腐食性流体を扱うばかりでなく、機器外面からも腐食性物質 (海水等) の飛散があるため、応力腐食割れ (Stress Corrosion Crack ; SCC) は、機器の内外いずれにも発生するこ

とがある。SCCの一例をFig. 1に示したが、炭素鋼、SUS304鋼ともに多数の割れが分岐状に進展している。このため、開口側、非開口側を問わず、従来法の超音波斜角探傷試験では、隣に存在する割れにビームが遮られて深さ推定はできなかった。そこで、新しい超音波探傷方法のTOFD法（Time of Flight Diffraction Technique；伝播時間差回折波法）に着目して、検出性能の確認を行った。

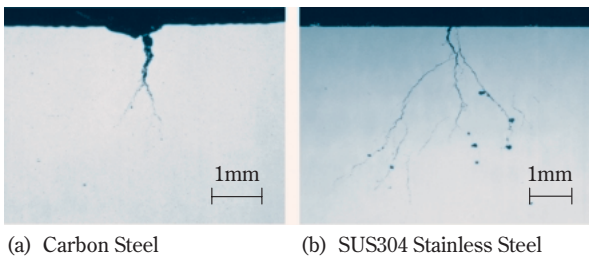


Fig. 1 Cross Section View of SCC Specimen

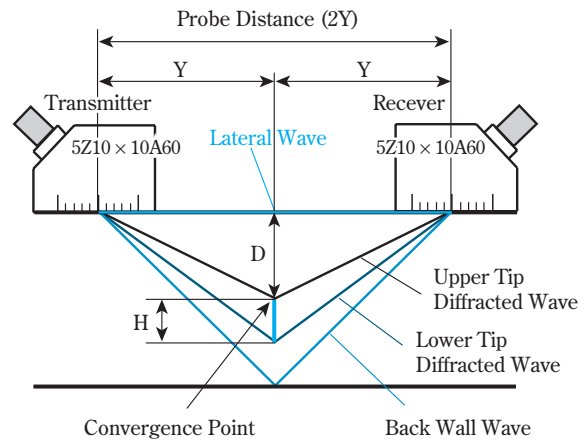
(2) TOFD法の原理

新しい超音波探傷法のTOFD法ではFig. 2に示したように、送信用の探触子と受信用の探触子を、一定の距離をおいて相対して配置する。割れの非開口側に探触子を配置すると、送信用の探触子より発射された超音波（縦波）が割れ先端に当たったとき、微弱な回折波が発生するが、それをもう一方の探触子で受信して、欠陥の位置と寸法を定量化する方法である。

割れの位置情報として、二つの探触子間の距離（Fig. 2の2Y）と割れ先端からの回折波のビーム路程（Fig. 2のW_U、W_L）を探傷器の表示画面で読み取ることができるため、計算により深さ推定が可能になる。この測定原理の実用性の確認を化学プラント構成材料の多くを占める厚さ10mm以下の材料に発生した応力腐食割れ試験片（Table 1参照）を用いて行うとともに、深さ推定精度を評価した。一般に普及しているTOFD法は厚肉材料探傷用に開発されたものであるため、化学プラントで多く使われている10mm以下の材料に適用できるよう、本評価では特別仕様の小径探触子（直径3mm）を作製して測定を行うことで測定精度の向上を図る工夫を行った。

(3) 深さ推定精度と実プラントへの適用

SCCの発生した炭素鋼試験片の非開口側からのTOFD探傷信号をFig. 3に示した。Fig. 3 (a) にはAスコープ表示画面（横軸に伝播時間t、縦軸にエコー高さh）を示したが、従来型の超音波探傷器の表示画面であり、エコー高さ、ビーム路程等の数値を記録し、これらの数値をもとに三角関数を使用して欠陥位



•Equation to calculate Flaw Depth ; D

$$D = \sqrt{\left(\frac{W_U}{2}\right)^2 - Y^2} \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. 1})$$

•Equation to calculate Flaw Height ; H

$$H = \sqrt{\left(\frac{W_L}{2}\right)^2 - Y^2} - \sqrt{\left(\frac{W_U}{2}\right)^2 - Y^2} \quad \dots\dots\dots (\text{Eq. 2})$$

W_U : Path Length of Top Tip Diffracted Wave (Upper)

W_L : Path Length of Top Tip Diffracted Wave (Lower)

Fig. 2 Reflection Echo Path and Flaw Size Estimation Method With TOFD Technique

Table 1 SCC Specimen for TOFD Measurement

Material	Equipment	Thickness (mm)	Cause of SCC	Photo
Carbon Steel	Tower Body	8.1	Caustic Solution	Fig. 1(a)
SUS304 Stainless Steel	Tower Body	9.0	Chloride Enrichment under Insulator	Fig. 1(b)

置、寸法表示のための作図が必要となる。Fig. 3 (b) にはDスコープ表示画面（欠陥または溶接線の長手方向に相対する探触子を移動させたときの断面方向の欠陥マッピング図）を示したが、欠陥が断面図のなかに描画して出力されるので、Aスコープと違って作図をしなくても欠陥位置、高さ（材料内部に生じた欠陥の肉厚方向の長さ）をイメージしやすい。A、Dスコープともにき裂先端からの回折波と思われる波を受信しているため、Fig. 2に示した（Eq. 1）のW_U、Yを用いて、き裂先端までの深さDを求めた。さらに断面観察を行い、その結果をあわせてTable 2に示したが、非開口側からの探傷で測定誤差は炭素鋼で±0.2mm、SUS304鋼で±0.4mmであった。

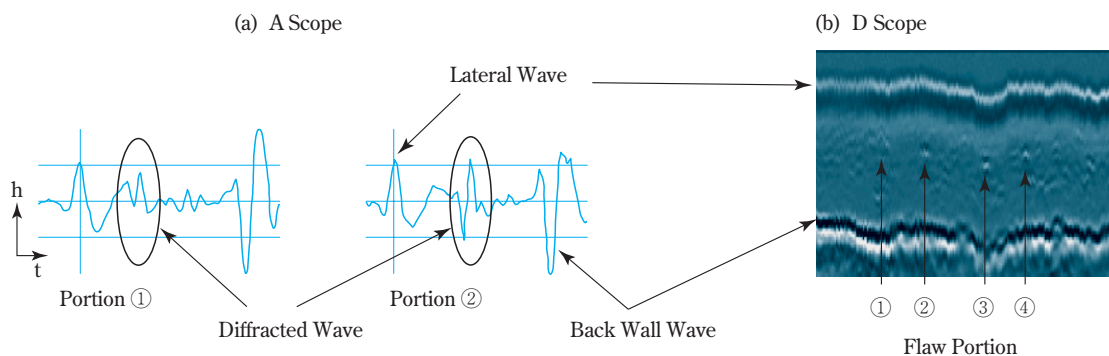


Fig. 3 Test Result of TOFD Technique Testing with Carbon Steel Specimen

Table 2 TOFD Measurement Result of Branched Crack Caused by SCC

Material	Test Surface	Convergence Point	Error* ¹ (mm)	Detecting Limit (mm)
Carbon Steel (8.1t)	Non Opening Side	2/3t	± 0.2	(> 0.5)* ³
	Opening Side	2/3t	NA* ²	NA* ²
SUS304	Non Opening Side	2/3t	± 0.4	> 0.5
Stainless Steel (9.0t)	Opening Side	2/3t	± 0.3	> 3
	Opening Side	Minimum	± 0.3	0.5 < d < 3

*1 : Deviation from Average of Measurement Data

*2 : Due to a lot of Pitting (0.5mm Deep) on the Inside Surface of the Specimen

*3 : Shallow Crack Specimen to specify the limitation was not available

TOFD法は、欠陥先端からの回折波を用いているため、欠陥寸法の定量化に優れた探傷方法である。しかし、深さ2mm以下のような微細な欠陥については、Fig. 3 (a) に示した回折波と底面波が重なるため、深さ推定が困難になり、最悪の場合は見逃すことになる。そこで、従来法の一つの探触子による斜角探傷法とTOFD法を併用して、反射強度の強い欠陥からのコーナ反射エコーを斜角探傷法で観察することで見逃しをなくしている。

2. 高温超音波探傷技術の開発

(1) 運転中検査の必要性

高圧ガス認定設備及びボイラ・一圧（第一種圧力容器）機器においても近年は2年、4年連続運転が可能となっている。これら機器には100℃以上の高温部位も多いが、100℃以上の機器・配管内部でも圧力があれば湿性環境になりうるため、内表面側からSCCが発生する可能性がある。また、エロージョン・コロージョン等による減肉発生や、繰返し荷重がかかるところでは疲労損傷等によるき裂が発生する場合があるため、運転中検査は連続運転達成のための必要な検査項目の一つとなる。

(2) 高温超音波探傷性能

① 試験片と空冷用探触子ユニット

ホットプレートの上にFig. 4に示した炭素鋼試験片(200mm×300mm×厚さ20mm、スリット幅0.3mm×長さ10mm、深さは肉厚の40%)、その上に当グループで製作した空冷式TOFD探傷用プローブを配置した。ウエッジは耐熱樹脂を用いているが、空冷することにより常温用の市販超音波探触子の使用が可能となる。ウエッジの探傷面への接触面積は、幅12mm×長さ17mmほどで、市販常温用の小型超音波探触子の寸法とほぼ同じ大きさである。接触媒質は市販品の高温用接触媒質を用いた。

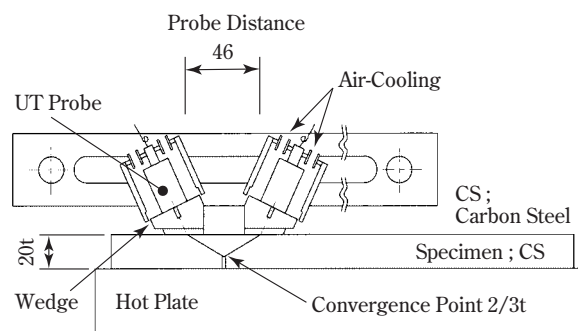


Fig. 4 Schematic Illustration of TOFD Technique Probe Setting on Hot Plate

② 探傷結果

Fig. 5に示した探傷波形は、300℃の炭素鋼、耐熱樹脂の音速を用いて超音波の入射角（ウエッジ内の超音波伝播方向の傾き角度）を決定し製作したウエッジのものであるが、常温時と比べて350℃ではラテラル波、底面波ともに減衰が大きくなっている。これは温度上昇による減衰の増大も寄与しているが、それよりも音速変化による交軸点のずれが大きく影響している。横波45°用探触子ウエッジでは、炭素鋼、耐熱樹脂とも200℃の音速を用いて製作したウエッジでも25℃か

ら350℃までの温度範囲で使用可能であった。しかし、縦波60°用探触子ウエッジでは屈折角（試験片内の超音波伝播方向の傾き角度）が60°と大きいこともあって、入射角の変動が大きく屈折角に変動を与えるため、200℃以上の温度範囲では、50℃きざみでウエッジを製作する必要があることが判明した。

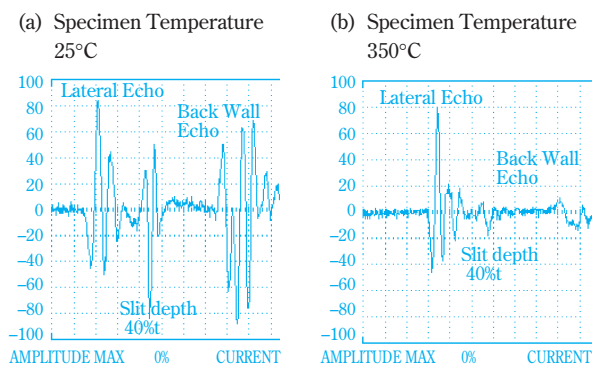


Fig. 5 Echo Pattern from TOFD Technique on Hot Plate

3. 溶融塩中に混入した空気量の定量化技術の開発

(1) 縦型多管式反応器と空気混入

溶融塩（Heat Transfer Salt；HTS）は、多管式反応器の熱媒体等利用されている。溶融塩中に何らかの原因で空気を巻き込むとFig. 6に示したように縦型多管式反応器では、上管板やバッフル下に滞留し、熱伝達が阻害されることによって、反応管の異常な温度上昇の原因になりうる。

(2) 空気量定量化技術と実プラントへの適用

前項で紹介した高温超音波探傷技術を応用して、300℃前後の溶融塩配管中に混入した気泡の検出、定量化技術を開発し、当社関連プラントの安全運転に活用している。原理はFig. 7に示すように配管などの測定対象物を挟み込むように対向させて送信用と受信用の超音波探触子を設置する。送信用探触子から送信された超音波ビームは溶融塩中を透過して受信探触子で受信される。溶融塩中に空気が混入すると発生した気泡によって超音波ビームが散乱されるため、溶融塩中を透過して受信探触子で受信される超音波の強度は減少する。このように溶融塩中への空気の混入有無は受信される超音波の強度変化の有無で判断できる。さらに、Fig. 8に示したように10秒間に透過した超音波強度の平均値と、空気量とHTS流速の比との相関関係を予め求めておくことによって、混入した空気量の定量化が可能となる^{3), 4)}。

本技術の確立によってHTSへの空気の混入を容易かつ確実にモニタリングできるようになり、反応管の異

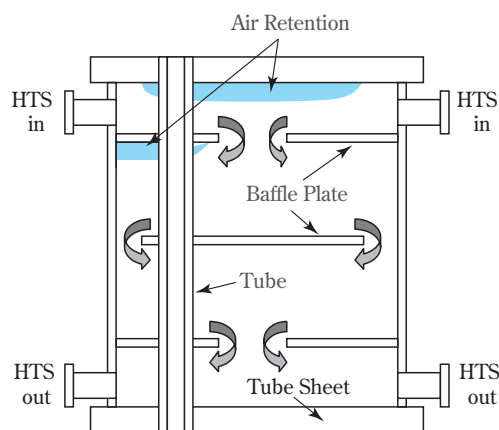


Fig. 6 Air Retention under Upper Tube Sheet and Baffle Plate of Reactor

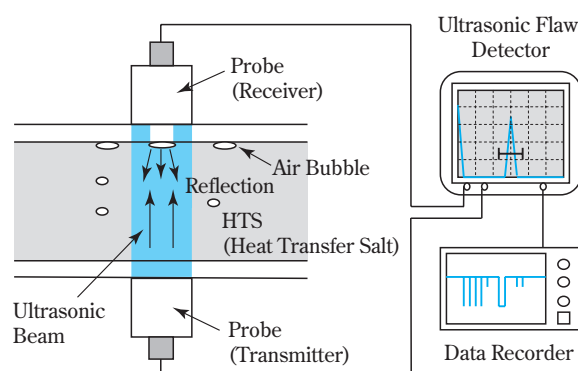


Fig. 7 Principle of Air Bubble Measurement in HTS

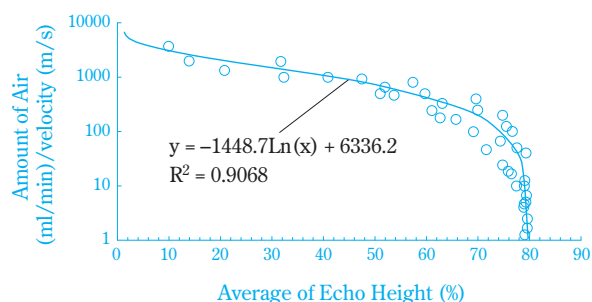


Fig. 8 Relation between Average of Echo Height and Amount of Air

常な温度上昇を抑止することによって、より安定・安全なプラント操業が可能となっている。

渦流探傷法によるギャップ監視と炭素鋼製反応管の検査

渦流探傷法は、検査スピードが速く、超音波探傷法と違い水などの接触媒質が不要で、取り扱い易いという利点がある。反面、欠陥以外の材料特性の変化、

接触面の変化などにも影響されるため、検査精度が超音波法などに比べて劣っている。しかし、超音波探傷法では材料の向こう側に空気があると材料裏面側で全反射するが、渦流探傷法では、空気中を磁力線が通過し、近距離なら導電性材料の向こう側にある他の導電性材料を検出できる。そこで、渦流探傷法による二つの導電性材料中の磁力線の通過を利用して、ギャップ監視技術の開発を行った。

1. 粉体定量排出器回転羽根のギャップ監視技術の開発

(1) 粉体定量排出器の構造

粉体定量排出器は、ホッパーやサイロの底部に設置され、Fig. 9に示すように、底板の上を薄いフラットな回転大羽根が回転することにより、内容物は円筒外周部に送られる。外周の内容物は、回転小羽根により排出される。回転大羽根は回転軸を軸芯とした片持ち構造であり、内容物の負荷により羽根に撓みが発生する。この撓みによって変化する回転大羽根と底板のギャップを確実に確保しておかなければ、両者が接触して金属の切子等の異物を発生する可能性がある。これらは詳細設計時点で十分な強度、寸法を有するよう設計されているが、排出部の閉塞等が発生すると、回転大羽根が底板方向へ沈み込む現象が起こるため、これらのギャップが十分に確保されているか確認する必要がある。これらのギャップを測定する方法として、従来から材料内の欠陥検査や二つの材料間のギャップ測定に用いられている渦流探傷法を検討した。

