

# 高分子添加剤の新展開

住友化学(株)

精密化学品研究所

高橋 寿也  
相馬 陵史  
木村 健治\*  
乾 直樹

## New Development of Polymer Additives

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Fine Chemicals Research Laboratory

Toshiya TAKAHASHI

Ryoji SOMA

Kenji KIMURA

Naoki INUI

In response to specific customer needs, we have developed SUMILIZER® GP, SUMILIZER® GS, SUMILIZER® GM, SUMILIZER® GA-80 polymer additives (stabilizing agents) as unique products which have properties hitherto unseen. We have utilized these new properties to apply these unique products in a wide range of applications. This paper describes the mechanism of polyolefin stabilizing agents, and also trends in customer needs as a result of changes in the market environment, and presents the responses our company has made in the field of additives due to these factors. We will also introduce some of the steps we have been taking toward development of our new G series.

### はじめに

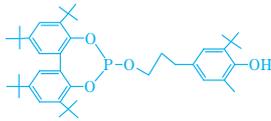
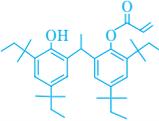
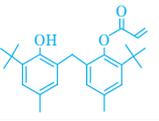
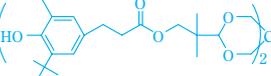
住友化学(株)は、高分子添加剤(安定剤)として、顧客ニーズにマッチした新製品SUMILIZER® GP、SUMILIZER® GS、SUMILIZER® GM、SUMILIZER® GA-80、(以下、GP、GS、GM、GA-80; 総称してGシリーズと略記する)を上市した(Table 1)。当該開発品は、従来にない特徴を有する製品であり、その特異な性能を生かし、幅広い用途へ展開を図っている。

本稿では、ポリオレフィンの劣化機構と安定化効果、加工安定性と安定化メカニズム、市場の環境変化による顧客ニーズの変遷と、それに対する当社添加剤での対応事例、及び、新規なGシリーズの開発に向けての取り組みについて紹介する。

### ポリオレフィンの劣化機構

高分子の熱による劣化機構およびフェノール系酸化防止剤(Ar-OH)、リン系酸化防止剤による安定化

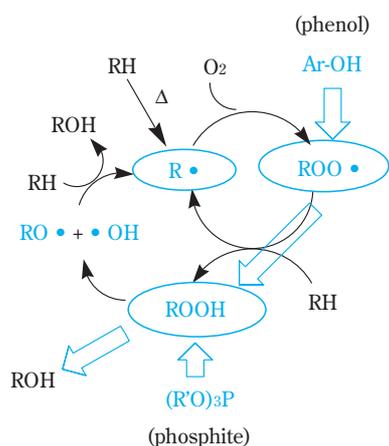
Table 1 Our original development product

Product	Chemical Structure	Main Application
SUMILIZER® GP		LLDPE, HDPE, LDPE, PP
SUMILIZER® GS		SBS, ABS, PS, PP, HDPE
SUMILIZER® GM		SBS, SBR, ABS, BR
SUMILIZER® GA-80		HDPE, PP, PU

機構の概略を、Scheme 1 に示す。

ポリオレフィン(RH)は、熱や機械的せん断力等の作用によりアルキルラジカル(R・)を生成する。

\* 現職: 化成品事業部



**Scheme 1** Auto-oxidation mechanism of polyolefins

さらに酸素共存下では、R•は酸素と反応して、パーオキシラジカル (ROO•) を生成する。ポリオレフィンから生成したROO•は、RHから水素を引き抜き、R•を再生し、自身はヒドロパーオキシド (ROOH) となる。

この繰返しにより、高分子の酸化劣化が進行する。また、ROOHは不安定であり、その分解により新たなラジカル (RO• など) を生成する。これらの新たなラジカルはRHからH•を引き抜きR•を増加させるため、高分子の酸化劣化が加速される。このため、劣化は初め穏やかであってもROOHの生成を経て、連鎖的に進行することとなり、ポリオレフィンの自動酸化と呼ばれる<sup>1)</sup>。これに対して、Ar-OHは、ROO•にH•を供与し、ROOHとし、自らは、より安定なラジカルであるフェノキシルラジカル (Ar-O•) となり、ROO•の安定化を図り、リン系酸化防止剤は、ROOHを、より安定なROHに分解し、自

らは酸化されることでROOHの安定化を図ることが、一般的に知られている。

### Gシリーズの安定化機構

このような高分子の劣化機構に対応するべく構成されているGシリーズのそれぞれの基本的な作用機構をScheme 2に示す。

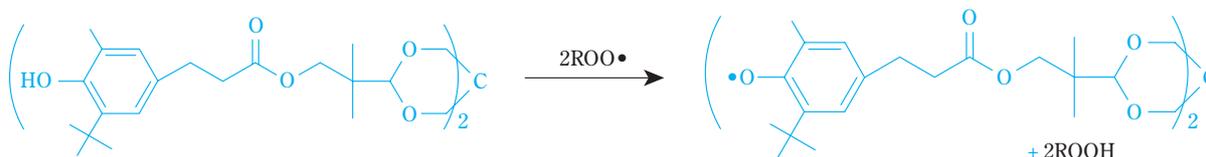
GA-80は、Ar-OHに分類されるもので、Scheme 2 a) に示す通り、ROO•にH•を供与し、ROOHとし、自身は安定なフェノキシルラジカルとなることにより、ROO•の安定化に働く。GPは、リン系酸化防止剤に分類されるもので、Scheme 2 b) に示す通り、ROOHを安定なROHに誘導することにより、ROOHの安定化に働く。GM/GSは、Ar-OH、リン系酸化防止剤のいずれにも分類されないR•捕捉剤であるが、その安定化については後述する。

