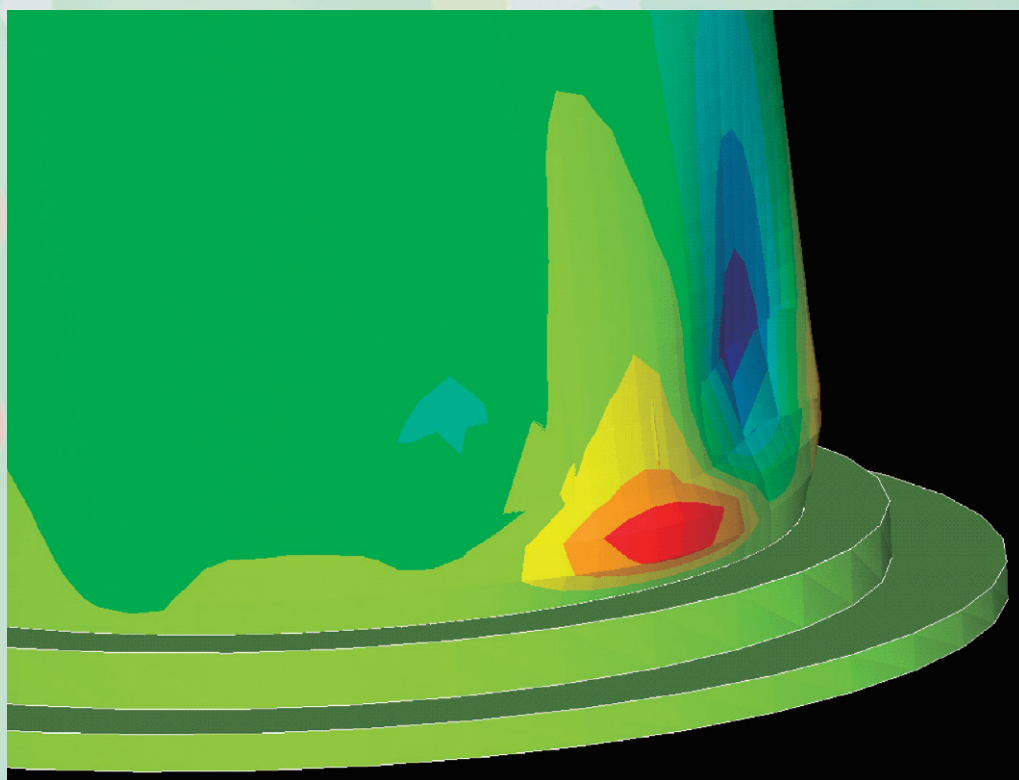


住友化学

2018 技術誌



円筒型液体貯蔵タンクの地震動による座屈シミュレーション

住友化学

目次

2018

随 想

変化を巡る雑感

住友化学株式会社 代表取締役 専務執行役員 竹下 憲昭 2

総 説

高分子有機ELディスプレイ材料の開発 4

再生医療用iPS細胞セルバンクのGMP製造及びレギュレーション対応 13

耐寒性に優れたEPDMの開発 21

「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」の開発 29

GaN単結晶基板の開発 38

化学プラントの静電気リスクアセスメント ―火災、爆発の防止技術― 48

反応をともなう系の相平衡 60

技 術 紹 介

ハロゲンフリー難燃エラストマー材料の開発 69

ヒトES細胞からの網膜色素上皮細胞(RPE)作製、
及び *in vitro* 光毒性試験法への応用 73

ユスリカ幼虫を用いた生態影響試験について 77

製 品 紹 介

屋外空間の蚊よけ STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I 82

新しい作用性を有するマラリア対策製品 スミシールド™ 50WG 82

デング熱などの対策に有効な長期残効型蚊発生源処理樹脂製剤
スミラブ® 2MR 83

熱線吸収ポリカーボネート樹脂 SDポリカ™ HAシリーズ 83

トピックス

タイPTTGC社へプロピレンオキサイド製造技術をライセンス供与 84

バイオサイエンス研究所設立 84

世界初、同一面でカラフルな表現が可能なシースルー導光板を開発 85

デュポン社(現:ダウ・デュポン社)と、
種子処理技術についてのグローバルな協力に合意 85

新規殺菌剤インピルフルキサムの農薬登録申請を実施 86

米国中西部の農薬開発試験用圃場の運営をスタート 86

展示会などへの出展 87

外部表彰受賞紹介

..... 90

外部発表紹介

..... 91



住友化学 抄録

■ 高分子有機ELディスプレイ材料の開発

秋野 喜彦、津幡 義昭、山田 武 4~12

有機EL素子は自発光であり、薄型・軽量等の優れた特徴を有することから、次世代ディスプレイ技術として活発な研究開発が進められてきた。特に、高分子有機EL材料は、大型パネルを低コストで製造するための溶液製膜法に適した材料であり、大きく期待されている。本稿では、当社における高分子有機EL材料の開発を振り返りつつ、高効率化及び長寿命化のための材料設計について議論するとともに、最近の材料特性の進捗、そして今後の展望について紹介する。

■ 再生医療用iPS細胞セルバンクのGMP製造及びレギュレーション対応

大原 英剛、安藤 寛、岸野 晶祥 13~20

iPS細胞は体内の様々な組織や臓器の細胞に分化することが可能であり、再生医療への活用が期待されている。大日本住友製薬(株)においても神経系疾患領域や眼疾患領域を対象とした複数のiPS細胞由来細胞加工製品の開発を進めている。今回、自社で権利を有しているセンダイウィルスベクター法を用い、GMP等のレギュレーションに準拠して臨床用途に使用可能な他家iPS細胞を樹立し、高品質の細胞加工製品を安定的に製造するための原料となるセルバンクを作製した。

■ 耐寒性に優れたEPDMの開発

渡部 健太、中野 貞之 21~28

近年、低温領域においてもゴム弾性を有する、すなわち、耐寒性に優れたゴム製品の要求が高まってきている。ゴム製品の耐寒性を向上させるためには、主成分である合成ゴムの耐寒性を改良することが極めて重要となる。我々は、当社独自の技術によって、組成分布や共重合性を制御することにより、従来のEPDMを上回る耐寒性を示す新規エスプレン® EPDMを開発した。本稿では、耐寒性に優れたEPDMの開発状況について紹介する。

■ 「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」の開発

梶原 知紘、岡本 央 29~37

「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」は屋外空間での蚊成虫の忌避を効果・効能とした、医薬部外品の殺虫剤製剤である。超音波霧化を利用した害虫対策デバイスとしては、国内で初めて医薬部外品製造販売承認を取得した。本製品はだれでも簡単にコンパクトで持ち運びできる「屋外空間用の蚊よけ」デバイスで、屋外にて有効成分エミネンス®を定期的に霧化し、継続的・安定的に蚊よけ空間を作り出す。本稿では「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」の開発の歴史と製品の主な特徴について報告する。

■ GaN単結晶基板の開発

藤倉 序章、井上 敏寿、北村 寿朗、今野 泰一郎、鈴木 貴征、藤本 哲爾、吉田 丈洋、柴田 真佐知、齊藤 俊也 38~47

GaN単結晶基板の製造法に関して、これまで提唱・試験された各種の手法を概観するとともに、現在青色LEDや高出力LED用途で広く採用されている、我々の開発したボイド形成剥離法(VAS法)によるGaN単結晶基板製作技術を紹介する。更に、次世代デバイス応用へ向けたGaN単結晶基板のより一層の高品質化、大口径化へ向けた取り組みについても紹介する。

■ 化学プラントの静電気リスクアセスメント—火災、爆発の防止技術—

太田 潔 48~59

静電気放電は可燃性物質の最も懸念すべき着火源の1つである。適切な静電気着火防止対策を講じるためには、帯電現象や放電現象を正しく理解する必要がある、その技術を習得するためにはかなりの訓練が必要である。さらなるステップとして、リスクアセスメント技術の適用が望まれる。本稿では、住友化学(株)が開発した静電気リスクアセスメント技術を実施例とともに紹介する。

■ 反応をともしう系の相平衡

鈴田 哲也 60~68

多くの化学プロセスでは気体、液体、固体の2つ以上が共存し、それらの間に成り立つ相平衡の把握はプロセスや装置の合理的な設計に不可欠である。相平衡の基本理論は確立されているが、これに従わないケースも存在する。それらの多くには各相内や異相間での反応が影響しており、特異な挙動を表現するためには反応の考慮が必要になる。本稿では反応をともしう系に対するモデルと、それらを実際の工業プロセスに適用し成果を得た例を紹介する。

表紙画像「円筒型液体貯蔵タンクの地震動による座屈シミュレーション」について

政府の地震調査委員会によると、南海トラフ地震は30年以内に70~80%の確率で発生すると予測されています*。こうした中、生産安全基盤センターではシミュレーション技術によりプラント設備の詳細な耐震性評価に取り組んでいます。

表紙の画像は液体を貯蔵するタンクを模擬した小型薄肉円筒容器に、東日本大震災の地震動を負荷した際の設備の変形挙動を評価した結果です。従来このような解析は困難であったため、動的な荷重を静的な荷重に置き換えた計算が行われてきましたが、液体揺動とそれに伴う荷重を同時に計算する強連成技術を改良することにより、動的な荷重をそのまま負荷した評価が可能となりました。今後、本技術を実機の塔槽類に適用し、プラント設備の耐震安全性の向上に取り組んでまいります。

* https://www.static.jishin.go.jp/resource/evaluation/long_term_evaluation/updates/prob2018.pdf

変化を巡る雑感

住友化学株式会社
代表取締役 専務執行役員

竹 下 憲 昭

Noriaki TAKESHITA



サステナブルな地球環境・人類社会・企業活動を目指し、経営環境も顧客ニーズも目まぐるしく変化する中で業務を遂行していく我々には、業務にあたる姿勢にも変化が求められていると思います。そこで、「変化」を巡って少し雑感を述べてみたいと思います。果たして毒になるか薬となるか甚だ心許ない限りですが、しばしお付き合いください。

最近よく耳にするフレーズですが、変化の激しい時代となっています。政治、経済、そして一般生活の中でも容易に変化が見いだされるようになっていきます。例えば、長らく低迷に苦しんだ日本経済も漸く明るいニュースが増えてきています。しかし、(この場合は経済・社会問題を論ずるような場でもないので深入りはしませんが、) 行き過ぎた利潤追求、自由という名の下での過度の放任主義により、世界的に見ても貧富の差は拡大、富の偏在が加速し、ポピュリズム、ヘイトスピーチに見られるような社会を分断

する力が強まっているように思えます。明確な将来像を持たず、ただ単に自分たちの気に入らないものを批判、排除する傾向が目につくようになってきました。この変化には危惧しています。

変化が激しいと言えば、テクノロジーの世界で、日進月歩の驚異的なスピードでこれまた次々と変革(の種)が興り、世の中が新たなステージへと突き進んでいるようです。様々な機器がインターネットに繋がり (IoT)、データがやり取り・蓄積され、利用者に多くの便益をもたらそうとしています。一方で、データを握る者には資源の独占、利用者の囲い込みにより、それを上回る膨大な富・力を集中させることにもなり兼ねないという側面もあり、前述した富の偏在問題を更に複雑化する危険性も内包します。情報は21世紀の石油と呼ばれていますが、これを巡ってGoogleやAmazonを始めとした欧米各社が鎬を削っています。膨大なデータ (ビッグデータ) から意味ある情報を引き出す為、人工知能 (AI) も猛烈な勢いで進歩していて、半導体技術の進歩と相俟ってコンピュータが人間の能力を超える日 (技術的特異点: Singularity) が近いのではないかとまで言われています。以前SFやアニメで描かれていた世界がまさに到来しようとしている、その前夜に我々は居るのかもしれない。より良い明日の為に、ただ利用するだけではなく我々からも働きかけていく必要があるように思います。

取り組み姿勢として、漫然と流れに乗っているだけと言うのは楽な選択肢かもしれませんが、スピードが重視される現在、他に先んじて結果を出すという面ではどうしても後手を踏むことになりそうです。AIを利用するにしても、何か明確な目的意識は必要でしょう。スマホ全盛の昨今、若い人達はパソコンすら持たずにスマホで情報の収集、やり取りをしているようです。ネット上にはWikipediaなどの便利な情報サイトが多数あり、容易に調べられ「判った気」

になります。プレゼンでPowerPointを使用しグラフィックスを盛り込むと、内容はともあれ、「素晴らしい、意味ありげに見える」、資料作成者のロジックに誤りがあっても、Excelで表を作ると示された数字が「正しいように見える」といったことも同列なのかもしれません。TVや書籍でも「猿でも判る～」の類のものが多くあります。確かに便利ですが、その情報を鵜呑みにし、そこから更に先に思考を発展させるといったことをしないと、その他大勢に埋没、または悪意のステマの格好のカモとなる虞もあります。時事問題などをその背景に鋭く切り込み、我々に判りやすく説明してくれる著名なジャーナリスト池上彰氏は、『「私たちはどうしたらいいのかな？」と一歩先に行ってもらいたくて伝えてきたんです。でも、多くの方は『そうなんだ』と納得しておしまい。』と嘆かれ、悩んでおられるそうです。新たなモノを開発していくこと、新たな・未知の局面に挑んでいくことが求められる我々には、この一歩先への気概が大事なのだと思います。それには、好奇心が必要でしょうし、思考のベースとなる知識を常に吸収していく姿勢も求められそうです。スピード重視といえながらも重要な事項には複数あたってみるという慎重な姿勢が逆に無駄な労力を省くことに繋がるでしょうし、一歩下がった醒めた目・批判的な視点で見るといっても過度の思い込みを排すのに良いかもしれません。ここで注意しておきたいのは「批判的」という言葉。冒頭の話にも通ずるのですが、世のネット社会では自己愛の結果なのか、自分が傷つくことを恐れながらもネットの匿名性故に他者に対して攻撃的な方々が見受けられます（匿名の世界ですので具体的には特定できませんが、実際の所は全てが監視可能な状態なのかも…。これはこれで怖い話です）。炎上させて喜ぶような人達は実生活でもその攻撃性が垣間見えるのではないかと思います。この様な極端なことを意味するのではなく、あくまでも目的実現の為に冷静な判断力の担保としてのものであることは、言うまでもないかと。

以上申しあげたこと・姿勢は、多分に自戒の念を含めてのものです。全て出来る・保持しているのなら申し分ないとして、少しでも近づけるように意識しておくことが何よりかと思います。

最後に、好奇心、知識に関連して一言。変化を感知すべくアンテナを高くすることは本年の社長年頭挨拶にもあった所です。このご時世、受け身の姿勢でもそれなりに情報は入ってくるものの、矢張り能動的に動きたいものです。人との関係も然りで、輪を広げてこれまで無関係と思ってきた対象とコンタクトすることで、思わぬ情報、ものの見方にも遭遇することもあります。又、海外の人達とも積極的にコミュニケーションをすることで、本に書いてある内容だけではしっくりこない異文化に対する理解、尊敬の念の醸成に役立ち、今後の意思疎通、相互理解に繋がると思います。ある程度親しくなれば、お互いの国のこと、文化・歴史を紹介する場もあろうかと思いますが、最近のCool Japanだけでなく、一般的事項は英語で説明が出来るようになりたいものです。その為にも読書などで雑学的要素を含め知識を仕込んでおきたい所です。

脱線しますが、今、学校で教えられている日本史の内容と私の世代が学校で習ったものとは異なるものが多々あるようです。有名な所では鎌倉幕府の成立は「いい国（1192年）作ろう」だったのが、「いい箱（1185年）作ろう」に。江戸時代の身分制度として習った「士農工商」という言葉。そういった身分制度や序列（士→商）は無かったとして、現在の教科書からは消えているようです。また、江戸時代の鎖国も、一応鎖国しているような状況とか「開かれた鎖国」(?)とか言われている様です。事程左様に歴史でも「変わる」のですから、既存の情報・知識の更新もお忘れ無きよう！

と言うことで脈絡のない駄文となってしまいましたが、最後までお付き合いいただきましてありがとうございました。

高分子有機ELディスプレイ材料の開発



住友化学株式会社

先端材料開発研究所

秋 野 喜 彦
津 幡 義 昭
山 田 武*

Development of Polymer Organic Light-Emitting Diodes

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Advanced Materials Development Laboratory

Nobuhiko AKINO

Yoshiaki TSUBATA

Takeshi YAMADA

Organic light-emitting diodes have many advantages including self-emission, thinness and light weight, and they have been the subject of much interest for next-generation display technology. Light-emitting polymers are expected to be particularly suitable for printing processes which are essential for the cost-effective production of large-sized panels. In this paper, the material design for higher efficiency and longer lifetime, and the latest progress in polymer organic light-emitting diodes (PLEDs) are discussed.

はじめに

有機EL素子は、自発光であり、高速応答性や薄型・軽量などの優れた特徴を有することから次世代ディスプレイ技術として活発な研究開発が進められてきた。2017年には、東芝、ソニー、パナソニック各社から相次いで4K有機ELテレビが発売されるようになり、また11月にはApple社がiPhone Xに有機ELディスプレイを採用するなど、有機EL搭載機器は急速な広がりを見せ始めている。さらに2017年12月には、JOLED社により、世界初となる印刷方式による21.6インチ4K有機ELパネルも製品化・出荷開始に至っている。

有機EL素子は、有機薄膜の積層構造に電極から電子と正孔を注入し、有機発光材料を発光させる素子であり、その薄膜を真空蒸着で形成する蒸着型と、溶液からの塗布で形成する塗布型とに大別される。低分子材料を用いた蒸着型は、1987年に米Kodak社のTangとVan Slyke¹⁾によって、当時としては高輝度・高効率の有機EL素子が報告された。一方、高分子材料を用いた塗布型は、1989年にCambridge大学のBurroughes等により²⁾、さらに時をほぼ同じくして日本でも当社において³⁾、共役系高分子を用いた高分子有機EL発光が観測されたのが始まりである。ただ、外部量子効率⁴⁾は0.1%以下であり、寿命はわずか数分間というレベルで

あった。その後、高分子発光材料の開発に関しては、当社、独Covion社（現Merck社）、米Dow Chemical社、英Cambridge Display Technology (CDT) 社などが精力的に取り組み、素子構造の開発も並行して進められた結果、30年近くを経た現在、その特性は有機ELパネルへの搭載が可能なレベルまでに到達したと言える。

高分子有機EL材料は溶媒への良好な溶解性を有し、大型基板においてRGB材料（赤・緑・青材料）の塗り分けを容易に行うことができるため、現在有機ELの主流である蒸着材料に対し、マスクレスで大型パネルが製造可能な点、及び材料使用効率向上の点で大きく期待されている。本論文においては、当社における高分子有機EL材料の開発を振り返りつつ、最近の材料特性の進捗、そして今後の展望について紹介したい。

高分子有機EL材料

有機EL発光材料はFig. 1に示すように、高分子系と低分子系に大別され、高分子系はさらに共役系高分子と非共役系高分子に分類される⁴⁾。また、高分子と低分子の中間的な発光材料として dendritic（樹状分子）も用いられることがある。Fig. 1に、代表的な高分子系及び dendritic 系有機EL発光材料を示す。共役系高分子は、主鎖の炭素がsp²炭素であり、π電子が共役系の中で非局在化しているので電荷（電子や正孔）の輸送に優れるという特徴がある。さらに、sp²炭素が

* 現所属：有機EL事業化室

ら構成された共役系高分子は可視光領域に蛍光を示すものが多数存在し、現在、主としてポリフェニレンビニレン{Poly(phenylenevinylene): PPV}系^{2),5)}、ポリフルオレン{Poly(fluorene): PF}系⁶⁾⁻⁹⁾、ポリフェニレン{Poly(*p*-phenylene): PPP}¹⁰⁾などの共役系高分子が発光材料・電荷輸送材料として開発されている。

高分子有機EL材料のもう1つの特徴として、**Fig. 2**に示すように、共重合によって種々の機能を分子内に組み込み、その結果素子構造を単純にできることが挙げられる。共役系高分子を構成するユニットに、発光性(Emitter)・電子輸送性(Electron Transport: ET)・正孔輸送性(Hole Transport: HT)を有するユニットを用いて共重合することにより、所望の特性を有する高分子を設計することができる。これにより、発光色や電荷の注入・輸送バランスを制御することができるため、特性を大きく向上させることが可能になる。例えば、発光色の調整には、所望の発光スペクトルを有する発光ユニットを高分子中に導入すればよい。ポリフルオレン系¹¹⁾⁻¹⁴⁾やポリカルバゾール{Poly(*N*-vinylcarbazole):

PVK}系¹⁵⁾の高分子は、それら自体が青色発光に好適であるだけでなく、チオフェン・アミン・アセン等と共重合することで、青色以外の発光を得るためにも用いられる^{16),17)}。例えば、アセンとしては、アントラセン(青色)、ナフタセン(緑色)、ペンタセン(赤色)等を挙げることができる。また、非共役系高分子においても、側鎖に電荷輸送性や発光性を有するモノマーを重合して類似の機能を実現することが可能である¹⁸⁾。

通常の高分子はモノマーを直線状に連結したものであるのに対して、デンドリマーは**Fig. 1**に示すように次々に枝分かれするようにユニットを結合した形状を有している。さらにデンドリマーは高分子量体ではあるが、単一分子であるので分子量が一義的に決まり、分子量分布がないという特徴がある。例として、コアに発光性の基、特に燐光発光を示す金属錯体を用い、周囲の枝分かれ部分(デンドロンと呼ばれる)に芳香族基を用いて、最外殻に可溶性基を有する構造とすることで、発光性、電荷輸送性、溶解性に優れたデンドリマーを得ることができる。

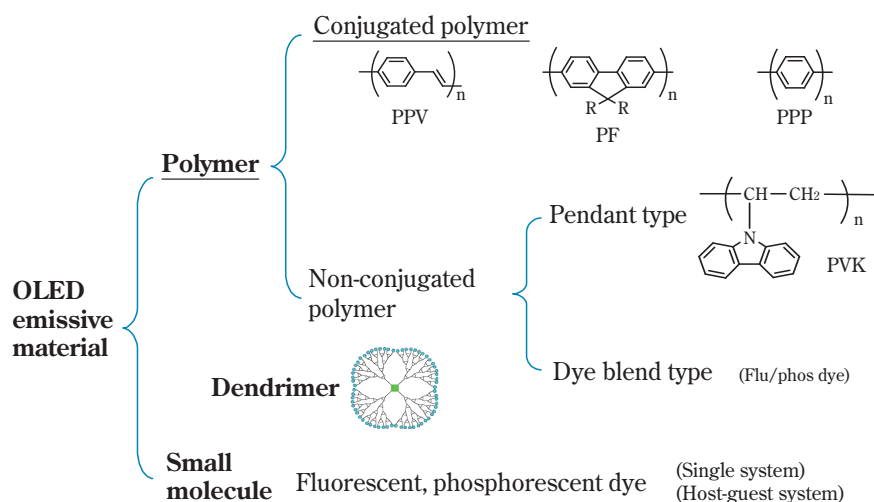


Fig. 1 Schematic classification of organic emissive materials

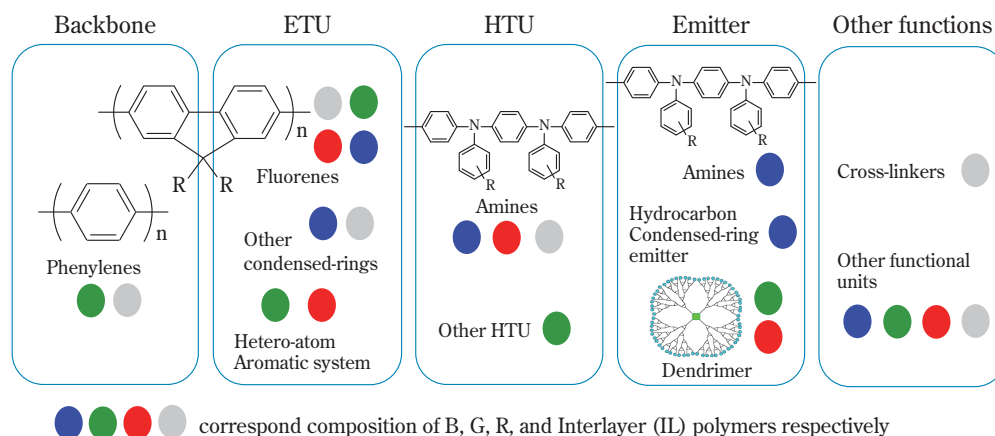


Fig. 2 Schematic classification and typical structures of functional units in a light emitting polymer. ETU and HTU represent electron transporting unit and hole transporting unit, respectively.