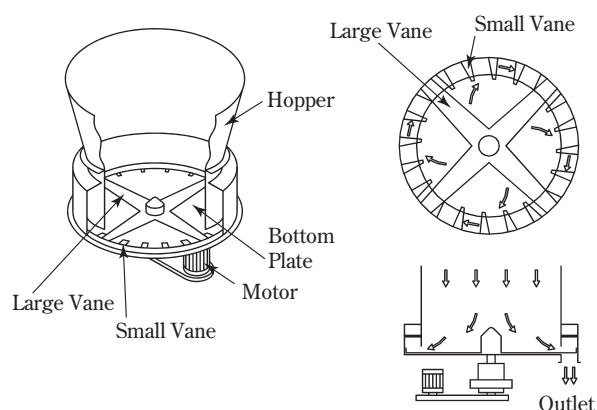


Fig. 9 Schematic Illustration of Table Feeder

(2) 渦流探傷法について

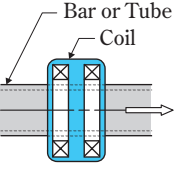
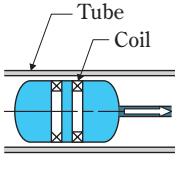
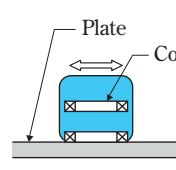
① 渦流探傷法の原理とその種類

コイルに交流を流すと磁束が発生し、このコイルを導体に近づけると導体に渦電流が誘起される。この渦電流の流れを妨げるような欠陥や材料特性（導電率、透磁率）が変化する部位が存在すると、磁束が変化し

渦流コイルに流れる電流が変化する。一般にはこの変化量から欠陥検出などの検査を行う。

Table 3に渦流コイルの種類を示す。検査対象物によって3種類の渦流コイルが使われる。貫通コイル（Encircling Coil）は、材料製造メーカーが棒や伝熱管の素材製造時の検査として使用している。内挿コイル（Inner Coil）は化学、電力、原子力プラントなどに設置された熱交換器伝熱管の保守検査に、上置コイル（Surface Coil）もこれらプラントの塔槽、熱交換器、配管などの壁面の保守検査に使用される。

Table 3 Type of Eddy Current Coils

Encircling Coil	Inner Coil	Surface Coil
		
For use of production inspection at material supplier	For use of equipment maintenance and inspection	For use of equipment maintenance and inspection

② 渦流コイルの信号出力

市販の渦流探傷器には、Fig. 10に示すように、ホイートストンブリッジ回路が組み込まれている。差動

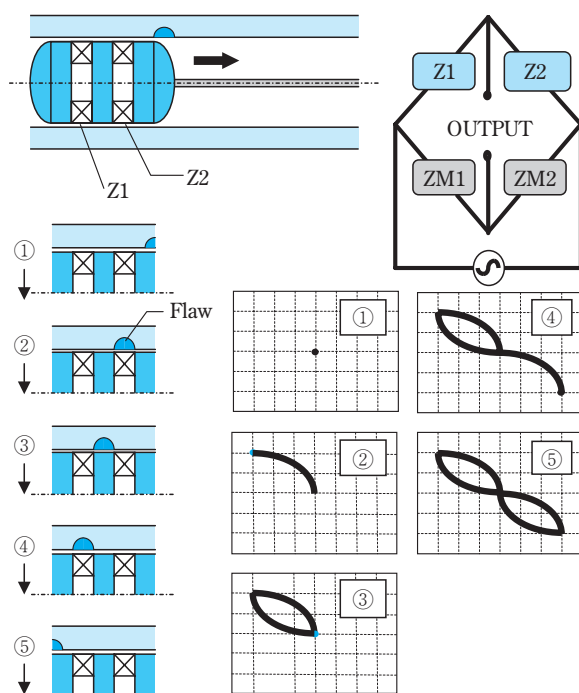


Fig. 10 Eddy Current Impedance Plane Signals from Differential Coil

方式の渦流コイルそれぞれのインピーダンス（交流抵抗） Z_1 、 Z_2 が、渦流探傷器が持っている固有抵抗 Z_{M1} 、 Z_{M2} と平衡するように設定する。その状態で内挿コイルを管軸方向に移動させると、欠陥などがあれば渦電流に乱れが生じ、インピーダンス変化が探傷器にリサージュ波形としてFig. 10の①～⑤のように表示される。

(3) ギャップ測定用上置コイルと実プラントへの適用

① 非磁性体用上置コイルと実プラントへの適用

粉体定量排出器の底板は、厚さ9mmのSUS316製で、その向こう側にあるSUS304製大羽根と子羽根を5mm以上のギャップをあけ、検出する必要があった。そこで、外径50mmと90mmの上置コイルを試作して、検出感度を比較した。

Fig. 11に示したように、厚さ9mmのSUS316製模擬底板の下側に試作した上置コイルを配置した。その模擬底板の上側にギャップを作るための厚さを変えたアクリル板、さらに、その上側に台形状SUS304製模擬小羽根を置き、上置コイル中心が模擬小羽根の幅50mmの位置を通過するよう調整して電圧変化を測定した。その試験結果をFig. 12に示した。出力電圧は、コイル外径を大きくしたほうが大きく、ギャップ5mm

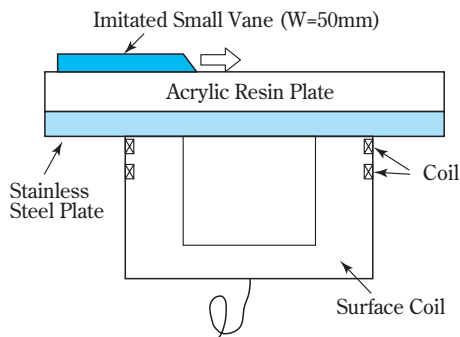


Fig. 11 Test Configuration of Imitated Small Vane and Surface Coil Without Permanent Magnet

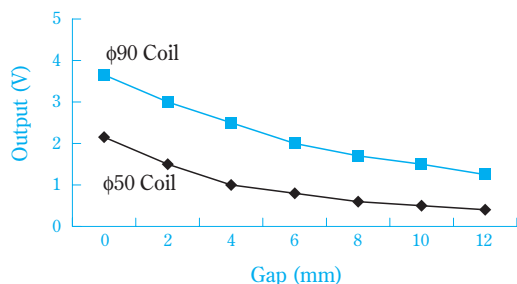


Fig. 12 Relation of Output Signal with Gap between Bottom Plate and Small Vane

で検出信号は2.2V、ギャップ10mmで1.5Vであった。試験片として用いた模擬子羽根も充分検出していることから実機へは、検出感度の大きい外径90mmの上置コイルを適用することにした⁵⁾。

② 強磁性体用上置コイル

炭素鋼製粉体定量排出器では、底板の炭素鋼板を磁化し透磁率を1に近づける必要がある。厚さ10mm程もある炭素鋼製底板を磁化するには電磁石を使用すれば容易である。しかし、現場のスペースを考慮して、希土類磁石による磁化方式を採用し、非磁性体用上置コイルとほぼ同寸法（外径90×高さ40mm）の大きさで、炭素鋼板の磁化厚さを確認すべく磁石配置について検討した。

コイル外側に、リング状の希土類磁石を重ねて嵌め込むためコイル外径は70mmとし、コイル内側にも円柱状の希土類磁石を挿入した。これらコイル内外の磁石で磁気回路を形成させた。

上置コイル中心を台形状の炭素鋼製模擬大羽根の幅が100mmの位置で通過させ、電圧変化を測定した。その結果、厚さ5mmの炭素鋼板であればギャップ5mmで検出信号は1.5V、ギャップ10mmでも1Vあり、実用上問題のない検出感度が得られた。

今回製作した希土類磁石を重ねると、人の力では扱いかねるほどの吸着力となり、取り扱いが困難となる。粉体定量排出器の底板が5mmより厚いときは、設置場所を穴くりなどで薄くするか、上置コイルの寸法は大きくなるが電磁石方式を採用する必要がある。

2. 炭素鋼製反応器バッフル下反応管の検査技術開発

(1) 渦流探傷法での検査不能部位

これまで炭素鋼製反応器の反応管や熱交換器伝熱管（以下、管という。）の検査には、検査スピードは速いが、超音波探傷法や放射線透過試験などに比べ検査精度の劣る検査方法（粗探傷法）として、磁気飽和渦流探傷法やリモートフィールド渦流探傷法が採用されてきた。これらの検査方法ではバッフル下の管部位については検査不能であった。そこで最近では、バッフルプレート下の管部位も検査可能で、以前に比べて検査スピードの速くなった超音波水浸法で検査されることが多くなってきた。この超音波水浸法は、検査スピードが速くなったとはいえ渦流探傷法に比べれば検査スピードが遅く（50～100本/1日）全数検査は不可能である。そこで、管に存在するであろう最大減肉値を推定するため、極値統計法が併用されることが多い。

先述したように溶融塩を扱う縦型多管式反応器では、空気を巻き込むとバッフルプレート下、管板下、及び、その近傍の管で異常昇温が生じ、管外面側に腐食が生じる懸念がある。また、管外面側通水の縦型・

横型の熱交換器においても、バッフルプレート下の管部位にはスラッジが堆積しやすいため、局部腐食の発生が多く見られている。これらのことから、許される検査時間のなかで出来るだけ多くの管の検査を行うため、粗探傷法でもバッフルプレート下の管部位の検査が可能な複合プローブを開発中である。

(2) 開発中の複合プローブ

渦流コイルとホール素子を組合せた複合プローブを Fig. 13 に示す。渦流コイルは、希土類磁石をボビンにしてコイルを巻きつけ、このボビンの外面にホール素子（ガリウムヒ素ホール素子、アクティブエリア $70 \times 70 \mu\text{m}$ ）も取り付けた。このホール素子は、Fig. 14 に示したように電流を流して、磁場中に置くと磁束密度に比例した出力電圧が得られるものである。

伝熱管肉厚は一般に2mm 前後のものが多く用いられているため、2mm 前後の厚さの伝熱管に発生した内外面欠陥が検出でき、バッフルプレートも検出できる磁化力を実験で求めた。その結果、管肉厚内の磁束密度は0.7～1.4 テスラほど（炭素鋼の磁気飽和密度1.8 テスラほど）必要であった。磁化力が強ければ強いほど欠陥の検出力は向上するが、管壁への吸着力も増え取り扱いが困難になる。反対に磁化力の弱いものでは、取り扱いが容易となるが管外面側の欠陥検出能力が低下する。

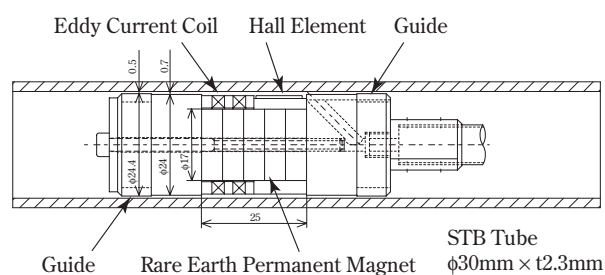


Fig. 13 Component of Eddy Current Coils and Hall Element

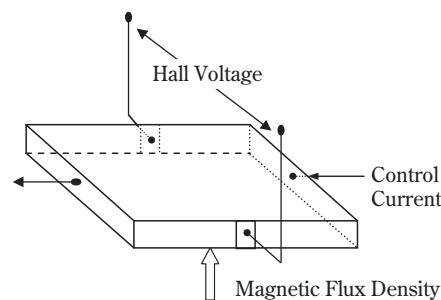


Fig. 14 Voltage generation of Hall Element

(3) 欠陥信号の識別と実プラントへの適用検討

① 渦流コイル

従来から保守検査には局部減肉検査用として差動

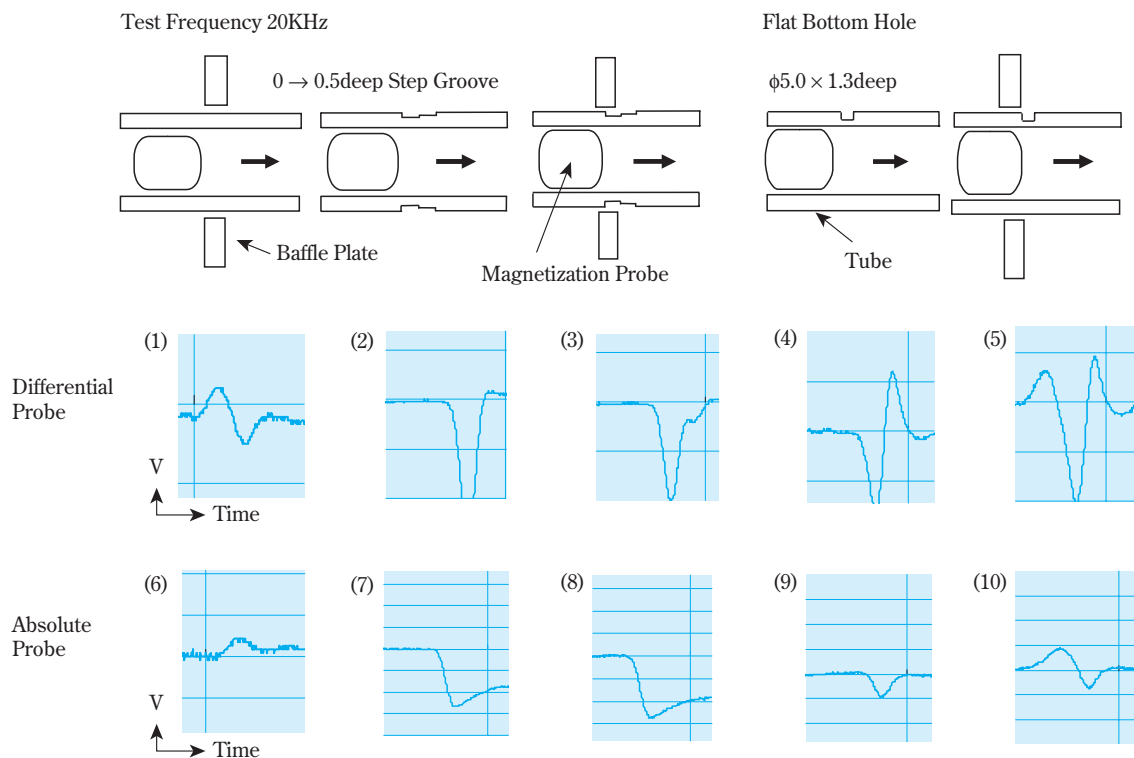


Fig. 15 Artificial Defect Signals of Eddy Current Test with Internal Probe under Magnetic Baffle Plate (STB340 × φ30 × t2.3, Density of Magnetic Flux in Tube Wall ; 1.0 Tesla, Carbon Steel Baffle Plate Thickness ; 15.5mm)

法、全面減肉検査法には標準比較法が採用されてきた。その人工欠陥の検出状況をFig. 15に示した。バッフルプレート信号、人工欠陥のみの信号、そしてバッフルプレート下の管部位に位置する人工欠陥からの信号（位相）を見比べてもバッフルプレートと欠陥との識別ができない。具体的には以下に述べる。

差動法でのバッフルプレートからの信号をFig. 15 (1)に示した。この信号とFig. 15 (3)に示したバッフルプレート下の0.5mm深さの全周階段状溝からの信号、Fig. 15 (5)に示したバッフルプレート下の $\phi 5\text{mm} \times 1.3\text{mm}$ 深さ平底穴からの信号位相がよく似ているため、現場では識別できない。また、標準比較法では、バッフルプレートからの信号をFig. 15 (6)に示したが、Fig. 15 (10)に示したバッフルプレート下の $\phi 5\text{mm}$ の1.3mm深さ平底穴からの信号（位相）がよく似ているため、こちらも現場では識別できない。

②ホール素子

ホール素子でのバッフルプレートからの信号をFig. 16 (1)に示したが、プラスの山形信号である。人工欠陥のみの信号、バッフルプレート下の人口欠陥からの信号をFig. 16 (2)～(5)に示したが明らかに信号（位相）に違いが認められる。

ホール素子からの信号は、バッフルプレート、人口欠陥も含めて厚肉側にプローブが移動するとプラス位相、薄肉側に移動するとマイナス位相に振れるため、直感的にも理解しやすい。Fig. 16 (2)の階段状の人工欠陥で、図とは反対側に厚肉側へプローブが移動するとプラス信号になるため、バッフル信号と識別できない。しかし、バッフルプレートは等間隔で配置されているため、識別可能と思われる。確実な確認方法と

しては、プローブを管の反対方向から入れてマイナス側に振れば欠陥信号と容易に識別できる⁶⁾。

ホール素子1個だけでは、管周方向での検査範囲が限られているため、2～3個あるのであれば90°ピッチに4個配置したものでの検査が望ましい。今後、現場適用を図るなかで技術を完成させたい。

転がり軸受摩耗と適用診断法

化学プラント構成機器のなかでも動機器の長期にわたる連続した安定運転の達成は、プラントの安定操作の維持だけではなく、品質の向上、製品コストの抑制にもつながり、また、安全な事業所として、地域との共存をはかるためにも重要な課題である。そこで、小型回転機に多い転がり軸受損傷の早期診断方法を実証試験で確認するとともに、新たな診断方法として超音波法の有効性について確認した。