### 市場の環境変化による高分子添加剤における顧客ニーズの変化

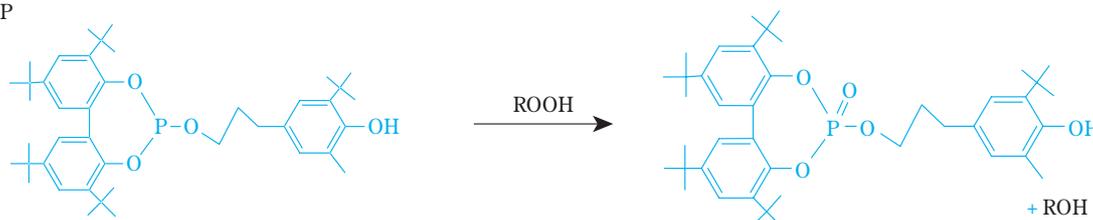
ポリマー業界は、原料背景、規模等のコスト競争力を背景に、新規に台頭する中東、中国等の大規模後発メーカーとの競争に生き残るため、差別化戦略を進める動きが顕著である。差別化戦略を進める顧客の今後のニーズの方向性は、下記のような環境対応、安全性、高機能に集約されると考えられる。

- (1) 環境対応
  - ・軽量、薄膜化
  - ・リサイクル、リユース
- (2) 安全性
  - ・低溶出 (添加剤 (耐ブリード性)、添加剤分解物 (耐加水分解性)、樹脂低分子量分)

a) GA-80



b) GP



**Scheme 2** Basic stabilizing mechanism of GA-80, GP

- ・低蒸散性 (VOC、金型汚染)
  - ・作業環境 (微粉、臭気対策)
- (3) 高機能・高性能
- ・異素材の代替
  - ・耐変着色性

このような顧客ニーズを実現するためには、従来以上に高度なポリマーの安定化技術が必要となる場合が多い。例えば、軽量化、薄膜化を実現するために、より高温で加工される場合が多いが、この場合、従来の酸化防止剤処方を単に増量により強化するだけでは不十分で、高温でも分解しにくい耐熱性に優れた加工安定剤が必要となる場合がある。また、食品包材用途や電子材料部品用途などでは、一般的に、添加剤およびその分解物、あるいは、ポリマー低分子量分が製品表面に移行し、ブリードアウトにより金型や製品を汚染しないこと、食品への移行が少ないこと等が、従来より、厳しいレベルで求められている。一方、差別化戦略は、従来のポリマーの限界を超える使用、加工条件への挑戦となる場合も多く、ポリマーと添加剤の双方にて取り組むことで解決しなければならない場合も増えてきた。

これに対して、添加剤業界においては、中東、中国等でのポリマー生産量の急増に答えるべく、コモディティーの酸化防止剤を増強する動きは顕著である。しかしながら、これらコモディティーは、差別化に向けての取り組みにより新たに発生する、より高度なポリマーの安定性向上のニーズに対して、必ずしも十分な解決策とは言えない。

当社がこれまでに開発してきた“Gシリーズ”は、より高度な安定化ニーズが必要とされる場合にこそ有用であり、こうした新たに増加する顧客ニーズに応えるべく、Gシリーズの用途開発を行い、顧客の差別化戦略への解決策を提案・提供してきた。

以下にGPとGSを例にとり、その具体事例およびそのユニークな性能を発現する理由を説明すべく、作用機構解析を行ったので、紹介する。

### GPによるポリオレフィンの安定化

GPは、直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) 用のフィルム製膜時におけるフィッシュアイゲル防止剤として、2000年に住友化学(株)が独自に開発・上市した高性能ハイブリッド型加工安定剤である (Fig. 1)。

従来、LLDPEの加工時の安定化剤としては、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤を併用することが一般的であり、リン系酸化防止剤は、ROOH安定化の官能基である3価のリン原子を分子内に持つ構造のものしか無かった (Fig. 2)。