高分子有機EL素子

高分子有機EL素子 (PLED) の特徴は、低分子有機EL素子と同様、(1) 高コントラスト、(2) 広視野角、(3) 鮮明な発色、(4) 薄さ、(5) 自発光による高速応答性、(6) 携帯機器で重要となる低消費電力などが挙げられる。低分子系に対する高分子系の最大のメリットは素子構造やプロセス、材料使用効率の面でコスト低減が可能な点であろう。Table 1に示すように、低分子有機EL素子の構造は、複雑な多層構造を有しており、製造には主に真空蒸着が使われている。一方、高分子有機EL素子の構造は比較的単純な2層もしくは3層構造であり、有機層の製膜には主にインクジェット法やダイコート法などの印刷プロセスを使うことができる。これは、高分子有機EL材料が比較的容易に溶媒への溶解性を付与することができるためである。印刷プロセスにより、大型基板におけるRGB材料の塗り分けを容易に行うことが可能となるため、現在有機ELの主流である蒸着材料に対し、高分子材料はマスクレスで大型パネルが製造可能な点、及び材料使用効率向上の点で大きく期待されている。

有機EL素子に用いることができるような均質な有機層膜を製膜するには、高分子材料は高分子量であることが望ましい。そのためにはモノマーの純度や重合の条件、後処理精製の方法などに工夫が必要となる。当社ではこれまでに、山本反応あるいは鈴木反応を用いた高分子合成において、ポリスチレン換算の重量平均分子量で1万程度から100万程度の高分子を精密に分子量制御する技術を確立してきている。

最もシンプルな高分子有機EL素子は、Table 1に示されるように陽極 (Anode)・正孔注入層 (Hole Injec-

tion Layer: HIL)・発光層 (Emission Layer: EML)・陰極 (Cathode) から構成されるが、正孔注入層と発光層の間にインターレイヤー (Interlayer: IL) と呼ばれる層を導入することで、素子の発光効率を大きく向上させることが可能となる¹⁹⁾。IL層は、正孔輸送特性を有するだけでなく、電子及び励起子のブロック層としての機能も果たしており、チオフェン系の高分子導電体PEDOT: PSSからなる正孔注入層とPoly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8-BT) からなる発光層の間に、わずか10nm厚程度のPoly[9,9-dioctylfluorene-co-N-(4-sec-butylphenyl)-diphenylamine] (50:50) (F8-TFB) からなるIL層を挿入することで、正孔注入層による発光励起子の消光が抑制可能であることが観測されている¹⁹⁾。さらに、IL層に架橋性ユニットを導入し架橋させることで、その上層に塗布法で発光層を積層することが可能となる。インターレイヤーは、高分子有機EL素子の開発においては、画期的な技術革新の一つであると言える。

高分子有機EL材料の特性向上①：発光効率

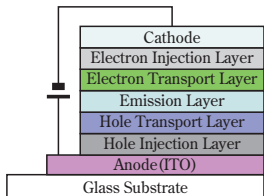
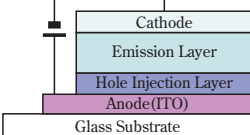
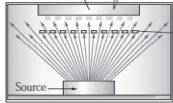
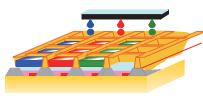
有機EL素子の外部量子効率 (External Quantum Efficiency: EQE) は、以下の式 (1) で表される。

$$EQE = \gamma \cdot \eta_{e-h} \cdot \phi_{ph} \cdot (1-Q) \cdot \eta_{oc} \quad (1)$$

ここで γ は電子と正孔のバランス因子、 η_{e-h} は電子と正孔の再結合・発光励起子生成確率、 ϕ_{ph} は量子収率、 Q は電極による消光因子、 η_{oc} は素子内部で発生した光が外部に取り出される効率を示す。この式に基づくと、電極より注入される電荷量のバランス向上、発光層中の電子・正孔の再結合確率及び励起子生成確率の向上、材料の量子収率の向上、電極からの消光を受けない再結合位置の設計、及び光取り出しに有利な膜厚や光学特性の設計によって発光効率は向上させることができる。これまでに、電子と正孔のバランス因子に関しては電極種と正孔注入材料の選択、量子収率においては量子化学計算を援用した高い発光強度を与える材料の理論設計^{20),21)}、電極消光回避については正孔トラップ設計に加え、高い正孔輸送性を有しつつも高いエネルギー準位であるIL層の開発及び発光層/IL層界面近傍に再結合領域を閉じ込める素子構造設計による改良を進めてきた。

材料開発の観点から更なるEQE向上には、発光励起子生成確率の向上が重要な因子となる。電子と正孔の再結合により生成される励起子には、一重項励起子と三重項励起子があり、その生成確率はスピン統計則に従い、一重項励起子が25%、三重項励起子が75%となる。通常、有機化合物の発光は一重項励起状態からの発光

Table 1 Comparison between small molecule and polymer OLEDs

	Small Molecule	Polymer
		
Process	Dry process (Vacuum evaporation) 	Solution process 
Patterning	Shadow mask	Printing (IJ etc.)
Structure	Complex layer structure (5-6) → Complex process	Simple layer structure (2-3) → Simple process, scalable
Material	Separated function	Integrated function
Issue	Layer structure complexity Difficulty in mask patterning	Performance (esp. lifetime) Patterning technology

(蛍光)のみからであり、残りの75%の三重項励起状態は発光せずに熱失活してしまう。つまり、再結合により得られる励起子のうち25%しか発光に寄与していない(**Fig. 3**)。三重項励起状態からの発光(燐光)を得ることができれば、再結合により生成した励起子の75%を発光として活用することが可能となる。1999年にプリンストン大のForrestと南カリフォルニア大のThompson等^{22)–24)}は、イリジウム錯体や白金錯体を有機EL素子に用いることにより、本来禁制遷移である三重項励起状態からの燐光発光を活用できることを見出した。これは、イリジウム等の重原子による強いスピン-軌道相互作用(重原子効果)に起因するものである。イリジウム錯体等においては、一重項励起子もスピン-軌道相互作用により項間交差(Intersystem Crossing: ISC)を起こし、三重項励起子に変換されるため、生成された励起子を100%燐光として取り出すことができるようになる(**Fig. 3**)。一般に光取り出し効率は20%であるとされていることから、式(1)におけるEQEの上限は20%である。既に燐光材料を用いることで、EQEが20%を示す燐光を用いた有機EL素子の実現されており^{25),26)}、内部量子効率(Internal Quantum Efficiency: IQE)は、ほぼ100%に達している。燐光材料の活用は高効率化においては重要な手段の一つとなっている。

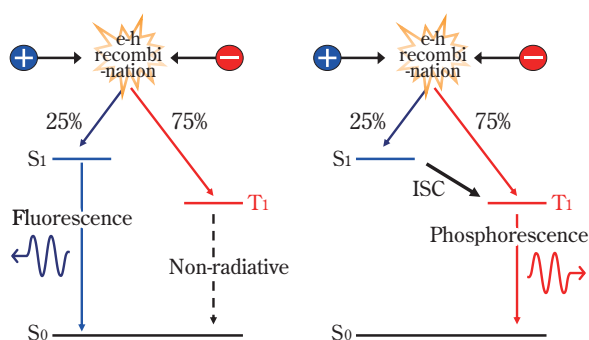


Fig. 3 Schematic illustrations of fluorescence (left) and phosphorescence (right) mechanisms

低分子の燐光材料と高分子を組み合わせた分散型高分子有機EL材料に関しても数多くの研究がなされてきている^{26),27)}。これらの研究では、主鎖が非共役でありその主鎖や側鎖にキャリア輸送ユニットを組み込んだ高分子が分散ホストとして使用される例が多い。組成やパラメータの変化が比較的容易であり、かつ一重項・三重項準位も制御しやすいためと考えられる。メタ結合のポリフェニレン骨格に用いることで、主鎖が共役系でありながら、青色燐光材料の三重項準位にも対応できる高分子も提案されている²⁸⁾。共役系高分子は、その電子の非局在性のために本質的に電荷輸送に優れ低電圧駆動が期待できるので、このような「共役

を適度に制御する」アプローチからの実用材料の設計が期待される。一方、オックスフォード大のBurn等は、塗布による素子作成が可能な燐光材料として、イリジウム錯体等にデンドロンを導入したデンドリマーが有用であることを見出した^{29)–31)}。共役系高分子とデンドリマーを用いた高分子有機EL素子においても、非常に高い特性を示すことが観測されている³²⁾。燐光材料と高分子材料の組み合わせは、高効率化には非常に重要な取り組みであり、今後も多くの研究が進められ特性向上に繋がっていくと考えられる。

一方、蛍光材料を用いた有機EL素子においては、上述したように生成した励起子のうち最大25%しか発光に寄与できない。ところが2000年以降に、一重項励起子の生成確率がスピン統計則の25%を超えているような高効率発光が報告されるようになった^{33)–36)}。共役系高分子においては一重項励起子の生成確率が25%以上になるのではないかという興味深い研究もある一方、低分子系の有機EL素子においては、三重項-三重項対消滅(Triplet-Triplet Annihilation: TTA)により、2つの三重項励起子から1つの一重項励起子が生成されることが報告された^{37),38)}。

F8-TFBをIL層に、Poly[9,9-dioctylfluorene-co-bis-N,N'-(4-butylphenyl)-bis-N,N'-phenyl-1,4-phenylenediamine](95:5)(F8-PFB)を発光層に用いた高分子有機EL素子を**Fig. 4(a)**に示す³⁹⁾。この素子に対して、時間分解EL測定による遅延発光解析を実施した結果、発光成分のうち約20%が遅延発光成分であることが明らかになった(**Fig. 4(b)**におけるDelayed ELの時間ゼロでの値)。**Fig. 4(b)**中の遅延発光の減衰挙動(黒線)と過渡吸収法にて測定したF8-PFB上の三重項励起子密度(青線)の挙動を比較すると、両者の減衰における時間スケールは同程度($\sim \mu\text{s}$)であることが分かった。さらに重要なことに、三重項励起子密度の2乗の減衰曲線(緑線)と比較すると、遅延発光強度の挙動と傾きが等しく(赤点線)、これは、遅延発光の発生には、2つの三重項励起子が関与していることを示唆しており、遅延発光成分はTTAがその起源であることを強く支持する結果と考えられる。このTTAを利用することにより、一重項励起子の生成確率は、スピン統計則の25%に、TTAによる生成成分が加わり向上されることになる^{39)–42)}。既に青色蛍光材料において10%以上のEQEを有する高効率発光素子が報告されている⁴¹⁾。TTAによる一重項励起子生成確率(二つの三重項励起子 T_1 からどれだけの一重項励起子 S_1 が生成されるか)に関しては5%~50%といくつかの説が考えられており^{38),43),44)}、未だに結論はついていない。最も多い場合では2つの三重項励起子から1つの一重項励起子が生成されると考えられるため、75%の半分の37.5%が加わり、一重項励起子の全生成確率は $25\% + 37.5\% = 62.5\%$ となる³⁸⁾。

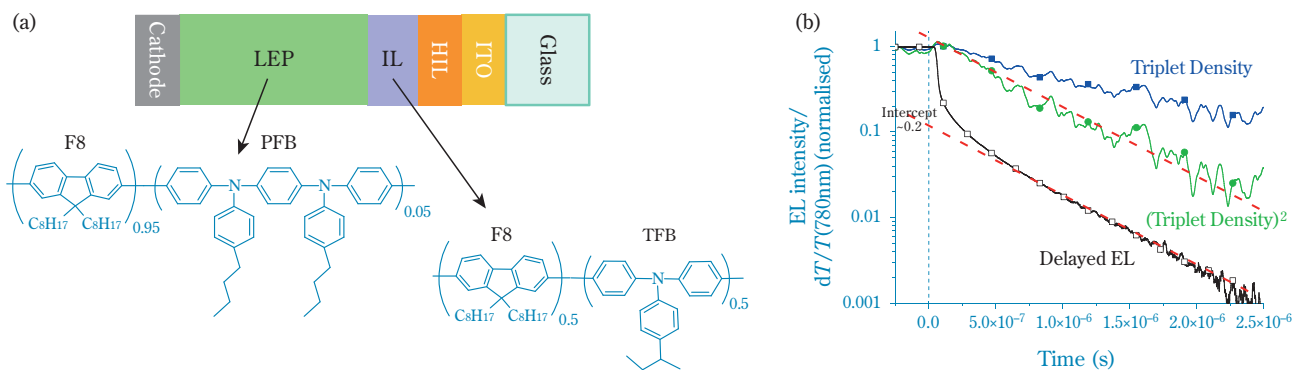


Fig. 4 (a) Device structure and chemical structure of material used, (b) Electroluminescence turn off of the prototypical device (black) compared with the time resolved transient triplet absorption (blue) and its square (green)

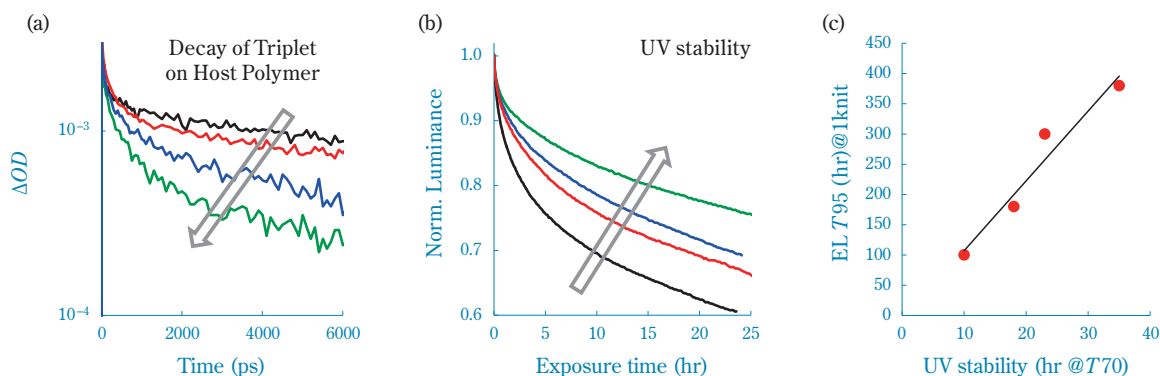


Fig. 5 (a) TCP dependence of triplet density on host polymer measured by the transient absorption of 780nm, (b) TCP dependence of UV stability, (c) Relation of device T95 with UV stability

さらに改良検討を続けた結果、我々は、TTAを効率良く生じさせる三重項増感高分子 (Triplet Control Polymer: TCP) を開発し、これを青色発光性高分子とブレンドすることで、有機EL素子の駆動において、三重項励起子が発光効率だけでなく、輝度寿命にも大きく影響を与えることを明らかにした。Fig. 5(a)は過渡吸収分光法を用いて測定されたホスト高分子上に存在する三重項励起子密度に対応した光学密度 (Optical Density: OD) 変化、 ΔOD 、のTCPの濃度依存性を、Fig. 5(b)はそれぞれに対応するUV耐久性を示している。Fig. 5(a)においてホスト高分子上の三重項励起子密度の減衰が早いほど、つまり三重項励起子が早く無くなるほど、Fig. 5(b)におけるUV耐久性が高い傾向がある。さらにFig. 5(c)に示したように、UV耐久性と有機EL素子寿命が比例関係にあることが確認されている。つまり、Fig. 6に示したように、発光性高分子上の三重項励起子T₁をTCPへ移動させ、その三重項励起子T₁をTCP上でTTAさせる。さらにTTAにより生成された一重項励起子S₁を発光性高分子にエネルギー移動させ、発光させるというサイクルをいかに効率良く回すかが重要であると考えている。素子中では電子と正孔の再結合により生成される励起子の75%を占める三重項励

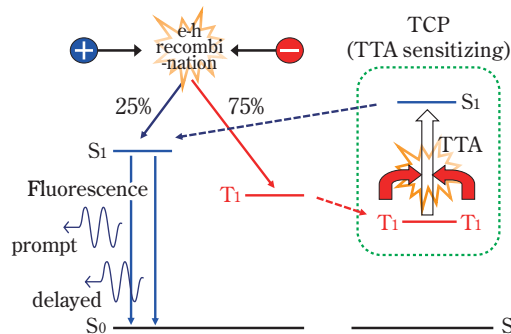


Fig. 6 Schematic illustration of TTA process with TCP

起子は高密度 (10¹⁶–10¹⁷ cm⁻³)³⁹⁾ で存在すると推定されており、通常は非発光遷移で消滅するが、場合によってはそのエネルギーから材料劣化を招いていたと推測される三重項励起子をTTA機構によって速やかに消滅させ、遷移の早い一重項励起子に還元することで、効率のみならず寿命の向上も改良されたと考えている。

高分子有機EL材料の特性向上②：寿命

素子を一定電流で駆動すると輝度が徐々に低下して

いくが、これを耐久性又は寿命と呼んでいる。例えば、輝度が5%低下するまでの時間をT95として寿命の指標とする場合がある。有機ELのような自発光デバイスでは、ある特定の画素が周囲の画素と比べてわずか数%でも輝度が低下すると、それが残像のように認識されてしまう。一般的に「焼き付き現象」と呼ばれる。これに対しては、ディスプレイの駆動方式等による対策と共に、発光材料そのものの輝度低下を抑制することが重要となる。高分子EL素子の駆動では、EL (electroluminescence) 強度が低下するのに伴いPL (photoluminescence) 強度も低下していき、これらの間には一定比率の関係がある。EL強度低下の主原因はPL強度の低下であると考えられているが、その他にも電極からの不純物の拡散、電極からの電荷注入の低下による電荷バランス悪化も考えられる。PL強度を低下させる因子は、①結合開裂による材料劣化、②トラップサイトの生成、③材料由来の不純物、④水分や酸素等の外的因子、などに起因すると推察している。また有機EL素子では発光材料や電荷輸送材料中の不純物、例えば反応に用いた触媒の残渣、重合活性基の残存、金属あるいはハロゲン種等の不純物がEL特性を大きく低下させるため、モノマー純度向上、触媒の高活性化による副反応の抑制や使用量削減、ポリマー重合後の末端処理や後精製によるポリマー純度向上が必須である。最近の当社の例では、Pdなどの金属、及びハロゲン残渣についてはppmレベルの管理を行っており、それらの影響を最小化している。

これまでにPL強度の低下について詳細な検討を行なった結果、電子あるいは正孔のみの通電、即ち電子メジャーデバイス、正孔メジャーデバイスではPL強度の低下は見られないことを確認している⁴⁾。また、ホストとなる高分子と発光性低分子化合物を混合して素子とし、駆動劣化後の素子を分解して調べる手法を用いて、高分子が一部不溶化すること、また低分子化合物は定量的に抽出され、その蛍光強度も駆動前からほとんど変化していないことを確認している⁴⁾。これらの事象か

ら、材料のPL強度の低下は、正孔と電子が再結合してできる励起状態が関係していること、また発光ユニットが劣化しているのではなく、高分子中に何らかの消光因子が生成することによってPL強度が低下することが強く示唆された。さらに駆動後のPL強度はTg以上の加熱により回復することから、高分子中に何らかの可逆的な消光因子が生成してくることが輝度低下の原因であると推察した。

可逆性を有する消光因子の解析の一例として、熱刺激電流測定法 (Thermally Stimulated Current: TSC、リガク社製熱刺激電流測定システムTS-FETT) によるトラップ解析を紹介する。通常のTSC測定においては、エネルギーが0.15eV (90K) ~ 0.90eV (400K) の範囲のトラップ (浅いトラップ) が検出可能であるが、我々はTSC測定にUV照射を組み合わせることで0.90eV ~ 2.0eVのエネルギーを有するトラップ (深いトラップ) についても検出可能な手法を開発した⁴⁵⁾。この深いトラップ解析結果をFig. 7に示す。Fig. 7(a)より、駆動に伴うEL強度の低下とトラップ生成量は比例関係にあることが分かった。Fig. 7(b)にはUV照射により材料を劣化させた際のPL強度の低下とトラップ生成量の関係を示しているが、こちらにおいてもPL強度が低下するに比例してトラップ量は増加していくことが観測された。トラップは、材料が励起状態を経由することで生成すること、またPL消光因子と関連していることを強く示唆している結果であると考えており、電子メジャーデバイス又は正孔メジャーデバイスでは、通電前後でPL強度の低下が見られない結果とも一致している。さらに、ここで紹介したPL/EL強度とトラップ生成量の比例関係は、浅いトラップでは確認されず、深いトラップに特有の結果である。

PL強度の耐久性に関し、ホストのみの系 (Case 1)、及びホスト/緑燐光エミッター (G-em) ブレンド系 (Case 2、Case 3) を用いて詳細に検討した解析結果をTable 2にまとめる⁴⁶⁾。異なる励起波長を用いることで、Case 1ではホストのみを励起、Case 2ではホスト

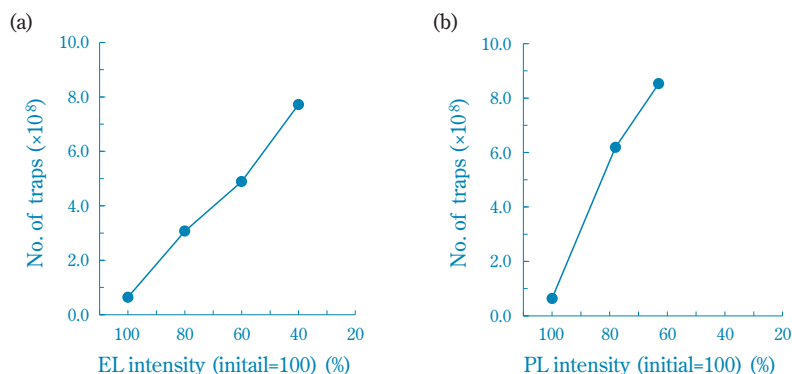


Fig. 7 (a) EL intensity vs. the number of traps generated by device driving, (b) PL intensity vs. the number of traps generated by UV irradiation

Table 2 Relative stability among three hosts. Two difference combinations of host and emitter are studied.

	Case 1	2	3
	325nm Ex	365nm Ex	450nm Ex
Scheme			
Excited	Host	Host/G-em	G-em
Emission	Host	G-em	G-em
Normalized stability (T80)			
Host 1	1	1	1
Host 2	1.0	1.6	2.7
Host 3	1.2	1.8	5.1

とエミッターの両方を励起、Case 3ではエミッターのみを励起するように調整し、それぞれのPL強度を観測した。各Caseにおいて、3種類の異なるホストを用い、その依存性を比較検討した。Case 1において、3種類のホストはほぼ同等のUV耐久性 (T80) を示した一方、Case 2及びCase 3においては顕著なホスト依存性が観測された。Case 1より3種類のホストのPL耐久性はほぼ同等であることから、Case 2及びCase 3において観測されたホスト依存性は、表中のエネルギー準位図に示されているように、ホスト上に滞留している励起子量 (密度) と関係していると考えられる。つまり、①ホスト上の励起子をいかに効率良くエミッター上にエネルギー移動できるか、及び、②エミッターからホストへの逆エネルギー移動をいかに少なくできるかが高PL耐久性において重要な因子であると考えられる。Host 1→Host 2→Host 3の順に、上記①及び／又は②の効果が生じやすくなり、その結果耐久性が向上したと考えられる。ISCが素早く起こることから、特に三重項励起子がホスト上に滞留することによる消光因子の生成を抑制することが、安定性の向上には重要な設計指針であると考えられる。

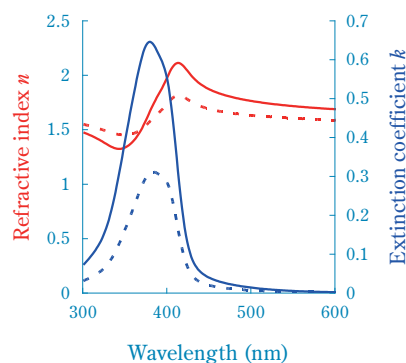
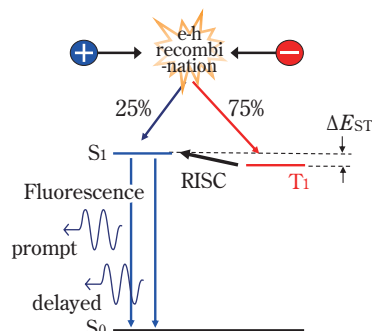
今後の展望

今後の材料開発における更なる特性向上の観点で重要な材料設計と考えられる面配光及びTADF機構について述べておきたい。

発光ユニットを高分子に組み込む設計において、発光ユニットの形状及びポリマーの面配向性を最適設計すると、遷移双極子モーメントが基板面内方向に配向し、発光がより基板から取り出され易いものとなって光取り出し効率が向上し、EQEが大きく改良されることを見出している^{47),48)}。双極子モーメントの配向につ

いては低分子化合物で多くの例が報告されているが⁴⁹⁻⁵¹⁾、高分子の例として、F8-PFB = 95 : 5について分光エリプソメトリー法を用いて光学定数を測定した結果をFig. 8に示す。基板に対して面内方向 (実線) 及び垂直方向 (破線) における光学定数が異なることが観測され、F8-PFBのような基本的な高分子においても面配向性が高いことが分かった。特に共役系高分子では基板上に塗布形成しただけで自発的に共役面が配向する傾向があるため、適切に設計された発光部を組み合わせることにより、遷移双極子モーメントの面配向が促進される結果であると解釈している。高分子ならではの「面配向の自発形成」として非常に興味深い材料設計と考えている。

蛍光・燐光に次ぐ「第3の発光材料」として最近大いに注目を集めている熱活性化遅延発光 (Thermally Activated Delayed Fluorescence: TADF) 材料は、イリジウムや白金等の重金属を用いずに三重項励起子を一重項励起子に変換する技術である。理論上のIQEは燐光材料と同じく100%が期待できるため、近年多くの研究が進められている⁵²⁾。励起一重項状態 (S_1) のエネルギーと励起三重項状態 (T_1) のエネルギーの差を小さくすることで、 T_1 から S_1 への逆項間交差 (Reverse Intersystem Crossing: RISC) が熱的に可能となり、通常無輻射失活する T_1 を S_1 に変換し発光する機構であ

**Fig. 8** In-plane (solid line) and out-of-plane (dashed line) refractive index (red) and Extinction coefficient (blue)**Fig. 9** Schematic illustration of TADF process

る。Fig. 9にTADFの発光機構を示す。TADFにおいては、直接再結合で生成されたS₁からのprompt発光と、T₁からRISCにより変換されたS₁からのdelayed発光の2種類が存在する。後者はT₁を経由するため発光が遅れるが同一の励起状態（S₁）からの発光であるためスペクトルは一致する。TADFの効率において重要なRISCの速度定数は、次式(2)で与えられる；

$$k_{\text{RISC}} \propto \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{ST}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2)$$

ここで、 k_{B} はボルツマン定数、 T は温度を表しており、RISCはS₁とT₁のエネルギー差（ ΔE_{ST} ）が小さいほど効率的となる^{53),54)}。 ΔE_{ST} は交換積分に比例しているの、TADF材料はHOMOとLUMOの重なりを小さくするように設計すればよく、Donor（D）性を有するユニットとAcceptor（A）性を有するユニットとの組み合わせにより設計される。しかしながら一方で、高い蛍光量子収率を有するためにはHOMOとLUMOの重なりが必要となるため、DとAの間を“適度に調節”する設計が重要となる^{55)–57)}。

最近では、TADF材料を上記したように発光材料として用いるのではなく、蛍光発光材料に対するアシストドーパント材料として用いることも検討されている。TADF上で電荷再結合させ、RISC経由の一重項励起子を含めた全ての一重項励起子をフェルスター型エネルギー移動により速やかに蛍光発光材料へ移動させ、発光を得る非常に興味深い機構である⁵⁸⁾。

低分子化合物での開発の後を追ひ、高分子材料においてもTADF機構を発現させる取り組みもなされてきており、最近報告も増加してきている。高分子の主鎖もしくは側鎖にD、Aを交互に配列する設計や、あるいは予めD-Aを組み合わせたTADFユニットを高分子の主鎖あるいは側鎖に導入する設計、さらにはこれら設計のデンドリマータイプのものなどがある。最近の設計については総説を参考されたい⁵⁹⁾。

まとめ

近年の有機EL搭載機器の増加にともない、有機EL素子に用いられる発光材料においては、大型パネルを低コストで製造するための溶液製膜法に適した塗布型発光材料に注目が集まってきている。特に高分子有機EL材料は、様々な機能を一つの材料に統合し設計できる点、可溶性であり印刷法などの手法で大面積の画素塗り分けが可能である点など、様々な特徴を有する。励起子や電荷の高分子中の振る舞いなどの基礎的な現象を理解しつつ、高効率化及び長寿命化のためにはTTAプロセスやTCPブレンドなどによる励起子マネジメントが重要である。

Table 3 Latest performance of PLED

Spin coated/Bottom emission device		End/2017	
ITO/HIL/IL/EML/NaF/Al		Achieved	
Xylene ink			
R	Efficiency (cd/A)	24	
	CIE- <i>x,y</i>	0.66, 0.34	
	T95 (hr) @1knt	5800	
G	Efficiency (cd/A)	85	76
	CIE- <i>x,y</i>	0.32, 0.63	0.32, 0.63
	T95 (hr) @1knt	15000	25000
B	Efficiency (cd/A)	8.0	9.2
	CIE- <i>x,y</i>	0.14, 0.11	0.14, 0.12
	T95 (hr) @1knt	400	750

当社で現在開発中の高分子有機EL発光材料の特性をTable 3に示す。ここ数年で効率、寿命、色度CIE (*x,y*)いずれも大きく改善し、赤・緑・青色材料いずれも高効率・長寿命な特性を有している。ここで、CIEはCommission Internationale de l'Éclairageの略であり、CIE-*x,y*は、色度座標を表す。塗布型有機EL材料の特性としては、我々の知る限り最高レベルの特性を有する材料系であると自負している。共役系高分子有機EL材料の最適化は勿論のこと、面配向性やTADF機構などの新しい設計指針も積極的に取り入れることで、更なる高特性を有し、かつ大型有機ELディスプレイの製造に適用可能な高いプロセスロバスト性を有する共役系高分子有機EL材料の開発を進めていきたい。

引用文献

- 1) C. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **51**, 913 (1987).
- 2) J. H. Burroughes *et al.*, *Nature*, **345**, 539 (1990).
- 3) 住友化学(株), JP H3-244630 A (1991).
- 4) C. Sekine *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, 034203 (2014).
- 5) N. C. Greenham *et al.*, *Nature*, **365**, 628 (1993).
- 6) M. Bernius *et al.*, *Adv. Mater.*, **12**, 1737 (2000).
- 7) M. Bernius *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Elect.*, **11**, 111 (2000).
- 8) M. Bernius *et al.*, *Thin Solid Films*, **363**, 55 (2000).
- 9) M. Inbasekaran *et al.*, *Synth. Met.*, **111-112**, 397 (2000).
- 10) Arno Kraft *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 402 (1998).
- 11) C. Ego *et al.*, *Adv. Mater.*, **14**, 809 (2002).
- 12) T. Miteva *et al.*, *Adv. Mater.*, **13**, 565 (2001).
- 13) J. H. Lee and D. H. Hwang, *Chem. Comm.*, 2836 (2003).
- 14) D. Vak *et al.*, *Mater. Chem.*, **14**, 1342 (2004).