1. 転がり軸受の摩耗の進行と診断方法

ころがり軸受損傷診断方法として、従来から温度測定、振動法（速度、加速度）、ショックパルス法、AE法が用いられている。これらに超音波法を加えて、軸受損傷の検出時期を確認するため、新たに軸受寿命試験機を製作し、実証運転を行った。Fig. 17にその実証試験機と周辺機器の状況を示した⁷⁾。

これら各種診断法で異常摩耗が発生した場合の検出可能時期を模式的にFig. 18に示した。振動（加速度）法、ショックパルス法は、軸受損傷の判断基準まで備わった方法で広く用いられているが、軸受損傷の末期でないと検出できなかった。しかし、新たに加わ

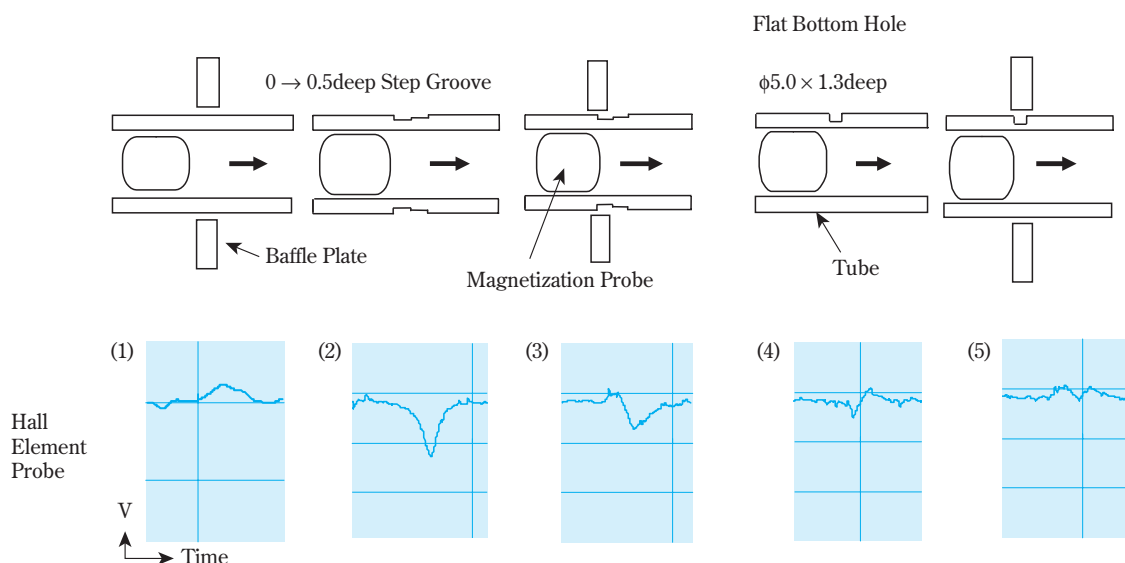


Fig. 16 Artificial Defect Signals of Hall Element with Internal Probe under Magnetic Baffle Plate (STB340 × $\phi 30 \times t2.3$, Density of Magnetic Flux in Tube Wall ; 1.0 Tesla, Carbon Steel Baffle Plate Thickness ; 15.5mm)

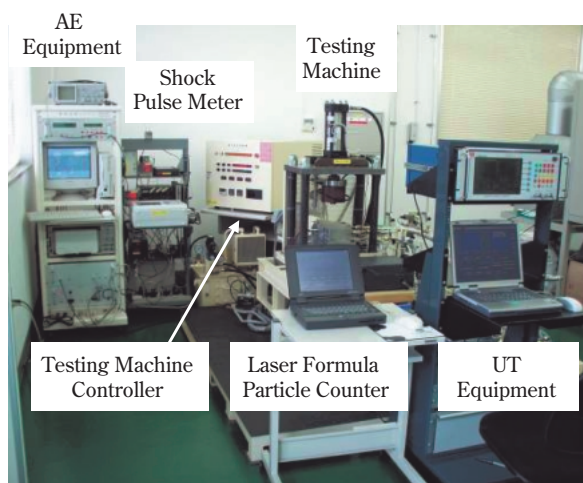


Fig. 17 Panoramic View of Testing Machine and Life Measurement System of Ball Bearing

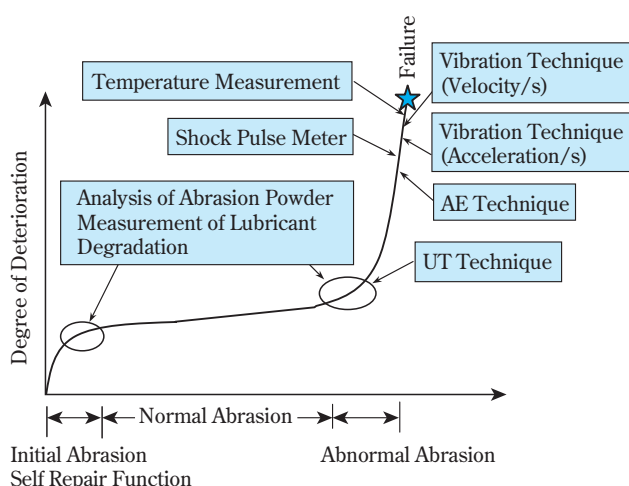


Fig. 18 Wear Progression and Diagnosis Method for Ball Bearing and Detection Availability Stage of each Method

った超音波法^{8), 9)}は、異常摩耗の初期段階を検出できる診断方法であることが確認された。AE法は、振動（加速度）法に比べて軸受損傷検出時期は早い、これは軸受、その他からのノイズ源を抑制できた場合のことであって、現実的には課題が多い。

2. 超音波法による診断技術の開発

Fig. 19は実験に用いた装置の概略構造であり、軸受（単列深溝玉軸受6210）の損傷は鋼製のハウジング外周に取り付けた5MHzの超音波横波探触子により、ハウジングと軸受外輪のはめ合い面に横波超音波を入射させて調べている。入射された音波の一部は、主に照射領域の固体接触面積に応じて透過し、残りは反射する。

そして、探傷器画面上では、受信音圧に比例した反射エコーが観測される。本測定法では、探触子直下に

転動体が移動してきた場合のハウジングと外輪とののはめ合い面からのエコー高さ h （Fig. 19の転動体の位置）と、隣接する2個の転動体の中央に探触子が位置したときのエコー高さ h_0 との比により定義されるエコー高さ比 $H = [(1 - h/h_0) \times 100]$ により評価を行う。

いま、探触子直下に転動体が移動してきた場合を考える。この時、はめ合い面の応力は上昇し、固体接触面積が増加するため、エコー高さは h_0 から h まで低下する。そして、転動体の移動に伴う応力変化により、エコー高さが増減し、損傷のない軸受が良好な潤滑条件下で稼動する場合には、ほぼ正弦波状の変動を繰り返す。

一方、排出された摩耗粉の混入やピッチング等の損傷部を転動体が通過する場合には、一時的に転動体への負荷が増減する。その結果、Fig. 20の模式図（縦軸はエコー高さ比 H のため、Fig. 19の転動体の位置が正弦波状の変動のピーク）のようにエコーの波形に局部的な乱れが生じ、軸受の劣化を含む潤滑状態の評価が可能になる^{8), 9)}。このFig. 20に示した凹みの維持時間から推測した内輪に生じたフレーキングの損傷長さが0.9mmのものも検出された⁷⁾。この時点では他の診断方法では、異状は検知されていない。さらに試作した解析ソフトを用いることにより、低速回転（500rpm）

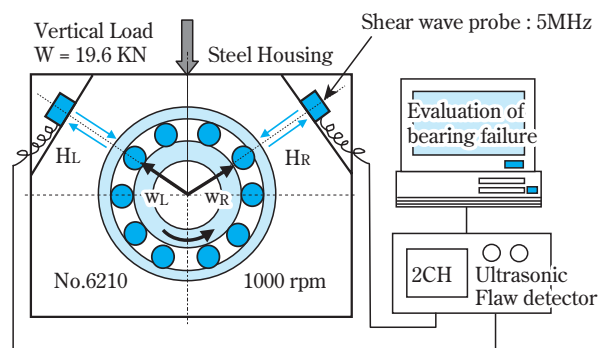


Fig. 19 Outline of Experiment Apparatus

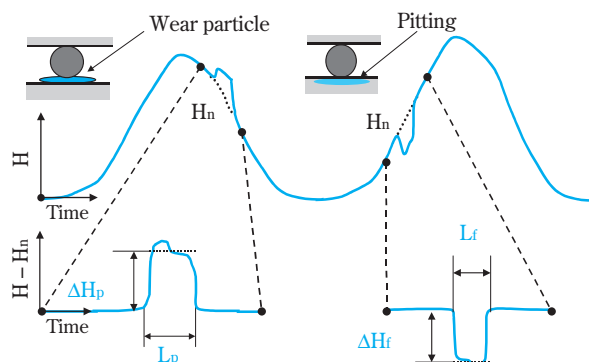


Fig. 20 Schematic Diagram of Echo Height Variation

であるが、0.5mm幅のビッカース圧痕が検出可能であった¹⁰⁾。

この超音波法は、転がり軸受の損傷の初期段階から検出できる利点を有しているが、適用できる場所は振動乾燥機等、ハウジングと軸受がしまりばめのところに限定される。今後、軸受の早期診断を目指すべく、動機器の製作にあたっては、外輪に直接超音波探触子が接触できるように設計されることが望まれる。

まとめ

超音波TOFD法 (Time of Flight Diffraction Technique ; 伝播時間差回折波法) を厚さ8~9mmまでの炭素鋼、SUS304鋼に発生した分岐状の応力腐食割れの深さ測定に用いた。その結果、炭素鋼では±0.2mm、SUS304鋼では±0.4mmの精度で検出できることが確認できたので、現場機器の健全性評価に適用している。高温超音波探傷試験では、ウェッジと常温タイプの探触子を空冷することで350℃までの垂直探傷、斜角探傷、TOFD探傷が可能となった。この高温超音波探傷技術を用いて300℃前後の熔融塩 (Heat Transfer Salt) 中に混入した空気量を、配管外面から超音波透過法を用いて定量化する技術確立し、現場に適用している。

粉体定量排出器の回転羽根と底板とのギャップを測定監視することで両者の接触による欠損異物の混入防止を図ることが可能である。そこで、渦流探傷法の上置コイルを用いて、非磁性体製 (SUS304等) や強磁性体製 (炭素鋼等) の回転羽根と底板とのギャップを測定するため、コイルデザインを検討し、現場適用を行っている。炭素鋼製反応器のバッフル下の反応管 (伝熱管) 部位は、従来用いられてきた粗探傷法の磁気飽和渦流法やリモートフィールド渦流法では検査不能域であったが、磁化渦流コイルとホール素子を組み合わせることで、欠陥の識別が可能となる。現在、現場適用検討を行っている。

転がり軸受損傷が早期に検出可能な診断方法を確立

するため、軸受寿命試験機を製作し、実証運転を行った。その結果、軸受外面からの診断法のなかでは、超音波法が最も早く検出可能で、続いてAE法、ショックパルス法、振動法の順であった。新しい検査方法の超音波法は、摩耗粉分析や潤滑油劣化と同程度の早期に診断可能であったが、適用できる場所は振動乾燥機等、ハウジングと軸受がしまりばめのところに限定される。今後、早期診断を目指して、軸受外輪に直接超音波探触子が接触できるように設計されることが望まれる。

謝辞 転がり軸受摩耗と適用診断法については、平成10~12年度地域コンソーシアム研究開発事業による研究の一部をベースに、その後も研究を継続された竹内彰敏先生 (高知工科大学) から多岐に渡るご指導を頂戴した。ここに付記して感謝を申し上げる。

引用文献

- 1) 石丸 裕, 政友 弘明, 圧力技術, 44 (4), 33 (2006).
- 2) 小島 郁夫, 菊池 務, 田原 隆康, 圧力技術, 44 (4), 18 (2006).
- 3) 住友化学(株), 特許申請中.
- 4) 住友化学(株), 特許申請中.
- 5) 住友化学(株), 特開2005-140769 (2005).
- 6) 住友化学(株), 特許申請中.
- 7) 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 地域コンソーシアム研究開発事業, 横断的メンテナンス技術の開発研究, 第3年度 (平成12年度報告書), 124 (2001).
- 8) 竹内 彰敏, 坂本 顕史, 若林 利明, 木村 好次, 石丸 裕, 森 久和, 加藤 彰久, 末次 秀彦, 高橋 達彦, 日本機械学会九州支部 第55期総会講演会 講演論文集 No. 028-1, 241 (2002).
- 9) 住友化学(株), 特開2002-257797 (2002).
- 10) 竹内 彰敏, 谷 直樹, 日本設計工学会 平成18年度春季大会研究発表講演会講演論文集, 99 (2006).

PROFILE



森 久和
Hisakazu Mori
住友化学株式会社
生産技術センター
主席研究員



末次 秀彦
Hidehiko SUETSUGU
住友化学株式会社
生産技術センター
主任研究員

EU規制の環境負荷物質の分析

(株)住化分析センター

愛媛事業所

小笠原 弘
田 中 桂
真 鍋 秀一朗

Determination of Substances of Concern Regulated in EU

Sumika Chemical Analysis Service, Ltd.
Ehime Laboratory

Hiromu OGASAWARA
Kei TANAKA
Shuichiro MANABE

In recent years, advanced regulations concerning restrictions on the use of hazardous substances have been enforced in the EU, as environmental pollution control acts. Subsequent to the ELV for automobiles, restrictions on the use of hazardous substances are being examined for the field of electric and electronic equipment, where both WEEE and RoHS directives have been enacted. In the ELV, the use of four heavy metals (Cadmium, Lead, Mercury, Chromium) has been restricted. The use of the same heavy metals as in the ELV, as well as two additional flame retardants (Polybrominated biphenyl, Polybrominated diphenyl ether) has been restricted in RoHS. Under these circumstances, the control of certain hazardous substances in products takes on great importance.

This paper describes the use of various analytical equipment in screening analysis by XRF and precision analysis for Cd, Pb, Hg, Cr, Br.

はじめに

欧州共同体EUは、現在25カ国より構成され、人口は約4.5億人で米国の2.8億人を越えている。GDPも約10兆US\$と米国と肩を並べるまでの経済力を保有するに至った。この結果、EUで決定された各種の政策は、国際的に大きな影響力を持つようになってきた。

EUは、環境に関する基本理念を欧州共同体設立条約174条（環境政策の目的）で明確にしている。その中では、環境の質の保全及び保護と向上、人の健康の保護、環境破壊の根源を優先的に是正、汚染者負担の原則などが謳われおり、この理念に基づき先進的な環境汚染防止の取り組みがなされている。

EUの動きに触発され、世界的に特定有害物質の使用制限に関する法制化が進みつつある。Table 1にEUおよびその他地域での有害物質の規制を示す。

有害規制物質の種類と規制値をTable 2に示す。

ELVでは2003年に、重金属4種類について規制値を設定している。鉛（Pb）、水銀（Hg）、六価クロム（Cr⁶⁺）は1,000ppm、カドミウム（Cd）は100ppmの最大許容濃度を規定している。RoHSでは、2006年7月よりELVと同一の重金属4種に加えて、臭素系の

難燃剤2種類、ポリ臭素化ビフェニル（PBB）とポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDE）が最大許容濃度1,000ppmで使用が規制される。

WEEE、RoHSなどの規制が日本国内でも注目されることとなったのは、2001年10月の事件が発端であ

Table 1 Restrictions on substances of concern

country/area	
EU	Waste electrical and electronic equipment (WEEE) Restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS) End of life vehicles (ELV)
Japan	The marking for presence of the specific chemical substances for electrical and electronic equipment (J-Moss)
USA (California)	Electronic Waste Recycling Act (S.B.20) Electronic Waste, Advanced Disposal Fees (S.B.50)
USA (CONEG)	The Model Toxics in Packaging Legislation ¹⁾
Korea	The Act for Resource Recycling of Electrical/Electronic Products and Automobiles (Korean WEEE, RoHS)
China	Management Method on the Prevention and Control of Pollution Caused by Electronic information Products (Chinese RoHS)