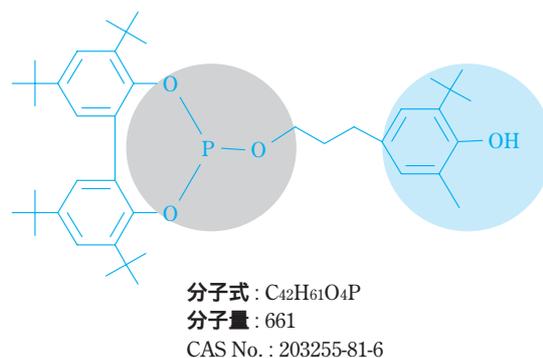


Fig. 1 Chemical structure of SUMILIZER® GP

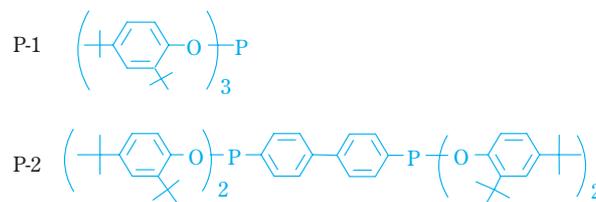


Fig. 2 Chemical structure of phosphite

GPは、分子内にフェノール系酸化防止剤の部位とリン系酸化防止剤の部位を有することから、リン系酸化防止剤の部位によりROO・から生成したROOHを速やかにROHに還元すると考えられ、フェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤を併用する場合に比べて加工安定化効果を飛躍的に高めている<sup>2)</sup>。

昨今の環境対応より、フィルムの薄肉化が進められているが、薄肉化するためには、従来より加工温度が高温になるため、LLDPEでは、よりフィッシュアイゲルが発生しやすい、目立ちやすい方向になる他、ポリプロピレン (PP) においても、高温加工ではリン系酸化防止剤が熱分解しやすいこともあり、安定性が不十分であるなどの問題が指摘されており、より高性能な加工安定剤が求められていた。

そこで、高温加工の場合に、フェノール系酸化防止剤 (AO-1) とリン系酸化防止剤 (P-1) を併用した場合とGPを単独で使用した場合を比較した評価例を以下に示す。本検討に用いた酸化防止剤の構造式をFig. 3に示す。

高温下での加工安定性能について、250 と280で繰返押出を行い、得られたペレットについて、樹脂の流れ性を示すMFR値で比較した結果をFig. 4, 5に示す。

PPの場合は、劣化により分子切断が起こることから、数字が小さい方が性能良好であることを意味する。

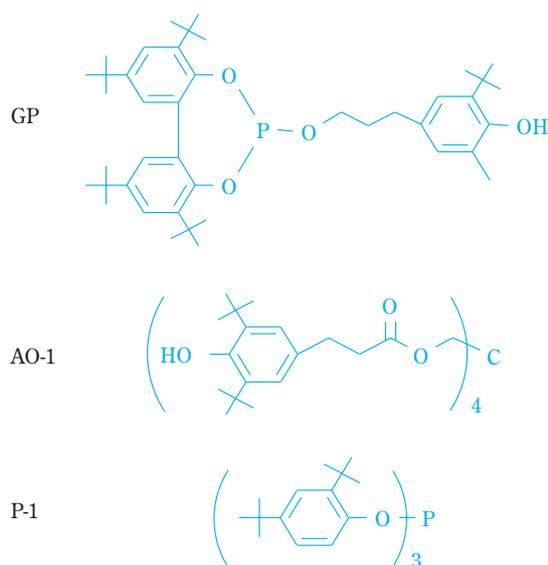


Fig. 3 Stabilizers used in this study

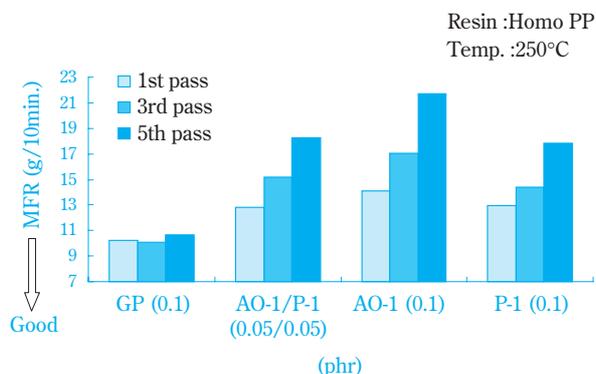


Fig. 4 Processing stabilization of GP when used alone

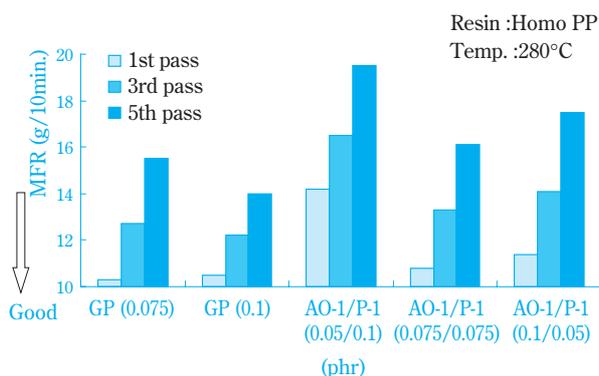


Fig. 5 Processing stabilization of GP in a low loading level

フェノール系酸化防止剤 (AO-1) とリン系酸化防止剤 (P-1) を併用した場合、280 °Cでの繰返押出後のMFR変化は、250 °Cでの繰返押出後のMFR変化に