- 15) 大森 裕, 応用物理, **76**(5), 522 (2007).
- 16) W. Wu *et al.*, *Microelectronics Journal*, **35**, 343 (2004).
- 17) Q. Hou *et al.*, *Macromolecules*, **37**, 6299 (2004).
- 18) S. Tokito *et al.*, *Org. Electron.*, **4**, 105 (2003).
- 19) J. S. Kim *et al.*, *App. Phys. Lett.*, **87**, 023506 (2005).
- 20) N. Akino and Y. Zempo, *MRS Proceedings*, **846**, DD2.3 (2005).
- 21) Y. Zempo *et al.*, *J. Phys. Cond. Matt.*, **20**, 064231 (2008).
- 22) M. A. Baldo *et al.*, *Nature*, **395**, 151 (1998).
- 23) M. A. Baldo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 4 (1999).
- 24) C. Adachi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **90**, 5048 (2001).
- 25) S. Watanabe *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 1186 (2007).
- 26) J. Liu and Q. Pei, *Curr. Org. Chem.*, **14**(18), 2133 (2010).
- 27) C. Lee *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2280 (2000).
- 28) J. Liu and Q. Pei, *Macromolecules*, **43**, 9608 (2010).
- 29) M. J. Frampton *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2881 (2004).
- 30) S. C. Lo *et al.*, *Adv. Mater.*, **17**, 1945 (2005).
- 31) S. C. Lo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16681 (2009).
- 32) J. Pollow *et al.*, *SID'05 Digest*, 1071 (2005).
- 33) C. Rothe *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 076602 (2006).
- 34) J. S. Wilson *et al.*, *Nature*, **413**, 828 (2001).
- 35) M. Wohlgenannt *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 197401 (2002).
- 36) M. Segal *et al.*, *Phys. Rev. B*, **68**, 075211 (2003).
- 37) D. Y. Kondakov, *J. Appl. Phys.*, **102**, 114504 (2007).
- 38) D. Y. Kondakov *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **106**, 124510 (2009).
- 39) S. M. King *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109**, 074502 (2011).
- 40) A. P. Monkman, *ISRN Mater. Sci.*, **19**, 670130 (2013).
- 41) M. Roberts *et al.*, *SID Sym. Digest Tech.*, **42**, 1820 (2011).
- 42) Y. Tamai *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 2733 (2014).
- 43) C. E. Swenberg and N. E. Geacintov, "Organic Molecular Photophysics", John Wiley and Sons, NY (1973).
- 44) D. Y. Kondakov, *J. Soc. Inf. Disp.*, **17**, 137 (2009).
- 45) 林 直樹・秋野 喜彦, 有機EL討論会 第18回例会予稿集, 39 (2014).
- 46) T. Yamada, *SID Sym. Digest*, **47**, 487 (2016).
- 47) 山本 恭子 ほか, 有機EL討論会 第15回例会予稿集, 61 (2012).
- 48) 山田 武 ほか, 有機EL討論会 第15回例会予稿集, 59 (2012).
- 49) D. Yokoyama *et al.*, *Org. Electron.*, **10**, 127 (2009).
- 50) J. Frischeisen *et al.*, *Org. Electron.*, **12**, 809 (2011).
- 51) M. Flämmich *et al.*, *Org. Electron.*, **12**, 1663 (2011).
- 52) A. Endo *et al.*, *Adv. Mater.*, **21**, 4802 (2009).
- 53) H. Uoyama *et al.*, *Nature*, **492**, 234 (2012).
- 54) A. Endo *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 1 (2011).
- 55) K. Kawasumi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 11908 (2015).
- 56) Q. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14706 (2012).
- 57) K. Sato *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **110**, 1 (2013).
- 58) H. Nakanotani *et al.*, *Nature Commun.*, **5**, 4016 (2014).
- 59) Y. Xie and Z. Li, *J. Poly. Sci.*, **A 55**, 575 (2017).

PROFILE



秋野 喜彦
Nobuhiko AKINO

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
グループマネージャー
Ph.D.



山田 武
Takeshi YAMADA

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
グループマネージャー
(現職：有機EL事業化室部長)



津幡 義昭
Yoshiaki TSUBATA

住友化学株式会社
先端材料開発研究所
主席研究員
理学博士

再生医療用iPS細胞セルバンクの GMP製造及び レギュレーション対応

3 すべての人に
健康と福祉を



大日本住友製薬株式会社

再生・細胞医薬神戸センター

大 原 英 剛

安 藤 覚

岸 野 晶 祥

GMP Manufacturing of iPS Cells and Cell Bank for Regenerative Medicine

Sumitomo Dainippon Pharma Co., Ltd.

Regenerative & Cellular Medicine Kobe Center

Hidetaka OHARA

Satoshi ANDO

Akiyoshi KISHINO

Induced pluripotent stem cells (iPSC) can differentiate into a large variety of cells in the body. iPSC is expected to be applied in the field of regenerative medicine. Sumitomo Dainippon Pharma Co., Ltd. is now developing some iPSC derived cellular therapeutic products for treatment of nervous system and eye diseases. In this article, we report on the establishment of iPSC using Sendai virus vectors and on the construction of cell banks for clinical use under GMP compliance.

はじめに

人工多能性幹細胞（iPS細胞）は、体内の様々な組織や臓器の細胞に分化することが可能であり、創薬や農薬・化学物質の安全性評価への利用にとどまらず、分化誘導した細胞・組織を患者に投与する再生医療に活用することが期待されている（Fig. 1）。

当社ではセマフォリン阻害剤等を用いた中枢神経系の再生研究に従前より取り組んでおり、また、住友化学株式会社においては安全性評価研究の一環としてES細胞の高度な取り扱いや分化誘導の技術が蓄積されてきた。これらのバックグラウンドを活用し、当社では神経系疾患領域や眼疾患領域を対象とした複数のiPS細胞由来細胞加工製品（再生医療等製品）の開発を進めている。

iPS細胞から分化した細胞・組織を再生医療に用いるにあたり、患者本人の細胞由来のiPS細胞を用いる自家移植と健常ドナーの細胞由来のiPS細胞を用いる他家移植の選択肢があるが、当社は、安定した品質の細胞加工製品を長期的に製造可能な点や製造コスト面を考慮し、他家移植を再生医療ビジネスの最初のアプローチとした。

再生医療目的にて患者に投与する細胞加工製品を製造する際には、GMP（Good Manufacturing Practice）

等の関連するレギュレーションに従う必要があり、原料細胞となるiPS細胞についても同様である。当社は事業規模拡大の観点から日本に加えて米国においても細胞加工製品の開発を目指しており、そのためには日米双方のレギュレーションに適合したiPS細胞が必要となる。今回、日米双方にて臨床用途に使用可能な他家iPS細胞をセンダイウイルスベクター法で樹立し、セルバンク化を完了した。これによって高品質の細胞加工製品を安定的に製造するための原料が確保されたことになる。

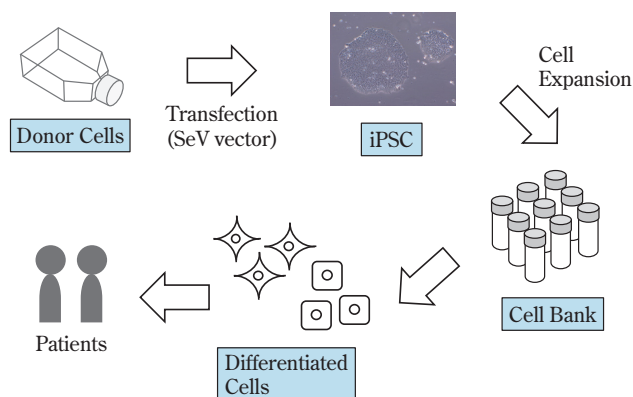


Fig. 1 Clinical application of iPS

ドナー細胞

1. ドナーに対する要件

他家移植として再生医療に用いるiPS細胞を樹立するには、その原料細胞として健常ドナーから採取した細胞が必要となる。

ドナーに対して要求される条件は、日米双方にてレギュレーションに規定がある。すなわち、日本では「生物由来原料基準（平成26年9月26日制定、厚生労働省告示第375号）」や「ヒト（同種）iPS（様）細胞加工医薬品等の品質及び安全性の確保について（平成24年9月7日薬食発0907第5号）」等に、米国では「Code of Federal Regulations Title 21 Part 1271 Subpart C」等にドナー候補者に対して確認すべき事項（健康状態や病歴等）が規定されている。これらの規定に加え、当社独自の条件として、年齢や性別、開発対象疾患に関する病歴（血縁者も含む）等を追加し、ドナーに対して要求するクライテリアを設定した。

iPS細胞の原料細胞として当社ではドナーより採取した血液から分離して得られるPBMC（末梢血単核球）を用いた。血液からPBMCを分離する工程は、細胞加工製品の原料となるものであることからGMP又はそれに準じた管理下で実施する必要があると考えられたが、日本国内では実施可能な受託施設が見つからず、また、米国レギュレーションに適合したドナー候補者のリクルートも困難であった。そこで、当社にて検討した方針や実施計画に基づき、ドナー選定からPBMCの分離までの実際の作業を米国の大手製造受託会社に委託した。

ドナー候補者のリクルートに先立ち、本案件が倫理上の観点より妥当であるとの承認を当社及び受託会社側の双方の倫理審査委員会にて受けた。ドナー候補者からはインフォームドコンセントとして、自由意志による同意を文書にて得た。個人情報保護の観点より、受託会社において匿名化された状態のPBMCを受領し、当社にてiPS細胞を樹立した。

2. ドナーに対するウイルス検査

細胞加工製品は細胞そのものを人体に投与するため、その細胞がウイルスに感染している場合は重篤な健康被害の原因となる可能性がある。ドナーが過去に持続感染性のウイルスに感染した経歴を有する場合、現在の健康状態が良好であっても細胞がウイルスに感染しているリスクがあり、更に、細胞に対してウイルスろ過やガンマ線照射等のウイルス除去作業を実施することも困難である。従って、ドナー候補者が持続感染性ウイルスに感染していないかどうかを確認することが重要であり、日米双方のレギュレーションの要求事項でもある。

ドナー候補者に対して実施すべきウイルス検査については、検査が必要なウイルスの種類や検査方法がレギュレーションに規定されている。HIV（ヒト免疫不全ウイルス）や肝炎ウイルスのように重篤な疾病の要因となり、かつ、分布地域が全世界的であるウイルスは日米双方において検査が要求される。一方で分布地域が限定的なウイルス、例えばウエストナイルウイルスについては、米国では多くの地域に分布していることからレギュレーションに検査の必要性が規定されているが、日本では現在のところ国内感染報告はなくドナー候補者の海外渡航歴等を参考に実施の要否を判断すればよい。このように双方のレギュレーションの要求事項が完全には一致していない部分はあるが、当社が樹立するiPS細胞は日米双方にて使用することを想定しているため、片方のレギュレーションのみに規定されているウイルスについても全て検査対象に含めた。

さらに、ウイルスに感染した直後には、体内でウイルスが十分には増殖していないため、検査結果が陰性となるケースを考慮し、ドナー候補者に対するウイルス検査は2回実施することが必要と判断した。具体的には、1回目の検査はPBMC分離用の採血前に実施し、一定の期間（ウインドウピリオド）を空けた後に2回目の検査を実施した。ウインドウピリオドの期間については、ウイルスの感染後の体内動態や免疫応答を考慮し、「輸血用血液等の選別と調査に関するガイドライン（日本赤十字社 血液事業本部）」も参考にウイルスを検出可能となる期間を設定した。ウインドウピリオド前後のいずれの検査においてもクライテリアを満たしたドナー由来のPBMCをiPS細胞の樹立に使用した。

原材料

1. センダイウイルスベクター

ドナーから採取した細胞を用いてiPS細胞を樹立する際には、適切な方法により細胞を発生初期の段階に戻すための遺伝子（初期化遺伝子）を細胞内に導入する必要がある。遺伝子導入の方法は種々の方法があるが、導入遺伝子やベクターがゲノムに挿入されてしまうと発がんリスクが高くなる恐れがあることから、医療用として使用する観点からはそのようなゲノム挿入が発生しないことが重要である。また、安全性の観点から遺伝子導入に使用した試薬や導入された遺伝子が製品に残存しないことが望ましい。今回、当社ではこれらの条件に合致する方法として、センダイウイルスベクターによる遺伝子導入法を採用した。

当社は2014年9月にセンダイウイルスベクターを用

いた初期化法によりヒト再生医療用途の臨床用iPS細胞を作製する技術に関する特許実施許諾契約を株式会社IDファーマと締結しており、同社の開発した「CytoTune®-iPS 2.0LG」(SeVベクター)¹⁾をiPS細胞の樹立に使用した。本キットには、Fig. 2 (株式会社IDファーマの許諾を受けて掲載) に示す3種のベクターが含まれている。SeVベクターは当時、研究グレード品のみが市販されていた状況であったため、市販前の臨床グレード品の提供を受けて使用した。

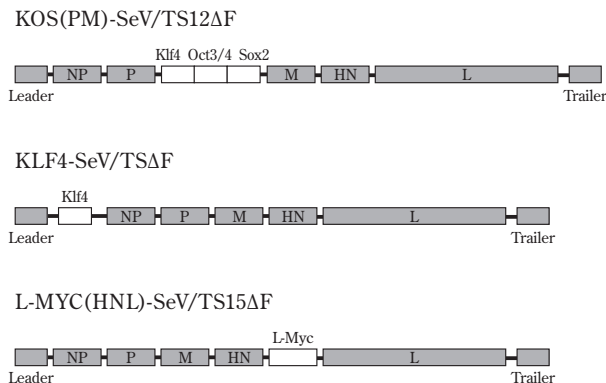


Fig. 2 Structure of SeV vector

SeVベクターはRNAウイルスベクターであり、細胞質にて複製、転写、翻訳が行われる。導入遺伝子が細胞内にDNAの状態で存在することはなく、宿主のDNA配列の中に組み込まれることが原理上ないことから、宿主ゲノムの変異リスクが低いベクターであり、遺伝子治療への利用も検討されている。

更に、このSeVベクターは、感染に必要なFタンパク質をコードする遺伝子を欠失(ΔF)させることにより、感染した細胞から感染性ウイルス粒子が産生されない非伝播性ベクターである²⁾。また、ゲノムRNAの複製に必要なポリメラーゼ関連遺伝子に温度感受性変異が導入されており、特定の条件(温度)で培養することにより細胞に導入されたゲノムRNAの複製が抑制されるため、培養条件を調整することにより細胞内の残存を減らすことが可能である³⁾。

2. 原料

細胞加工製品は、従来の医薬品と比較し多種類の原料(培地、培地に添加する因子、凍結保存用溶液等)を用いて製造される。細胞加工製品は体内に直接投与されるものであることから、製品は無菌である必要がある。一般的な医薬品の製造工程では無菌化のために無菌ろ過又はオートクレーブといった手法が用いられるが、細胞加工製品にこれらを適応す

ることは困難である。従って、仮に原料が菌で汚染されていた場合には、製造中に菌を除去することが現実的に不可能であり、無菌である原料を使用することが無菌保証の観点から極めて重要である。これに加え、動物に由来する原料については、マイコプラズマやウイルスによる汚染リスクが高いため、試験にてこれらによる汚染がないことを確認する必要がある。これらの原料の汚染に関しては、日米双方のレギュレーションにも必要な試験等が定められている。

そこで、今回の製造には、原料細胞(PBMC)やSeVベクターを含め、全て無菌性が事前に確認された原料を使用した。更に、生物由来の原料については、マイコプラズマやウイルス否定試験の実施に加え、牛海綿状脳症(BSE)や伝染性海綿状脳症(TSE)の観点にて対応すべき内容、例えば反芻動物において高リスク部位である脊髄等に由来する原料は使用できないといった規定が「生物由来原料基準」に定められており、これに適合するものを使用した。

また、GMP製造においては、原料メーカーの製造環境や管理体制、品質試験の実施状況等に問題がないことを確認することも重要であり、監査等により原料メーカーの評価を実施した。評価結果やメーカーが実施している出荷試験の内容等により各原料のリスク度合いを評価し、リスクが高い可能性がある原料については、必要に応じて自社にて試験を追加実施してリスクが低いことを確認した。

3. 資材

細胞加工製品の製造に使用するフラスコやピペット等の資材についても、細胞等が直接接触するものであることから、原料と同様に適切な品質管理が必要となる。無菌であることは資材においても重要な品質特性であり、今回の製造で使用した全ての資材について、ガンマ線照射等により適切なレベルの滅菌処理が実施されていることを確認した。また、原料と同様、牛海綿状脳症(BSE)や伝染性海綿状脳症(TSE)に関連するリスクが低いことを確認した。

今回の製造においては全てプラスチック製のディスプレイザブル資材を使用した。プラスチックに含まれる可塑剤やその他の成分が細胞に影響を及ぼす可能性があることから、USP Class VIや日本薬局方プラスチック製医薬品用容器試験等に従い、容器からの溶出成分が細胞毒性を示さないことが確認されたものを使用した。

また、異物が細胞に混入してしまうと、異物が体内に移行するリスクに繋がることから、重要な資材については異物が認められないことを目視で全数確認した上で製造に使用した。

製造

1. GMP管理

iPS細胞及びそのセルバンクは、当社の再生・細胞医薬神戸センターの細胞加工施設（CPC：Cell Processing Center）にて作製した。セルバンクは臨床用途で使用するものであることから、製品の有効性及び安全性を保証するため、医薬品等の製造及び品質管理に関するレギュレーションであるGMPの管理下にて製造した。国内のGMP要件のみならず、米国でのGMP規制であるcGMP（Code of Federal Regulations Title 21 Part 210-211）にも準拠した体制及び設備を構築した。

細胞加工製品に対してGMPをどのように適応するかについては、先進的な分野であることから細部のレギュレーションが充足しておらず、社内での経験も蓄積されていない状況であった。そこで、独立行政法人医薬品医療機器総合機構（PMDA）との当局相談も活用し、必要な対応を判断した。更に、日米で規制要件に差があることから、当社米国子会社（Sunovion Pharmaceuticals Inc.）にも参画を依頼し、海外コンサルタントの見解も参考にした。

施設の管理においては、細胞加工製品の微生物学的汚染を防ぐため、製造環境を清浄に保つことが重要なポイントである。CPC内の清浄度は日本薬局方参考情報の無菌医薬品製造区域の環境モニタリング法や米国レギュレーション（cGMP等）に従い管理した。細胞はグレードA（ISO14644-1 Class5に相当）にて管理された安全キャビネット内にて取り扱い、安全キャビネットが設置された作業室の環境はグレードB（ISO14644-1 Class6に相当）にて管理した。

2. セルバンク

細胞加工製品の製造においては、細胞自体の均一性、恒常性を維持することが難しいことから、一定の品質の製品を得るためには製造方法や原料のコントロールが重要である。特に原料となる細胞は製品の品質に及ぼす影響度が大きく、原料細胞を大量にストックすることで同一の原料細胞から安定した品質の製品を長年に渡って繰り返し製造することが可能となる。この細胞ストックは「セルバンク」と呼ばれ、従来のバイオ医薬品製造においても一般的に使用されるシステムである。種細胞（シードストック）よりマスターセルバンク（MCB）が作製され、更にMCBを原料としてワーキングセルバンク（WCB）が作製され、WCBを製品の製造に使用する2段階のセルバンクシステムが多くのケースで採用される。

当社で開発中の細胞加工製品は他家製品であり、iPS細胞を分化させて複数品目の細胞加工製品を製造することを想定している。そこで、PBMCを原料としてSeV

ベクターを用いてiPS細胞を樹立した後、iPS細胞を拡大培養してMCB、WCBを作製することにした。開発中の細胞加工製品の製造スケールや市場規模等を考慮すると、MCB、WCBはそれぞれ数百本レベルで必要と考えられ、更に、10年単位のレベルで保管することを考慮すると凍結細胞であることが必須なことから、これらに合致するセルバンク製造方法（Fig. 3）を検討、構築した。

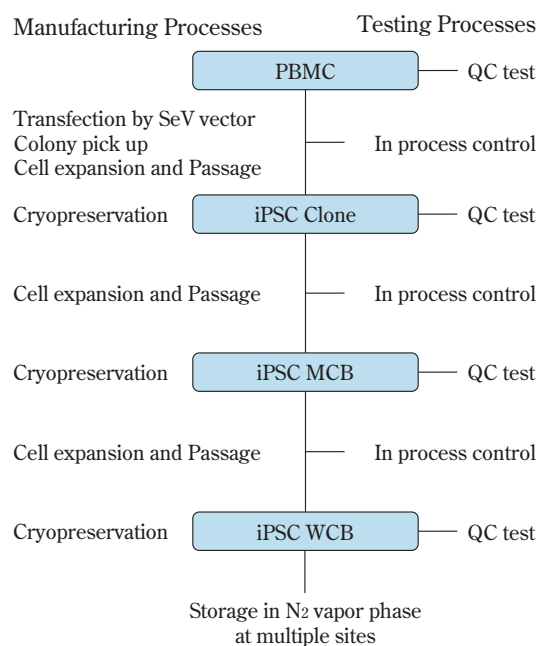


Fig. 3 Manufacturing process of iPS cell bank

3. 製造方法の検討

(1) iPS細胞樹立

SeVベクターを用いてPBMCに初期化遺伝子を導入し、iPS細胞を樹立する工程については、SeVベクター開発元のプロトコルをベースにしたが、以下に述べるような種々の検討を経て当社独自の樹立方法を構築した。

iPS細胞の樹立に使用したSeVベクターである「CytoTune®-iPS 2.0LG」には上述の通り3種のベクターが含まれている。各ベクターの使用濃度については、遺伝子導入の対象となる細胞の種類やその他の条件に応じて最適な濃度が存在するため、複数の濃度でPBMCよりiPS細胞を実際に樹立し、樹立効率や導入遺伝子の残存等を比較した。また、導入遺伝子の細胞内残存についても培養温度に依存して変動するため、培養温度の最適化検討を実施したところ、極めてわずかな温度の違いで残存レベルが大きく変化し得ることを示唆する結果が得られた。そこで、実際のiPS細胞の樹立においてはキャリプレートされた温度計を用い、インキュベータ内の温度を通常の培養と比較して更に厳密に管理した状態で細胞を培養した。

また、培養容器については、一般の研究ラボでは細胞操作の容易性等を考慮し、蓋を開閉しやすいシャーレやプレートが使用されることが多いが、培養中に汚染因子が細胞に混入するリスクを低減するため、閉鎖系の細胞培養容器が望ましいと考えた。そこで、閉鎖系容器であるフラスコ（ペントフィルター付き）を全製造工程にて使用する製造方法を確立した。フラスコを使用した場合、一部の製造工程では通常の培養用器具では操作が困難であったことから、フラスコに適した形状の器具を使用することで操作性を確保した。

このようにして確立された樹立方法により、複数のドナーから採取したPBMCを用いて実際にiPS細胞を樹立したところ、いずれのドナー由来細胞からもiPS細胞を安定して樹立することが可能であった。従って、頑健性の高いiPS細胞の樹立方法を確立できたものと考えられた。

(2) セルバンクの製造

樹立したiPS細胞を拡大培養し、凍結保存する方法については、京都大学iPS細胞研究所（CiRA）が公開しているプロトコルをベースに、商用製造の原料とする当社のニーズに合わせた製造方法を構築した。

iPS細胞のセルバンクの製造スケールは一般的には数十本レベルであるが、当社での必要本数を考慮した場合の製造スケールはその10倍以上となるため、スケールアップが重要な検討課題であった。凍結保存の工程においては、iPS細胞を凍結保存用溶液に懸濁させた後に容器に分注して凍結するが、その間、細胞が凍結保存用溶液に暴露された状態となるため、細胞凍結用溶液の成分が細胞の品質に与える影響をできるだけ少なくするために可能な限り短時間で作業を実施する必要があった。大量本数のセルバンクを作製する場合、1名で凍結作業を実施していたのでは相当の時間が必要であったことから、複数名で並行作業する製法を確立した。各作業者が操作した細胞の品質が同等であることは後述のバリフィケーションにて検証した。

4. 製造方法のバリデーション・バリフィケーション

医薬品の製造におけるバリデーションとは、設計した製造方法に従って製造した製品が期待される品質を有することを検証（事前検証）することであり、レギュレーションにも規定された考え方である。

細胞加工製品においては無菌性が重要な品質特性であることから、無菌的な製造が実施可能であることの検証を重点的に実施した。細胞や試薬の代わりに混入した菌を検出するための専用培地を使用して製造工程を模倣的に実施（シミュレート）し、操作後の培地に菌が混入していないことを確認することで、実際の製造工程でも菌が混入しないことを検証した。この検証

方法はプロセスシミュレーションテスト（PST）と呼ばれ、医薬品の無菌製造プロセスの保証に一般的に使用されるものである。一般的な無菌医薬品では、充填時に無菌ろ過が実施可能であることからPSTの対象工程は一部の工程のみであるか、または、最終製品を滅菌できる場合はPSTを実施する必要はない。しかしながら、今回の製造においては、無菌ろ過や最終製品の滅菌が実施できないため、PBMCを起眠してiPS細胞を樹立し、WCBを凍結保存するまでの数ヶ月に渡る全ての無菌操作工程をPSTにて保証する必要があった。PSTは3回繰り返し実施し、いずれにおいても菌の混入が認められなかったことを確認した上でGMP製造を実施した。

また、バリフィケーションとは、設計した製造方法に従って製造した製品が期待される品質を有していることを実際に製造した製品を用いて検証（事後検証）することであり、細胞加工製品にて特に着目されている考え方である。今回のセルバンク製造においては、複数の作業員にて同時並行で凍結作業を実施するため、細胞の品質に作業員間で差がないことを検証する必要があった。そこで、バリフィケーションとして各作業員に由来する細胞をサンプリングし、作業員間で品質に差がないことを検証した。