Table 2 Maximum concentration values of substances of concern

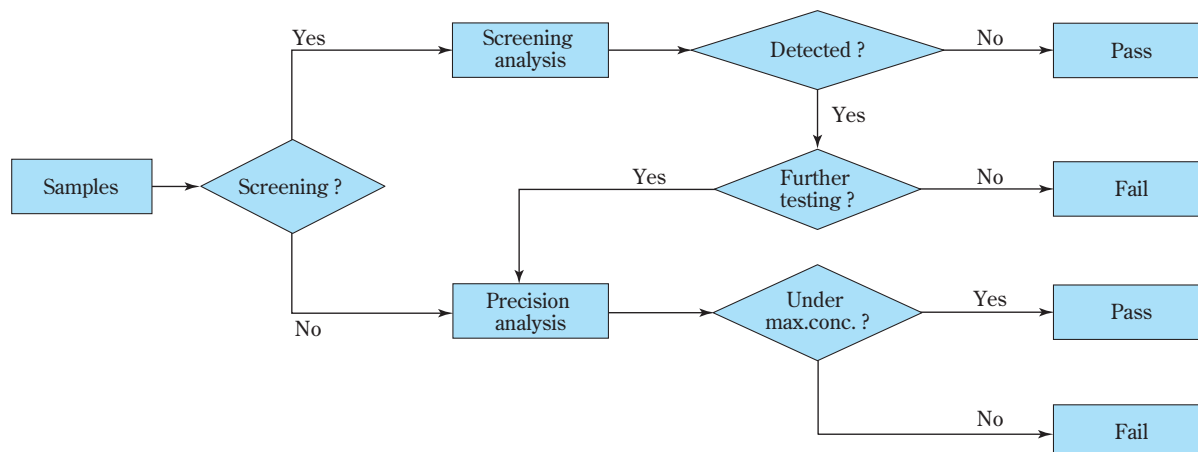
unit : mg/kg					
	Substance	ELV	RoHS	Procurement guideline	Procurement guideline
Heavy metal	Pb	1000	1000	100	250
	Hg	1000	1000	—	1000
	Cd	100	100	5	50
	Cr ⁶⁺	1000	1000	—	1000
Flame retardant	PBB		1000	—	1000
	PBDE		1000	—	1000

る。その事件とは、オランダ税関で日本製ゲーム機から、オランダ化学物質規制法（1996年6月）の規制値以上のCdが検出されて当該製品の通関が差し止めされ流通できなくなったことである。この事件に、日本の電気、電子機器メーカーは大きな衝撃を受けると同時に、対応を迫られる事になった。機器メーカーの中には、資材調達基準としてEU規制値より厳しい基準を設定するメーカーも現れ、日本国内の取引先に大きな混乱が生じた。電気・電子機器業界では、ゲーム機メーカー以外にも、独自の基準を設定するところも現れた。

これらのEU規制に対応するため、電気電子産業、自動車産業などに材料、部品を供給しているメーカーは自社製品中の有害物質について非含有、規制値以下であることを証明する必要に迫られている。これらの取り組みは、グリーン調達、グリーン購買、グリーンパートナーなどと呼ばれているが、ますます活発になってきている。このような気運の中、国内においてもこれら規制物質の分析に関するニーズが高まっている。

環境負荷物質の分析体系

ELV、RoHSなどの環境負荷物質の検査、含有量分析のシステム例をFig. 1に示す。

**Fig. 1** Analytical system

通常の検査システムは、第1段階のスクリーニング分析、第2段階の個別定量分析から成る。第1段階でスクリーニング分析を、エネルギー分散型蛍光X線分析計（EDXRF）により実施して、試料中の有害物質の含有濃度を調査する。EDXRFでの検査は、迅速且つ簡便な測定が可能であるが、分析値に大きな測定誤差を有している。それゆえ、規制元素が検出下限を超えて検出された時、すべてを第2段階の個別定量に委ねれば確実であるが、限界値で判断することも検討されている。限界値で判定する際の限界値の規定式をTable 3に示す。この規定式では、限界値はRoHS指令の閾値に対する安全係数（%）と測定再現性（σ）を考慮して決められる。この下限数値以下であれば合格で、上限数値以上であれば不合格となる。合格と不合格の間の領域（グレーゾーン）は、詳細な判定を第2段階の個別定量に委ねることになる。ただしCr、Brは価数や化合物種により規制されているので、この限りではない。

第2段階の分析では、Cd、Pb、Hg、Cr⁶⁺などの金属成分に対しては、誘導結合プラズマ発光分析計（ICP-AES）、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）や吸光光度計などが用いられる。Brや臭素化合物に対してはイオンクロマト分析計（IC）やガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）が使用され、規制有害物質に対する高精度な分析値が確定される。

Table 3 Screening limits for regulated elements

Element	Lower limit	Upper limit
Cd, Pb, Hg	$C \times (1 - S) - n\sigma$	$C \times (1 + S) + n\sigma$
Br, Cr	$C \times (1 - S) - n\sigma$	—

C: Maximum concentration value

S: Safety coefficient

σ: Reproducibility

n: Constant

Table 2に示した特定の調達規制に適合させるためには、最初から第2段階の高精度な分析が必要なケースもある。

以下、具体的な分析方法について述べる。

1. スクリーニング分析

まず、精密分析に入る前に、EDXRFによるスクリーニング分析を行う。精密分析の結果を得るためには数日を要するのに対し、EDXRFは即日に含有の有無を知ることができる。そのために全ての試料を精密分析するのではなく、スクリーニングによる試料の選別は、分析時間及びコストの面から重要である。

現在実験室等で主として使用されているEDXRFは、卓上型タイプで50WのX線管球を備え、Si半導体検出器を用いている。そのため、携帯型のEDXRFより不純物の検出精度に優れ、数十ppmレベルの定量下限を有していることから、ELV等の規制値の判定には十分な性能を有している。しかし、特定会社が独自に定めているCdの閾値判定には性能的に不十分で、最初から精密分析する必要があるので注意が必要である。

卓上型EDXRFは、環境負荷物質の対象元素（Cd、Pb、Hg、Cr、Br）の場合、大気中での測定が可能である。固体試料はもちろんのこと、粉体や大きな試料もステージ構成によってはそのまま測定にかけることができる。また液体も測定カップを用いれば、固体と同様に測定できるなど汎用性も高まっている。

測定時間は、条件によって異なるが、およそ数分から十数分である。結果はFig. 2に示したようなチャートで得られる。存在の有無は、測定対象元素のエネルギー位置にピークがあるか無いかで判定する。

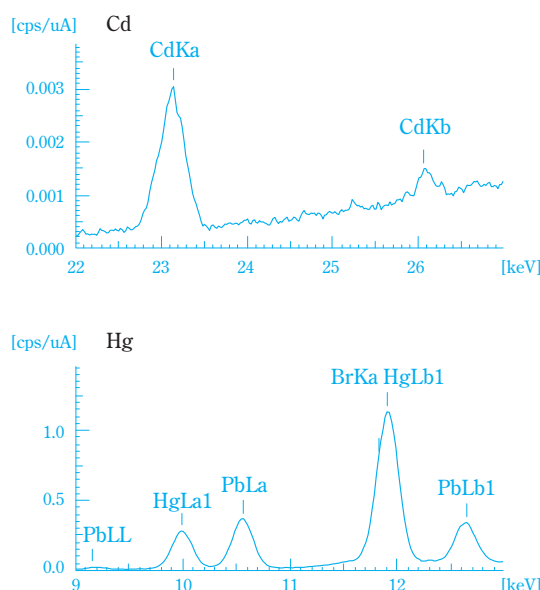


Fig. 2 Analytical results of EDXRF

EDXRFでは、ピーク強度と含有量の間に相関が見られるので、その強度から含有量を推測することが可能である。PVC樹脂に対象元素を練りこみ、検量線を作成した例をFig. 3に示す。これより元素により若干異なるが、数十ppm程度まで定量できることが分かる。

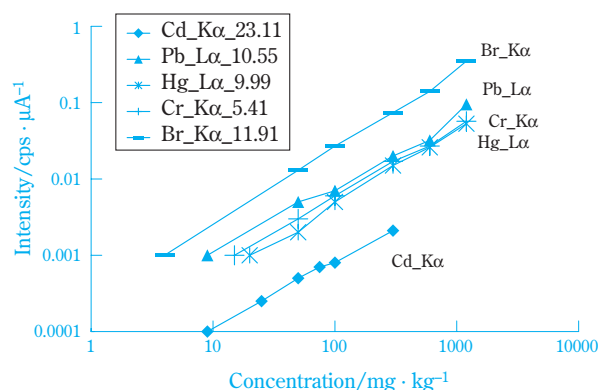
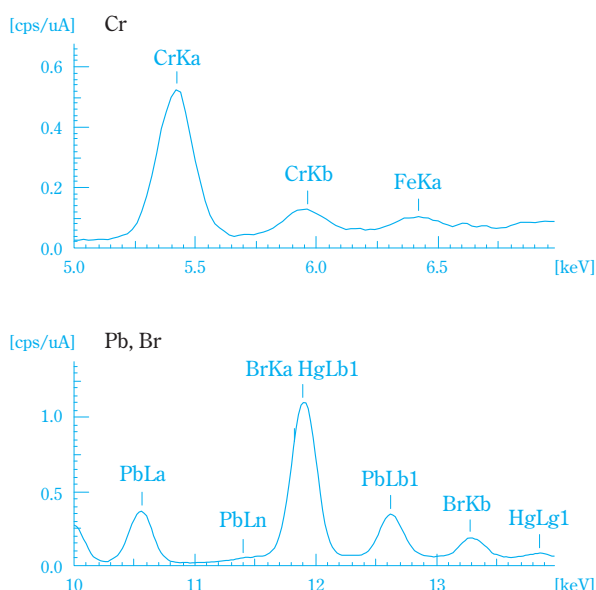


Fig. 3 Calibration of elements in standard sample of PVC

EDXRFの強度は、試料のマトリクス等の元素による励起及び吸収効果に大きく影響される。それゆえ、試料のマトリクス元素が異なれば、測定対象元素が同濃度存在しても、EDXRF強度は同じとは限らない。Fig. 4にPVCとLDPE樹脂にてCrの検量線を作成した例を示す。検量線の傾きは大幅に異なる。このことは、同濃度のCrを添加しても、PEとPVCのように添加する樹脂の違いにより、強度が大きく変わることを意味している。このようにEDXRFから含有量を推定



する場合は、試料のマトリクスが何であるかに留意し、安全サイドの判断ができるよう検量線を選択する必要がある。またEDXRFの強度は、試料の状態（試料の厚みや、表面状態、粉体等の形状）でも影響を大きく受ける。それ故、前項でも述べたEDXRFにおけるグレーゾーンの正確な判定には、精密分析法にて定量を行うことが大切である。

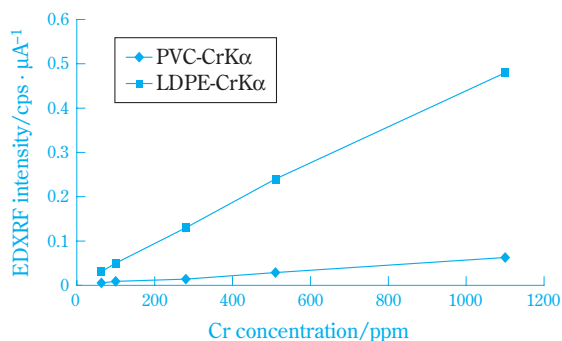


Fig. 4 Comparison of X-ray strength in different matrix

なお、EDXRFでは三価、六価の判定ができない為、全Cr (T-Cr) として分析値が得られる。それ故、Crがグレーゾーン以上検出された場合はCr⁶⁺の個別分析が必要になる。同様に、Brもグレーゾーン以上検出されたときには、GC-MSなどによりPBB、PBDEの分析が必要となる。

2. 有害規制物質の精密分析法

(1) Cd、Pb、Hg、Cr、Brの精密分析法

有機物中の金属類を定量する場合には、硝酸/硫酸系の混合薬液による湿式酸化分解が一般前処理法である²⁾。しかし、ELVやRoHSに関連する分析試料（自動車や電気・電子機器部品）はプラスチック類だけでなく金属、セラミックス類など様々な組成で構成されている。そのため上記の薬液では試料の分解が不十分となる場合がしばしば見られる。

不溶解残渣を生じると分析精度に悪影響を及ぼす。場合によっては有害規制物質の共沈も懸念されるため、有害規制物質の損失を防止し、完全に溶解することが重要である。特殊な試料にも対応可能な種々分解手法を有する必要がある。

ここでは、Cd、Pb、Hg、Cr⁶⁺、T-Cr、Brの精密化学分析を紹介する。なお、T-CrとBrの精密化学分析は、スクリーニング分析を実施しない場合に、Cr⁶⁺とPBB、PBDEの精密分析に先立って実施される場合がある。

(i) Cd、Pb、T-Cr

試料の溶解には、硝酸、塩酸、ふっ化水素酸、過

酸化水素などを組み合わせた混合薬液による湿式酸化分解が用いられる。この際、マイクロ波の照射による加熱分解や、密閉系での加圧分解等により分解反応を促進させる場合もある。有機系試料の場合は燃焼分解を行う灰化法も用いることができる。難分解性試料や不溶解残渣については、過塩素酸のような強酸化剤で溶解したり、融解剤を用いることもある。

このようにして調製した試料溶液には、分解に用いた酸や融解剤、試料中の主成分が溶解しているため、試料溶液導入時に分析装置への負荷が大となり、測定時の感度変化や干渉を引き起こす場合がある。妨害が認められる場合、主成分を添加した標準溶液で検量線を作成するマトリクスマッチング法や内部標準法、標準添加法等で測定する必要がある。試料溶液中の各金属の測定には、ICP-AES、ICP-MS、電気加熱方式原子吸光光度計 (ET-AAS) が用いられる。

Fig. 5にマイクロ波試料分解と融解/酸溶解法を組み合わせた分析操作の流れ図を示す。これは、マイクロ波試料分解で不溶解残渣が生じた場合に有効な分析操作で、試料によっては多段階の操作が必要であることが判る。Table 4に、実試料の分析例を示す。この結果から、不溶解残渣の分解を行わないと、目的元素の含有量が過少評価される危険があることが

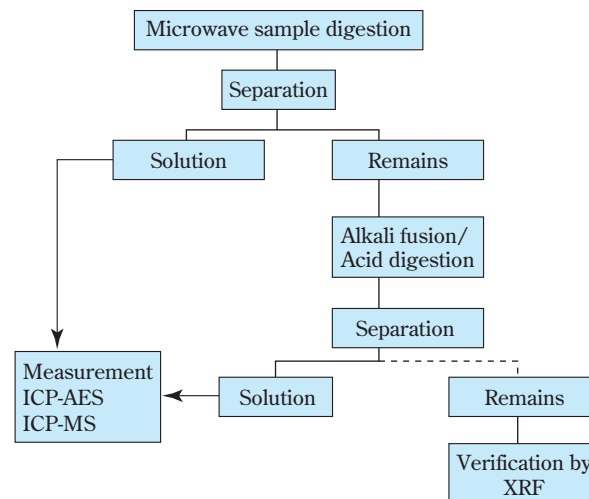


Fig. 5 Flow diagram of pretreatment and analysis

Table 4 Analytical results of Cr in polymer

	unit : mg/kg	
	Cr (n = 1)	Cr (n = 2)
Microwave sample digestion (The sample was dissolved incompletely)	1,200	660
Microwave sample digestion and alkali fusion/acid digestion (The sample was dissolved completely)	5,500	5,500

良く理解できる。

(ii) Hg

前述したように、湿式酸化分解では、硝酸、過塩素酸のような強酸化剤を使用するため、有機物分解が進行するに伴い多量の水素イオンを生じる。このような雰囲気においてHgは低温であっても揮発性を有し、処理中に系外へ揮散する恐れがあるため、密閉系や還流冷却方式の処理を実施する必要がある。試料溶液中のHgの測定には、ICP-AES、ICP-MS、冷蒸気方式原子吸光光度計 (CV-AAS) が用いられる。

(iii) Cr⁶⁺

Crは六価と三価の形態の差異によりその毒性が異なり、六価は三価に比べ毒性が高く体内に吸収されやすいため³⁾、分別評価を求められる。しかし、試料を湿式酸化分解する際、Crは酸化されてしまうので酸化剤を使用した前処理は採用できない。

六価の形態を保持したまま試料を分解することは困難なので、Cr⁶⁺は水に溶解しやすいという性質を利用して水等で抽出して分析される。

抽出に際しては、対象試料によって抽出液を使い分ける必要がある。金属試料には熱水による抽出、プラスチックなど金属以外の試料にはアルカリ溶液による抽出が用いられることが多い。

抽出液中のCr⁶⁺は、発色指示薬であるジフェニルカルバジドと反応し、赤紫色のクロム-ジフェニルカルバゾン錯体を形成する。この溶液中のCr⁶⁺の測定には吸光光度計が用いられる。

試料によっては着色成分が抽出液に移動したり、発色指示薬を添加しても有機物等の存在により、発色阻害が起きることがある。その場合は抽出液の着色の確認や、標準添加による発色後の回収率を確認することが必須である。

(iv) Br

燃焼管で試料を酸素気流中燃焼分解し、燃焼ガスを弱アルカリ水溶液でバブリング捕集をする燃焼管捕集法や、酸素を充填した密閉容器で試料を燃焼分解し、燃焼ガスを弱アルカリ水溶液に吸収捕集する酸素ボンベ燃焼法により捕集する。捕集液中のBrの測定にはICが用いられる。

本法は、PBB、PBDE由来のBrに加え、その他の臭素系化合物由来のBrも同時に測定するので、スクリーニング分析を実施しない場合などに、PBB、PBDEの精密化学分析に先立って実施する場合がある。

(2) 分析例

当社における分析例として、各種の前処理法と組み合わせた、ポリエチレン標準試料の分析結果をTable 5に示す。標準試料の認証基準値に良く一致した分析値を得ている。

Table 5 Analytical results of Cd,Cr,Hg,Pb and Br in polyethylene (BCR-680)