比べ、その変化は大きく、高温での加工ではAO-1/P-1による安定化効果が低下していることが分かる。これに対して、GPは、280 °Cでの繰返押出の場合でも、AO-1/P-1処方に対してGPではMFR変化が小さく、より高温でも加工安定性に優れることがわかる。また、その添加量に着目すると、GPを単独使用した場合には、AO-1/P-1の併用添加に比べて、より少ない添加量で、より高い安定化効果が得られており、加工安定性と同時に、耐ブリード性などの低溶出を要求する、高い安全性の志向にも応えるものである。

また、加工安定性を強化する方法として、高温でもより安定なフェノール系酸化防止剤の添加量を増量するという方法も知られているが、一般的には、加工安定性MFRと黄色度YIはトレードオフの関係にある。PPのNO<sub>x</sub>ガスに暴露後の色相と加工安定性の関係をFig. 6に示す。

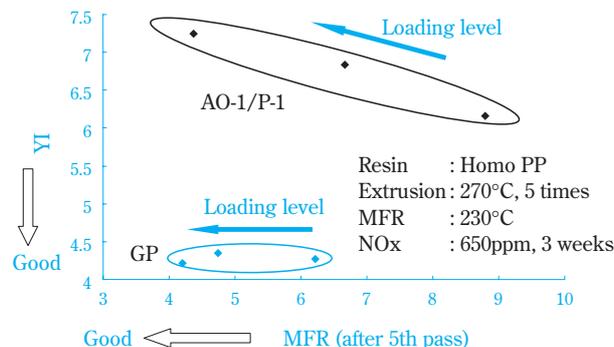
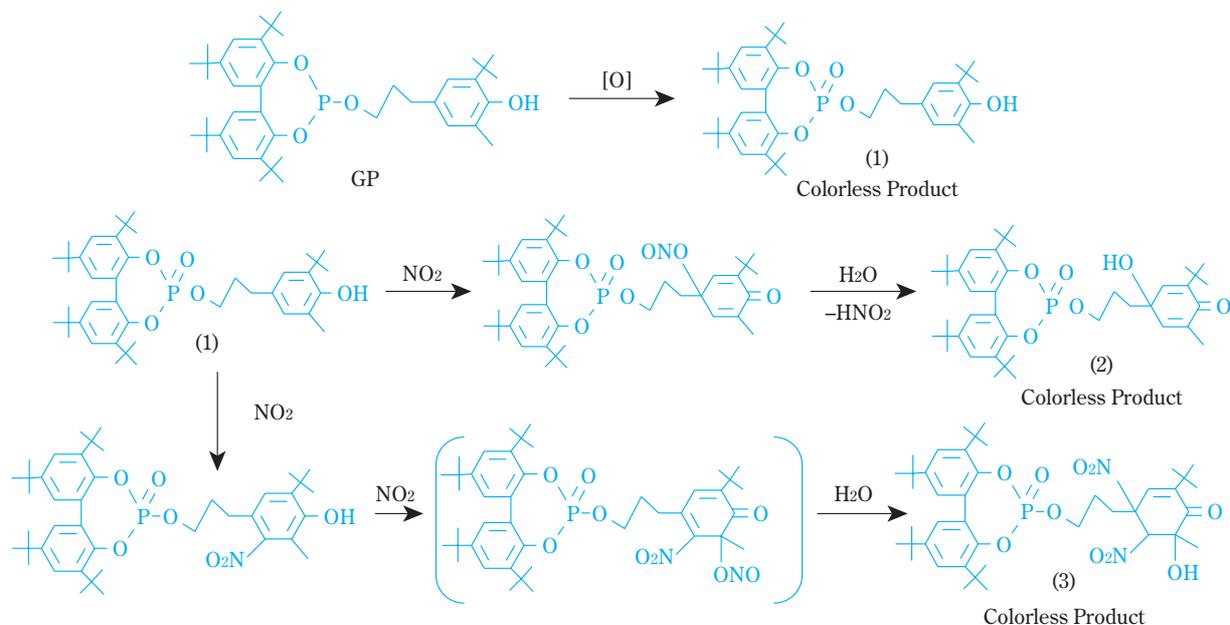


Fig. 6 Trade-off problem between MFR and YI

Fig. 6に示すように、添加量を増加すると、AO-1/P-1処方では加工安定性が改善するのに伴い、YI値が増加し、着色度が増すことが分かる。理由は、フェノール系酸化防止剤の酸化による着色物への変化であると考えられる。例えば、ジブチルヒドロキシトルエン (BHT) での着色機構解析が古くからよく知られているが、フェノール系酸化防止剤であるBHTはNO<sub>x</sub>により酸化され、キノンメチド体を生成し、さらにスチルベンキノン体やジアリールエタンを生成する。このように生成したスチルベンキノン体により着色することが知られている<sup>3)</sup>。

これに対して、GPは、添加量を増加することで、加工安定性を改善しているが、YI値の増加がほとんど見られないことが分かる。この理由としては、GPとNO<sub>x</sub>ガスとの反応生成物の構造解析を行った結果、GPは、分子内にフェノール部位を有するが、反応生成物は、いずれも無色であるためにNO<sub>x</sub>に対して高い色相安定化効果を示すことが判明した (Scheme 3)。