5. GMP製造

製法検討にて条件を定め、バリデーションにて妥当性を確認した製造方法でGMP製造を実施した（製造施設内での作業イメージをFig. 4に示す）。

まず、iPS細胞の樹立は、凍結状態のPBMCを起眠し、一定期間培養した後、上述した方法にてSeVベクターを用いた初期化遺伝子の導入を行った。遺伝子導入後、所定の条件で培養し、複数のiPS細胞のコロニーを得た。コロニーをピックアップすることでiPS細胞をクローン化し、拡大培養したものを凍結保存した。得られたiPS細胞のクローンについて、品質評価や分化能の確認等を行い、これらの結果から細胞加工製品の原料として適したクローンを選別した。

セルバンク化は、選別したクローンを起眠し、拡大培養をした後に凍結保存することによりiPS細胞MCBを製造した。さらにMCB1本を原料とし、同様にiPS細胞WCBを製造した。バンク化にあたっては、iPS細胞は当社での培養条件では増殖速度が比較的早く、細胞密度が品質に大きく影響することから、最適な品質の細胞を得るために継代作業や凍結作業の実施時間を1時間の単位で調整した。PBMCの起眠からWCBの充填までは通算で数ヶ月の期間を要するため、その間、細胞の状態を良好に維持し、無菌製造を継続する必要があったが、品質に影響を及ぼす様な逸脱等の発生もなく製造を完遂した。

このようにして完成したMCB、WCBは液体窒素気相下にて保管した。災害発生時等のリスク分散の観点から、1箇所ですべて保管するのではなく、複数の場所に分散して保管することにした。



Fig. 4 Manufacturing operation in CPC

品質管理

1. 品質管理項目

医薬品における品質管理は、医薬品が意図した有効性と安全性を有することを確認するために実施されるものである。品質管理が適切に実施されていることは、医薬品が医薬品であるための大前提となる。

また、細胞加工製品の品質管理試験には、従来の医薬品の試験で汎用されていた分析手法のみでなく、例えばフローサイトメトリーのように医薬品分析ではあまり使用されてこなかった手法も用いる必要がある。このような新規の手法をGMP管理下で使用するための手順や管理方法の開発にも取り組んだ。

今回作製したセルバンクについて設定した管理項目及び管理値を**Table 1**に示す。これらの設定においてはセルバンクの品質規格に関する国際調和されたガイドラインである「生物薬品（バイオテクノロジー応用医薬品／生物起源由来医薬品）製造用細胞基剤の由来、調製及び特性解析（ICHガイドラインQ5D、平成12年7月14日、医薬審第873号）」やInternational Stem Cell Banking Initiative（ISCBI）の文献⁴⁾を参考とした。一部の項目については、PMDAとの当局相談で妥当性を確認した。

具体的には、細胞がiPS細胞であることを確認するため、細胞形態の確認に加え、ヒトiPS細胞に特有の細胞表面マーカーをフローサイトメトリーで確認した。また、SeVベクターの残存及び微生物学的な汚染の有無を後述の通り確認した。更に染色体異常の有無を確認するための核型解析や別ドナーの細胞の混入がないことを保証するためのSTR（Short Tandem Repeat）解析を実施した。製造工程中の各ポイントでサンプリングした検体を評価対象として、無菌性の確認等の工程管理試験を実施した。試験の結果の一例を**Fig. 5**に示す。

試験方法が特異性、精度や感度等の観点で妥当であることを確認するため、必要に応じて分析法バリデーション（試験方法の妥当性の検証）を実施した。実施にあたっては「分析法バリデーションに関するテキスト（実施項目）について（ICHガイドラインQ2A、平成9年10月28日、医薬審第338号）」及び「分析法バリデーションに関するテキスト（実施方法）について（ICHガイドラインQ2B、平成9年10月28日、医薬審第338号）」を参考にした。

Table 1 Specification of iPS cell bank

Test item	Specification
Cell morphology	Human iPSC
Identification (Cell surface marker)	Positive
Purity (Residual RNA from SeV vector)	Negative
Sterility	No growth of microorganism
Endotoxin	< 0.5 EU/mL
Mycoplasma	Negative
Karyotype	Normal
STR	Identical to the cells from donor
Viral tests	Negative

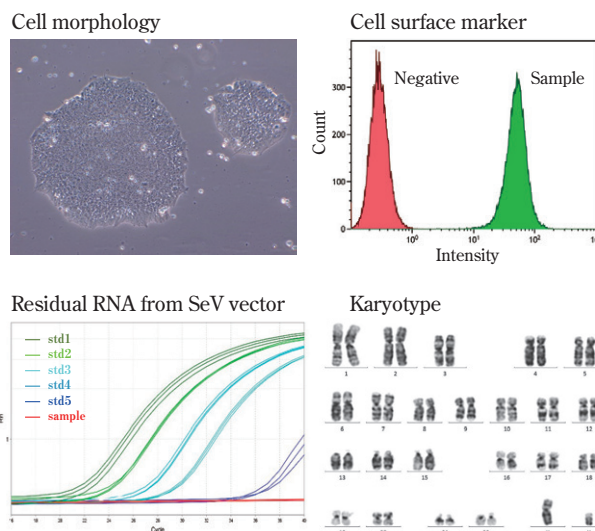


Fig. 5 Testing results (example) of iPS cell bank

2. ベクターの残存評価

iPS細胞の樹立に使用したSeVベクターは、ヒト細胞に初期化遺伝子を導入し得るものであることから、樹立したiPS細胞にベクターが残存すると安全性リスクとなる。従って、ベクターが残存していないことを保証することが重要である。

遺伝子導入工程で添加されたSeVベクターそのもの

の残存リスクについては、ベクターの安定性より説明可能と考えられた。すなわち、iPS細胞培養条件でのSeVベクターの安定性を評価したところ、数日で感染能が検出されないレベルにまで不活性化することが確認された。実際の製造工程は通算で数ヵ月に及ぶものであり、SeVベクターは製造の初期でのみ使用する。更に、製造工程中の培地交換等による希釈も考慮すると、セルバンクにSeVベクターそのものが残存するリスクは理論的に否定できるものと考えられた。

更に、SeVベクターが感染した細胞内に残存しないことについても、SeVベクターは培養温度で消失する温度感受性ベクターであり残存リスクを減らしたデザインになっている。実際に細胞内にSeVベクターが残存しないことを実験データにて示すため、SeVベクターを検出可能であることが検証された細胞アッセイを用い、樹立したiPS細胞に感染性因子は存在しないことを確認した。

また、SeVベクターにて細胞内に導入される遺伝子(RNA)は、本来ヒト体内には存在しないものであることから、安全性の観点より細胞内の残存レベルを管理することも必要となる。細胞内に導入された遺伝子(RNA)の残存レベルを高感度で評価するため、RT-PCR(逆転写ポリメラーゼ連鎖反応)法による限度試験法を開発した。バリデーションした方法により、細胞に残存する遺伝子が検出されない(検出限界未満である)ことを確認した。

3. 微生物学的汚染検査

無菌性をはじめとする微生物学的な汚染がないことは細胞加工製品の重要な品質特性であることから、作製したセルバンクについて、無菌試験、エンドトキシン試験及びマイコプラズマ否定試験を実施した。ウイルス否定に関しては、前述のドナーに対するウイルス検査に加え、セルバンクに対しても網羅的な試験を実施することが「ヒト又は動物細胞株を用いて製造されるバイオテクノロジー応用医薬品のウイルス安全性評価(ICHガイドラインQ5A、平成12年2月22日、医薬審第329号)」に規定されている。同ガイドラインを参照し、PCR法による10種以上の特定ウイルスの評価に加え、動物や指標細胞への感染がないことを確認する非特異的試験を実施した。

4. 分化能

樹立したiPS細胞が分化多能性を有することを示すため、*in vitro*の評価系で三胚葉(内胚葉、中胚葉、外胚葉)に分化することを確認した。更に、今回作製したセルバンクは開発中の各製品の原料細胞として使用予定であることから、目的とする細胞に実際に分化することを確認した(Fig. 6)。

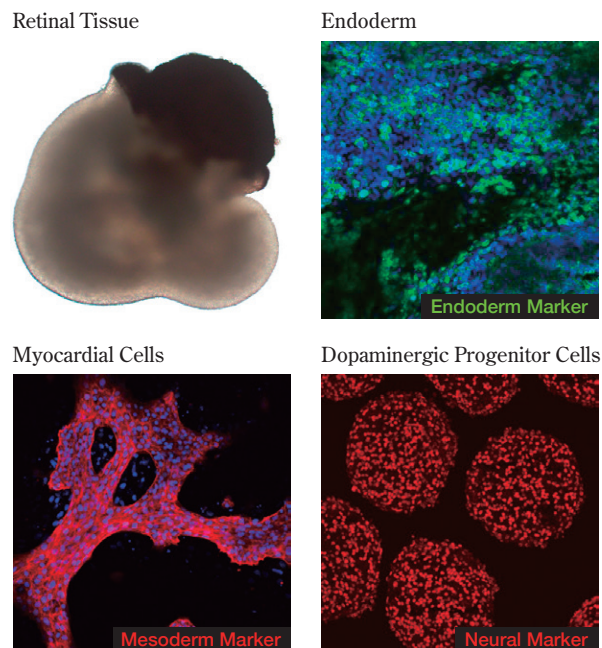


Fig. 6 Pluripotency of iPSC

まとめ

日米双方にて臨床用途に使用可能なiPS細胞及びそのセルバンクをGMP管理下にて作製し、当社が目指す日米における細胞加工製品の製造販売の原料となるセルバンクが完成した。今回作製したiPS細胞及びそのセルバンクが当社での再生・細胞医薬事業の礎となり、アンメットメディカルニーズに応える革新的な再生医療の提供を通じた社会への貢献に繋がるものと信じている。

引用文献

- 1) 川口 実太郎・弘中 孝史, 細胞, **48**(2), 30 (2016).
- 2) Hai-Ou Li *et al.*, *J. Virol.*, **74**, 6564 (2000).
- 3) M. Inoue *et al.*, *J. Virol.*, **77**, 3238 (2003).
- 4) P. W. Andrews *et al.*, *Regen. Med.*, **10**(2)s, 1 (2015).

PROFILE



大原 英剛
Hidetaka OHARA

大日本住友製薬株式会社
再生・細胞医薬神戸センター
主任研究員



岸野 晶祥
Akiyoshi KISHINO

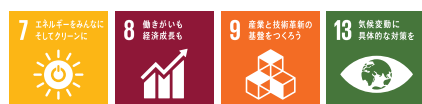
大日本住友製薬株式会社
再生・細胞医薬神戸センター長
理学博士



安藤 覚
Satoshi ANDO

大日本住友製薬株式会社
再生・細胞医薬神戸センター
グループマネージャー
理学博士

耐寒性に優れるEPDMの開発



住友化学株式会社

エネルギー・機能材料研究所

渡部 健太*

中野 貞之

Development of EPDM with Excellent Cold Resistance

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Energy & Functional Materials Research Laboratory

Kenta WATANABE

Sadayuki NAKANO

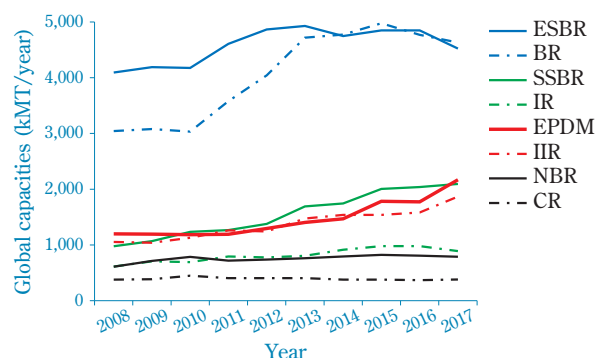
In recent years, demand has been increasing for rubber products having rubber elasticity in a low temperature range, that is, excellent cold resistance. In order to improve the cold resistance of rubber products, it is extremely important to improve the cold resistance of the main component, synthetic rubber. We have developed novel ESPRENE® EPDMs that have excellent cold resistance which is greater than conventional EPDMs by controlling composition distribution and copolymerizability with our proprietary technology. In this paper, we introduce the development of EPDMs with excellent cold resistance.

はじめに

エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム (EPDM) の生産能力は各種の合成ゴムの中でスチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR) に次ぐ規模とされている (Fig. 1)¹⁾。EPDMは天然ゴム (NR)、SBR及びBR等のジエン系ゴムと比較して、ポ

リマー主鎖に二重結合を持たないことから、耐候性、耐オゾン性、耐熱性に優れている。また、極性基を有さないことから、分子間力が低く、フィラーを高充填できるという特長も併せもっている。このような特長を有することから、EPDMは各種ウェザーストリップ類、ラジエーター/ヒーターホース類、ブレーキホース及び各種防振ゴムなどの自動車用ゴム部品、その他の用途として、防水シート、建築パッキン、電線ケーブル、NRなどのジエン系ゴムの耐候性・耐オゾン性改良材、熱可塑性エラストマーの原料や鉱物油の粘度指数向上剤など、幅広い用途に用いられている²⁾。

それぞれの用途において要求される機械的強度、粘弾性特性、耐熱性、耐寒性などの物性は異なるものの、部品メーカーや自動車メーカーではゴム製品の安全性を向上させたり、自動車の快適性を改善したりするために、常に物性や品質の優れた製品を作り出そうとしており、原料である合成ゴムに対しても数多くの改良ニーズが存在する。要求される特性の中でも、耐寒性は重要な特性の1つである。低温下においても、ゴム弾性を有する、すなわち、耐寒性に優れることが、低温下でのゴム製品の信頼性に繋がってくる。そのため、以前より、EPDMの耐寒性に関する研究開発が行われてきており、例えば、EPDMのポリマー構造面及び配合面から低温領域の特性を改良する報告がなされている³⁾。最近では、低温下においても、耐寒性に優れるゴム製品の要求がさらに高まりつつある。例えば、燃料電池自動車 (FCV) の普及に向けて、各地域に水素ステーションが設置されつつあり、FCVへの水素の充填



ESBR: Emulsion styrene-butadiene rubber
BR: Polybutadiene rubber
SSBR: Solution styrene-butadiene rubber
IR: Polyisoprene rubber
EPDM: Ethylene-propylene-diene terpolymer
IIR: Butyl rubber
NBR: Acrylonitrile-butadiene rubber
CR: Polychloroprene rubber

Fig. 1 Trend of synthetic rubber production capacities in the world
Created using data from cited reference 1).

* 現所属：住友化学アジア

の際には、ガスの断熱圧縮により温度が上昇するため、水素を -40°C に冷却しておくこととなっている。このため、ディスペンサーについては -40°C という低温下でもシール性能を有するシール材が要求されている^{4)~6)}。さらに、北米や欧州、ロシアなどの寒冷地域において、従来のゴム製品以上の安全性や快適性を追求していることも要因の1つであると思われる。このように近年、需要が高まりつつある耐寒性に着目して、当社独自の技術により、従来のEPDMを上回る耐寒性を有するエスプレン® EPDMの開発に成功したので、紹介する。

EPDMのポリマー構造と耐寒性

1. EPDMのモノマー組成比とガラス転移温度

EPDMの耐寒性は重要な物性の1つであり、従来より研究開発が盛んにおこなわれている。LinnigらはX線回折によりエチレン・プロピレン共重合体ゴム (EPM) のプロピレン含量と結晶化度の関係を研究しており、プロピレン含量が40 wt% (31 mol%) 以下になるとエチレン部が結晶化することを報告している⁷⁾。さらに、Maurerらは示差熱分析 (DTA) を用いて、EPMのエチレン/プロピレンの共重合比とガラス転移温度 (T_g) の関係を示している⁸⁾。一般的に市販されているEP(D)Mのエチレン含量は40~80 wt%程度であるが、エチレン含量が55 wt% (65 mol%) 前後で T_g は極小値

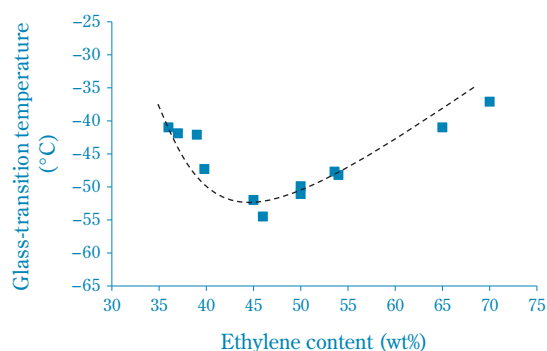


Fig. 2 Ethylene content and T_g of several EPDMs

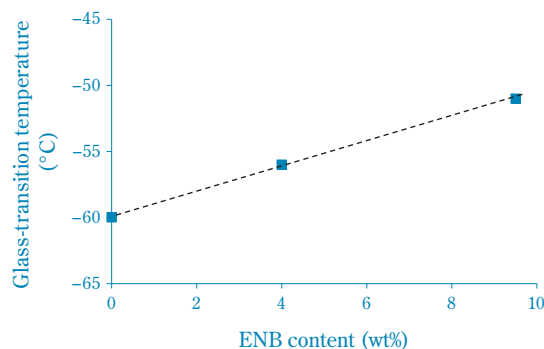


Fig. 3 ENB content and T_g of several EPDMs

となることが報告されている。なお、 T_g が極小値となるエチレン含量よりも、さらにエチレン含量を低下させたEPMは、 T_g が上昇することが分かっている。これはプロピレン含量の増加に伴い、水素よりもかさ高いメチル基 ($-\text{CH}_3$) の数が増えて、ポリマー鎖の回転運動が遅くなることに起因していると考えられる⁹⁾。

第3成分であるジエン成分を導入したEPDMにおいても、EPMと同様の関係が成り立ち、エチレン含量と T_g の関係はFig. 2に示すとおりである。エチレン連鎖はEPDMの重合触媒や重合条件にも依存するため、 T_g が最も低くなるエチレン含量は一定ではないものの、エチレン単位が7個以上配列した場合にエチレン部は結晶化可能と報告されており⁷⁾、16個以上の連鎖はX線回折によって検出できるような結晶を形成するとも言われていることから¹⁰⁾、エチレンとプロピレンの共重合比やエチレン連鎖の割合がEPDMの耐寒性に大きな影響を与えていることは明らかである。さらに、ジエン含量も T_g に影響を及ぼしており、ジエン成分として5-エチリデン-2-ノルボルネン (ENB) を用いた場合には、ENB含量の増加に伴い、 T_g は上昇していく傾向にある (Fig. 3)。ENBはエチレンやプロピレンよりもかさ高いモノマーであるため、 T_g が上昇していると考えられる。

2. EPDMの組成分布とエチレン連鎖

EPDMのポリマー構造として、エチレン/プロピレンの組成比、組成分布、分子量、分子量分布、ジエン成分の種類、ジエン含量、分岐などが挙げられるが、前述のようにエチレン/プロピレンの組成比は耐寒性への影響が最も大きいと思われる。EPDMの組成を低エチレン含量とすることにより、耐寒性は顕著に向上するが、近年、単なる低エチレン含量のEPDMでは、求められている耐寒性の水準を必ずしも満足できなくなってきた。この要因として、従来の低エチレン含量のEPDMは平均エチレン含量は低いものの、エチレン含量の分布が存在するために、平均エチレン含量よりも高いエチレン含量のEPDMが含まれているためと考えられる。さらに、同じエチレン含量であっても、ポリマー鎖中のエチレン連鎖の割合が高いと、エチレンの結晶化が起こりやすいと推測される。

エチレンの組成分布を解析するために、エチレン含量が49 wt%のEPMを用いて、温度勾配相互作用クロマトグラフィー (TG-IC) を測定した (Fig. 4)。TG-ICの測定条件は以下の通りである。測定溶媒：オルトジクロロベンゼン、測定温度： $-15 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 。TG-ICはポリマー中の結晶性成分のグラファイトへの吸着の強弱を利用して、結晶性の異なる成分を分別できる分析手法であり¹¹⁾、EPDMのような低結晶性の合成ゴムであっても分別でき、組成分布の情報が得られる点が

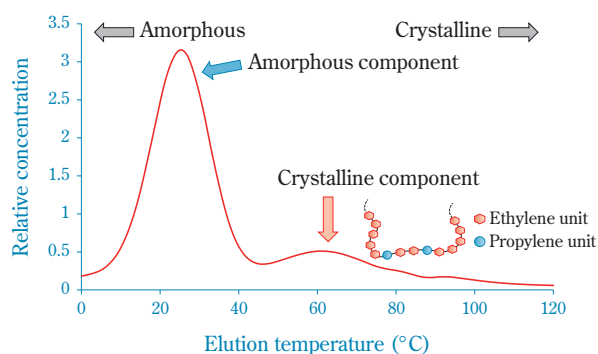


Fig. 4 Analysis of composition distribution of EPM

特長である。TG-ICでは高温で溶出する成分ほど、結晶性が高い成分となる。TG-ICの測定結果より、主な成分は20～30℃で溶出する非晶性成分であるのに対して、60℃付近で溶出する結晶性成分も存在することが分かった。もし、エチレン含量が49 wt%のEPMのみであれば、エチレン含量が十分に低いためこのような結晶性成分は存在しないと考えられることから、エチレン含量が49 wt%よりも高いEPMが存在することが示唆された。このような結晶性成分の存在はゴム製品の耐寒性に悪影響を及ぼすと考えられる。したがって、従来の低エチレン含量のEPDMよりも耐寒性に優れたEPDMを作り出すためには、このような結晶性成分の比率を低減させ、非晶性成分の比率を高めることが重要と考えられる。

次に、エチレン連鎖を解析するために、エチレン含量が49 wt%のEPMの ^{13}C NMRを測定した。 ^{13}C NMRの測定条件は以下の通りである。測定溶媒：1,2-ジクロロベンゼン/1,2-ジクロロベンゼン- d_4 (80/20容積比)、測定温度：130℃、化学シフト値基準：テトラメチルシラン。 ^{13}C NMRによって、エチレン連鎖の割合 (EEE) やモノマーの反応性比の積 (r_1r_2) を解析できることが報告されており¹²⁾、本稿では r_1 及び r_2 はそれぞれエチレン及びプロピレンの反応性比、EEEは3連子（エチレン単位及びプロピレン単位の2種類を構成単位とし、3個の構成単位からなる構成連鎖）全体におけるエチレンーエチレンーエチレン3連子分布の割合を示す。 r_1r_2

が0の場合、一方のモノマーが連続して重合されず、交互共重合になることを示し、 r_1r_2 が1の場合、同種のモノマーが連続して共重合する確率と連続しない確率が等しいことを示している。 r_1r_2 が1より大きい場合は、同種のモノマー同士の重合が連続的に起こる確率が大きくなり、得られるポリマーのブロック性が増してくる。さらに、EEEの割合が高いほど、エチレン部が結晶化しやすいことを示している。

EPMの r_1r_2 は0.71であり、交互共重合性があまり高くないため、エチレン連鎖が発生しうることが確認できた。さらに、EEEの割合は22 mol%であり、このようなエチレン連鎖の一部が結晶性成分であると考えられる。以上より、重合時の交互共重合性を高め、かつ、エチレン連鎖の割合を低減することによって、結晶化するエチレン部の比率が低下した耐寒性に優れたEPDM構造になると考えた。

実験方法

1. 原材料

本実験で用いたEPDMをTable 1に示す。Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2が新規に開発した耐寒性に優れたEPDMであり、EPDM-A及びEPDM-Bはバナジウム系のチーグラマー・ナッタ触媒、EPDM-C及びEPDM-Dはメタロセン触媒により重合された市販のEPDMである。いずれもエチレン含量が低く、耐寒性に優れると考えられるEPDMを選択した。エチレン含量及びENB含量は当社で測定した値である（エチレン+プロピレン+ENB=100 wt%）。また、本実験で混練時に用いた配合をTable 2に示す。

2. 混練及び加硫条件

1.7 Lバンバリーミキサーを用いて、加硫剤及び加硫促進剤以外の原材料を混練した。充填率は65%、ローターの回転数は60 rpm、混練時間は5分間とした。加硫剤及び加硫促進剤は8インチロールを用いて、40℃で3分間混練した。混練したコンパウンドはプレス成形機を用いて、170℃で15分間プレス成形することにより、加硫ゴムシート（プレスシート）を得た。

Table 1 Characteristics of EPDMs used in this work

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
Catalyst		Modified vanadium	Modified vanadium	Vanadium	Vanadium	Metallocene	Metallocene
Mooney viscosity (ML 1+4 125 °C)		53	83	59	81	58	65
Ethylene content	wt%	46	49	50	51	35	40
ENB content	wt%	8.5	3.5	10.0	3.5	14.0	9.0

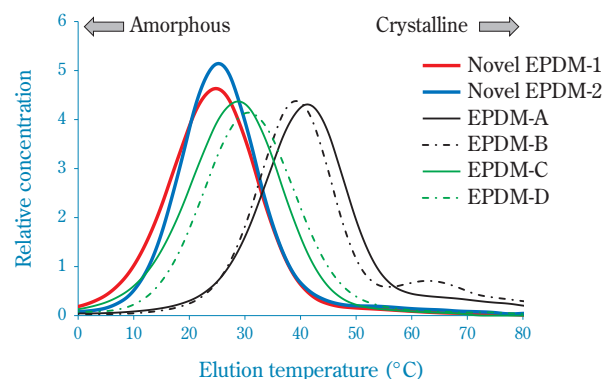
Table 2 Raw materials and compound position

Ingredient	Function	phr	wt%
EPDM	Polymer	100	49.6
FEF CB (N550)	Filler	60	29.8
Paraffinic oil	Plasticizer	30	14.9
Zinc oxide	Activator	5	2.5
Stearic acid	Activator	1	0.5
Sulfur	Curative	1.5	0.7
ZDBC (BZ)	Accelerator	2	1.0
TMTD (TT)	Accelerator	0.5	0.2
DPTT (TRA)	Accelerator	0.5	0.2
MBT (M)	Accelerator	1	0.5
Total		201.5	100

耐寒性に優れたEPDMの分子設計

前述したように、耐寒性に優れたEPDMの分子設計として、低エチレン含量とするだけでなく、高エチレン含量成分の生成を抑制する、つまり、組成分布を狭くすることによって耐寒性が向上すると考えた。さらに重合時にエチレンとプロピレンの交互共重合性を高めることでポリマー鎖中のエチレン連鎖を低減することによって、エチレンの結晶性を低下させることも重要であると考えた。検討の結果、触媒及び重合条件を工夫することで、このような分子設計の耐寒性に優れたEPDM、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2が得られることを見出した。これらEPDMの分子設計を一般的なバナジウム系のチーグラマー・ナッタ触媒やメタロセン触媒で重合されたEPDM-A～EPDM-Dと対比させながら説明する。

TG-ICにより分析した6種類のEPDMの組成分布をFig. 5に示す。EPDM-A及びEPDM-Bはメインのピークが最も高温側（約40℃）に存在しており、かつ60℃以上の高温領域においても溶出成分が確認され、結晶性成分が存在していることが分かった。EPDM-C及びEPDM-Dはピークが低温側にシフトしており、結晶性成分がほとんど存在しないことが確認された。一方、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2はピークが最も低温側にあり、さらにEPDM-A及びEPDM-Bのような高温下の溶出成分がほとんど存在しないことから、結晶性成分の比率が非常に低くなっている。このようにNovel EPDM-1及びNovel EPDM-2は組成分布が非常