Element	Certified value	unit : mg/kg				
		ICP-MS	ICP-AES	CV-AAS	ET-AAS	IC
Cd	141	145	143	—	—	—
Cr	115	122	110	—	—	—
Hg	25	26	—	25	—	—
Pb	108	109	—	—	113	—
Br	808	—	—	—	—	792

Analysis : Pretreatment

ICP-MS : Mountable acid digestion

ICP-AES : Demountable acid digestion

CV-AAS : Acid digestion attached reflux condenser

ET-AAS : Mountable acid digestion

IC : Combustion in the atmosphere of oxygen

3. 臭素系難燃剤の分析

快適な生活には欠かすことのできない家電製品、自動車、OA機器には、プラスチックやゴムなどの有機高分子材料を含む部品が数多く使われる。これは有機高分子材料が加工性や絶縁性が優れていることに加え、材料の軽量化、低価格化に寄与することによる。この基本特性に加え、耐熱性や難燃性の向上により使用量がさらに増大している。

有機高分子材料に難燃性を与える難燃剤として、無機系、臭素系、塩素系、リン系等が用いられる。これらのうち国内で最も使用量が多いのは無機系、続いて臭素系、リン系の順であり塩素系は最も少ない⁴⁾。

難燃剤の主な種類および化合物をTable 6に示す。

Table 6 The classification of flame retardant

Type of compound	Compound
Inorganic	Antimony (III) Oxide, Magnesium hydroxide, Zinc borate
Bromide	Deca brominated biphenyl ether, Tetrabromobis phenol-A, Hexabromo benzene
Chloride	Chlorinated paraffine, Chlorinated polyethylene
Phosphate	Triphenyl phosphate, Tricresyl phosphate
Others	Triazine compounds, Guanidine compounds, Silicone oil

これら難燃剤それぞれに難燃効果があることは言うまでもないが、これらを併用することで相乗的な難燃効果が得られることが知られている。相乗効果を発揮する組み合わせとしてよく用いられるのは、ハロゲン系難燃剤と三酸化アンチモンであるが、リン化合物と窒素化合物との併用、金属水酸化物と硝酸金属塩の組み合わせもよく用いられる⁵⁾。このような難燃剤は有機高分子材料の難燃化に無くてはならないものとなっている。

しかし、塩素系および臭素系難燃剤の多くは生体への有害性が懸念されていることに加え、さまざまな材料に使われていることから、地球規模で拡散し重大な環境汚染を引き起こす恐れのある物質として注目を集めている。またこれら難燃剤は、燃焼時にダイオキシン類が発生することから、国際的に使用を規制する動きが強まっている。RoHS指令では、PBB、PBDEが特定臭素系難燃剤として指定され規制値以下であることを求めている。

Fig. 6にPBBとPBDEの構造式を、Table 7に異性体の数を示す。PBBとPBDEはいずれも2つのフェニル基の水素が臭素に1~10個置換された物質で、209に及ぶ異性体が存在する。このうちPBB、PBDEも、Deca体を主体とするものが難燃剤としてよく使われているようである。

RoHS対応分析において対象となる試料は無機物、有機物を問わず、原材料から成型品、複合材料まで多種多様であるが、試料によってその性状や測定妨害成分が異なるために、いつも同じ前処理方法が適用できるとは限らない。ここではRoHS対応分析においてニーズの多い有機高分子材料の前処理方法について紹介する。

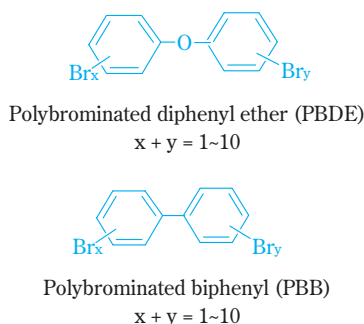


Fig. 6 The chemical formula of PBDE and PBB

Table 7 Name of homologue and number of isomer of PBBs and PBDEs

Number of bromine	Name of homologue	Number of isomer
1	Mono brominated	3
2	Di brominated	12
3	Tri brominated	24
4	Tetra brominated	36
5	Penta brominated	42
6	Hexa brominated	36
7	Hepta brominated	24
8	Octa brominated	12
9	Nona brominated	3
10	Deca brominated	1
Total		209

(1) 有機高分子材料の前処理方法

有機高分子材料に含まれる特定臭素系難燃剤は一般的には材料に混練されている。そのため有機高分子材料の前処理にあたっては特定臭素系難燃剤を有機高分子材料の内部から抽出することが重要となる。さらに特定臭素系難燃剤とともに抽出されてきた測定妨害成分を除去するための精製や、微量の含有量でも検出できるように濃縮なども不可欠である。尚、以下に紹介する前処理方法は有機高分子材料に含まれる添加剤等の前処理法として従来からよく用いられている方法である。

(i) 抽出

有機高分子材料（以下 材料と称す）を溶媒に溶解して特定臭素系難燃剤（以下 難燃剤と称す）を材料から遊離させ、この溶液をメタノールなどの材料が溶解しにくい溶媒にゆっくり滴下していくと材料が析出する。これをろ過などで溶媒から分離することで難燃剤を溶媒に分別して抽出することができる。この方法では適正な溶媒を選択すること、溶媒の量や滴下速度等を適正な条件に制御することが、難燃剤を良好に回収するため重要である。

材料が溶媒に不溶な場合には、アセトンやn-ヘキサンなどの難燃剤が溶けやすい溶媒に材料を浸漬して、超音波振動を与えたり、ソックスレー抽出装置で溶媒を循環して難燃剤を溶媒相に溶出させる。このとき、数種類の溶媒を混合して材料への浸透性を高めたり、材料を微粉末化して抽出溶媒との接触表面積を大きくするなど工夫を施して、難燃剤を十分に抽出することが重要である。

(ii) 精製

精製は難燃剤の測定妨害成分を除去する工程で、難燃剤の同定精度や定量感度に影響を与える重要な工程である。よく用いられるのは濃硫酸分解処理で、測定妨害成分を濃硫酸で分解し生成した分解物を溶媒分別で除去するものである。この処理では測定妨害成分や抽出溶媒が濃硫酸と激しく反応することもあるため、安全を確保して実施する必要がある。そのほか活性化したシリカゲルなどで測定妨害成分を吸着分離するカラムクロマト処理を用いることもある。この方法ではあらかじめ難燃剤の挙動を把握しておき溶出の条件を最適化する必要がある。またカラムクロマト処理前に抽出液を脱水して難燃剤の溶出挙動に、再現性を確保することも重要である。

(iii) 濃縮

濃縮は減圧下で抽出溶媒を揮発するエバポレーター濃縮が一般的である。エバポレーター濃縮においては、抽出溶媒よりも難燃剤の溶解性がさらに高いトルエンを揮発防止剤として少量添加し、減圧による難燃剤の揮発ロスを防止することもある。

(2) 同定および定量

難燃剤の同定条件の1つは、ガスクロマトグラフによる溶出位置が標準物質と一致していることである。ただし、PBBsおよびPBDEsは、すべての異性体の標準品が入手できないため、入手できた同族体と溶出位置が近接しているピークで同定することもある。同定条件のもう1つは、臭素の天然同位体比が標準物質と一致していることである。具体的には各同族体ごとに、 M^+ 、 $(M+2)^+$ 、 $(M+4)^+$ などを選択イオンモニタリング法で検出し、 M^+ に対する $(M+2)^+$ 、 $(M+4)^+$ などのピーク面積比が標準物質の $\pm 20\%$ 以内のものをPBBsおよびPBDEsとしている。

定量は M^+ などのクロマトグラムの面積から、検量線を用いて異性体毎に行う。検量線の作成は同族体毎に1種類以上の異性体を用いる。

臭素数の多い同族体ではその沸点が高いことから、分離カラムは一般的に用いられるものよりも高温耐性のカラムを用いる必要がある。

(3) 光および熱による分解

PBDEsは光分解性があるため前処理においては可能な限り褐色器具を使い、透明器具を使う場合は太陽光への曝露を極力避けることが重要である。Fig. 7に、透明容器に入れたDecaBDEが太陽光によって分解する経過と、褐色容器での太陽光曝露の経過を示す。透明容器では曝露開始から徐々に分解が見られ10時間後には20%以上が分解したのに対し、褐色容器では分解が全く認められなかった。

透明容器で室内蛍光灯に暴露した時経過もFig. 7に示したが、DecaBDEの分解は認められず室内蛍光灯の下で前処理しても問題ないことが分る。

またPBDEsには熱分解性もあるため、ガスクロマトグラフでの適正な試料気化温度の選択は重要である。Fig. 8にガスクロマトグラフ試料気化部の温度の

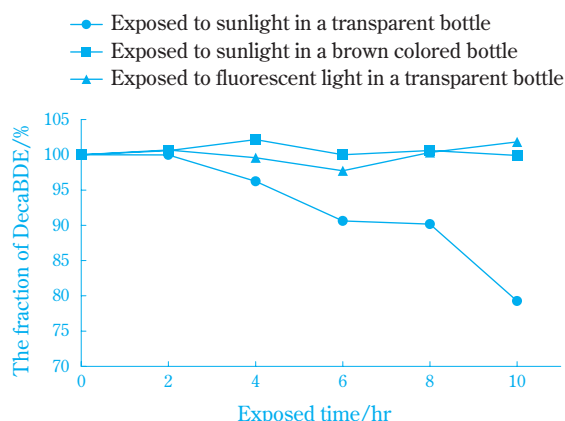


Fig. 7 The decomposition of DecaBDE by exposure to sunlight

違いによってDecaBDEが熱分解して生成するNonaBDEs量の変化を示す。また各温度におけるDecaBDEの気化の挙動もそのピーク面積で示す。

200℃では熱分解によるNonaBDEsの生成は見られないがそれ以上の温度では徐々に分解量が増え、300℃ではDecaBDEの15%がNonaBDEsに分解していることが判る。一方300℃ではDecaBDEの気化量は十分であるが、280℃以下では著しく減少し微量測定には適していない。これらのことから熱分解を少量に抑制しかつDecaBDEを十分に気化させるには、試料気化部の最適温度は280℃であることが分かる。

このようにPBB、PBDEなど異性体数が多く幅広い物性をもつ物質を定量するには、前処理および分析条件などを最適化する技術が必須である。

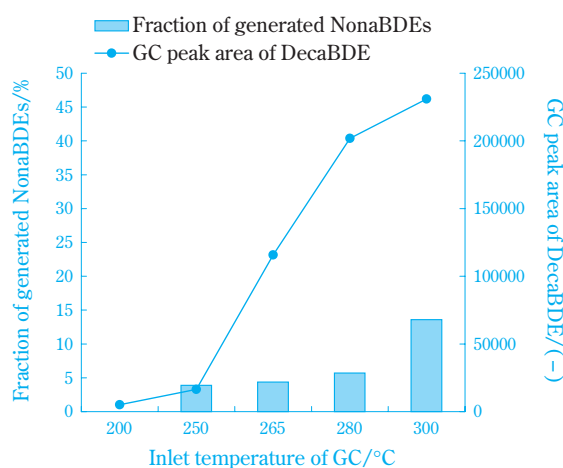


Fig. 8 Thermal decomposition of DecaBDE in GC⁶⁾

(4) 実試料の分析例

電線被膜材から難燃剤が検出された例のGC-MSのクロマトグラムをFig. 9に示す。これらのピークのうち107成分がTriBDEs～DecaBDEであると同定された。しかしながらその総量は0.1%程度であり、難燃

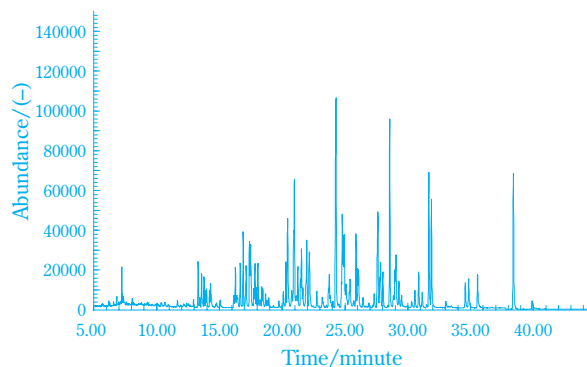


Fig. 9 Analysis of coverig material on electric wire

剤の意図的な添加量としては少ないと考えられることから、この電線被覆材は難燃剤を含んだ再生材料を混入させたものと推定された。

おわりに

家庭用の電気電子機器や一般自動車など、生産量が多く耐用期間の短い製品が、使用後に廃棄、回収、リサイクルされる時にそれらに含まれる有害物質が環境に与える影響は、人類の生活基盤にかかわる問題であり、今後とも重要な課題である。

今回取り上げた有害物質は6成分だが、規制は今後増大する方向にある。法令順守には、詳細な内容を記述した測定法が必須であり、早急な標準化が望まれる。これら動向を見守りながら正確に、迅速に、低コストで対応できるように体制を整えていきたい。

引用文献

- 1) Coalition of Northeastern Governors (CONEG) ホームページ (<http://www.coneg.org/>).
- 2) EN1122-2001 : Technical Committee CEN/TC 249 Plastics.
- 3) 社団法人 日本化学物質安全・情報センター (JETOC) ホームページ (<http://www.jetoc.or.jp/>).
- 4) 日本難燃剤協会 (FRCJ) ホームページ (<http://www.frcj.jp/whats/index.html>).
- 5) 西沢 仁, “【法規制と環境科学からみる】電子・電気機器材料の難燃化への科学的アプローチ”, 第1版, (株)技術情報協会 (2004), p.201.
- 6) 能美 政男, 真鍋 秀一朗, 野網 靖雄, SCAS NEWS, 2005-I (Vol.21), 7 (2005).

PROFILE



小笠原 弘
Hiromu OGASAWARA

株式会社住化分析センター
愛媛事業所 無機化学グループ
サブリーダー



真鍋 秀一朗
Shuichiro MANABE

株式会社住化分析センター
愛媛事業所 工業化学グループ



田中 桂
Kei TANAKA

株式会社住化分析センター
愛媛事業所 構造物性グループ

広栄化学工業株式会社における 気相反応技術

広栄化学工業(株) 研究開発本部 研究所
 井口 義男 阿部 伸幸 山本 幸平

はじめに

広栄化学工業(株)では、1930年代からホルムアルデヒドを製造し、1964年にはピリジン塩基類の製造を日本で初めて開始し、1967年「合成ピリジン塩基類の製造」で大河内記念生産賞を受賞するなど、古くから気相反応を利用した多くの工業プロセスを開発し、独自の技術を培ってきた。近年では、1991年に「2-シアノピラジン製造法の開発」、1997年には「ピリジン塩基類の高選択的合成触媒プロセスの開発」でそれぞれ触媒学会技術賞を受賞するなど、当社の得意とする含窒素化合物製造の気相反応技術に磨きをかけてきている。当社は、これらの製造設備、触媒開発、プロセス開発、プラント操業等の技術について、世界においても特徴ある技術と自負している。

気相反応とは

気相反応とは、ガス状の原料化合物を反応させることで目的の生成物を得るものである。一般に大量生産プロセスに適しており、気相反応プロセスの例としてピリジン製造プロセスの概略図をFig. 1に示す。

原料化合物がガスであれば、所定の温度まで加熱し、特定の触媒層に特定の条件で原料化合物を連続的に通じるだけでよいが、常温で液体や固体の原料を気相反応で取り扱う場合、発生器で一旦ガス化し、予熱器を通して反応に必要な温度にまで加熱する。そのため、気相反応は、熱的に安定な化合物や沸点の低い化合物を原料として用いることが多い。

原料ガスは触媒層を通じることで目的の化合物に転化される。触媒層から出た反応ガスは、凝縮或いは溶剤に吸収させることで捕集される。得られた反応液からは、抽出や蒸留といった分離操作を経て製品を得る。気相反応は連続反応であるため、微量の副反応生成物の蓄積に留意するなど、プロセス全体のバランスを考慮した設備設計が求められる。

医薬品中間体や電子材料の分野では、より複雑な構造を有する化合物が必要とされる。このような不安定で複雑な構造を有する化合物を少量、多品種生産する場合は、生産品種の切り替えが比較的容易な「バッチ式の反応釜」を用いた、「液相反応によるプロセス」を適用することが多い。一方、気相反応で

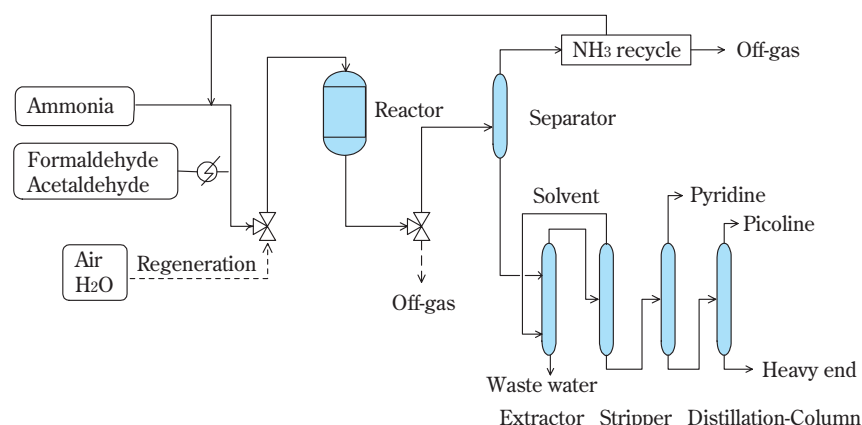


Fig. 1 The process flow of pyridine bases production by gas phase reaction

は「専用プラントによるプロセス」が一般的であるが、当社では目的に応じた触媒の詰め替えにより、気相マルチプラントとして、多種類の製品を製造している。

広栄化学工業(株)における気相反応技術の特徴

1. 原料背景

当社は世界有数のピリジン塩基類及びその誘導体の生産メーカーである。ピリジン合成にはアセトアルデヒドやアンモニアなどが原料として用いられるが、アセトアルデヒドは入手容易で、また、アンモニアもパイプラインで受け入れるなど、特に含窒素化合物の生産に好適な立地である。