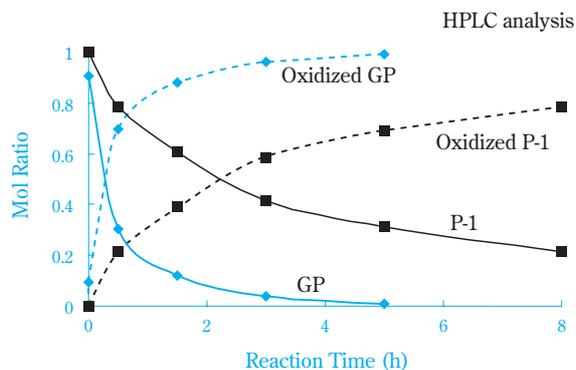
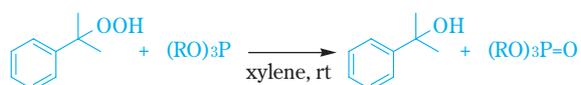
**Scheme 3** Estimated reaction mechanism of GP with NOx

GPの安定化機構解析

このように、GPは、より少ない添加量で高温での加工安定性を改善するものであるが、GPが優れた加工安定性を発現する機構を解析するために、リン部位とフェノール部位の寄与を検証した<sup>4)</sup>。

まずリン系酸化防止剤と過酸化剤との反応性を検討するため、モデル実験としてクメンヒドロパーオキシド（過酸化剤）に対するGP及びP-1の反応挙動を解析した結果をFig. 7に示す。

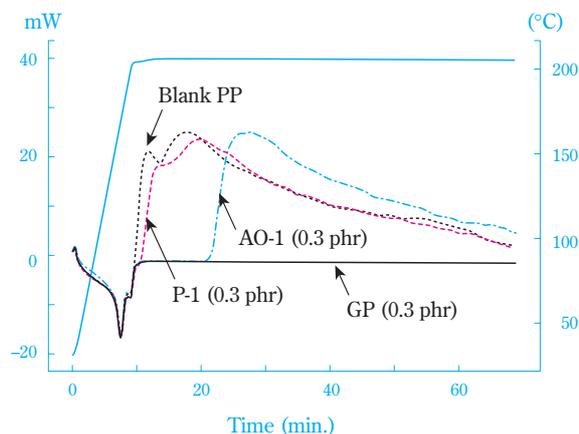
GPは速やかにヒドロパーオキシドを分解して、GPの酸化体を生成することが明らかとなった。一方、P-1は相対的にゆっくりとヒドロパーオキシドを分



**Fig. 7** Decomposition aspect of hydroperoxide with phosphite

解して、P-1の酸化体を生成することが分かった。このことは、GPがP-1に比べて、クメンヒドロパーオキシドの分解が速いことを示している<sup>5)</sup>。

次いで、パーオキシラジカルとGPのフェノールとしての反応性を検証するために、酸化誘導時間(OIT)を測定した。AO-1, P-1, GPを含むPPペレットを用いて酸化誘導時間(OIT)を測定した結果をFig. 8に示す。



**Fig. 8** Oxidation induction time (OIT) by DSC

P-1を含有するペレットでは、速やかに酸化されて吸熱ピークが観測された。この条件での活性種は、パーオキシラジカルと推察される。言い換えれば酸化誘導時間が長いことは、ポリマーパーオキシラジカルとの反応性が高いことを示している。

AO-1を含むペレットで吸熱ピークが観測された時、GPでは吸熱ピークが観測されなかった。このことは、

この時点では、AO-1を含有するペレットは酸化されて、GPを含有するペレットでは酸化されなかったことを示している。すなわちGPは、AO-1よりも効果的にパーオキシラジカルの生成を抑制することが可能であり、フェノールタイプの酸化防止剤として高い安定化効果を有している。

3回繰返押出後の、酸化防止剤の酸化体の量を比較した結果をFig. 9に示す。

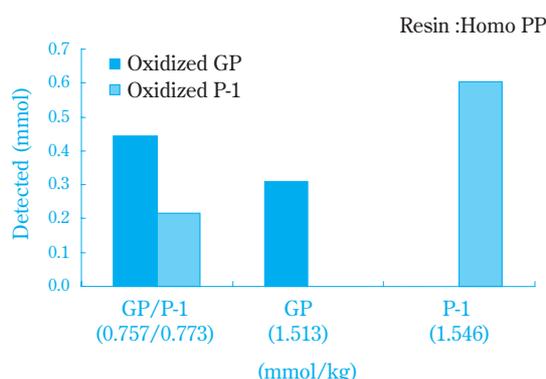


Fig. 9 Detected amount of oxidized antioxidants after extruded 3 times at 250°C

GPはパーオキサイドと高い反応性を有するが、酸化防止剤の酸化体の生成量はP-1よりもGPの方が少ない。このことは、GPがフォスファイトとしてだけでなく、フェノールタイプの酸化防止剤として作用していることを意味している。