**Fig. 5** Analysis of composition distribution of EPDMs

に狭く、結晶性成分がほとんど存在しないという期待通りの組成分布であることが確認できた。

次に、6種類のEPDMについて、示差走査熱量計(DSC)により、 T_g 及び T_g 幅を分析した(Table 3)。DSCの測定条件は1st run、昇温速度：5℃/minである。Novel EPDM-1はENB含量が同程度であるEPDM-A、EPDM-C及びEPDM-Dと比較して、 T_g が最も低く、 T_g 幅も狭いことが分かった。 T_g 幅が狭いという結果は、TG-ICから得られた結果と同様に組成分布が狭い構造であることを示唆している。さらに、Novel EPDM-2はNovel EPDM-1及びENB含量が同程度であるEPDM-Bと比較しても、最も低い T_g を示した。Novel EPDM-2はNovel EPDM-1よりもENB含量が低いために低 T_g となっている。EPDM-C及びEPDM-Dには結晶性成分はほとんど存在しないものの、エチレン含量が非常に低く、メチル基が多数存在するために、ポリマー鎖の回転運動が遅くなり、 T_g が高くなっていると推定される。

Novel EPDM-1とEPDM-AのDSCチャートをFig. 6に示す。EPDM-Aは-25℃付近に吸熱ピークの存在が確認され、この成分はTG-ICで60℃付近に溶出する結晶性成分と同一と考えられる。このような結晶性成分は約0℃以下で結晶化することから、耐寒性に悪影響を与えと考えられる。Novel EPDM-1はこのような吸熱ピークが存在しておらず、結晶性成分がほとんど存在しないというTG-ICの結果を支持するデータとなっている。このように組成分布を狭くすることで、低温下での結晶性成分を大幅に低減することが可能であることが確認された。

Table 3 The width of T_g and T_g of each EPDM

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
T_g	°C	-53	-58	-50	-56	-40	-46
Width of T_g	°C	4.0	3.5	5.1	5.8	4.8	4.9

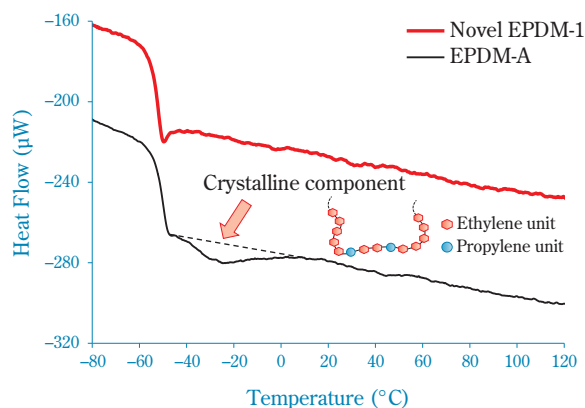


Fig. 6 DSC charts of Novel EPDM-1 and EPDM-A

^{13}C NMRにより分析した6種類のEPDMの r_1r_2 及びエチレン連鎖をFig. 7及びTable 4に示す。

EPDM-A及びEPDM-Bは r_1r_2 が1よりも小さく、重合時のブロック性は高くないものの、エチレン含量が比較的高いことから、エチレン連鎖の割合は高くなっている。エチレン連鎖の割合が高いという結果は結晶性成分が存在するというこれまでの分析結果と一致する。EPDM-DはEPDM-A及びEPDM-Bよりもやや r_1r_2 が大きいにもかかわらず、エチレン連鎖の割合は低くなっている。これはエチレン含量が40 wt%と低いことが要因と思われる。EPDM-Cは r_1r_2 が1.47と最大であったことから、重合時に同種のモノマー同士の重合が連続的に起こりやすくなっていると推定される。しかしながら、EPDM-Cはエチレン含量が35 wt%と非常に低いために、エチレン連鎖の割合はあまり高くないと考えられる。一方、Novel EPDM-1

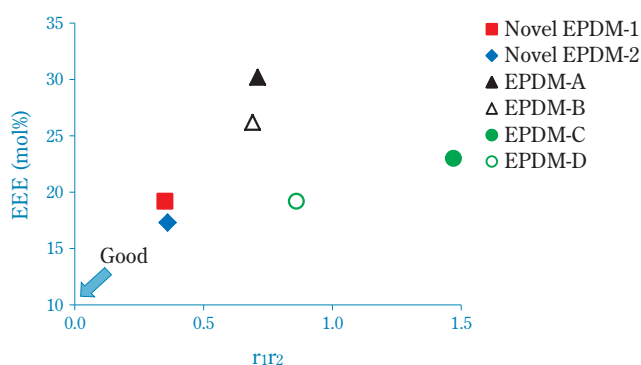


Fig. 7 Product of monomer reactivity ratio and ratio of ethylene chain of each EPDM

Table 4 Product of monomer reactivity ratio and ratio of ethylene chain of each EPDM

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
r_1r_2		0.35	0.36	0.71	0.69	1.47	0.86
EEE	mol%	19.2	17.3	30.2	26.2	23.0	19.2

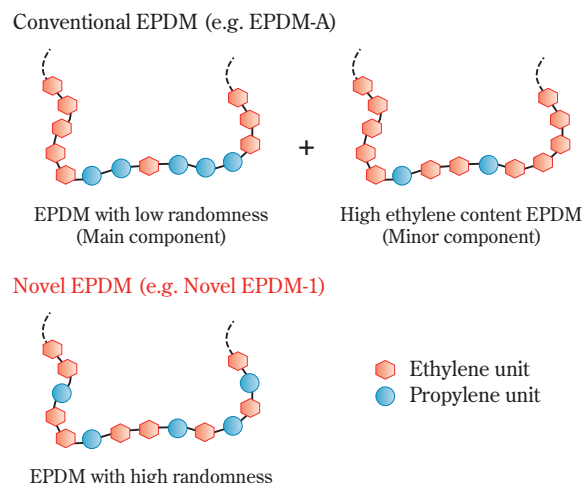


Fig. 8 Image of polymer chain of conventional EPDM and novel EPDM

及びNovel EPDM-2の r_1r_2 はそれぞれ0.35、0.36であり、最も交互共重合性が高いことが確認できた。さらに、エチレン連鎖の割合も最も低く、エチレンの結晶化を起こしにくいポリマー構造であることが分かった。Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2のエチレン含量はそれぞれ46 wt%、49 wt%であり、EPDM-C及びEPDM-Dと比較して、エチレン含量が高いにもかかわらず、エチレン連鎖の割合は低くなっていることから、交互共重合性が高くなっていることを示唆している。

結論として、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は組成分布を狭くすることによって、結晶性成分となる高エチレン含量の成分が大きく低減され、非晶性成分の比率が大幅に増大している。さらに、交互共重合性を高め、エチレン連鎖の割合を低減することによっても、エチレン連鎖の結晶化を抑制している。EPDM-AとNovel EPDM-1及びNovel EPDM-2のポリマー鎖のイメージをFig. 8に示す。このような分子設計とすることで、加硫ゴムの耐寒性の大幅な向上が期待される。

加硫ゴムの耐寒性

1. 耐寒性の評価手法

前述した6種類のEPDMをTable 2に示す配合にて、同一の混練条件で混練し、プレス成形すること

で、加硫ゴムシートを得た。この加硫ゴムシートを用いて、各種加硫ゴムの耐寒性を測定した。加硫ゴムの耐寒性の評価方法としては、ゲーマンねじり試験や低温弾性回復試験（TR試験）、低温における圧縮永久歪（C. set）などが挙げられ、JIS K 6261やJIS K 6262に規定されている。実際のゴム製品の開発では、それぞれの用途における使用方法や環境を想定した評価方法が用いられている。

2. ゲーマンねじり試験による耐寒性

ゲーマンねじり試験は凍結温度から室温までの温度範囲にわたり、ねじりワイヤを介して試験片（加硫ゴムシート）をねじり、試験片のねじれ角を測定することによって、ねじり剛性を求める評価方法である。

6種類のEPDMの加硫ゴムシートのゲーマンねじり試験の結果をFig. 9及びTable 5に示す。T2、T5、T10、T100はモジュラスが23℃の2、5、10、100倍になる温度を示し、低いほど耐寒性に優れることを示している。

T100の序列はTable 3に示した6種類のEPDMの T_g の序列とほぼ同じであり、 T_g の影響が大きいことを示している。Fig. 9において、Novel EPDM-2とEPDM-Bを比較すると、ねじれ角の立ち上がり温度はほぼ同等であるが、その後のねじれ角の立ち上がりはNovel EPDM-2の方が急になっていることが分かる。Novel

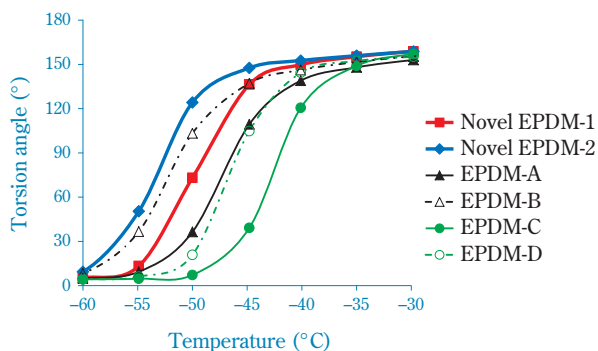


Fig. 9 Relation between temperature and helix angle in Gehman torsion test of vulcanized rubber

EPDM-2はEPDM-Bよりも結晶性成分が少ないために、温度上昇に伴って、ねじれ角が大きくなっていると考えられる。この関係はNovel EPDM-1とEPDM-Aに関しても同様である。一方、EPDM-C及びEPDM-Dに関しては、 T_g が高いことから、ねじれ角の立ち上がり温度が高く、低温下の柔軟性に劣っていると判断できる。このように、ゲーマンねじり試験においては、 T_g 及び結晶性成分の影響が大きいことが確認でき、従来のEPDMと比較してNovel EPDM-2が最も優れていることが判明した。

3. TR試験による耐寒性

TR試験は伸長後、低温で凍結された試験片（加硫ゴムシート）が、温度上昇に伴い、弾性を回復して、一定の収縮率に達したとき、その温度を求めるために行う評価方法である。

6種類のEPDMの加硫ゴムシートのゲーマンねじり試験の結果をFig. 10及びTable 6に示す。TR10、TR30、TR50、TR70は収縮率が10%、30%、50%、70%になる温度を示し、低いほど耐寒性に優れることを示している。

Novel EPDM-1をEPDM-A、EPDM-C及びEPDM-Dと比較すると、TR10～TR70の全ての指標において優れていることが分かった。EPDM-Aは結晶性成分が存在することが、耐寒性に劣る原因と考えられる。EPDM-Cは T_g が高いためにTR10に最も劣っていると思われる。Novel EPDM-1は結晶性成分がほぼ存在せず、 T_g が低いため、TR試験において非常に優れた耐寒性を示している。なお、TR10の序列はTable 3に示した6種類のEPDMの T_g の序列とほぼ同じであるため、収縮が始まるときの指標であるTR10は T_g の影響が大きいことを示している。

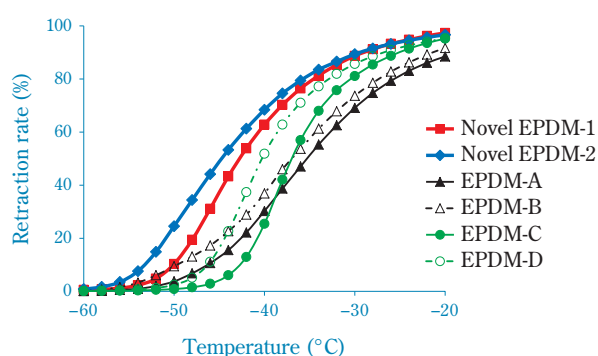
さらに、Novel EPDM-2をNovel EPDM-1と比較すると、TR10～TR70の全ての指標において、さらに優れた耐寒性を示した。これは組成分布が狭く、交互共重合性が高いことだけでなく、ENB含量を3.5%と低くしたことにより、 T_g が低くなっているためと考えられる。ゲーマンねじり試験と同様に、TR試験に

Table 5 T_g and ratio of modulus in Gehman torsion test of vulcanized rubber

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
Vulcanized Properties (Press cured 170°C×15min)							
Gehman torsion test							
T_g	°C	-51	-56	-50	-54	-43	-47
T2	°C	-44	-50	-36	-44	-37	-41
T5	°C	-47	-53	-46	-50	-40	-45
T10	°C	-50	-55	-48	-52	-42	-46
T100	°C	-55	-60	-55	-59	-48	-52

Table 6 TR10, TR30, TR50 and TR70 in low temperature retraction test of vulcanized rubber

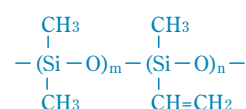
Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	EPDM-A	EPDM-B	EPDM-C	EPDM-D
Unvulcanized Properties							
Mooney viscosity (ML 1+4 100°C)		48	75	51	77	58	68
Vulcanized Properties (Press cured 170°C×15min)							
TR test (50% elongation)							
TR10	°C	-50	-53	-46	-50	-43	-46
TR30	°C	-46	-49	-40	-42	-40	-43
TR50	°C	-43	-45	-35	-37	-37	-40
TR70	°C	-38	-40	-30	-31	-34	-36

**Fig. 10** Relation between temperature and retraction rate in low temperature retraction test of vulcanized rubber

においても、Novel EPDM-2が最も耐寒性に優れていることが判明した。一方、Novel EPDM-1はTR10～TR70に関してはNovel EPDM-2に次いで2番目に優れるという結果であったが、6種類のEPDMの中では最もムーニー粘度が低いため、コンパウンドのムーニー粘度も低くなり、加工性や成形性に優れると想定される。すなわち、Novel EPDM-1は低粘度が要求される加工性や成形性が重要な用途・配合に好ましいポリマー構造と言える。

他ゴム代替を目指して

これまで述べてきたように、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は各種耐寒性の指標において、従来のEPDMよりも優れていることを示してきた。一方、ゴム製品においては、高機能ではあるが高コストな合成ゴムを別の合成ゴムで代替することがある。耐寒性に優れる合成ゴムとしては、例えばシリコンゴムが挙げられる。シリコンゴムの中でも、ビニルメチルシリコンゴム (VMQ) は汎用的で幅広く使用されている (Fig. 11)。VMQをNovel EPDM-1及びNovel EPDM-2で代替することが可能か検証するために、耐寒性の比較評価を行った。

**Fig. 11** Vinyl methyl silicone rubber**Table 7** Raw materials and compound position

Ingredient	Function	phr	wt%
EPDM	Polymer	100	49.6
FEF CB (N550)	Filler	60	29.8
Paraffinic oil	Plasticizer	30	14.9
Zinc oxide	Activator	5	2.5
Stearic acid	Activator	1	0.5
Dicumyl peroxide	Crosslinking agent	2.7	1.3
Ethylene glycol dimethacrylate	Co-agent	2	1.0
Total		200.7	100

VMQとして、東レ・ダウコーニング株式会社製SH851Uを用いた。SH851Uと架橋剤であるRC-4 (50P) (2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane, 50%マスターバッチ) 0.6 phrを8インチロールを用いて、40℃で3分間混練した。混練したコンパウンドは、プレス成形機を用いて170℃で10分間プレス成形した。次に、得られたプレスシートをギアオープン中にて200℃で4時間の条件で2次架橋し、架橋ゴムシート (プレスシート) を得た。

なお、VMQの架橋に用いた架橋剤が有機過酸化物 (PO) であったことから、架橋剤の種類を合わせるために、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2に関してもTable 7に示すPOを使用した配合を用いて混練した。プレス成形の条件を170℃で20分間に変更した以外は、これまでと同様の条件で架橋ゴムシート (プレスシート) を作製した。

TR試験にて、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2とVMQを評価した結果をFig. 12及びTable 8に示す。-40℃以上の温度ではVMQの方が収縮率が大き

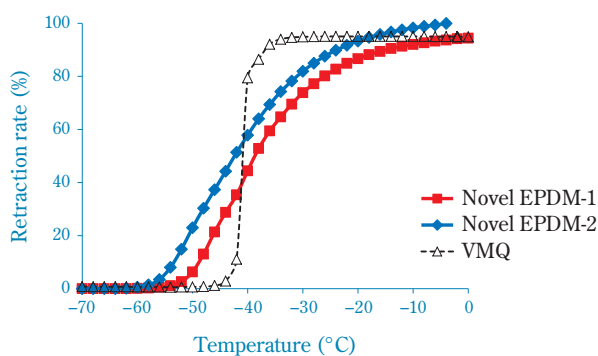


Fig. 12 Relation between temperature and retraction rate in low temperature retraction test of vulcanized rubber

Table 8 TR10, TR30, TR50 and TR70 in low temperature retraction test of vulcanized rubber

Name	Unit	Novel EPDM-1	Novel EPDM-2	VMQ
Vulcanized Properties (Press cured 170°C×15min)				
TR test (50% elongation)				
TR10	°C	-49	-53	-40
TR30	°C	-43	-48	-40
TR50	°C	-38	-42	-39
TR70	°C	-33	-36	-39

く、TR70が優れていた。一方、-40℃未満の低温領域においては、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2の方がVMQよりも収縮率が大きく、TR10～TR50では優れていた。さらに、-50℃におけるC. setではVMQが100%であったのに対して、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2はそれぞれ84%、80%であり、-50℃のC. setに関しても優れることを確認した。

このように、Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は-40℃未満の低温領域においてVMQよりも耐寒性に優れており、用途や要求される物性によっては、VMQを代替できる可能性があることが示唆された。

おわりに

本稿にて述べてきたとおり、耐寒性に優れたEPDMの開発の一端を紹介した。Novel EPDM-1及びNovel EPDM-2は従来のEPDMと比較して組成分布が狭く、交互共重合性が高い分子設計とすることで、結晶性成分を大きく減少させ、エチレン連鎖の割合を低減させている。このような分子構造とすることで、様々な耐寒性を向上させることに成功しており、各種ゴム製品の高機能化に貢献するものと期待される。

年々、ゴム製品に求められる性能のレベルは高くなり、より高度な技術が要求されるようになってきている。今後も、このような技術開発を継続し、ゴム製品構造の変化や要求性能の変化に対応したEPDMの開発に注力していきたい。

引用文献

- 1) “Worldwide Rubber Statistics”, International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc. (2017), p. 11.
- 2) 日本ゴム協会編, “ゴム工業便覧”, 第4版, 日本ゴム協会 (1994), p. 309.
- 3) 小田 康博, 住友化学, **1978-I**, 45 (1978).
- 4) 山辺 純一郎 ほか, 日本ゴム協会誌, **83**, 159 (2010).
- 5) 西村 伸, 日本ゴム協会誌, **86**, 360 (2013).
- 6) 古賀 敦, 日本ゴム協会誌, **89**, 307 (2016).
- 7) F. J. Linnig and E. J. Parks, *J. Applied Polymer Sci.*, **8**, 2645 (1964).
- 8) J. J. Maurer, *Rubb. Chem. Tech.*, **38**, 979 (1965).
- 9) 日本ゴム協会編, “新版 ゴム技術の基礎”, 改訂版, 日本ゴム協会 (2002), p. 100.
- 10) J. F. Jackson *et al.*, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 2119 (1963).
- 11) R. Cong, *et al.*, *Macromolecules*, **44**, 3062 (2011).
- 12) M. Kakugo, *et al.*, *Macromolecules*, **15**, 1150 (1982).

PROFILE



渡部 健太
Kenta WATANABE
住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
研究員
(現所属：住友化学アジア)



中野 貞之
Sadayuki NAKANO
住友化学株式会社
エネルギー・機能材料研究所
主席研究員

「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」の開発



住友化学株式会社

健康・農業関連事業研究所

梶原 知 紘

岡 本 央

Development of Outdoor Mosquito Repellent Device STRONTEC® KA・KO・I

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Health & Crop Sciences Research Laboratory

Tomohiro KAJIHARA

Hiroshi OKAMOTO

The STRONTEC® KA・KO・I is an insecticidal device to provide an excellent mosquito repellency in outdoor spaces. It is the first and innovative product in Japan to be approved to quasi-drug as a pest control device using ultrasonic atomization. The device has a compact and easy-to-carry design which is suitable for mosquito repellent product for outdoor spaces. It delivers the active ingredient, Eminence® by periodical atomization process to produce solid and sustained special repellency. This paper introduces the STRONTEC® KA・KO・I repellent device by presenting its successful history of Research & Development as well as the product performances.

はじめに

本製品「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」は屋外空間での蚊成虫の忌避を効果・効能とした、医薬部外品の殺虫剤製剤である（承認日2017年10月12日）。超音波霧化を利用した衛生害虫対策用の製品としては、国内で初めて医薬部外品製造販売承認を取得した製品となる。

本製品の開発コンセプトは、コンパクトで誰でも簡単に持ち運びできる「屋外空間用の蚊よけ」デバイスを開発し、消費者がバーベキューやガーデニングなど、アウトドアで快適に過ごせるように、蚊を寄せ付けられない空間を提供することであった。これを実現するため、少ない消費電力で薬液の霧化が可能な超音波霧化の技術を用いて、蚊に対して強い忌避効果を示す当社の殺虫剤原体であるエミネンス®（メトフルトリン、SumiOne®）を含む薬液を一定時間間隔で自動的に霧化するデバイスを開発した（Fig. 1）。

本製品は有効成分を定期的に霧化するため、継続的・安定的に蚊よけ空間を作り出すことができる。また、効率的な霧化が可能な超音波霧化技術と、蚊に対して強い忌避効果を示す殺虫剤原体であるエミネンス®を組み合わせることで、本製品1台で半径3.6 m（40 m²）の範囲に蚊よけ空間を、持ち運びが簡単な電池式の



Fig. 1 STRONTEC® KA・KO・I

デバイスで実現した。

加えてスイッチONの操作だけで蚊よけ空間を作り出すことができるため、既存の屋外向けの剤型の様に薬剤を肌に塗ったり、地面にまいたりする必要がなく、使用方法も簡便である。さらに超音波にて霧化を行うため火や熱が必要なく、また煙の発生もないため、屋外での多様な用途に使用することが可能である（Fig. 2）。

これらの開発コンセプトの下、本製品は超音波霧化を利用した害虫対策デバイスとして国内で初めて厚生労働省より医薬部外品製造販売承認を取得する

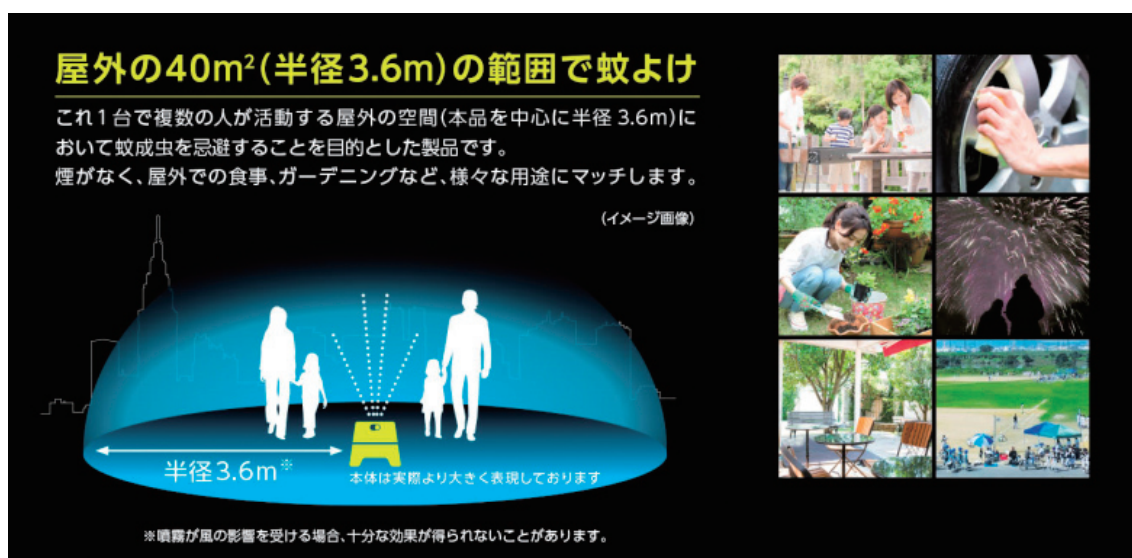


Fig. 2 Application of STRONTEC® KA・KO・I

に至った。本稿では屋外向けの新規剤型として医薬部外品製造販売承認を受けた「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」デバイスにつき、既承認剤型との比較、主な技術要素、実用試験、安全性について報告する。

本製品と既存剤型との比較¹⁾

本製品の開発コンセプトは、コンパクトで誰でも簡単に持ち運びできる「屋外空間用の蚊よけ」デバイスを開発することにある。しかしながら、これまで家庭用の蚊成虫を空間的に防除することを目的として発展してきた製剤の剤型に目を向けると、蚊取線香、電気蚊取（マット式・液体式）、ファン式蚊取、エアゾールなどがあげられるが、主には屋内向けに発展してきた剤型であり、屋外空間での使用を想定すると一定の制限があった。

蚊取線香は有効成分（ピレスロイド等）を木粉等の植物成分に混合し、粘結剤としてタブ粉および澱粉等を加え混練、さらに押出機で板状にしたものを打ち抜き、乾燥することによって製造される。蚊取線香の燃焼部分は700～800℃に達するが、有効成分は燃焼部分の6～8 mm手前の約250℃前後のところから揮散する。蚊取線香は人間の睡眠時間7～8時間にわたり有効成分を空中に揮散することができ、しかもその間一定の殺虫効力を保持することが可能であるが、使用に際し燃焼を伴う剤型である。また燃焼に伴い煙とにおいが発生するため、消費者によっては好みの分かれる剤型である。

電気蚊取マットは有効成分を含む薬液を繊維質のマットに含浸させ、電気発熱体の上に載せて加熱し

有効成分を揮散させる蚊取方式で、煙が出ない剤型であるため、蚊取線香の煙を好まない人や窓を閉めた部屋での使用に適しているが、マットに含浸された有効成分の揮散量を使用初期から終期まで経時的に一定に保つことが難しいという問題がある。これに対し、液体式電気蚊取は、吸液芯を有効成分が含まれた薬液中含浸し、芯上部を加熱することで薬液を揮散させるもので、有効成分の揮散量を経時的に一定に保つことが可能であり、またひとたび薬液ボトルを器具にセットすれば取り替えなしで長時間使用可能な剤型である。しかしながら電気蚊取方式はいずれも有効成分を電気による加熱で揮散させる必要があるため比較的大きな消費電力が必要である。よってこれらの剤型は一般的に家庭用電源が必要となり、自由に持ち運びができるという用途には適さない。

ファン式蚊取は比較的蒸気圧の高い有効成分を種々の含浸体に保持させ、ファンまたは保持体の回転による送風で揮散させる方式の剤型である。同剤型は乾電池で長時間稼働できることから屋内はもちろんのこと、屋外においても腰などにぶら下げて携帯することが可能である。しかしながら有効成分の揮散を常温での送風によって行うため、有効成分の揮散量に制限があり、屋外での使用を想定すると有効範囲が限定されるという課題がある。