更に、自社合成される多数のアミン類を気相反応の原料として用いることも可能で、現在も種々の新規複素環合成の研究も行っている。

2. 高い反応温度

一般に熱媒といえば、高压スチームや蒸気圧の低いオイル等が用いられるが、当社では塩浴を使用し、450℃の高温領域まで反応が可能である。

また、不安定な原料や生成物でも系内滞留時間や保持温度を制御することで安定化し、気相反応プロセスとして工業化した例もある。

3. 少量多品種に対応

気相反応プラントは数万t/yr以上の生産能力を有する大きな設備が一般的であるが、当社ではTable 1に

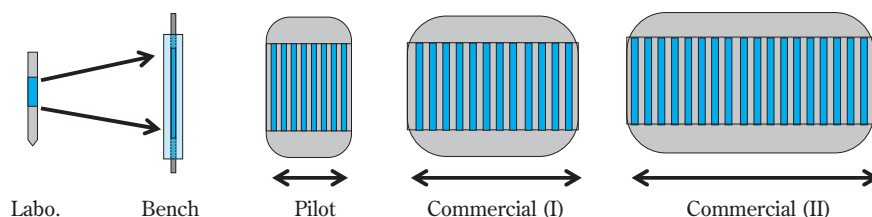
示すパイロットスケールから商業スケールまでの設備があり、生産能力的には数百kgから数十t/dayと比較的小さな気相マルチプラントを複数保有しており、それらにはそれぞれ連続抽出設備や複数の蒸留塔が併設されている。一般に、気相反応は触媒交換、設備の洗浄などで、生産品種の切り替えに日数を要するため、多目的生産には不向きとされている。しかし、当社では、生産量に応じて最適な設備を選択すること、複数用途に使用できる触媒を開発していること、触媒交換、装置内洗浄などの生産品種切り替え時間を短縮する工夫を重ねることで、気相反応でも少量多品種の生産を効率的に行っている。

4. プロセス開発と迅速な工業化

当社ではこれまでに多くの気相反応プロセスを開発することで独自の触媒開発技術を培ってきた。この間に、豊富な触媒材料ライブラリー、試作触媒を含めた約2000種の触媒ライブラリーを構築している。顧客からの新規アイテムの引き合いを受けて、既存の製法調査、触媒スクリーニングを行い、約3ヶ月でサンプルを提供する体制を確立している。具体的には、先に上げた触媒ライブラリーを活用し、ラボスケールのリアクターで活性、選択率、触媒寿命等で最適な触媒を絞り込み、次いでベンチスケールのリアクターを用いて、より詳細な触媒性能検討、プロセス検討、製品化および品質確認等を行う。Table 1で示すように、パイロットスケールや商業スケールのプラントは多管式で、反応管1本はベンチ

Table 1 The comparison with production capacities of our reactors

Scale	Production capacity	Examination item
Labo.	50 [g/day]	Catalyst screening, Basic examination, Life test of catalyst
Bench	1 [kg/day]	Industrialization, Sample preparation, Product quality, Life test of catalyst
Pilot	100 [kg/day]	Proof test, Small production
Commercial (I)	1-6 [t/day]	Manufacture
Commercial (II)	~30 [t/day]	Manufacture



スケールのリアクターと同じ内径で設計されているため、ベンチスケールのリアクターで得られた反応成績はスケールアップしてもほぼ再現でき、効率的にスケールアップ検討がなされる。

広栄化学工業(株)の気相反応による製品例

当社の気相反応は、主にピリジン塩基類、ピラジン類といった窒素原子を含んだ複素環式化合物の環合成反応と、複素環式化合物にシアノ基、アルデヒド基等の置換基を付与する官能基変換反応に大別できる。

1. 環合成反応

ピリジン塩基類はアルキル基の種類、数および位置により化学的な性質が異なり、目的、用途に合わせて種々のピリジン塩基類が求められる。これらはアンモニアとアルデヒド、ケトン为原料に気相反応で合成できる。このとき用いるアルデヒドやケトンの種類を変えることでアルキル基の種類、数および位置の異なる製品を作り分けることが可能である。これらの反応はChichibabinによって体系的な検討が報告されている¹⁾。例えば、Fig. 2に示すように、アセトアルデヒドとホルムアルデヒド及びアンモニアを用いると主にピリジンとβ-ピコリンが、アセトアルデヒドとアンモニアを用いると主に2位または4位にメチル基を有するα-ピコリンまたはγ-ピコリンが得られる。また、アセトンとホルムアルデヒド、ア

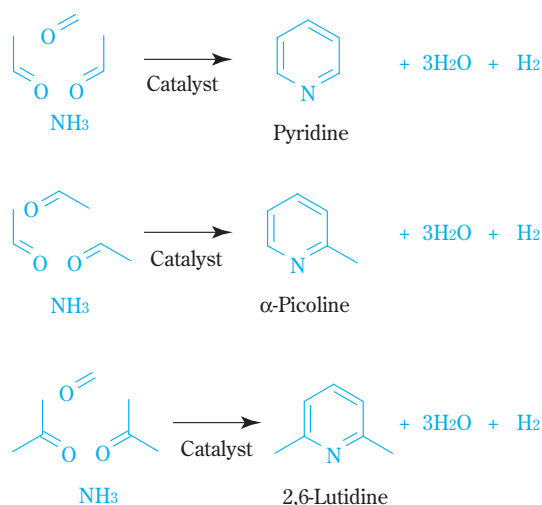


Fig. 2 Synthesis of pyridine bases

ンモニアを用いることで2,6-ルチジンを得ることができるなど、当社は、所望するピリジン塩基類を高選択的に合成する触媒を独自に開発し、工業化している^{2) - 4)}。

また、他の複素環式化合物を高選択的に合成する触媒も開発しており、Fig. 3に示すように、ジアミンとジオールを用いることで環内に窒素原子を2個有するピラジン環を合成できる。

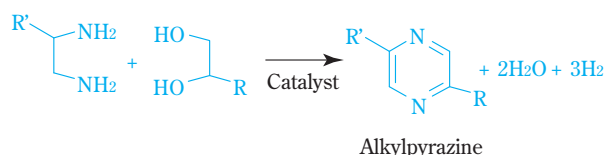


Fig. 3 Synthesis of alkylpyrazine from diamine and glycol

さらに、様々なアミン化合物とアルコール化合物、アルデヒド化合物を組み合わせることで、ピリジン類、ピラジン類の他にも、Fig. 4に示すように、ピロールやキノクリジン、ピリミジン、イミダゾールといった複素環式化合物を得ることができる⁵⁾。

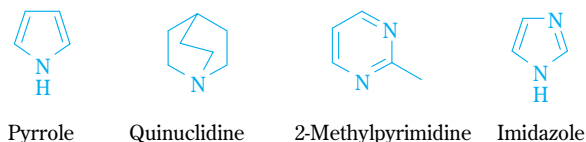


Fig. 4 Examples of heterocyclic nitrogen compounds prepared by gas phase reaction

2. 官能基変換反応

Fig. 5に示すように、複素環式化合物のアルキル基をアンモニア酸化、酸化反応を用いてより反応性の高いシアノ基やアルデヒド基に変換することができる。

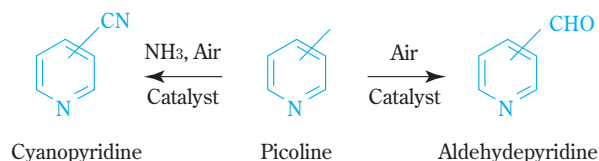


Fig. 5 Ammoxidation and oxidation of picoline using gas phase reaction

その他、Fig. 6に示すように、カルボン酸からのケトン合成やアンモノリシス反応によるニトリル合成など幅広い技術を有する。

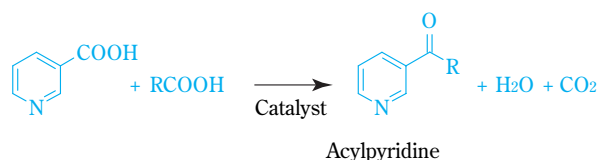


Fig. 6 Synthesis of ketones from calboxylic acid compounds

おわりに

広栄化学工業(株)は、中規模で幅広い反応条件に対応できる複数の多目的気相反応設備と長年培った触媒開発技術を有しており、これらを活かして比較的少量でも高い生産性で目的化合物を製造している。一方で、当社は多目的の液相反応設備や高圧反応設備を保有しており、水素添加反応やアミノ化反応等、

多彩な液相合成技術も有している。これら気相反応と液相反応のコンビネーションにより、複雑な含窒素化合物を効率的に生産している。

世界中の需要家の様々なニーズに応えることで、科学技術の発展に寄与し、人々の豊かな生活を支える製品を提供していきたい。

引用文献

- 1) A. E. Chichibabin, *J. Prakt. Chem.*, **107**, 122 (1924).
- 2) S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka, T. Shoji, N. Abe, S. Morishita and H. Ichimura, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, **A22**, 399 (1993).
- 3) S. Shimizu, N. Abe, A. Iguchi and H. Sato, *Catalysis Surveys from Japan*, **2**, 71 (1998).
- 4) S. Shimizu, N. Abe, A. Iguchi, M. Dohba, H. Sato, K. Hirose, *Microporous and mesoporous materials*, **21**, 447 (1998).
- 5) Y. Higashio and T. Shoji, *Applied Catalysis A: General*, **260**, 251 (2004).

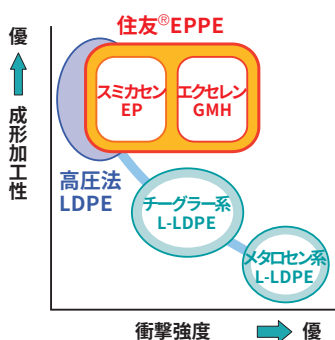
住友®EPPE (Easy Processing Polyethylene)

エクセレン® GMH, スミカセン® EP

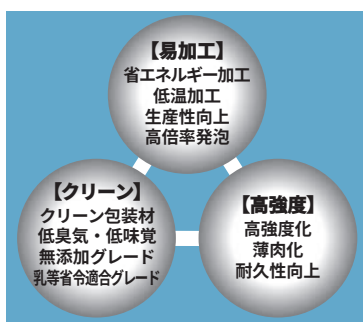
住友化学(株)のEPPEは易加工性と強度の両立を実現した新世代低密度ポリエチレンです。

メタロセン系低密度ポリエチレンへの長鎖分岐導入により、課題（易加工性と強度の両立）を実現するとともにエコ素材としても画期的な性能をもっており、各種用途への適用が進んでいます。

（なお、技術詳細は、本誌 P.12～でご紹介しています。）



各種低密度PEの位置付け



EPPEの三つの特徴



EPPEの適用事例

コンタクト先：住友化学株式会社 ポリエチレン事業部
〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1

・産業材部 TEL 03-5543-5445 FAX 03-5543-5996
・包材部 TEL 03-5543-5421 FAX 03-5543-5995

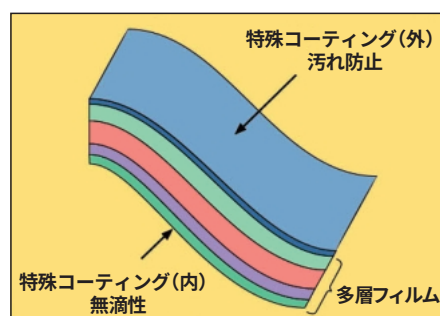
高性能農業用ポリオレフィン系フィルム（農PO）

クリンテートZ

三善加工(株)は住友化学(株)と共同で、品質と機能をその限界まで高度化し、夢のフィルム「クリンテートZ」を開発しました。

（なお、技術詳細は、本誌2005-I号 P.24～をご参照下さい。）

- 特殊コーティングにより、埃・カビなどの汚れがつきにくく、長期間無滴性が持続して、いつまでも光をよく通します。
- 新プラストマーとの特殊配合により、軽量かつ高強度です。農薬耐性も強化し、10年展張が可能です。
- 保温性に優れ、低エネルギーで作物生育を促進します。
- 透明性に優れ、光合成を促進します。
- 環境負荷が低い原材料で構成された農POです。
- 着雪防止性に優れ、寒冷地域でも安心して使用できます。



コンタクト先：三善加工株式会社 営業部
〒135-0016 東京都江東区東陽4-3-1
TEL 03-5632-3130 FAX 03-5632-3131
URL <http://www.sanzenkako.co.jp>

軽やかに速やかに蚊を退治

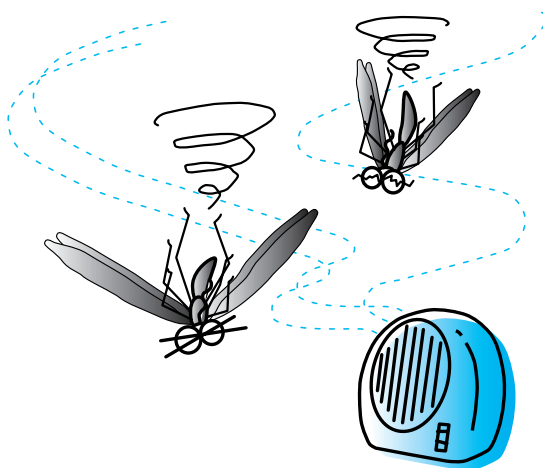
新規蒸散性ピレスロイド メトフルトリン

メトフルトリン（国内商品名：エミネンス[®]、海外商品名：SumiOne[®]）は当社が開発した最新の殺虫剤です。

特徴は何と言っても蚊に抜群によく効くこと。蚊は昔も今も人類にとって最も深刻かつ手ごわい衛生害虫（伝染病などを媒介する昆虫）ですが、メトフルトリンは蚊に対し、従来蚊取り線香などの有効成分として使われていた殺虫剤の数十倍という高活性を有し、しかも人畜に対する安全性も高いという優れものです。

それに加えて、メトフルトリンは適度な蒸散性を持っていますので、最近流行の電池式（ファン式）蚊取りなど、加熱することなく、微量の薬剤を放出して蚊を忌避する製品に最適です。こうしてメトフルトリンはレスケミカル、省エネルギーという時代のニーズにもお応えします。

（なお、技術詳細は、本誌2005-II号 P.4～をご参照下さい。）



コンタクト先：住友化学株式会社 生活環境事業部

〒104-8260 東京都中央区新川2-27-1 TEL 03-5543-5752 FAX 03-5543-5948

〒541-8550 大阪市中央区北浜4-5-33 TEL 06-6220-3677 FAX 06-6220-3492

お花のアブラムシ退治と栄養補給が一度でOK !!