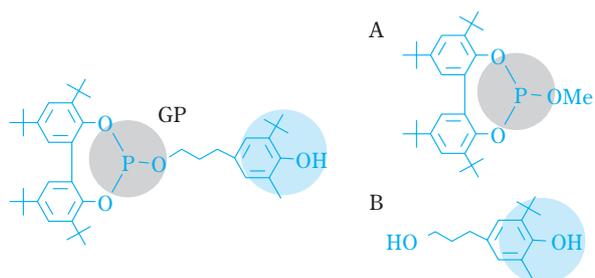
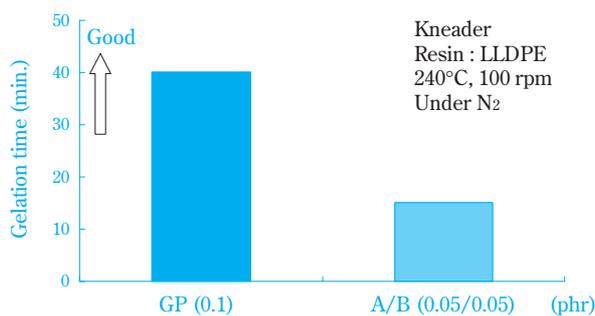


Fig. 10 Gelation time of phenolic and phosphonic moiety

フェノール部位とホスファイトを分子内に有することの優位性を類似骨格の化合物で検証した。各化合物を樹脂に配合してゲル化時間を測定し結果をFig. 10に示す。

GPでは、フェノール部位の近傍にホスファイトが存在するため、生成したROO・にフェノール部位からH・への供与によりROOHを生成し、速やかに還元することが可能と考えられる。

一方、一般的なフェノールとホスファイトの併用では、ホスファイトがROOHの近傍に存在しないために、相対的に反応性が低いと考えられる。従って、ホスファイトによる還元なしにROOHの一部が分解し、別のラジカル種が発生し、ポリマーの劣化に繋がる。

GPの安定化機構を総括すると、GPはフェノール部位を有しており、ポリマー中で生成したROO・を捕捉する。また、GPはホスファイト部位を有しており、RO・や・OHを再生する前にROOHを還元することが可能である。すなわち、GPは自動酸化サイクルを停止し、ROOHやROO・の生成を抑制していると言える。GPは同一分子内にフェノール部位とホスファイト部位を有する分子設計により、単剤使用で高い加工安定性を発揮することが考察された。

### GPの新たな用途展開

異素材の代替用途での検討事例として、回転成形への用途展開の例を報告する。

回転成形とは、二軸で回転している金型を加熱しながら、熱可塑性樹脂の粉末を成形する方法で、回転成形の利点としては、射出成形、押出成形では不可能な大型成形が可能である点である。

現在の主な用途は、飲料用等のタンク等であるが、今後の競争激化が予想されることから、意匠性の高い家具などインテリア製品向けなど、従来、樹脂以外の素材が用いられてきた分野を、複雑な成型が可能であるという樹脂の特性を活かし、PEで代替するという差別化用途への取り組みが欧州を中心に始まっている。回転成形は、曲線などの複雑な形状を実現できるという利点を有するが、一方、欠点としては、空気下で行われることが多く、樹脂のヤケが問題となるため、比較的多量の酸化防止剤が使用される。

意匠性の高い用途においては、色相が極めて重視されるため、着色しやすい酸化防止剤は使用できず、従来技術では、性能が良いほど、着色しやすいのが一般的であることは、Fig. 6でも述べた通りである。

Fig. 11に、回転成形をイメージした、高温で、長時間、空気下(230、40min)にさらされる条件下のPEの耐着色性に対する各種酸化防止剤の結果を示

した。その結果、GPを配合した樹脂のみが黄変せず初期の色相を維持していることが分かる。

このことから、GPは回転成形など空気下で加熱される成形時の熱劣化を抑制する点においても優れた効果を発揮し、新たな用途展開の可能性を示唆するものである。

230°C, 40min, under Air      LLDPE (100)  
Zn-St (0.1)