エアゾール製剤は有効成分を含む薬液微粒子を高圧ガスによってスプレー散布する剤型である。微粒子の揮散によって有効成分が拡散するため種々の成分の散布が可能であり、またその散布量もスプレー量によって任意に調節可能である。しかしながらエアゾール製剤は噴射剤に可燃性成分を用いている場合が多く、使

用に際しては引火や爆発の危険性について十分な注意が必要であり、また廃棄に際して噴射剤の処理も必要である。またバーベキューなど火気を用いるアウトドア用途での使用にも制限があった。

本製品はこれらの課題を超音波霧化技術による霧化デバイスを採用することにより解決した。次に本製品の主な技術要素について報告する。

主な技術要素

1. 有効成分エミネンス®

(メトフルトリン, SumiOne®)²⁾

本製品で用いている有効成分エミネンス®は蚊に対して強い殺虫および忌避効果を示す合成ピレスロイド系殺虫剤である。エミネンス®は蒸散性に優れ、かつ画期的な効力を有する合成ピレスロイドとして探索された原体である。

エミネンス®の原体は微黄色透明な油状の液体で、ほとんどの有機溶媒に可溶であるが水に対しては難溶である。25℃の蒸気圧は 1.96×10^{-3} Paであり、ピレスロイド系殺虫剤としては蒸気圧が比較的高い。動粘度は19.3 mm²/s (20℃)であり、液物性としても取り扱い容易な有効成分である。

次にエミネンス®の蚊に対する致死活性（局所施用法）をTable 1に示す。

Table 1 Lethal efficacy against mosquito

Compound	<i>Culex pipiens</i>	<i>Aedes albopictus</i>
Metofluthrin (Eminence®)	0.0015	0.00047
d-allethrin	0.038	0.023
Prallethrin	0.0056	0.0050
d-tetramethrin	0.0096	0.0036
Permethrin	0.0028	0.0012

LD₅₀ (μg/female adult) by topical application method

アカイエカ (*Culex pipiens pallens*) 成虫に対するエミネンス®のLD₅₀値は0.0015 μg/雌であり、エミネンス®の相対殺虫活性はd-アレスリンの約25倍、プラレトリンの約4倍である。また代表的な殺虫活性の高い殺虫剤であるペルメトリンと比較しても約2倍の活性を示す。またヒトスジシマカ (*Aedes albopictus*) 成虫に対するエミネンス®のLD₅₀値は0.00047 μg/雌であり、相対効力はd-アレスリンの約50倍、プラレトリンの約10倍、ペルメトリンの約4倍である。

屋外空間では大気が都度入れ替わるため空間中の有効成分濃度を高く維持することが難しい。本製品では、屋外空間であっても十分な効力を発揮させる

ために、蚊に対して高いパフォーマンスを持つエミネンス®を有効成分として採用した。

2. 超音波による霧化

(1) 超音波による霧化^{3),4)}

超音波は人間の耳では聞き取ることができない周波数が20 kHz以上の音波と定義され、空気中を伝搬するだけでなく、固体・液体の内部や表面、異なる2つの固体、あるいは液体の境界面に沿っても伝搬する。超音波は現代の人間社会において広く利用されており、本製品で用いられている霧化の技術のみならず、洗浄、分散乳化、溶接、ソナー等の探知機、医療診断治療などの広い分野に応用されている。

超音波における霧化は液体に強力な超音波を照射することによって得られる。ある一定以上のエネルギーが液表面に集まると振幅臨界値を越え、液表面が破断して液滴が生成される。液中における超音波振動が激しくなると、超音波振動子の真上の液体に上昇流を引き起こし、液面を押し上げる形で液柱を生成させる。この液柱の表面で、液体の衝突／引きちぎり合うエネルギーが、液体の表面張力に打ち勝つと、液体を微粒子化し、結果として空気中に液滴を飛散させることにより霧化が達成される (Fig. 3)。

本製品はこの超音波振動による霧化の技術を利用し、有効成分の霧化を行っている。

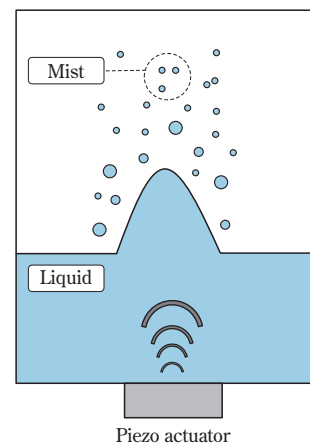


Fig. 3 Principle of ultrasonic atomization

(2) 振動板方式の霧化方式の選定

超音波による霧化の方式には様々な形態が存在することが知られている。

Fig. 3で示した圧電素子を霧化対象の液体中で振動させる方式は、一般的に加湿器やネブライザー等に広く用いられており、粒子が微小で均一性に優れているという長所を有するものの、霧化に際しては一般的にMHz領域の超音波が必要であり、霧化効率が

悪く、低電力で多量の霧を発生させることが難しいという短所を持つ。

またフランスの物理学者ポール・ランジュバンが1917年に考案したボルト締ランジュバン型振動子⁵⁾ (Fig. 4) は、従来から圧電素子を用いた超音波霧化装置として知られている。同振動子は霧化に際して数10 kHzの周波数の超音波にて霧化が可能で非常に効率的であるという長所を有するものの、圧電素子と金属ブロックのような大きな振動応力が発生するところにおいては研磨しておく必要があるなど、素子の構造が複雑で大掛かりであるという短所がある。

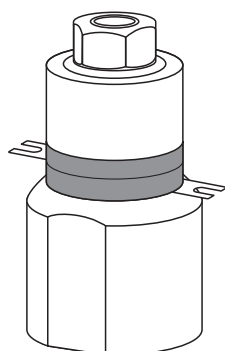


Fig. 4 Langevin type transducer

一方、本製品の超音波振動による霧化の方式には、多数の小孔を有する振動板をリング状の圧電素子に貼り合わせた超音波振動ユニットの方式が採用されている (Fig. 5)。同超音波振動ユニットは、引用文献 6) (特開平4-371273) にも挙げられる様に100～数100 kHzの周波数の超音波にて霧化が可能で、霧化効率に優れ、低電力での多量霧化が可能である。またランジュバン型振動子と比較すると構造が複雑ではないという利点も併せ持つ⁶⁾。

振動板型の超音波振動ユニットを採用することで、超音波による霧化を家庭用電源による電源供給方式ではなく、電池式での駆動にて達成することができた。これにより、簡単に持ち運びができるという本製品の開発コンセプトを実現することが可能となった。

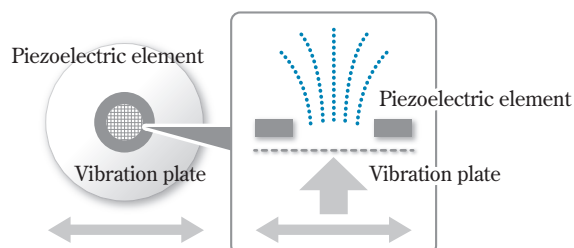


Fig. 5 Mesh plate type transducer

3. 本製品の特徴

(1) 製品仕様

本製品は有効成分エミネンス®を0.403 w/v% 含む薬液を、30秒に1回、超音波による霧化方式にて平均約20 μmの粒子径の粒子に霧化して屋外空間に自動散布する。これにより本製品1台で半径3.6 m (40 m²) の範囲に蚊よけ空間を作り出すことができる。

本製品は大きさ縦、横、高さそれぞれ約10 cm程度の円錐台形状の噴霧器具であり、デバイスの天面に振動板型の超音波振動ユニットを備えている。電源としては振動板型の振動ユニットを採用することによりアルカリ単三乾電池2本で約60時間稼働が可能である。また薬液60 mLが充填された交換式の薬液ボトルを装着して使用し、薬液ボトル1本で約30時間の稼働が可能である (Table 2)。加えてスイッチの切り忘れによる薬液の浪費を防ぐため、スイッチONから5時間でスイッチが自動的に切れるオートオフの機能も付与した。

Table 2 General description of STRONTEC® KA・KO・I

Application	Outdoor mosquito repellent (40 m ²)
Active Ingredient	Metofluthrin 0.403 w/v % (Eminence®/SumiOne®)
Other inert	Kerosene
Net volume	60 mL
Device	
Particle size of spray	Approximately 20 μm
Spray interval	30 seconds/spray
Duration per cartridge	Approximately 30 hr
Dimension	Width 11.2 cm × Height 10.5 cm
Power supply	Two AA batteries

薬液ボトル内の薬液は、吸液芯を通じて供給される。薬液は、ボトル内から伸びた吸液芯が超音波霧化ユニットの振動板に接しており、振動板の小孔を通じて薬液がにじみ出る様になっている。薬液の霧化の際には振動板に貼り合わされた圧電素子に通電することで、振動板を高速振動させ、にじみ出た薬液を空中に弾き出すことで霧化を行っている (Fig. 6)。

噴霧器具は上カバーと噴霧器具下部の2つのパーツに分かれている。上カバーには基板などとともに超音波霧化ユニットが収められており、噴霧器具下部には薬液ボトルを収納する場所が備えられている。薬液ボトルをセットした後、2つのパーツを組み合わせるだけで薬液ボトルの吸液芯と振動板が接触する設計となっており、消費者は複雑な操作を要求されることなく、薬液の霧化が可能となる (Fig. 7)。

また本製品は定期的に薬液を霧化するという製品

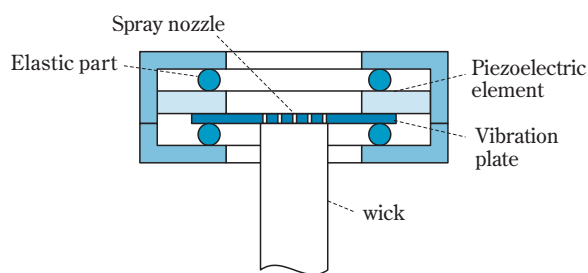


Fig. 6 Structure of atomizing part

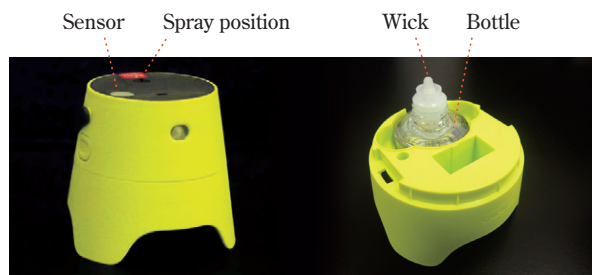


Fig. 7 Device configuration

仕様上、消費者が偶発的に薬液ミストに直接曝露されない様、噴霧約5秒前からスイッチ部に配したLEDが点滅を開始し、噴霧直前まで9回点滅し消費者に注意を促す仕組みとしている。さらに安全面にも配慮を行うため、人感センサーを搭載し、本体上部で人の動きを感知すると自動的に霧化を停止する機能も付与した。(感知の範囲は人の動き方、温度によって変動する)。

(2) 技術要素各論

① 超音波振動ユニットの最適化

本製品は屋外空間のできるだけ広い範囲で蚊の忌避を行うため有効成分を含む薬液粒子をより高く遠くまで効率的に霧化することが設計上望ましい。この場合、超音波振動ユニットに印加する電圧を高めたり、送風ファンを用いたりすることなどが一般的に行われるが、これらの対策は装置の大型化を招く等の課題がある。そこで本製品に用いられる超音波振動ユニットで使用する振動板は、その形状を最適化することでより効率的な霧化ができる様に工夫を加えている。

検討の結果、形状の最適化を施した振動板を用いた場合、Fig. 8およびFig. 9に示す通り一般的な形状の振動板を使用した場合と比較して、特に低粘度域において薬液の霧化量や霧化高さなどを向上させ、薬液の拡散性を高めることが可能であった⁷⁾。本製品に使用する薬液も十分な霧化効率を確保するため、比較的低粘度の溶媒を採用している。

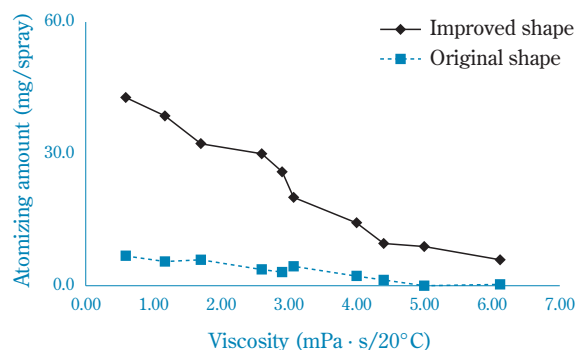


Fig. 8 Atomizing amount as a function of viscosity of improved shape vibration plate

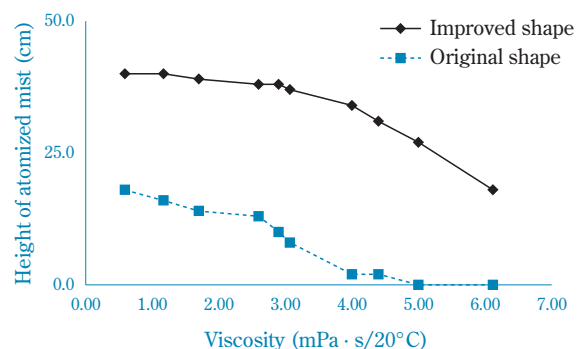


Fig. 9 Atomizing height as a function of viscosity of improved shape vibration plate

また圧電素子と小孔を有する振動板を貼り合わせた構成の超音波振動子を噴霧器具の躯体に組み付ける際には、弾性素材からなる弾性部材で弾性的に挟持することが一般的に想定される。本製品においても超音波振動ユニットの噴霧器具の躯体への組み付けは弾性部材による挟持によって成されているが、本製品の開発における検討の結果、弾性部材と圧電素子との接触面積が霧化の効率に影響を与えることを見出し、超音波振動ユニットを弾性部材で挟持する方法においても、さらなる効率的な霧化が可能な構造を採用した⁸⁾。

② 給液機構の最適化

本製品は屋外空間のできるだけ広い範囲で蚊の忌避を行うため1回の霧化で比較的多くの薬液を霧化させることが設計上望ましい。薬液の霧化量は超音波振動子に電圧を印加する時間等によって任意に調整可能ではあるが、それは超音波振動ユニットへ十分な薬液が供給される前提において可能となる。

本製品では超音波振動ユニットへの給液は吸液芯によって行っている。使用上の利便性を考慮すると、超音波振動ユニットは小型であることが望ましいが、超音波振動ユニットの小型化に伴い吸液芯も小型化

する必要があるため、屋外空間で十分な霧化量を確保するためには、吸液芯として多孔質であるが柔らかい素材を採用する必要がある。

一方で、本製品は薬液ボトルと吸液芯を交換可能な方式を採用しているため、消費者が薬液ボトルと吸液芯を噴霧器具に設置する必要がある。本霧化方式においては吸液芯と振動板が良好に面接触している必要があるため、柔らかい素材を吸液芯に用いると吸液芯の潰れや変形などに伴い霧化不良が発生するなどの吸液芯の柔らかさに起因する課題があった。

そこで本製品では超音波振動ユニットに吸液芯の真上で上下方向にのみスライド可能となるような円筒状のガイドを設けて、超音波振動ユニットが自重で吸液芯の上端面と面接触できる構造とした。これにより、薬液ボトル交換時に吸液芯の多少の潰れや変形が発生した場合でも、超音波振動ユニットと吸液芯が安定した接触状態を維持することが可能になった⁹⁾ (Fig. 10)。

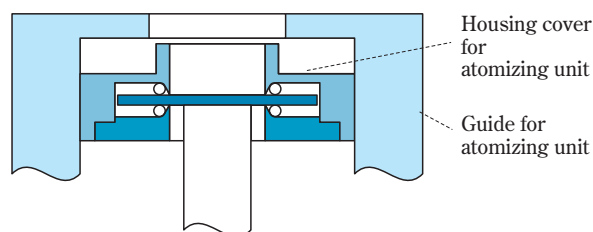


Fig. 10 Contact structure between wick and vibration plate

またこれに加え、吸液芯の構造にも工夫を行っており、吸液芯の上端に多孔質体の吸収体を設けることで、振動板と吸液芯の接触部の形状安定性の向上および吸収体自体の保液による吸液芯の給液能力の改善を図っている¹⁰⁾。

さらにボトル内薬液と外気の通気構造についても工夫を行っている。本製品の薬液ボトルからの給液は、一般的な液体式電気蚊取の方式と同じく、吸液芯によって行っている。一般的に吸液芯を有する薬液ボトルの構造では、薬液ボトルの開口部と吸液芯が密着状態となると考えられるが、ボトルが内部と外部を通じる通気構造を備えない場合には、内部の液体の消費に従いボトル内圧が下がる、気温の上昇によりボトル内圧が上がり過ぎるなど、ボトル内の環境が不安定化してしまう課題がある。そこで一般的には薬液ボトル上部に空気穴を設けることが多く、本製品にもボトル上部に空気穴を設けている。しかしながら本製品は1回の霧化で比較的多くの薬液を霧化させる必要があるため、必要となる空気穴の径が

必然的に大きくなり、結果として大きくなった空気穴から薬液ボトルが横倒しになった際に薬液が漏れ出してしまう課題があった。そこで本製品では薬液ボトルが横倒しになっても薬液が外部に漏れ出ない様に、特殊形状の中栓の検討を行い、薬液ボトルが横倒しになった際には薬液の通気口を自動的に遮断して液漏れのリスクを低減できる構造とした¹¹⁾。

これらの構造改善により、本製品はコンパクトな吸液芯を採用しつつ、1回の霧化で比較的多くの薬液を霧化させることができる薬液の給液機構を可能とした。

4. 屋外空間における有効成分の拡散のコントロール

屋内における有効成分の揮散のコントロールは、屋内空間内における有効成分の濃度が標的害虫へ効力を示す濃度を下回らない様に有効成分の散布を行うことが一般的である。室内の有効成分濃度は換気に伴う空気の入れ替えによって降下すると考えられる。室内における有効換気量 (m^3/h) の指標として、建築基準法の居室に設ける換気設備の技術的基準においては、換気ファンなどの機械換気設備を用いる場合の居室における有効換気量は、室内の人員一人当たり20 ($\text{m}^3/\text{h} \cdot \text{人}$) (施行令第20条2項) としている。屋内における有効成分の空間散布製剤の設計においては、有効換気量などを指標に目的とした用途に沿った室内の有効成分濃度を維持できる様に有効成分の散布速度を調節することが求められる。

一方、屋外空間においては風による強制対流の影響を受け、気体が一定空間に留まることができないため、室内の様に有効換気量の考え方は適用不能であると考えられた。そこで屋外空間において有効な蚊よけ効果を示す最適な霧化方法の検討を行ったところ、薬液の粒子径と有効成分濃度および霧化の間隔が屋外空間での蚊よけ効果に影響を与えていることを見出した¹²⁾。屋外空間においては、霧化された薬液の粒子の粒子径が小さ過ぎると、必要量の有効成分が霧化されていても風による強制対流により薬液粒子が拡散し過ぎてしまうこと、薬液濃度と霧化の間隔は標的害虫と有効成分の接触機会に影響を与えていることが考えられた。

これらの検討に基づき、本製品は屋外空間で効率的な蚊成虫の忌避が可能な薬液粒子径や霧化方式を採用している。

5. 人感センサー

また本製品は定期的に薬液を霧化するという製品仕様の特性上、消費者が薬液ミストに直接曝露されない様に安全面にも配慮して、焦電型赤外線センサーを搭載している。焦電型赤外線センサーは照明器具、監視

カメラなどに広く利用されており、比較的広いエリアに、物体が侵入・移動しているかどうかの検知に利用されることが多いが、温度変化によって誘電体の分極が変化する現象（焦電効果）を利用したものであり、周囲との温度差（動き）を検知する。

センサーの選定においては、本製品の特性上、安価かつコンパクトで簡潔な構造である必要がある。本製品で使用する用途面から考えると照度センサー、焦電型赤外線センサー、反射型センサーや映像型のシステムなどが適用可能であると考えられたが、最も安価な照度センサーは物体や雲の影による誤動作、また夜間の使用など頻繁に誤動作が起こることが懸念されること、反射型や映像型のシステムは、精度が良好であるものの装置が複雑化することが想定されたため、コストや電力消費量の観点からも本製品には焦電型赤外線センサーを採用することとした。

6. ユーザビリティを最適化した本体構造設計

本製品は市場に類似品が存在しないためか、開発当初、試作の段階における消費者試験にて「薬液ボトルの交換方法がわからない」、「スイッチがわかりにくい」など操作性に対する指摘が多くあった。そこで構造設計においては消費者がいかにわかりやすく使えるかという観点で社内でのアンケートなどにより設計の点検を行いながら製品化を行った。

また薬液を用いるという観点から、安全面にも十分に配慮して設計を進めた。本製品のアウトドアでの用途を想定すると、デバイスが横倒しに転倒してしまう、高所から落下してしまうなど、過酷な使用方法が想定された。よって本製品の設計においては、その様な過酷な使用方法に耐えうる強度はもちろんのこと、薬液漏えいのリスクについても十分に考慮しながら設計を進めた。

さらに屋外で使用する製品という点でも、設計に注意を払う必要があった。具体的な例を挙げると、本製品は真夏の屋外で使用するため噴霧器具が設置される地面の温度は場合によっては50℃を上回る場合がある。本製品は設計当初より加工性に優れたPET材質を薬液ボトルに採用することを計画していたが、PET材質は50℃を上回る環境では膨潤・変形してしまうリスクが考えられる。そこでPET材質のグレード選定においては耐熱性に優れたグレードを選定するなど、屋外で使用する製品という点で過酷な使用環境も想定しながら設計を行った。

実用試験

1. 基礎効力評価

本製品「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」

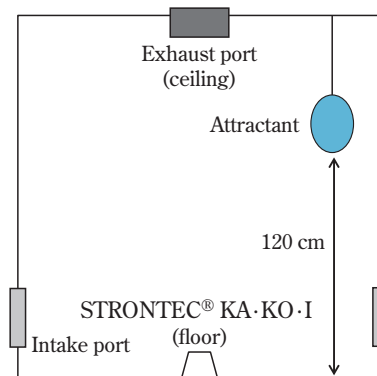


Fig. 11 Test method in Peet-Grady chamber

は屋外で使用することを前提としているが、まず基礎的な効力を確認するためにチャンバーを用いた屋内試験で蚊に対する効力を調査した。換気装置を稼働させたピートグラディチャンバー¹³⁾に誘引源を配置し、チャンバー床中央で本製品を稼働させた (Fig. 11)。すぐさまチャンバー内にヒトスジシマカ雌成虫 (*Aedes albopictus*) もしくはアカイエカ雌成虫 (*Culex pipiens pallens*) 約50匹を放ち、3時間経過した後に回収して誘引源への定着の程度を調査して誘引率 (%) を算出した。

ヒトスジシマカおよびアカイエカの無処理区における誘引率がそれぞれ45.6%、87.0%であったのに対して、本製品を稼働させた場合には、誘引率はいずれも0%、すなわち1匹も誘引されなかった (Table 3)。

Table 3 Test results of efficacy test in Peet-Grady chamber

	Attracted rate (%)	
	<i>Aedes albopictus</i>	<i>Culex pipiens pallens</i>
KA・KO・I	0	0
Blank	45.6	87

本製剤の有効成分であるピレスロイド系殺虫剤エミネンス®は蚊類をはじめとするさまざまな害虫に対して殺虫効力を示すだけでなく速やかに害虫を麻痺させ吸血を阻止するいわゆる「ノックダウン効果」に優れている²⁾。本試験においてピートグラディチャンバー内に放たれたヒトスジシマカ雌成虫もしくはアカイエカ雌成虫は、気中に漂うエミネンス®に曝露した後にきわめて即効的に吸血行動を阻害されたと考えられた。またチャンバーを換気しながら行った試験で高い効果を示したことから、屋外の実用場面でも高い効果を発揮することが期待された。

2. 実効効力評価

本製品の屋外での実用効果およびその有効範囲を特定するため野外試験を実施した。当該試験地はヒトスジシマカ (*Aedes albopictus*) およびオオクロヤブカ (*Armigeres subalbatus*) が多数発生する野外環境であり、実験作業者は蚊に刺されないよう防護服、手袋、防虫ネット等を着用して試験を行った。蚊の誘引源となる実験作業者が藪や林縁で静止して蚊を誘引し、防護服表面に係留もしくは衣服周辺で飛翔している蚊の数を数えた。誘引蚊数が一定数以上になったことが確認できた時点で、誘引者から一定距離を離れた地面に本製品を設置して稼働させた。また稼働させる直前には風向きを確認し、誘引者からみて風上、風下およびその中間になる様に設置して反復試験を行った。

経過時間ごとの誘引蚊数から下記式より忌避率(%)を算出したところ、本製品の忌避効果は高く、1.8 mもしくは3.6 m離れた場所で稼働させた場合には、いずれも8分後には忌避率が50%以上を示し、28分後には90%以上に達した (Fig. 12)。市販屋外用蚊取線香を用いて同様に試験を行ったところ、当該製品の用法である携帯して使用した場合すなわち誘引者の足元に (0 m) 置いた場合には高い忌避効果を

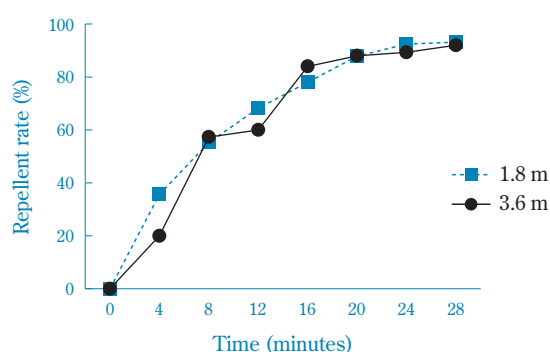


Fig. 12 Efficacy of STRONTEC® KA・KO・I in outdoor field

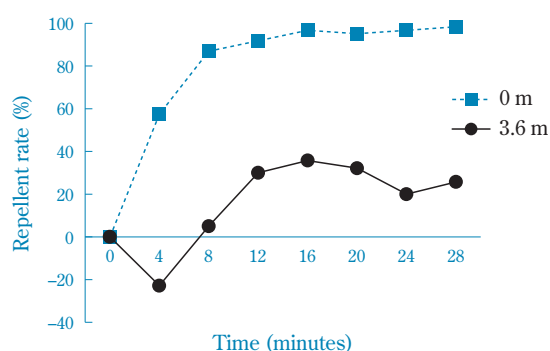


Fig. 13 Efficacy of commercial mosquito coil in outdoor field

発揮したものの、3.6 mの距離で設置した場合には十分な忌避効果を示さなかった (Fig. 13)。

これらのことから、本製品は半径3.6 mの空間、すなわち40 m²の広さに1台設置することで蚊を寄せ付けない空間を作り出すことができると考えられ、その効果は市販屋外用蚊取線香を同条件で使用した場合よりも優れることが確認された。

$$\text{忌避率 (\%)} = (1 - T/C) \times 100$$

T : 本製剤を稼働してn分後の誘引数 (3反復合計)

C : 本製剤稼働前の誘引数 (3反復合計)

本製品の安全性

本製品で用いる薬液は有効成分エミネンス®を0.403 w/v%含む組成から構成されている。この有効成分濃度はドラッグストアなどで市販されている液体式電気蚊取の薬液に含まれる有効成分濃度にほぼ等しく、薬液もこれまで長く使用された実績のある製剤処方を採用している。またその上で霧化に対する安全策として、霧化直前にLEDで消費者に注意を促すとともに、人感センサーを搭載することにより本体上部で人の動きを感知すると、自動的に霧化を停止する機能も付与した。

加えて使用上の注意として、本製品の有効成分の揮散量は屋外向けに設定されているので、空気の入替わりの少ない屋内では使用しないこととした。

おわりに

本製品「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」は超音波霧化を利用した害虫対策デバイスとしては、国内で初めて医薬部外品製造販売承認を取得した製品である。このような新規の有効成分のデリバリー技術が医薬部外品として製造販売承認されることは珍しく、本製品のみならずこの新規の有効成分のデリバリー技術の生活環境分野での展開にも期待している。

また本製品は屋外空間での蚊成虫の忌避を効果・効能として認められた。屋外で蚊成虫を防除可能な製剤として、医薬部外品製造販売承認を得られたものは、これまで蚊取線香や残効性エアゾールなどに限定されていたが、今回、超音波霧化デバイスを用いた間欠霧化という新たな施用方法においても医薬部外品の製造販売承認を得ることができた。屋外空間の蚊の忌避は日本国内のみならず海外市場でも需要が拡大してきており、本製品のデリバリー技術はその様な需要に応えていける新しいデリバリー技術であると考えられる。

本製品は蚊に対して特に高い効力を示す有効成分エミネンス®を、屋外で効力を示すために十分な量を定期的に揮散させているため、屋外の実用場面でも高い効果を期待できる。また持ち運びが容易になる乾電池式での稼働が可能で、火やガスを使わず、煙の発生もない。そのため消費者は屋外で簡単に蚊よけ空間を作り出すことができる。本製品は「しっかりとした効力」と「消費者の使いやすさ」を常に意識して開発を進めたがそのコンセプトが消費者に広く受け入れられることを期待したい。

引用文献

- 1) “家庭用殺虫剤概論Ⅲ”，日本家庭用殺虫剤工業会 (2006), p. 10.
- 2) 松尾 憲忠 ほか，住友化学，**2005-II**, 4 (2005).
- 3) 安田 啓二，エアロゾル研究，**26**(1), 5 (2011).
- 4) 土屋 活美 ほか，エアロゾル研究，**26**(1), 11 (2011).
- 5) 足立 和成，精密工学会誌，**75**(4), 479 (2009).
- 6) 戸田 耕司，JP H04-371273 A (1992).
- 7) 住友化学(株)・(株)フコク，JP 6014359 B2 (2016).
- 8) 住友化学(株)・(株)フコク，JP 5984359 B2 (2016).
- 9) 住友化学(株)・(株)フコク，JP 5981194 B2 (2016).
- 10) 住友化学(株)・(株)フコク，JP 6097274 B2 (2017).
- 11) 住友化学(株)，JP 6242216 B2 (2017).
- 12) 住友化学(株)・(株)フコク，JP 2013-150595 A (2013).
- 13) CSMA; Chemical Specialties Manufacturers Association, “Soap Chem. Spec”, Blue Book (1971), p. 158.