日本初の“殺虫肥料アンプル” レインボーフラワー[®] EX

レインボーフラワー[®] EXは、プランターや鉢で栽培しているバラ・パンジー・ペチュニア用のアンプル剤（＝液体肥料）と殺虫剤とを組み合わせた栄養補給とアブラムシ退治を同時に一度で可能とする、日本で最初の殺虫肥料アンプルです。レインボーフラワー[®] EXは、鉢に1本に挿しておくだけという簡単な方法で植物の栄養補給と害虫の予防ができることに加えて、

- (1) 液体を根から吸収させることで、効果がすばやく現れ、かつ長く効く、
- (2) 薬液が手に付いたり、空中に舞ったりする恐れが極めて低いので、室内でも安心して使用可能、
- (3) 薬液が花びらにかからないため、花を変色させる危険性も極めて低い、

等の今までの関連商品にない特長があります。

なお、レインボーフラワー[®] EXをご購入・ご使用の際には、必ず製品パッケージ裏面のラベル記載内容をよくお読みください。

（レインボー薬品(株)は、家庭園芸用農薬・肥料・諸資材を一般向けに販売している住友化学関係会社です。）

コンタクト先：レインボー薬品株式会社

〒112-0014 東京都文京区関口2-3-3

TEL 03-3942-5631(代) FAX 03-3942-7571



中国大連でオリセツト® ネットの 第二期起工式を実施

本年9月6日、当社のオリセツト® ネットの製造委託先である大連凱飛化学において、米倉社長、大連市および大連開発区等の来賓臨席のもと、第二期増強の起工式を執り行いました。

これにより大連における生産能力は年間500万張から1000万張に増強される計画です。生産されたオリセツト® ネットは、UNICEF等を通じて主にアフリカやアジアに出荷される見込みです。



第二期起工式にて、当社 米倉社長

スミペックスタイランド稼動五年目に入り、 能力増強完成

東南アジアにおけるMMAキャストシート製造販売拠点であるスミペックスタイランドは本年9月に稼動五年目に入り、本年初から取り掛かっていた能力増強工事も完成させました。

旧来の工場の敷地を倍に拡張し、新ラインは安全性に配慮、品質向上を目指して愛媛工場の協力を得て設計しました。現在の製造能力合計は12,000トン／年、東南アジアで最大規模のMMAキャストシート工場となっており、フル稼働を続けております。

今後はR&D設備も充実させ世界各地へ出荷しているキャストシートSUMIPEX® TLのブランド信頼性を更に高めて行きたいと思えます。



増設記念パーティーにて、当社 米倉社長



新工場

ポーランドに情報電子材料拠点を設立

当社はこのほど、ポーランド北部トルン市郊外に「Sumika Electronic Materials Poland Sp. Z o.o.」を設立し、情報電子材料の新工場を建設することを決定いたしました。

当社は、情報電子材料を重点分野として、特に液晶関連部材について、グローバルな生産拠点の拡充に積極的に取り組んでいます。既に、日本、韓国、台湾、中国に液晶偏光フィルムを中心とした液晶部材の生産拠点を保有しておりますが、欧州においても、大型液晶テレビ用の需要が急速に拡大するとともに、液晶パネルメーカーの欧州地域進出の動きが加速化していることから、同地域での生産拠点設立を検討してまいりました。

今回の欧州における拠点構築により、欧州に進出する主要液晶パネルメーカーに液晶関連部材を迅速に供給し、柔軟で充実した需要家サービスを実施できる体制を一段と拡充いたします。

- | | |
|---------|--|
| 1. 会社名 | Sumika Electronic Materials Poland Sp. Z o.o. |
| 2. 設 立 | 2006年8月 |
| 3. 所在地 | ポーランド共和国ポモルスカ県トルン市ヴィソミツア郡 |
| 4. 土 地 | 約200千m ²
(将来の拡張分含む) |
| 5. 設備能力 | 第1期 偏光フィルム
500千セット/月
(37インチ換算)
拡散板 5千トン/年 |
| 6. 生産開始 | 2007年夏(予定) |
| 7. 人 員 | 当初約250名
400名程度迄逐次増員の予定 |

「FPD International 2006」に出展

10月18～20日の3日間、パシフィコ横浜にて「FPD International 2006」(主催：日経BP社、後援：経済産業省等)が開催されました。本展示会は、大手フラットパネルメーカーをはじめ、部品・部材、製造・検査装置メーカー等、FPD関連各社が出展する業界最大の総合展示会です。

当社も、昨年に引き続き、液晶ディスプレイ部材のトータルサプライヤーとしての技術開発力と、日本、韓国、台湾、中国に研究・製造拠点を展開するグローバルネットワークをアピールすべく、情報電子化学部門に属する4事業部の他、東友ファインケム(韓国)等国内外の関係会社にも協力をよびかけ、住友化学グループとして大規模な展示を行いました。



当社ブース

(展示内容)

- ・光学機能性フィルム
- ・LCDバックライト用拡散板
- ・エンジニアリングプラスチック
- ・カラーレジスト、フォトスペーサー
- ・LCD用アルミターゲット
- ・エッチャント
(東友ファインケム(株))
- ・高分子有機EL材料等
(サメイション(株))



表面形状付与拡散板(新規開発品)〈左〉



サメイション(株)展示

「国際光触媒展2006」に出展

10月2日から4日までの3日間、東京ビッグサイトにて「国際光触媒展2006」が開催され、当社も出展いたしました。会期中、合計13,101名が来場し、当社ブースへは684名の訪問がありました。今回の国際光触媒展は、2003年の初回開催から数えて第4回目となり、出展各社、来所者とも技術レベルが向上し、はっきりとした光触媒効果を発揮する商品が増え、充実した内容の展示会になりました。

光触媒とは、光があたることによりVOCやカビ、菌類など種々の有機物を分解することができる環境にやさしい触媒です。10年程前から、ドアミラーの曇り止めなど親水化機能を利用した商品が世の中に出始め、その名前と機能が徐々に知られてきました。

当社製品は、可視光応答型光触媒として業界内外から注目されています。従来の光触媒は紫外光のみに反応し光触媒効果を発揮していましたが、当社が開発した可視光応答型光触媒は、紫外光に加え可視光域まで吸収して光触媒性能を発揮する画期的な物性を持っています。したがって、当社可視光型光触媒は屋外のみならず屋内にも応用可能であり、カーテン、ブラインド、カーペット、内装建材などに塗布することで、室内のVOCの低減や脱臭をはかることが出来ます。

今後も、さらなる性能向上とともに、内装建材を中心に自動車内装材など可視光型光触媒が性能を発揮できる用途への実用化を計ってまいります。

(出展内容)

- ・可視光型光触媒粉末、水分散ゾル、無機バインダー入りコーティング剤を展示
- ・新規開発の中性タイプの高性能水分散ゾルを発表
- ・可視光型光触媒を用いた蛍光灯下での焼肉臭の脱臭実験を実施
- ・現在実施中の実用環境下でのVOC分解性能実験結果を報告



当社ブース



光触媒の展示

塩酸酸化プロセスを新たに技術供与

当社は、このたび当社が開発した塩酸酸化プロセスを新たに三菱化学(株)に技術供与しました。

本プロセスは、ウレタンなど塩素を原料とする製造工程において副生する塩化水素を当社が自社開発した高活性酸化触媒を用いて効率的に塩素に転換する技術であり、省エネルギーでかつ環境に優しいプロセスとして、昨年、グリーン・サステナブルケミストリー賞を受賞するなど、国内外から注目を得ている技術です。

三菱化学(株)は、溶融法でコスト競争力のあるポリカーボネート製造法を開発していますが、さらに環境負荷を低減しよりコスト競争力を高めるとい同社のニーズに合致したプロセスの一つとして、副生塩化水素を塩素に転換する他のプロセスとの比較検討の結果、当社プロセスが採用されたものです。

当社は、既に2002年に本プロセスの技術供与を実施していますが、今回はそれに続く2回目の技術供与となります。

当社は、本プロセスを資源の有効活用による環境負荷の少ないグリーンケミストリー技術として、国内外を問わず、引き続き積極的に技術供与を推進していく方針です。

外部表彰受賞紹介

◆第3回 朝日企業市民賞

住友化学株式会社

業 績

「オリセツト® ネットを通じたアフリカ支援」

この賞は、企業の社会的責任（CSR）への関心が高まるなか、より良き企業市民へのあり方を考え、社会貢献活動に努め成果をあげている企業を顕彰するため、朝日新聞社が2004年に創設したものである。第3回目となる今回は、177社の応募があり当社含め5社が受賞した。

疾病や貧困で苦しむアフリカへの支援は、現在、国際社会が抱える喫緊の課題となっている。世界では年間3億人がマラリアを発症し、100万人以上が亡くなっているが、その大部分がアフリカで発生している。またマラリアによる経済被害も甚大で、アフリカ経済発展のためには、マラリアの防圧が必要不可欠といっても過言ではない。その解決のため、当社は樹脂加工技術と殺虫剤に関するノウハウを融合することで、マラリアを媒介する蚊を防除し感染予防に効果のある防虫蚊帳「オリセツト® ネット※」を開発した。量産体制を整えるにあたっては、現地の雇用を創出し地域経済の活性化の一助になればとの考えから、アフリカの企業への生産技術の無償供与、現地生産も行った。また、同事業で得た利益の一部を学校建設に活用するなど、アフリカの教育支援にも携わっている。

※ 蚊帳を織る糸の原料である合成樹脂に防虫剤を練りこんでおり、洗濯をしても効果が5年以上持続する。2001年に世界保健機構（WHO）から長期残効蚊帳としての承認を世界で初めて取得した。本誌 総説でもその開発についてご紹介している（P.4～11）。



主な投稿論文・口頭発表

(2006年1月1日～2006年6月30日)

高分子材料

Practical Applications of Polyethylene with Excellent Easy Processability

永松 龍弘, 井関 優樹, 近成 謙三, 三野 直弘, 山田 勝大, 野末 佳伸, 城本 征治, 柳瀬 幸一, 笠原 達也, 細田 覚 (石油化学品研究所)

ANTEC2006 (米国), 2006年5月10日

無機酸化物充填透明アクリル樹脂の調製と物性

加藤 泰礼*, 杉本 秀樹*, 中西 英二*, 猪俣 克弘*, 竹村 一樹, 飴川 睦英 (基礎化学品研究所, *名古屋工業大学)

第55回高分子学会年次大会 (愛知), 2006年5月24日-26日

長繊維ガラス強化ポリプロピレン材料の自己破壊現象のメカニズム解明と新規材料開発

北野 勝久, 厚味 昌和*, 稲井 勇*, 笹野 教久* (石油化学品研究所, *(株)デンソー)

自動車技術会 2006年春季大会 (神奈川), 2006年5月24日-26日

非相溶系ポリマーアロイの難燃性に対するモルフォロジーの影響

森富 悟 (石油化学品研究所)

第44回高分子材料自由討論会 (新潟), 2006年6月25日-27日

無機・金属材料

Europium-doped gallium nitride prepared by the Na flux method

山田 高弘*, 南部 洋志*, 山根 久典*, 小廣 健司, 土田 良彦 (筑波研究所, *東北大学)

Japanese Journal of Applied Physics, 45(7), L194 (2006)

Synthesis and characterization of Eu-doped GaN by the Na flux method

山田 高弘*, 南部 洋志*, 山根 久典*, 小廣 健司, 土田 良彦 (筑波研究所, *東北大学)

15th International Conference on Ternary and

Multinary Compounds (京都), 2006年3月6日-10日

超電導安定化用高純度アルミニウム材料の開発

安田 均, 田淵 宏, 高橋 明彦 (基礎化学品研究所)
軽金属学会 中国四国支部 2005年度第3回研究会 (愛媛), 2006年2月20日

Naフラックス法を用いたEuドーパGaNの合成と発光特性

南部 洋志*, 山田 高弘*, 山根 久典*, 小廣 健司, 土田 良彦 (筑波研究所, *東北大学)

粉体粉末冶金協会 平成18年度春季大会 (東京), 2006年5月22日-24日

精密化学 (有機ファイン) 関連製品

わが社の代表染料・顔料・薬品

西中 誠剛 ((株)住化ケムテックス)
加工技術, 41(1), 48(2006)

耐日光、耐汗日光性に優れた赤色反応染料

西中 誠剛 ((株)住化ケムテックス)

第5回中国染色・捺染業界の新素材・新技術・新工程・新製品交流会 (中国), 2006年4月10日

農業化学関連製品

バリダマイシンAの茎葉散布によるトマト萎凋病防除効果のメカニズム

石川 亮, 有江 力* (農業化学品研究所, *東京農工大学)

植物防疫, 60(5), 219(2006)

持続可能な農業と化学資材 - 化学肥料や農薬が豊かな食卓を支える -

高山 千代蔵 ((株)住化技術情報センター)
化学と教育, 54(2), 98(2006)

A New Bait Toxicant -Bistrifluron-

久保田 俊一, 庄野 美德, 松永 忠功 (農業化学品研究所)

The 3rd Conference of Pacific Rim Termite Research Group (中国), 2006年3月6日-7日

Permethrin CIPAC Collaborative Study

浅田 泰 (有機合成研究所)

CIPAC Meeting (スイス), 2006年6月15日

Pyriproxyfen CIPAC Collaborative Study

浅田 泰 (有機合成研究所)

CIPAC Meeting (スイス), 2006年6月15日

警戒フェロモン製剤によるクモヘリカメムシの忌避行動

山下 賢一*², 諫山 真二*¹, 高島 喜樹, 小澤 理香*³,
高林 純示*³, 三浦 一芸*⁴ (農業化学品研究所, *¹ア
グロ事業部, *²兵庫県立農林水産技術総合センター,
*³京都大学, *⁴(独)農業・生物系特定産業技術研究
機構 近畿中国四国農業研究センター)

第50回日本応用動物昆虫学会大会 (茨城), 2006年
3月27日-29日

エミネンス® (一般名 メトフルトリン) ファン式蚊
取りの性能評価

岩崎 智則, 菅野 雅代, 片山 泰之, 庄野 美徳, 松永
忠功 (農業化学品研究所)

第58回日本衛生動物学会大会 (長崎), 2006年4月6
日-8日

プロフルトリンの各種害虫に対する効力

菅野 雅代, 庄野 美徳, 松永 忠功 (農業化学品研究所)
第58回日本衛生動物学会大会 (長崎), 2006年4月6
日-8日

バリダマイシンAによるトマト萎凋病の抑制とトマト
組織内に蓄積したサリチル酸量の相関

有江 力*¹, 石川 亮, 仲下 英雄*², 寺岡 徹*¹ (農
業化学品研究所, *¹東京農工大学, *²(独)理化学研
究所)

平成18年度日本植物病理学会大会 (北海道), 2006
年6月3日-5日

MBI-D耐性イネいもち病菌と感受性菌の諸性質の把握

木村 教男 (農業化学品研究所)

第16回殺菌剤耐性菌研究会シンポジウム (北海道),
2006年6月6日

Permethrin CIPAC Collaborative Study

浅田 泰 (有機合成研究所)

日本農業分析法部会 (東京), 2006年5月23日

Pyriproxyfen CIPAC Collaborative Study

浅田 泰 (有機合成研究所)

日本農業分析法部会 (東京), 2006年5月23日

半 導 体 関 連 製 品

ArF液浸リソグラフィー用レジスト開発

安藤 信雄 (情報電子化学品研究所)

高分子学会 第15回光反応・電子用材料研究会 (東
京), 2006年1月25日

光 学 ・ 表 示 関 連 製 品

液晶TVバックライト用光拡散板の開発

金光 昭佳 (情報電子化学品研究所)

日本化学会 第86春期年会 (千葉), 2006年3月27
日-28日

環 境 ビ ジ ネ ス 関 連 製 品

硝化細菌の保存方法に関する検討

青井 正廣, 中村 洋介 (生産技術センター)

日本水環境学会 第40回年会 (宮城), 2006年3月
15日-17日

高水温環境に対する活性汚泥の馴化

青井 正廣, 中村 洋介 (生産技術センター)

日本農芸化学会 2006年度大会 (京都), 2006年3
月25日-28日

高水温で機能する水質浄化微生物の探索

野本 直弘*, 牧 慎也*, 中川 克彦*, 早瀬 伸樹*,
青井 正廣, 中村 洋介 (生産技術センター, *新居浜
工業高等専門学校)

日本農芸化学会 2006年度大会 (京都), 2006年3
月25日-28日

有 機 合 成

Application of A Chiral Copper-1,1-Bis{2-[(4S)-
tert-butyloxazolinyll]}cyclopropane Catalyst for
Asymmetric Cyclopropanation of Styrene

板垣 誠, 山本 陽介* (有機合成研究所, *広島大学)
Tetrahedron Letters, **47**, 523(2006)

Effect of Alternating Pumping of Two Reactants into a Microchannel on a Phase Transfer Reaction

岡本 秀穂 (有機合成研究所)

Chemical Engineering & Technology, **29**(4), 504 (2006)

Characterization of the Dense Liquid Precursor in Homogeneous Crystal Nucleation Using Solution State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

木村 雅晴 (有機合成研究所)

Crystal Growth & Design, **6**(4), 854(2006)

Studies of copper-bisoxazoline catalyzed asymmetric cyclopropanation of 2,5-dimethyl-2,4-hexadiene

板垣 誠, 増本 勝久, 末信 克浩*¹, 山本 陽介*² (有機合成研究所, *¹筑波研究所, *²広島大学)

Organic Process Research & Development, **10**(2), 245(2006)

触 媒

ニッケル触媒 鈴木-宮浦反応の開発

神川 卓 (有機合成研究所)

ファインケミカル, **35**(5), 53(2006)

化 学 工 学

塩酸酸化プロセスの開発と工業化

関 航平, 森 康彦* (基礎化学品研究所, *生産技術センター)

ペトロテック, **29**(2), 29(2006)

Prediction of Compression-Permeability Characteristics of Solid-Liquid Systems Using Artificial Neural Networks

Mohammed Saedi Jami, 岩田 政司, 塩尻 進 (生産技術センター)

World Congress on Particle Technology 5 (米国), 2006年4月23日-27日

化学反応・ガス吸収・熱輸送を伴う気泡塔内気泡流の数値解法

島田 直樹, 富山 明男*², 前川 宗則*², 鈴木 哲也*¹, 尾崎 達也 (愛媛工場, *¹生産技術センター, *²神戸大学)

化学工学会第71年会 (東京), 2006年3月28日-30日

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー (HSGC) による気液平衡の測定

檜原 英夫, 山本 盛夫 (生産技術センター)

分離技術会年會2006 (東京), 2006年6月2日-3日

高 分 子 合 成

Anionic Synthesis of Graft Copolymers by Using Well-Defined Poly (4-Isopropenylstyrene) II

林 真弓, 稲垣 勝成, 杉山 賢次, 平尾 明* (石油化学品研究所, *東京工業大学)