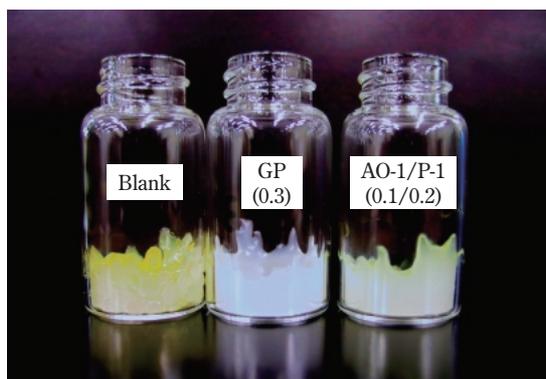


Fig. 11 Heat stabilization effect of GP

### GSの新たな用途展開

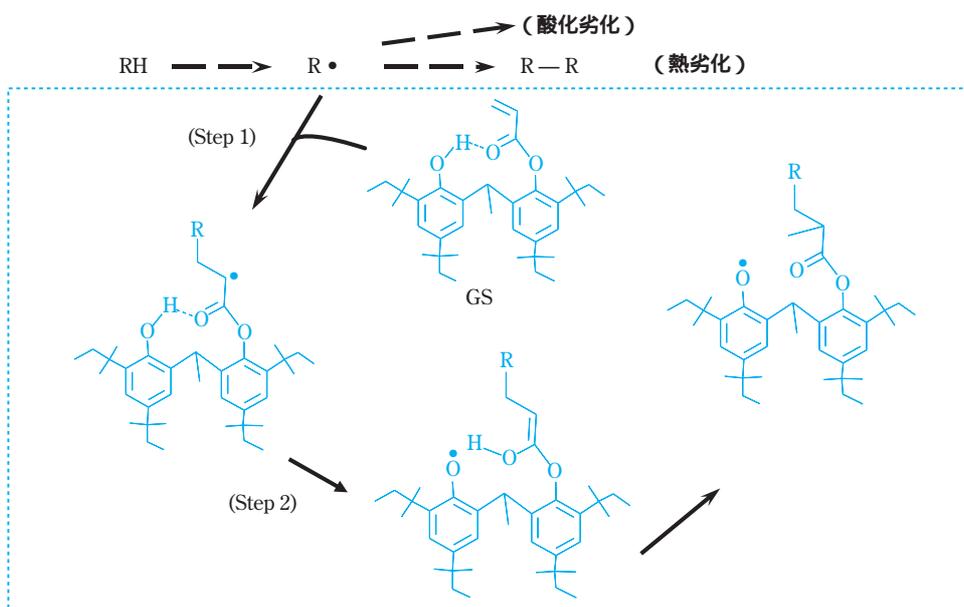
ポリオレフィン (RH) は、熱的作用によりアルキルラジカル (R・) を生成する。R・の寿命が十分長い場合は、R・同士のカップリングによる架橋反応が起こりゲルが生成する。

GS (GM) は、Scheme 4に記載のようなメカニズムでアルキルラジカルを効果的に捕捉することで安定化に寄与するものである。

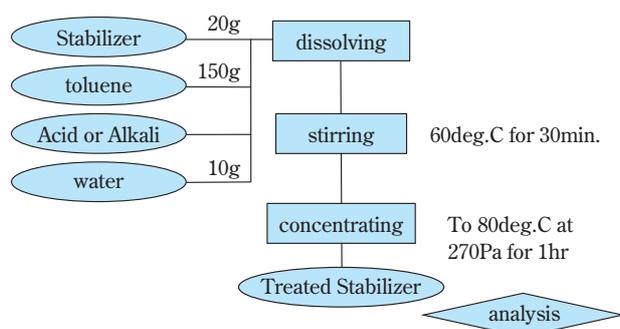
一般には、ポリオレフィンの安定化については、Scheme 1に述べたように、R・での安定化ではなく、R・が空気中の酸素と反応して生成するROO・あるいは、その先のROOHで安定化するのが一般的である。しかしながら、高分子量化、薄肉化等により高温で加工した場合、主鎖の切断がおこる場合には、R・の安定化が有効となってくる。

このように、Gシリーズ全体として高分子の劣化機構において重要な3つの劣化種全ての安定化を図ることができる。

GSは作用機構が異なるものの、ポリオレフィンの加工安定剤として、ある条件では、既存の酸化防止剤と併用して、あるいは、既存酸化防止剤にかわって、用いることができる。例えば、リン系酸化防止剤の加水分解が問題となる場合、一般的にはフェノール系酸化防止剤のみが単独で使用されるが、フェノール系酸化防止剤もエステル結合の加水分解が起こる場合がある。Fig. 12に、GSおよび代表的なフェノール系酸化防止剤の酸・アルカリに対する安定性試験の結果を示した。酢酸、酢酸リチウム、水酸化リチウム水溶液をトルエンに溶解させた安定剤と混合し、加熱攪拌することで、安定剤の回収率を比較したところ、GSでは、酸・アルカリ水に対していずれも極めて安定であることが示された。ただし、GSは酸化防止剤ではなく、あくまでR・捕捉剤であるため、加工安定剤としての目的で使用することに限定される。



Scheme 4 Basic stabilizing mechanism of GS, GM



Retention (%) of purity after treatment (60deg.C for 30min.)