PROFILE



梶原 知紘
Tomohiro KAJIHARA
住友化学株式会社
健康・農業関連事業研究所
主任研究員



岡本 央
Hiroshi OKAMOTO
住友化学株式会社
健康・農業関連事業研究所
主任研究員

GaN単結晶基板の開発

株式会社サイオクス

藤 倉 序 章
井 上 敏 寿
北 村 寿 朗
今 野 泰一郎
鈴 木 貴 征
藤 本 哲 爾
吉 田 丈 洋
柴 田 真佐知
齊 藤 俊 也



Development of GaN Single-Crystal Substrates

SCIOCS Co., Ltd.

Hajime FUJIKURA
Toshihisa INOUE
Toshio KITAMURA
Taichiro KONNO
Takayuki SUZUKI
Tetsuji FUJIMOTO
Takehiro YOSHIDA
Masatomo SHIBATA
Toshiya SAITO

In this paper, we first review fabrication technologies for GaN single-crystal wafers which have been reported to date. Then, our original fabrication technique for GaN single-crystal wafers which is called void-assisted separation (VAS) is introduced. Our recent progresses in GaN wafer fabrication technology for next-generation devices, such as further improvement of GaN crystal quality as well as increasing wafer size, are also explained in detail.

はじめに

化合物半導体はSiにはない優れた発光特性と、組成により発光波長を制御可能という特徴があるため、発光ダイオード (LED) や半導体レーザ (LD) 等の光デバイスとして、ディスプレイのバックライトや照明、プロジェクタの光源、CDやDVDの読取・記録用の光ピックアップに用いられている。またさらには、その優れた電気特性から、電子デバイスとしても携帯電話・スマートフォンで用いられる高周波増幅器や、携帯電話基地局での増幅デバイスとしても用いられ、現在のIT社会を支える必要不可欠な基幹材料となっている。

III-V族化合物半導体は、当初はGaAsやInP等の結晶基板と、その上に成長可能な材料、すなわちIII族としてはGa、In、Alを、V族としてはAs、PあるいはSbを含む材料を中心に開発が行われ、赤外～黄緑色までの

波長領域のLEDおよびLD、そして高周波電子デバイスが実現されてきた。当社 (株式会社サイオクス) でも、その前身の日立電線株式会社の時代から、主要なIII-V族化合物半導体であるGaAsのバルク結晶成長に取り組み、さらにその上に光、電子デバイスの構造を作りこむエピタキシャル成長技術を開発し、下地となるGaAs結晶基板からGaAs系のデバイス用エピウエハまでを製品化し、IT社会の発展に貢献してきた。

一方、1980年代に、2014年にノーベル物理学賞を受賞した赤崎・天野・中村らが、窒化ガリウム (GaN) の開発に成功し、それまで実現されていなかった青紫～緑色領域で発光するLEDやLDの実現に道が開かれた^{1)~4)}。先に述べたように、従来のGaAsやInP等からなるデバイスは、それぞれGaAsおよびInPという同種基板の上にデバイス構造をエピタキシャル成長して形成されていた。これは、これらの半導体が高温で融液を形成でき、その凝固過程でバルク

結晶を得られたため、単結晶のGaAsあるいはInP基板が実現できていたためである。これに対してGaN系では、窒素の高い平衡分圧のため、融液からのインゴットの成長は事実上不可能であった。このため、GaN系のデバイスは、サファイアやSiC等の異種基板上に薄膜結晶を成長する技術により実用化が始まった^{1),2)}。この場合、基板と成長層の格子定数や熱膨張係数の違いで、GaN層中には $10^8-10^9/\text{cm}^2$ 台の高密度の貫通転位が存在していた。従来の半導体では、このような高い転位密度はデバイス動作に致命的な影響を与えたが、GaN系光デバイスでは幸いなことにキャリア局在化の効果が強いInGaNという特異な活性層材料が利用できたため、電流密度の低いLEDでは転位の影響は深刻なものとはならず、白色・青色・緑色LEDが実用化された³⁾。しかし、電流密度が桁違いに大きいLDでは、素子寿命が転位密度に強く依存するため、より低転位なGaN結晶の実現が望まれ、1990年代後半から様々な手法を用いたGaN単結晶基板の製造手法が開発され始めた^{5),6)}。

当社でも2001年にサファイア上へ微細なボイドを介してGaN膜を形成し、成長後にボイド部でGaN膜をサファイアから分離してGaN結晶のみで自立した基板を得る、独自のボイド形成剥離法 (Void-Assisted-Separation: VAS法) を開発し、GaN単結晶基板を実現した⁷⁾⁻¹²⁾。この手法は、後述のように、ウエハ全面を均一に低い貫通転位密度 (Threading dislocation density: TDD) ($10^6/\text{cm}^2$ 台前半) にできるという、それまでに提案された手法にはない利点を有するため、広く使われるようになり、現在では青色LDをはじめとする様々な用途に適用されている。

更にGaN系材料は、その高い絶縁破壊電界および移動度から、パワーデバイス用の材料としても当初から期待されていた。この場合も、バンドギャップが狭いInGaNは使えず、また高耐圧・大電流動作が求められるため、高品質なGaN単結晶基板を用いるメリットは

大きく、当社をはじめとした各社から、高品質なGaN単結晶基板が安定に供給されるようになり、その開発が加速しつつある^{13),14)}。Fig. 1にGaN単結晶基板を用いて実現されるデバイスのうち代表的な物として、青色LDと縦型のパワーデバイスの概略図を示す。

以下では、これまでに提案された各種のGaN単結晶基板製造法とそのメリット・デメリットを概観し、その後、我々の開発したVAS法によるGaN自立基板について、製作プロセス、高品質化の取り組み、大口径化への取り組みについて解説する。

GaN単結晶基板の各種製造方法

ここでは、これまでに様々なメーカ、研究機関から提案されたGaN単結晶基板の製造方法を、GaN成長時の結晶形態や転位低減機構の違いに着目した「形成手法」と、成長に使用する原料や結晶析出機構の違いに着目した「成長法」の2つの観点から説明する¹⁵⁾。

1. GaN単結晶基板の形成手法

Fig. 2に、これまでに提案されたGaN結晶の形成手法をまとめた¹⁵⁾。形成手法は、まず自然核発生した微細な結晶を種結晶とする場合と、異種基板上のGaN薄膜 (テンプレートと呼ぶ) を種結晶とする場合に大きく分けられる。前者は自然発生した高品質な結晶核を成長により大きくする手法であり、非常に高品質な結晶が得られるものの、実用的なサイズにまで結晶サイズを拡大するのは極めて困難である。このため、現在ではほとんどの場合で後者のテンプレート方式が用いられている。テンプレート方式は、異種基板を剥離する場合と剥離しない場合に分けられる。異種基板を剥離しない場合には、先に述べたように異種基板/GaN層間に応力が発生し、GaN層を厚く ($>20\mu\text{m}$) 成長すると結晶が割れるリスクが増大するので、成長厚が限られ、十分に低転位な結晶を実現するのは困難である。一方、異種基板を剥離してGaN単結晶を自立させると、mm単位の厚さのGaN結晶の成長が可能となり、 $10^6/\text{cm}^2$ 台以下の低転位化が可能となる。現在各種のデバイスに用いられているGaN単結晶基板は、全てこの最後のカテゴリー (異種基板・剥離) に属している。このカテゴリーは更に、成長の比較的初期から表面が平坦な状態のまま成長する「平坦成長」⁷⁾⁻¹²⁾、下地の表面をGaNが付着しにくい絶縁体マスク等で部分的に覆うなどして成長初期に意図的に島状成長を導入するいわゆるELO法 (Epitaxial Lateral Overgrowth: ELO) を行い、その後平坦成長に移行する「ELO+平坦成長」⁵⁾、更にELO法で形成される微結晶面 (ファセット) を維持した状態でGaN層を厚く成長する「ELO+ファセット成長」⁶⁾に分けられる。

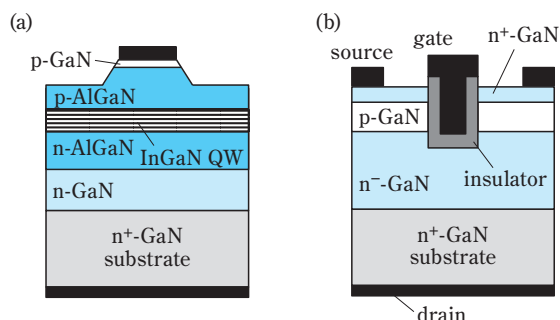


Fig. 1 Devices using free-standing GaN substrates as starting substrates (a) Laser diode and (b) Vertical metal-insulator-semiconductor transistor

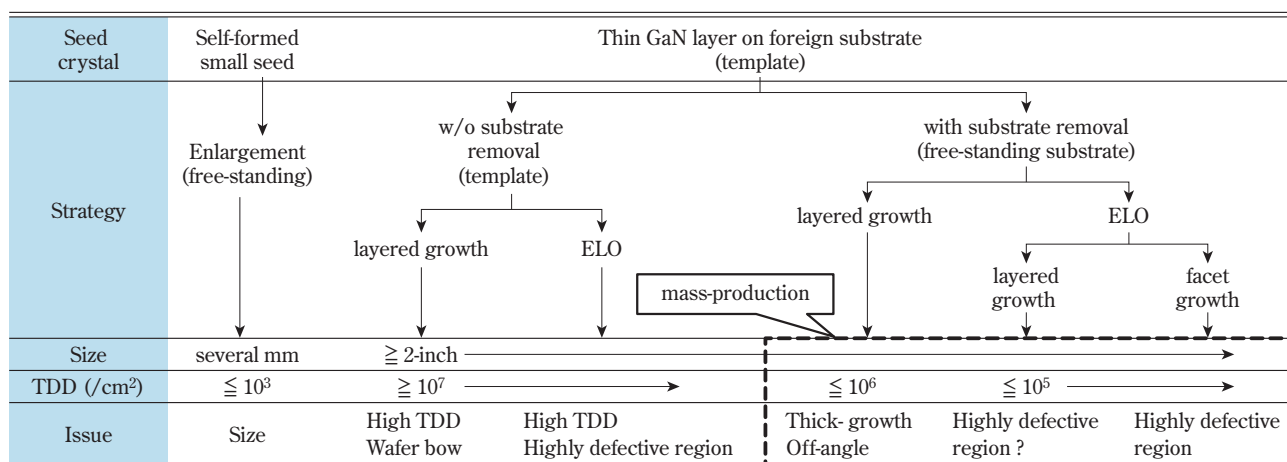


Fig. 2 Summary of strategies for bulk GaN crystal fabrication and their characteristics¹⁵⁾

平坦成長とELO法での成長の様子を、転位減少の様子とともに**Fig. 3**に模式的に示す¹⁵⁾。異種基板上的Ga₂N成長の初期には高密度の転位が発生するが、平坦成長では成長中にこれらの転位同士がランダムウォーク的に出会い減少する。なお、一般的なGa₂Nの結晶成長の場合には、基板表面と平行な面がGa₂N結晶の+C面と呼ばれる結晶面となる。+C面は表面がGaで終端された化学的に安定な面であり、基板との界面で発生した転位はこの+C面に垂直方向に結晶中を伝播しやすい性質がある。全ての転位がほぼ同じ方向に（平行に）伝播するため、平坦成長では転位の減少の仕方は比較的ゆっくりであり、転位密度はGa₂N層厚に反比例して減少する^{10)–12)}。一方ELO法では、ファセット面と出合った転位はその伝播方向が変化し、この結果、転位同士が出合う確率を平坦成長の場合よりも高めることができる。このため、ELO法では低転位領域の転位は平坦成長よりも急速に減少する。ただし、絶縁体マスク上にデバイス動作を阻害する転位が高密度で集

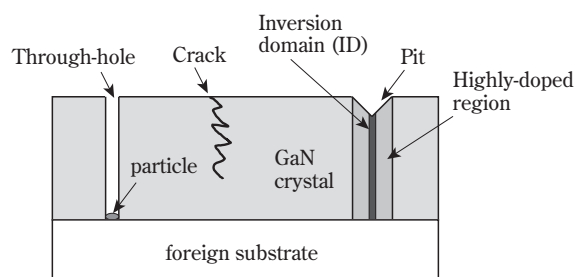


Fig. 4 Various macro-defects observed in GaN crystal

中した領域や、貫通穴、インバージョンドメイン（極性反転領域（Inversion Domain: ID）、Ga終端面ではなく、N終端面（-C面と呼ばれる）が発生した領域）やそれに付随したピットや高濃度にドーピングされた領域等、**Fig. 4**に示すような μm ～ mm サイズの欠陥（以後これらをまとめて、マクロ欠陥と言う）が発生しやすいという欠点がある⁶⁾。

これらのマクロ欠陥は、平坦成長ではELO法と比較すると発生しにくいものの、後述する様にGa₂N層の厚膜化が比較的難しく、低転位化および低オフ角分布化が困難という欠点がある。異種基板上での平坦成長によるGa₂N基板製作方法の例を**Fig. 5**に示す。ここでは、種基板となる異種基板上のGa₂N結晶内にボイドを形成し、その上にGa₂N層を平坦成長することで、ボイド部からGa₂N結晶を剥離する方法を示している。この方法では、種基板のボイドが微細な場合には、**Fig. 5**に示すように成長初期に μm サイズ以下の微細なGa₂Nの結晶核が形成される（この図では、分かりやすいように核を大きく書いている）。このようなGa₂Nの結晶核が結合する際にはC面に反りが発生するため、Ga₂N結晶を研磨して製作したウエハ表面の結晶方位（C面からのずれ、オフ角と呼ぶ）に分布が生じる。デバイス層の成長の際には、不純物取込や混晶組成がオフ角依存性を

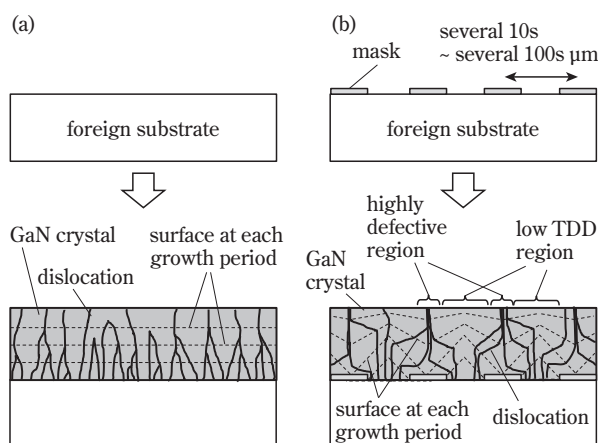


Fig. 3 Main mechanism of dislocation reduction in GaN crystal growth for (a) layered growth and (b) ELO and faceted growth¹⁵⁾

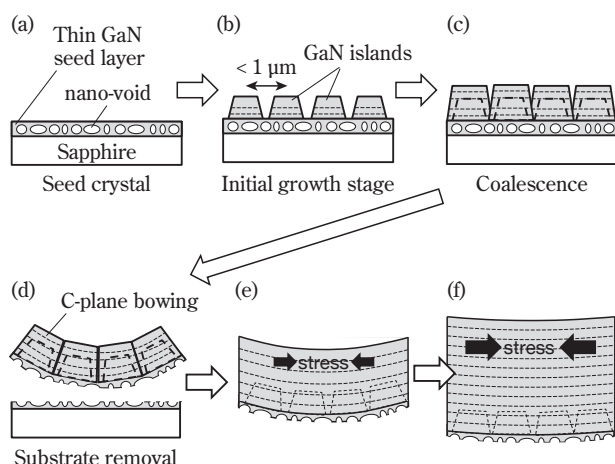


Fig. 5 An example of GaN bulk crystal fabrication sequence by thick layer growth on seed crystal with nano-voids
Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics¹²⁾

持つ場合が多いので、基板のオフ角分布はウエハ内でデバイス特性が変動する要因となる^{16),17)}。このため、オフ角分布は小さい方が望ましい。平坦化後のGaN結晶を厚くすると、**Fig. 5** (e) (f)に示すようにC面の反りは減少するが、この際の応力の増大によりGaN結晶にクラック (**Fig. 4**参照) が発生しやすく、結晶が割れるリスクも増大する。

成長初期にELO法を用いると、上述のマクロ欠陥の存在によりC面の反りとそれに伴う応力が緩和され、平坦成長の場合よりGaN層を厚く成長でき、ELO法自体の低転位化機構と相まって、比較的容易に $10^5/\text{cm}^2$ 台以下の低転位化が可能となる。ただし、一度発生したマクロ欠陥を成長により無くすのは困難で、またGaN結晶の表面を研磨等により物理的に平坦化してもマクロ欠陥は無くならないため、実際のデバイスに应用する際には注意が必要である。

2. GaN単結晶基板の成長法

次に、GaN結晶の「成長法」について説明する。代表的なものとしては、気相法である有機金属気相成長

(MOVPE) 法やハイドライド気相成長 (HVPE) 法、あるいは溶液法 (GaAsやInPと異なり、融液ではない) として安熱合成法やNaフラックス法等が挙げられる。これらの成長法の特徴を**Table 1**にまとめる。MOVPE法は、LD開発初期には**Fig. 2**の基板剥離を伴わない手法に広く用いられた⁴⁾。しかし成長速度が高々数 $\mu\text{m}/\text{h}$ 程度と遅いため、mm厚の成長が必要なGaN単結晶基板の成長法としては現在では使われていない。その代わり、MOVPE法は厚さの制御性が高いところから、現在でもGaN系薄膜の成長法の主流となっている。現在量産されているGaN単結晶基板は、そのほとんどがHVPE法により製造されている^{6)-12),18),19)}。これは、HVPE法は、成長速度が $100\mu\text{m}/\text{h}$ 以上と非常に早く、結晶の純度が比較的高く、更にはELO法や平坦成長の切り替えなど、GaN単結晶基板成長に必要な成長条件の制御が容易なためである。排気系に析出する塩化物のため、一度に成長可能なGaN結晶の量が制限される点が欠点として挙げられる。

一方、溶液中でGaN結晶を析出させる安熱合成法やNaフラックス法^{20),21)}では、HVPE法のような排気の制限が無いため、数日～数か月にわたる極めて長時間の成長により、長尺結晶を実現できる可能性がある。これまでに、数mm厚の成長において、自発ELO法的な成長により極めて低転位のGaN結晶が実現されている。ただし、压力容器部材からの不純物の混入や、成長条件の精密制御が困難でマクロ欠陥抑制が難しい点が課題であり、現状は開発レベルに留まっている。

ボイド形成剥離法 (VAS法) によるGaN単結晶基板の製造

1. VAS法の概要

当社で開発したVAS法によるGaN単結晶基板の形成方法は、基本的には**Fig. 5**に示した通りであり、内部にボイドを有する異種基板上的のテンプレート上へ厚いGaN結晶を成長し、異種基板からGaN結晶を剥離することで自立したGaNの単結晶基板を実現する⁷⁾。

Table 1 Method of GaN crystal growth and their characteristics

	Growth method	Features	Present status
Vapor phase	Metal-organic vapor phase epitaxy (MOVPE)	GaN is grown by reaction between Trimethylgallium and NH_3 .	Used for ELO-template growth in R&D stage of LDs.
	Hydride vapor phase epitaxy (HVPE)	GaN is grown by reaction between GaCl and NH_3 .	Main method for mass-production of GaN substrates
Liquid phase	Ammonothermal method	GaN is re-crystallized from GaN raw material dissolved in supercritical NH_3 .	R&D phase.
	Na-flux method	GaN is grown by reaction between Ga and N_2 both dissolved in Na-melt.	R&D phase.

用いる成長法は上述した高速成長が可能なHVPE法である。HVPE成長装置の概略図をFig. 6に示す。装置内の高温に保ったGa融液にHClガスを供給することでGaClガスを発生し、これと別ラインから供給したNH₃ガスを、1100℃程度に保った基板上で反応させることでGaN結晶を成長する。種基板となるボイドを含むテンプレートは、Fig. 7 (a)に示すように、MOVPE法によりサファイア基板上にGaN薄膜を成長したテンプレートを形成し、その表面にTi薄膜を蒸着し熱処理を加えることで実現する。熱処理によりTi薄膜がTiNの網目状構造へ変化するとともに、GaN層内にナノメートルサイズの無数のボイドが形成される (Fig. 7 (b)の左側の図)。このボイド上にGaN結晶をHVPE法により成長すると、Fig. 7 (b)あるいはFig. 5に模式的に示したように、まず微細なGaN核が形成され、それらが結合することで連続膜が形成される。Fig. 7 (b)の右側の図に見られるように、GaN結晶成長後も種結晶とHVPE成長層の間にはボイドが残留しており、基板を剥離しない場合と比較して、基板であるサファイアとGaN結晶間の応力が極めて

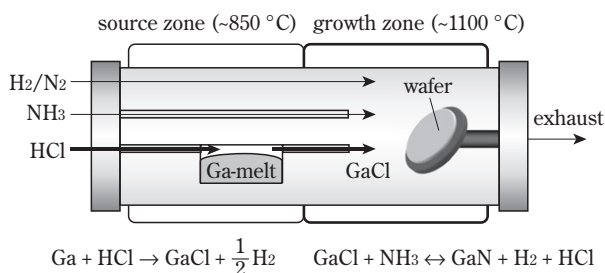


Fig. 6 Schematic drawing of HVPE equipment

小さい状態で成長が進行する。このため、基板を剥離しない場合には、精々100μm厚程度のGaN層の成長が限界であったところを、VAS法を用いることでmm単位の厚いGaN結晶の成長が可能となる。このように厚いGaN結晶を成長する過程で、上述の転位同士がランダムウオーク的に出会って減少する効果により、転位密度は10⁶/cm²台前半にまで低減される。数〜数100μmサイズのパターンを用いるELO技術を用いず、ナノメートルサイズのボイドを用いるため、Fig. 8に示したように基板全面にわたって均一に低い転位密度が得られる点もVAS法の特徴の一つである。

2. VAS法によるGaN単結晶基板におけるマクロ欠陥の抑制

先に述べたように、GaNの結晶成長ではFig. 4に示すようなマクロ欠陥が発生しやすい。これは特にELO

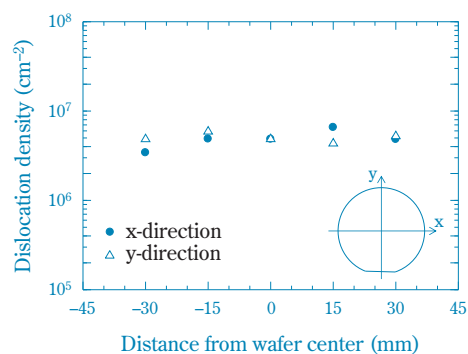


Fig. 8 Threading dislocation density (TDD) distribution of free-standing GaN substrate made by the VAS-method

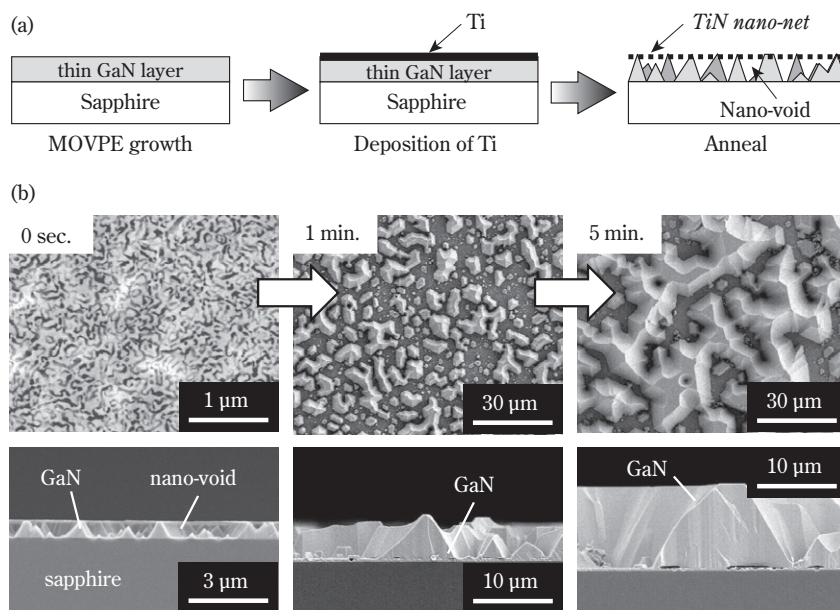


Fig. 7 (a) Sequence of seed crystal formation in void-assisted separation method (VAS) and (b) SEM photograph of initial stage of GaN substrate growth by HVPE on the voided-seed crystal

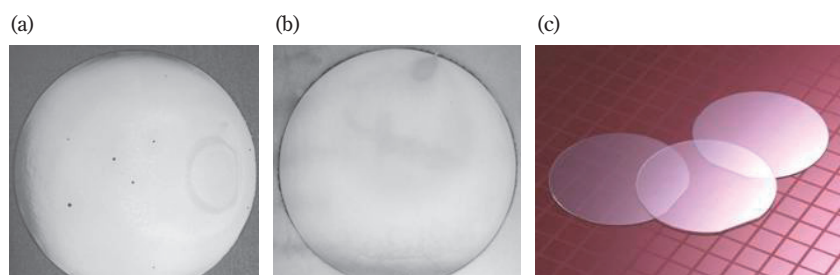


Fig. 9 Photographs of free-standing GaN substrates made by the VAS method. (a) and (b) as-grown GaN bulk crystals before and after growth optimization, respectively. (c) Free-standing GaN wafers after application of polishing process.