231th ACS National Meeting (米国), 2006年3月26日

4-イソプロペニルスチレンのリビングアニオン重合とグラフトSBRへの応用

林 真弓 (石油化学品研究所)

第59回高分子材料セミナー (京都), 2006年4月27日

1,1-ジフェニルエチレン誘導体を用いたマルチファンクショナルSBRの合成

林 真弓 (石油化学品研究所)

日本ゴム協会 2006年年次大会 (京都), 2006年5月19日

新規鉄錯体を用いたオレフィンとアクリル酸メチルの高温リビングラジカル共重合

植村 真 (石油化学品研究所)

第55回高分子学会年次大会 (愛知), 2006年5月24日-26日

クラウンエーテルを有する共役系ポリマーの合成

沼尾 直子^{*1}, 鈴木 将人^{*2}, 東村 秀之 (筑波研究所,
*¹東京工業大学, *²名古屋工業大学・東京工業大学)
第55回高分子学会年次大会 (愛知), 2006年5月24
日-26日

新規バナジウム触媒による2, 3-ジヒドロキシナフタ
レンの不斉酸化カップリング重合
村上 総一郎*, 波多野 豊平*, 幅上 茂樹*, 東村 秀
之 (筑波研究所, *山形大学)
第55回高分子学会年次大会 (愛知), 2006年5月24
日-26日

無 機 化 学

電解法によるIn(Ⅲ) およびSn(Ⅳ) 含有塩酸水溶液
からのSn(Ⅳ) の除去
小山 和也*, 田中 幹也*, 三枝 邦夫, 藤原 進治 (筑
波研究所, *(独)産業技術総合研究所)
資源素材学会 平成18年春季大会 (千葉), 2006年
3月27日

高 分 子 成 型 加 工

Newly Developed Solvent-Casting Type LCP
Film Suitable for PCB Applications
伊藤 豊誠, 岡本 敏 (情報電子化学品研究所)
International Conference on Electronics Packaging
(ICEP) 2006 (東京), 2006年4月19日-21日

加工・組立てプロセス

The Potential of Nanocomposite Barrier Tech-
nology
阪谷 泰一, 大崎 伸浩* (生産技術センター, *樹脂
開発センター)
Journal of Photopolymer Science and Technology,
19(2), 197(2006)

ナノコンポジットバリア技術の可能性
阪谷 泰一, 大崎 伸浩* (生産技術センター, *樹脂
開発センター)
第23回フォトポリマーコンファレンス (千葉), 2006
年6月27日-30日

分 析 物 性 関 連

FT-ラマン法の製剤分析への適用-錠剤中の結晶化
度の精密解析-

奥村 剛宏, 大塚 誠* (大日本住友製薬(株) (元 住友
化学(株)有機合成研究所), *武蔵野大学)
PHARM TECH JAPAN, 22(3), 145(2006)

Polymorphic transformation of indomethacin
under high pressures

奥村 剛宏^{*1}, 石田 雅也, 高山 幸三^{*2}, 大塚 誠^{*3}
(筑波研究所, *¹大日本住友製薬(株) (元 住友化学(株)
有機合成研究所), *²星薬科大学, *³武蔵野大学)
Journal of Pharmaceutical Science, 95(3), 689
(2006)

Observation of Deformation Behavior of Poly-
mer Spherulite by Using in-situ Microbeam
SAXS/WAXS

桜井 孝至, 野末 佳伸, 篠原 裕也*, 小川 恭男*, 高
見沢 忠*, 雨宮 慶幸* (石油化学品研究所, *東京
大学)
SPRING-8 User Experiment Report 2005A, No.15,
126(2005)

マイクロビームX線で高分子の不均一構造を理解する!
野末 佳伸 (石油化学品研究所)
高分子, 155(6), 448(2006)

On-line GPC/ESIMSによる合成高分子の構造解析
土田 好進, 山本 恵子, 山田 公美 (情報電子化学品
研究所)
日本質量分析学会 第54回質量分析総合討論会 (大
阪), 2006年5月17日-19日

コンピュータ利用・情報関連

Spec2D: A Structure Elucidation System Based
on 1H-NMR and H-H COSY Spectra in Organ-
ic Chemistry

増井 秀行, 洪 江孝* (有機合成研究所, *U.S. Food
and Drug Administration)
Journal of Chemical information and Modeling,
46(2), 775(2006)

理論化学計算を用いたオレフィン重合触媒の解析

栗林 浩 (石油化学品研究所)

触媒, 48(3), 213(2006)

プラント運転データを活用した調整弁固着検出と制御性改善

加納 学^{*1}, 久下本 秀和, 野口 芳和^{*2}, 湯本 隆雅^{*3}
(生産技術センター, ^{*1}京都大学, ^{*2}日揮(株), ^{*3}(株)オメガシミュレーション)

計装, 2006年2月号, 27(2006)

Monte Carlo Simulation of Liquid Crystal State of n-CB Series Using Extended Inter-Molecular Potential (EIMP)

石飛 昌光 (筑波研究所)

International Symposium on Molecular Simulations
(石川), 2006年3月24日-25日

Molecular Dynamics Simulations to Predict Properties of Polymers under Uniaxial Stretch

宮崎 洋介 (石油化学品研究所)

Polychar-14 World Forum on Advanced Materials (Polymer Application & Theory) (奈良), 2006年4月17日-22日

Optical Properties of Materials by TDDFT

秋野 喜彦 (筑波研究所)

The XIIth International Congress of Quantum Chemistry (京都), 2006年5月21日-26日

多目的最適化手法を用いた射出成形条件のロバスト最適化

丹羽 康仁, 広田 知生, 東川 芳晃 (石油化学品研究所)

第17回プラスチック成形加工学会年次大会 (東京), 2006年5月24日-25日

生物環境安全性評価

Prediction of systemic concentrations of a sensitizing compound using TKTD simulation model

中山 由美子, 岸田 文雄, 加藤 日路士, 三上 信可^{*1}, 松尾 昌季^{*2} (生物環境科学研究所, ^{*1}日本メジフ

イジックス(株), ^{*2}摂南大学)

Environmental Sciences, 12(6), 371(2005)

Absence of β -catenin alteration in hepatic tumors induced by p-nitroanisole in Crj : BDF1 mice

串田 昌彦, 相磯 成敏^{*1}, 森村 圭一郎^{*2}, 魏民^{*2}, 鰐淵 英機^{*2}, 長野 嘉介^{*1}, 福島 昭治^{*2} (生物環境科学研究所, ^{*1}日本バイオアッセイ研究センター, ^{*2}大阪市立大学)

Toxicologic Pathology, 34(3), 237(2006)

Ahルシフェラーゼアッセイ

松永 治之, 横堀 尚之^{*} (生物環境科学研究所, ^{*}(株)住化分析センター)

環境浄化技術, 5(4) (通巻42号), 49(2006)

Dose-dependence of promotion of 2-amino-3,8-dimethylimidazo [4,5-f] quinoxaline-induced rat hepatocarcinogenesis by ethanol;evidence for a threshold

串田 昌彦, 鰐淵 英機^{*}, 森村 圭一郎^{*}, 木下 アンナ^{*}, カン ジンソック^{*}, ラウィワン プアタナチョックチャイ^{*}, 魏民^{*}, 福島 昭治^{*} (生物環境科学研究所, ^{*}大阪市立大学)

Society of Toxicology 45th Annual Meeting, 2006 (米国), 2006年3月5日-9日

Developmental Neurotoxicity in Japan: Past, Present and Future

辻 良三 (生物環境科学研究所)

TestSmart DNT Reston (米国), 2006年3月13日-15日

p-Nitroanisole誘発性マウス肝芽腫における β -catenin変異の探索

串田 昌彦, 相磯 重敏^{*2}, 森村 圭一郎^{*1}, 魏民^{*1}, 鰐淵 英機^{*1}, 長野 嘉介^{*2}, 福島 昭治^{*1} (生物環境科学研究所, ^{*1}大阪市立大学, ^{*2}日本バイオアッセイ研究センター)

第22回日本毒性病理学会総会 (鹿児島), 2006年1月26日-27日

グルタチオンS-トランスフェラーゼ胎盤型酵素陰性ラット肝前癌病変に特異的な新規マーカー

須方 督夫, 宇和川 賢, 尾崎 圭介, 串田 昌彦, 森村 圭一朗*, 鰐淵 英機*, 福島 昭治* (生物環境科学研究所, *大阪市立大学)
第22回日本毒性病理学会総会 (鹿児島), 2006年1月26日-27日

企業における安全性評価のための *in vitro* 試験法の現状

川村 聡 (生物環境科学研究所)
第79回日本薬理学会 (神奈川), 2006年3月8日-10日

殺虫剤カルタップのラットにおける代謝

松井 正義, 味方 和樹, 富ヶ原 祥隆, 磯部 直彦*¹, 三上 信可*² (生物環境科学研究所, *¹技術・経営企画室, *²日本メジフィジックス(株))
日本農薬学会第31回大会 (福岡), 2006年3月21日-23日

化学物質の発達神経毒性について

辻 良三 (生物環境科学研究所)
第17回関西生殖発生毒性フォーラム (大阪), 2006年4月15日

Global gene expression analysis in a common marmoset model of haloperidol-induced acute dystonia

山田 徹*, 福岡 俊文, 吉岡 孝文, 斎藤 幸一, 樋口 千洋*, 木村 徹*, 関 高樹*, 大江田 憲治 (生物環境科学研究所, *大日本住友製薬(株))
第20回国際生化学・分子生物学会 (京都), 2006年6月18日

EPA発達神経毒性試験における行動評価

辻 良三 (生物環境科学研究所)
第64回先天異常学会学術集会 (山形), 2006年6月30日

安全工学

Oil Mist Explosion

太田 潔 (生産技術センター)
47th IPSG (International Process Safety Group) Meeting (スペイン), 2006年5月22日-24日

ニューラルネットワークを利用した高エネルギー物質の物性予測 (Ⅱ)

松永 猛裕*, 岡田 賢*, 秋吉 美代子*, 田中 則章, 三浦 久紀 (生産技術センター, *(独)産業技術総合研究所)
火薬学会 2006年春季研究発表会 (東京), 2006年5月11-12日

設備材料工学

化学プラントの安全・安定操業とメンテナンス

石丸 裕 (生産技術センター)
化学経済, 52(15), 44(2005)

化学プラントにおける信頼性とリスクの評価方法

政友 弘明 (生産技術センター)
日本溶接協会 原子力研究員会 SPN-Ⅱ 小委員会 (東京), 2006年1月23日

APIとRIMAPのRBI & M

石丸 裕 (生産技術センター)
日本高圧力技術協会 技術セミナー「第4回 リスクベースメンテナンスの基礎と応用」(東京), 2006年3月6日

産業界での適用状況と実施例 -化学工業-

政友 弘明 (生産技術センター)
日本高圧力技術協会 技術セミナー「第4回 リスクベースメンテナンスの基礎と応用」(東京), 2006年3月6日

リスク評価と検査有効度の考え方

政友 弘明 (生産技術センター)
化学工学会 第11回材料セミナー「プラントのリスク評価と検査有効度」(東京), 2006年6月15日



生長点培養技術により再生した
相生市「ど根性大根 大ちゃん」(住化テクノサービス株式会社)

住友化学 2006-Ⅱ 発刊にあたって

住友化学2006-Ⅱをお届けいたします。

本誌は住友化学グループが常々お世話いただいている方々へ、最近の新製品、新技術を紹介申し上げ、より一層のご理解とご協力をいただくよう編集したものです。

本誌の内容につきましては、さらに充実するよう努めたいと考えますが、なにとぞご批判賜りたく、今後ともよろしくご指導くださるようお願いいたします。

2006年11月

(無断転載を禁ず)

住友化学 2006-Ⅱ

発行 平成18年11月30日

発行所 住友化学株式会社・編集兼発行人 河内 哲



JR東京駅八重洲南口バス停前に設置している当社看板広告

住友化学

住友化学株式会社

技術・経営企画室

〒104-8260 東京都中央区新川2丁目27番1号

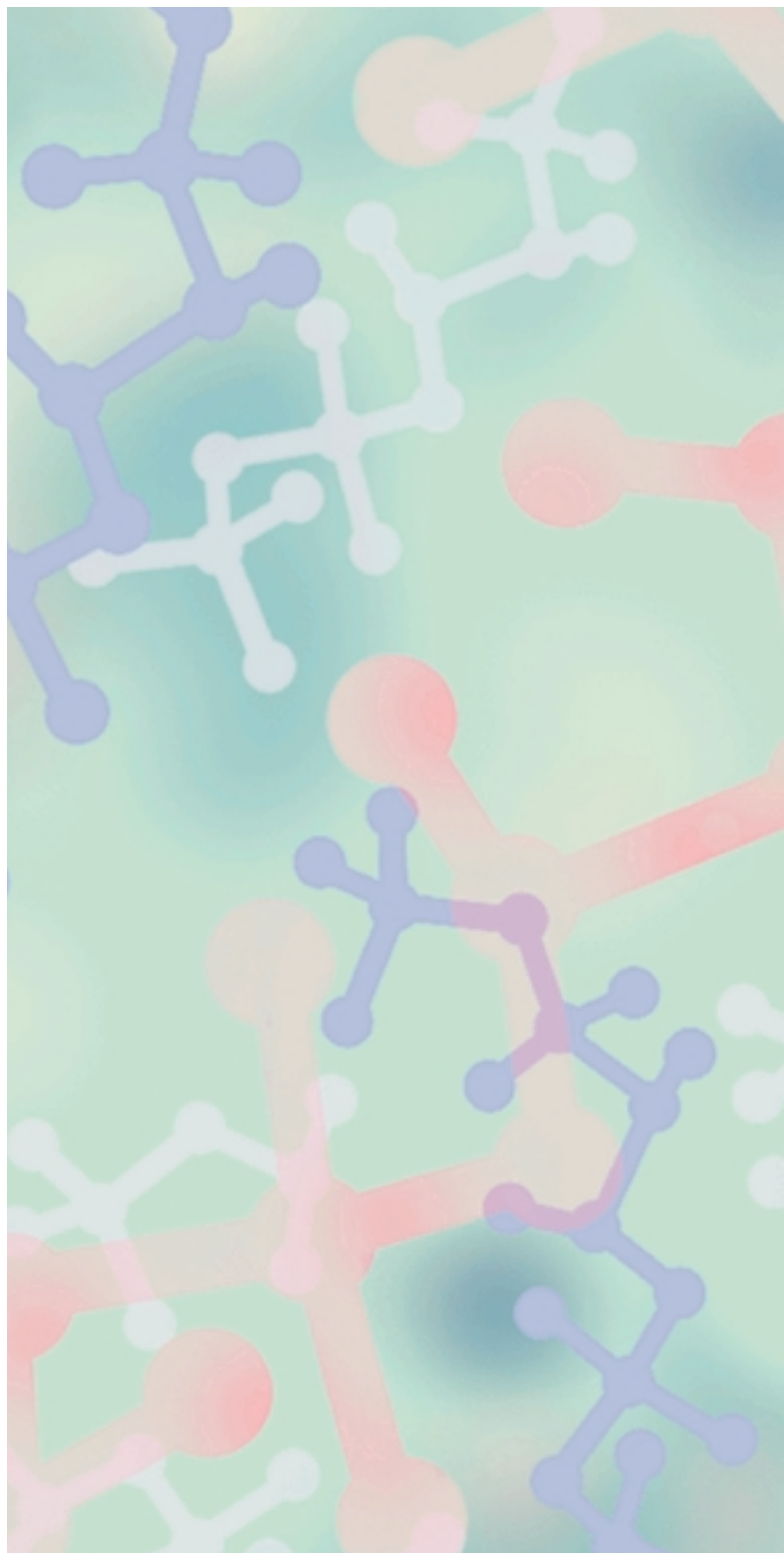
東京住友ツインビル(東館)

Phone:(03)5543-5272 Fax:(03)5543-5909

〒541-8550 大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友ビル

Phone:(06)6220-3396 Fax:(06)6220-3494

URL <http://www.sumitomo-chem.co.jp>



ご愛読者アンケート

ご愛読ありがとうございます。今後の企画・編集資料といたしますので
ご意見、住所・部署等変更あるいはご不要の場合がございましたら、
お送り下さいますよう、お願いいたします。

ご提供いただいた個人情報の取り扱いについては、厳正に管理し、第三者に提供することはありません。

お名前

ご住所

お電話

1. 本号をお読みになって、関心、興味、参考になった記事をご記入下さい。

2. 記事の構成・内容等についてお聞かせ下さい。

2006-II	記事構成について			記事のボリューム			今回のテーマについて		
	よく読む	普通	ほとんど 読まない	多い	適当	少ない	興味あり	普通	なし
随 想									
総 説・解 説									
技 術 紹 介									
製 品 紹 介									
ト ピ ッ ク ス									
外 部 表 彰									
外部発表紹介									

3. 本号についてのご感想等なんでもご記入下さい。

4. 今後の企画、掲載記事について、ご興味・関心のある分野や、ご要望をご記入下さい。

ご協力ありがとうございました。

FAXにて下記までご返送下さい。

ご送付先 **FAX 06-6220-3494**
住友化学誌発行 事務局
(住友化学株式会社 技術・経営企画室)