Stabilizer	CH <sub>3</sub> COOH	CH <sub>3</sub> COOLi	LiOH
GS	100.0	99.6	99.4
AO-1	99.6	97.6	90.3

Fig. 12 Hydrolytic Stability of GS

GSは、モノマー捕捉機能も有する。ポリスチレン (PS) など解重合タイプの劣化機構をもつポリマーの場合、劣化によるモノマーの生成が金型汚染などの課題や、製品からのモノマーの抽出量増加などの課題を引き起す。

Fig. 13 に、汎用ポリスチレン (GPPS) と安定剤をドライブレンドし、230 で押出加工後、300 で射出成形した樹脂で含有するスチレンモノマーの含量を分析した結果を示す。高温加工時に生成するスチレンモノマー含量の抑制にもGSは、良好な結果を示した。

AO-2では、増量しても効果が見られないが、GSでは、0.2phrでAO-2での約半分量にスチレンモノマーが減少することが判明した。

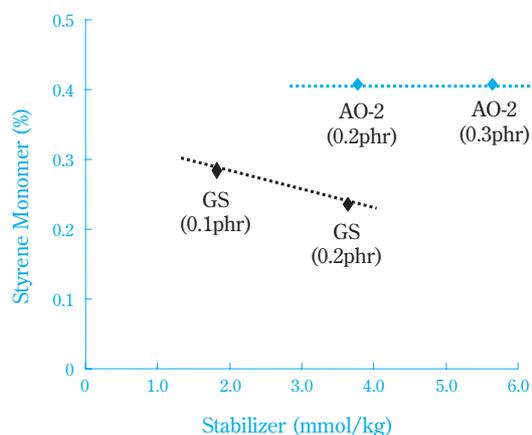
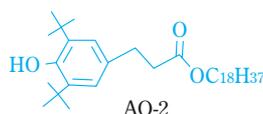


Fig. 13 Effect to reduce Styrene Monomer

これらの結果は、顧客ニーズにマッチするものであり、環境対応からも必要な効果であると言える。ただし、GSはその効果ゆえに、重合時に添加すると重合遅延を引き起こすため、添加時期、回収系での蓄積などには注意を要する。

### 高性能加工安定剤の開発

スチレン・ブタジエン共重合体 (SBS) は、加工時等の熱により劣化し、ブタジエン部分が架橋する性質を有するが、GM/GSのようなR・捕捉剤を用いることで、極めて小さな“ブツ”の管理を要求されるPETボトル用のシュリンクフィルムにも使用されている。しかしながら、形状の複雑化、高い意匠性、薄膜化により、従来より更に高いレベルでのフィッシュアイゲルの低減が求められる。一方で、環境問題への関心の高まりから、樹脂中の残存溶媒を更に低減するべくより高温で処理すると、架橋が増加することになる。ブタジエン系ポリマーの宿命ともいえるブタジエンの架橋との戦いは、更に高度な抑制技術が求められている。

当社が独自に開発したGSは、他に類を見ないアルキルラジカルを捕捉して、ゲルの生成を抑制するという機能 (Scheme 4参照) を備えており、市場で大きく成長した製品であるが、昨今の高品質への要求、耐蒸散性の観点からも、更なる高性能加工安定剤の開発が望まれている。

SBS樹脂におけるラボプラストミルを用いた混練試験での性能例をTable 2に示す。ラボプラストミルを用いると、高分子のトルク値の変化から加工安定化性能を簡便かつ定量的に把握することができる。SBS樹脂の場合は、このトルクピークまでの時間がより長い程、劣化の進行が遅いことを意味し、トルクピークまでの時間を延ばす高分子添加剤は加工安定化性能が良好であることが分かる。

Table 2に示されるように、開発品Xでは、GSと比較しても、トルクピークまでの時間が約3倍に延びることが明らかとなり、ブタジエンの架橋抑制へのニーズに応えるべく、更に高い加工安定性が得られることが示唆される。

今後、構造の最適化により、顧客ニーズにマッチした新製品開発を継続する。

Table 2 Build-up time of X

SBS (100phr) additive (0.5phr)	250°C Build-up time (min.)
GS	43
X	121

## おわりに

GPは、LLDPEの安定化だけでなく、PP、HDPEへの採用実績を踏まえて、今後、海外での拡販、さらに周辺用途への検討を進め、種々の安定化材料としての可能性を高めていきたい。当社はこれまでのGシリーズ開発で培った高分子添加剤の分子設計技術、加工評価後術、配合設計技術を元に、顧客ニーズにマッチした製品形態、ポリマーの技術革新により必要とされる高性能安定剤を開発し世の中に貢献したいと考える。

## 引用文献

- 1) J. Pospisil and P. P. Klemchuk, "Oxidation Inhibition in Organic Materials Vol.1", CRC Press Inc., (1990), P1-9.
- 2) 福田 加奈子, 三宅 邦仁, 高分子の崩壊と安定化研究討論会 (2001).
- 3) K. C. Smeltz, *Textile Chem. Color.*, 15 (4), 52 (1983).
- 4) R. Soma, and K. Kimura, International Polyolefins Conference (2009).
- 5) 相馬 陵史, 木村 健治, 阿波 秀明, 高分子の崩壊と安定化研究討論会 (2006).

## PROFILE



高橋 寿也

Toshiya TAKAHASHI

住友化学株式会社  
精密化学品研究所  
主席研究員



木村 健治

Kenji KIMURA

住友化学株式会社  
精密化学品研究所  
主席研究員  
(現職：化成品事業部)



相馬 陵史

Ryoji SOMA

住友化学株式会社  
精密化学品研究所  
研究員



乾 直樹

Naoki INUI

住友化学株式会社  
精密化学品研究所  
研究グループマネージャー  
主席研究員