法において顕著であるが、平坦成長を基本とするVAS法においても開発当初には大きな問題であった。これらのマクロ欠陥は、GaN結晶自体の特性にも起因して発生するため、VAS法やHVPE法以外の方法で製作したGaN自立基板においても発生し、他機関からもその成因や抑制法に関する報告がしばしばなされている^{22),23)}。

Fig. 9 (a)に開発当初の2インチ径GaN自立基板の、HVPE成長直後の写真を示す。図中に黒く見える点や、インバージョンドメインに起因したピットや貫通穴である。右側の灰色の楕円形の模様は、成長中に裏面結晶が蒸発して生じた金属Gaの残渣痕であり、裏面加工で除去可能なものである。開発当初はVAS法による剥離、低転位化とこれらのマクロ欠陥の制御を両立する条件を見出すことは困難であった。しかし、従来のHVPE装置よりも格段に精密な成長条件制御を可能とするHVPE成長装置を自社開発したことがブレークスルーとなり、ウエハ全面にわたり上述の全てのマクロ欠陥の抑制が可能となった。**Fig. 9 (b)**が、改善後のGaN自立基板の写真である。**Fig. 9 (a)**で見られたピットや貫通穴に対応する黒い点が見られないことに加えて、光学顕微鏡観察やMOVPEによる成長実験により、IDなどがほぼ無いGaN表面が得られていることを確認している。また、**Fig. 9 (c)**はそのようなマクロ欠陥を含まないGaN結晶に研磨加工を施して製作した2インチのGaN単結晶基板の写真である。着色もなく透明で、透過像にも乱れが見られず、高濃度の不純物や欠陥を含まない高品質なGaN単結晶基板が実現されていることが見て取れる。

3. GaN単結晶基板の更なる低転位化

VAS法により製造したGaN単結晶基板の転位密度は開発当初から $10^6/\text{cm}^2$ 台の前半であり、青色LEDや高出力LED向けとしては十分に低い転位密度であり、現在もこれらの用途に広く用いられている。しかしながら、将来的に更に高出力のLD、LEDや、更には高効率なパワーデバイスへの応用を考えた場合、より低い転位密度の基板が望ましい場合も想定される。

ここでは、そのような次世代デバイスへの応用を見据えた当社でのGaN単結晶基板の低転位化へ向けた取り組みを説明する。

VAS法は、先に述べた「平坦成長」によりGaN単結晶基板を製作する場合にあたり、成長厚の増大に伴い隣り合う転位がランダムウオーク的に会合し、表面に表れる転位が減少するというメカニズムにより転位が減少する。このメカニズムによれば、転位密度はGaN成長厚に反比例して減少するものと期待される。しかしながら、開発当初の成長条件を用いて、GaN層の厚さを単純に厚くした場合には、**Fig. 10 (a)**のAあるいはBに示すように、ある臨界厚までは転位密度は成長厚に反比例して減少するものの、GaN厚が臨界値を超えた段階で転位密度が減少しなくなるという挙動を示した¹⁰⁾。これは、**Fig. 5**に示した様な成長初期に生じるC面の反りによる応力や、それ以外にも成長装置部品とGaN結晶間の付着による応力等の様々な応力が、成長厚の増大とともに増加し、この応力がGaN層の厚さが臨界厚を超えた段階で新たな転位を導入し始め、GaN結晶が塑性変形を起こしているためと考えられる。この臨界厚を大きく超えてGaN結晶を成長した場合には、結晶に割れやクラックが発生し、製品に十分な大きさのGaN結晶を得ることが困難となる。この現象のため、開発当初は、VAS法で成長可能なGaN結晶の厚さは1mm程度に制限されており、得られるGaN単結晶基板の転位密度も $10^6/\text{cm}^2$ 台前半が限界であった。

上記の現象は、前節で見たようにGaN単結晶基板がマクロ欠陥を含まない場合の状況であり、GaN単結晶基板に意図的にインバージョンドメイン等のマクロ欠陥を多量に導入した場合には、開発当初の成長条件であっても2~3mm厚のGaN結晶をクラック無しで成長することが可能であった。この場合、インバージョンドメインの無い部分の転位密度は $1 \times 10^6/\text{cm}^2$ かそれ以下にまで低減可能であった。しかしながら、インバージョンドメインはGaN結晶の裏から表まで貫通して存在する欠陥であり、研磨加工で除去する

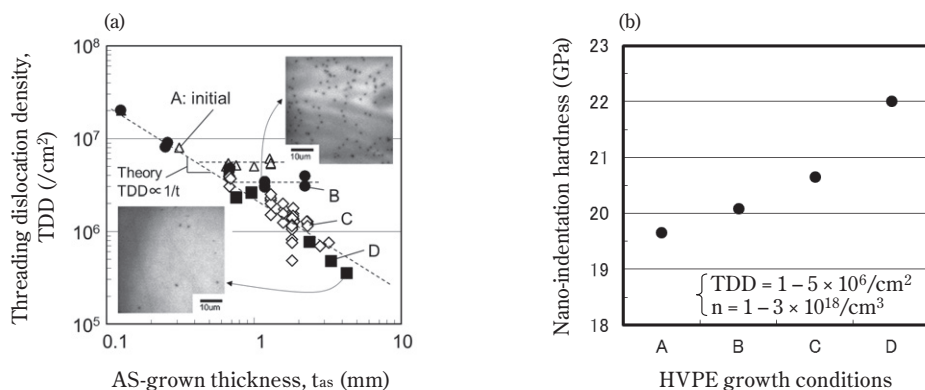


Fig. 10 Effect of GaN crystal hardness on the available as-grown thickness, t_{as} and TDDs. (a) Relationships between t_{as} and TDD for the macro-defect-free GaN substrates grown by the VAS-method using the conditions A-D. Cathodoluminescence images for GaN substrates grown using the conditions B and D are shown as insets. (b) Dependence of nano-indentation hardness values of the GaN crystal grown by the VAS-method on HVPE-growth conditions A-D.
Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics¹²⁾

ことはできない。インバージョンドメイン上にデバイス構造を成長した場合、その上の成長速度や不純物取込が通常の領域と異なるため、このようなGaN結晶を用いて製作したGaN単結晶基板を実用デバイスに用いることはできない。

この結晶厚さと欠陥導入のジレンマを解決する手段として、我々は、HVPE成長条件を精密に制御することで、GaN結晶の硬さを制御できることを見出した。GaN結晶を硬くすることで、現在は、当初よりも遥かに厚いGaN結晶を、マクロ欠陥を導入せずに成長できるようになっている。Fig. 10 (b)は、成長条件によるGaN結晶の硬さの変化をナノインデンテーション法により調べた結果をまとめたものである。開発当初の条件Aでは、GaN結晶の硬さは19.6GPaであったのが、条件をB, C, Dと改善するにつれて硬さが増加し、最終的には条件Dにおいて硬さを22GPaにまで増やすことに成功している¹²⁾。GaN単結晶基板のナノインデンテーション測定に関する報告は、他機関からもなされているが、成長条件によりGaN結晶の硬さに変化するという点は、我々が初めて明らかにした知見であり、また条件Dで得られた結晶硬さはこれまで報告された中で最大の値である^{24)–28)}。

硬さの増加に伴い、クラックを生じずに成長可能なGaN結晶の厚さもFig. 10 (a)に示すように増大し、条件DにおいてはFig. 11に示すような最大6mm厚の結晶が得られており、その際の結晶の最表面における転位密度は $10^5/\text{cm}^2$ 台の前半にまで減少した。Fig. 10 (a)の条件Dにおいては、最大厚の結晶であっても転位密度の飽和傾向は見られない。このことは、更に厚いGaN結晶の実現を期待できるということを意味している。現在のところ当社のHVPE装置で成長可能なGaN結晶厚の限界は、GaN結晶の割れではなく、

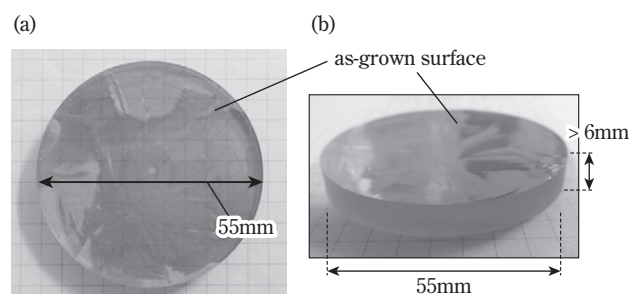


Fig. 11 Photographs of thick GaN bulk crystal for 2-inch wafer grown using the conditions D after cylindrical grinding. (a) Top-view and (b) bird's-eye view.
Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics¹²⁾

装置構成上の問題で決まっており、更なる装置構造の改善により将来的にはより厚く、より低転位なGaN結晶を実現できると考えている。

転位を多く含む金属の塑性変形は一般的に既に存在する転位の運動で説明されるが、GaN自立基板のナノインデンテーション測定の結果をこの考え方で説明するには無理がある。測定したGaN単結晶基板の転位密度は $10^6/\text{cm}^2$ 台であり、この場合の転位の間隔は10 μm 程度である。ナノインデンテーション測定は、先端が数10nm径の圧子を100nmほどGaN表面に押し込むかたちで行われるが、その際に圧子先端がちょうど貫通転位付近に命中する可能性は高くない。このため、測定前に既に存在していた転位の運動が測定結果に影響する可能性は少なく、むしろここでの「硬さ」は、応力による新たな転位の発生しにくさの反映と捉えるのが妥当である。同じGaN結晶でありながら転位の発生しにくさが異なる原因は

今のところ明確ではないが、一つの説明としては、結晶に含まれる原子空孔の密度が異なることにより、空孔の凝集による転位ループの発生しやすさに違いが生じている可能性がある。

この仮説が正しければ、条件Dで成長したGaN結晶では、従来条件A-Cで成長したものよりも結晶中の原子空孔濃度が少ないため、より厚く成長した場合でも新たな転位の発生が抑制され、従来以上に転位を低減できるようになったと考えることができる。GaN結晶中での空孔の挙動は未だ明確にはなっていないが、GaAs結晶中では10個以上の空孔からなるクラスターが安定に存在することや²⁹⁾、金属Al結晶中の空孔が凝集して安定な転位ループを形成することが計算により示されており³⁰⁾、GaNについても同様な検討が進展することを期待している。

4. GaN単結晶基板の大口径化

GaN系デバイスの低コスト化のためには、基板の大口径化も重要な課題である。現状で市販されているGaN単結晶基板は2インチ径のものが主流であるが、将来的にはこれを4インチ径あるいは6インチ径にまで拡大する必要があるであろう。VAS法においては、種結晶となるサファイア基板さえ大口径のものが準備できれば、同様の口径のGaN単結晶基板を製造するのは比較的容易である。しかしながら、単純に小口径ウエハと同様の結晶成長を行っただけでは、量産レベルのデバイス製作に適用できる基板とはならない。これは、ウエハ径を拡大する際には、小口径ウエハと同等のオフ角分布を得るのが困難であるためである。上述のように、基板上に製作するデバイスの特性はオフ角の影響を受けるため、オフ角分布が大きい場合にはデバイス歩留が低下する恐れがある。このため、大口径の基板であってもオフ角分

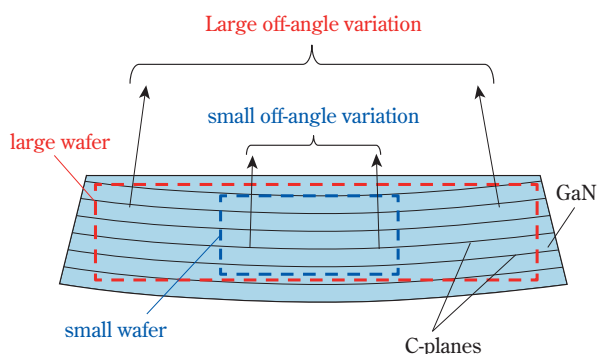


Fig. 12 Schematic explanation of difficulty in achieving small off-angle variation for large size wafer in comparison with small wafer. If C-plane curvature of GaN crystals are the same, large wafer should have larger off-angle variation than small wafer.

布は小口径基板と同等かそれ以下に抑える必要がある。しかしながら、現状のGaN結晶はFig. 5に示したようにC面が反った状態で成長されるため、Fig. 12に示すように、もし同じC面の反りを持つ結晶から大口径のウエハを切り出した場合には、必然的にオフ角分布が小口径ウエハよりも大きくなり、実際のデバイス製作で許容できる範囲を超えてしまう恐れがある。例えば、GaN成長層の厚さが1mmの場合には、VAS法では2インチウエハのオフ角分布は0.3~0.4°程度となる（基板中心から±15mm位置で測定）。ところが、同様の厚さの結晶で4インチウエハを製作した場合には、オフ角分布はその2倍の0.6~0.8°にまで増加する（基板中心から±30mm位置で測定）。

大口径基板のオフ角分布低減に対しては、当社では2通りのアプローチを試みている。一つは、Fig. 13 (a)に示すように、現状の2インチ基板から六角形のタイルを多数作製し、これらを組み合わせて、その上に再度HVPE成長することでタイルを相互に結合して大口径基板を制作する方法であり、タイリング法と呼んでいる。これによりFig. 13 (b)に示すように7インチ径という世界最大のGaN基板の実現に成功している³¹⁾。この手法の場合、それぞれのタイルのオフ角とオフ角分布を一致させることで、オフ角分布が標準的な2インチ基板と同等である大口径基板を実現できる。タイリング基板は、隣り合うタイルの結合部に若干の結晶格子の乱れは含むものの、タイリング基板上へ厚いGaN層を成長したインゴットのスライスや研磨、あるいは、タイリング基板上へのエピタキシャル成長も問題なく行えることを確認している。

もう一つの方法は、大口径のサファイア上にVAS法を実施する際に、Fig. 5に示したようにGaN結晶の成

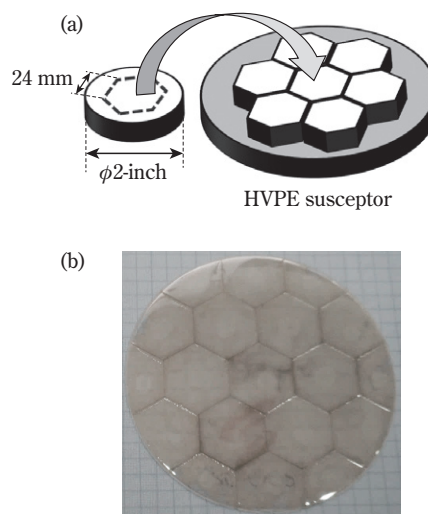


Fig. 13 (a) Concept of tiling method and (b) Photograph of 7-inch freestanding GaN substrate made by the tiling method

長厚を大幅に厚くすることで、GaN単結晶基板のオフ角分布を低減する方法である。この際にも、前節で述べたGaN結晶の硬さ制御に基づく厚膜化が極めて有効な手段であり、我々はこれにより、オフ角分布の小さい2–6インチ径のGaN単結晶基板の製作に成功している。この方法で製作した4インチ、6インチ径のGaN単結晶基板の写真を、従来の2インチ径基板とともにFig. 14に示す。2インチと4インチ基板は、研磨済み（裏面は粗面仕上げ）で、着色の無い透明な結晶が実現されている。6インチ基板は研磨していないアズグロウン結晶であり、裏面に成長時に生じる金属Gaがあるため金属色の着色が見えるが、基本的には2インチ、4インチ基板と同等の結晶性を有している。GaN層の厚膜化の結果、 $10^5/\text{cm}^2$ 台の低い転位密度と、小さなオフ角分布（最大値–最小値、2インチで 0.1° 、4インチで 0.2° ）を持ち、かつ、マクロ欠陥のほぼ無いGaN単結晶基板が得られている。

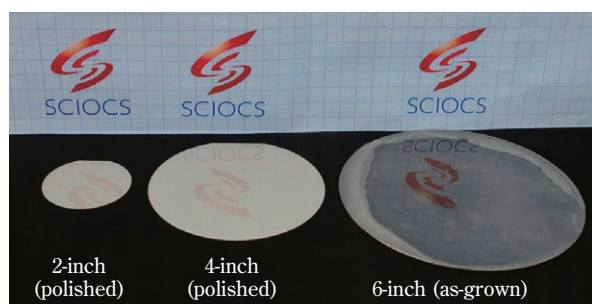


Fig. 14 Photograph of 2, 4 and 6-inch size macro-defect-free GaN wafers grown using the conditions D. The 2 and 4-inch wafers were single side polished wafers. On the other hand, the 6-inch one was the as-grown wafer with residual Ga on its backside.
Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics¹²⁾

まとめ

GaN単結晶基板の製造法に関して、これまで提唱・試験された各種の手法を概観するとともに、我々の開発したボイド形成剥離法（VAS法）によるGaN単結晶基板製造について詳述した。

VAS法により、全面が均一かつ低い転位密度（ $10^6/\text{cm}^2$ 台前半）であり、しかもデバイス動作を損なうマクロ欠陥が無い、GaN単結晶基板を世界で初めて実現した。また、HVPE成長条件の調整により、GaN結晶の硬さが制御できることを世界で初めて明らかにし、この技術に基づいて硬さを増したGaN結晶を用いることで、 $10^5/\text{cm}^2$ 台前半の極めて低い転位

密度を持つGaN単結晶基板の実現と、6インチ径までのGaN単結晶基板の大口径化を達成した。また、タイリング法により世界最大の7インチ径のGaN単結晶基板の実現にも成功している。

今後は、青色LDや高効率LEDの一般照明や自動車ヘッドライトへの用途拡大はもちろんのこと、次世代のパワーデバイスなどの環境デバイスの実現・普及にも、我々のVAS法によるGaN単結晶基板が大きく貢献できるものと期待している。

謝辞

本報告の一部は、環境省「未来のあるべき社会・ライフスタイルを創造する技術イノベーション事業」の委託を受けてなされたものである。

引用文献

- 1) I. Akasaki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **98**, 209 (1989).
- 2) S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1705 (1991).
- 3) S. Nakamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, L797 (1995).
- 4) S. Nakamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, L74 (1996).
- 5) A. Usui *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, L899 (1997).
- 6) K. Motoki *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **237-239**, 912 (2002).
- 7) Y. Oshima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1 (2003).
- 8) Y. Oshima *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, 7685 (2006).
- 9) Y. Oshima *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **312**, 3569 (2010).
- 10) H. Fujikura *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **350**, 38 (2012).
- 11) H. Fujikura *et al.*, *Proc. SPIE*, 10104, 1010403 (2017); doi:10.1117/12.2257202.
- 12) H. Fujikura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 065502 (2018).
- 13) H. Ohta *et al.*, *IEEE Electron Device Lett.*, **36**, 1180 (2015).
- 14) T. Oka *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **8**, 054101 (2015).
- 15) 藤倉 序章, 電気学会誌, **137**, 685 (2017).
- 16) M. Sarzyński *et al.*, *Appl. Phys. Express*, **5**, 021001 (2012).
- 17) F. Horikiri *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56**, 061001 (2017).
- 18) K. Fujito *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **311**, 3011 (2009).
- 19) K. Xu *et al.*, *Chin. Phys. B*, **24**, 066105 (2015).
- 20) F. Kawamura *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45**, L1136 (2006).
- 21) R. Dwiliński *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **310**, 3911 (2008).

- 22) J. L. Weyher *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **312**, 2611 (2010).
 23) C. E. C. Dam *et al.*, *J. Cryst. Growth*, **307**, 19 (2007).
 24) M. Fujikane *et al.*, *J. Alloys and Compounds*, **450**, 405 (2008).
 25) J. Huang *et al.*, *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 150 (2012).
 26) M. Fujikane *et al.*, *Phys. Status Solidi C*, **7**, 1798 (2010).

- 27) C. Tsai *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 1997 (2002).
 28) R. Nowak *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2070 (1999).
 29) T. E. M. Staab *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 5519 (1999).
 30) V. Gavini *et al.*, *Phys. Rev. B*, **76**, 180101 (2007).
 31) T. Yoshida *et al.*, *Phys. Status Solidi B*, **254**, 1600671 (2017).

PROFILE



藤倉 序章
Hajime FUJIKURA

株式会社サイオクス
事業開拓部
博士（工学）



藤本 哲爾
Tetsuji FUJIMOTO

株式会社サイオクス
基板製品部 基板技術課



井上 敏寿
Toshihisa INOUE

株式会社サイオクス
基板製品部 基板製造課



吉田 文洋
Takehiro YOSHIDA

株式会社サイオクス
事業開拓部
博士（工学）



北村 寿朗
Toshio KITAMURA

株式会社サイオクス
基板製品部 基板技術課
博士（工学）



柴田 真佐知
Masatomo SHIBATA

株式会社サイオクス
事業開拓部



今野 泰一郎
Taichiro KONNO

株式会社サイオクス
事業開拓部



齊藤 俊也
Toshiya SAITO

株式会社サイオクス
事業開拓部 部長
博士（工学）



鈴木 貴征
Takayuki SUZUKI

株式会社サイオクス
基板製品部 基板技術課

化学プラントの 静電気リスクアセスメント —火災、爆発の防止技術—



住友化学株式会社

生産安全基盤センター

太田 潔

Electrostatic Risk Assessment for Chemical Plants: Fire and Explosion Prevention

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Production & Safety Fundamental Technology Center

Kiyoshi Ota

An electrostatic discharge is one of the most concerning ignition sources for combustible substances. In order to carry out appropriate safety measures to prevent from ignition, it is necessary to understand correct fundamental phenomena of charging and discharging and to master the technology by considerable training. And next step, application of a risk assessment technology of static electricity is desired. Sumitomo Chemical Co., Ltd. has developed one of these technologies. This paper introduces one practical case study from it.

はじめに

最近10年間（2008年～2017年）の消防白書によると、静電気放電は危険物施設の着火源の第1位となった年が7回（他の年はいずれも2位）にも及ぶ。他の着火源としては高温表面との接触や過熱、電気火花、裸火、溶接・溶断火花等があるが、静電気放電が着火源の筆頭に挙げられることが多いのは、静電気帯電と放電現象の理解が難しく、結果として安全対策に不備が生じやすいことが一因と思われる。このような状況を鑑みると、静電気災害防止技術を周知し普及させることが重要であるといえる。

筆者は2004年に当誌で化学プラントの静電気危険性と安全対策について紹介したが¹⁾、その後、国内では2007年に独立行政法人 労働安全衛生総合研究所（現 独立行政法人 労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所（以下、JNOSHと称す））の静電気安全指針²⁾が改訂され、2013年にはIEC（国際電気標準会議）から静電気安全に関わる技術指針^{3),4)}が新規公開されるなど、静電気安全に関する技術の進歩が広く享受される環境が整ってきている。それに伴い、静電気危険をリスクという形で評価する試みも始まっている。静電気危険をリスクという形で評価できるようになると、リスクの相対比較を行うことで安全対策の有用性や十分性を確認したり、安全対策の

優先順位付けを行うことができる、といったメリットが期待できる。しかし、火災や爆発のリスクアセスメント技術は機器の故障や誤作動等に基づく漏洩着火の分野では進んでいるが、着火源として静電気放電に着目した体系的なリスクアセスメント技術はこれまで知られていなかった。そこで当社では独自に静電気リスクアセスメント技術を開発し、2010年に当社およびグループ会社向けの静電気安全に関する技術指針を改定して静電気リスクアセスメント技術を盛り込み、運用を開始した。その後、国内ではJNOSHの大澤氏が静電気リスクアセスメント手法を開発（以下、大澤法と称す）、2011年にガイドライン⁵⁾が公開された。当社はその試験運用、ならびに普及活動に協力している。

本稿では静電気リスクアセスメント技術の海外動向について紹介した後、当社の静電気リスクアセスメント技術を実施例とともに紹介する。また、参考として同一事例を大澤法で解析した結果も紹介する。最後に本稿で紹介した静電気リスクアセスメントに必要な基礎知識として、導体の静電気対策と静電誘導、絶縁体の静電気対策、放電現象の解説を掲載した。さらに詳しく静電気の帯電現象、放電現象、対策技術に関して体系的に理解されたい方は、本稿記載の参考文献²⁾⁻⁴⁾などを参照されたい。

海外の静電気リスクアセスメント技術に関する動向

欧州地域では、古くは英国が1980年と1983年に静電気安全に関する技術指針を公開している。これらは1991年に改定されたが、その後はCENELEC（欧州電気標準化委員会）に引き継がれ、CENELECからは2003年に技術指針が公開されている。その後、欧州地域は2013年にIECから新規公開された技術指針^{3),4)}とほぼ同じ内容を欧州標準として採用している。しかしながら、これらの技術指針には静電気放電による着火の起こりやすさを加味した具体的な静電気リスクアセスメント技術については述べられていない。欧州の静電気安全の著名な研究者が執筆した帯電現象、放電現象、安全対策技術に関する書籍類も同様に具体的な静電気リスクアセスメント技術について述べられたものはない。ドイツではVDI（ドイツ技術士協会）がVDI2263シリーズで着火の起こりやすさと被害の程度を考慮したマトリックス法を用いた粉じん爆発リスクアセスメントの実施例を紹介したガイドライン^{6)~8)}があるが、対象設備で想定される静電気以外の着火源も考慮した内容になっており、対象設備に特化した範囲では非常に参考になるが、網羅的に静電気リスクアセスメント技術を纏めたものではない。

米国ではNFPA（米国防火協会）が静電気安全対策の技術指針⁹⁾を発行しているが、欧州と同様、静電気リスクアセスメント技術について総合的に纏められた

ものは見当たらない。CCPS（Center for Chemical Process Safety）が2017年に発行した粉じん爆発のハザード解析に関する書籍¹⁰⁾には静電気リスクに関する体系的な解説はないが、いくつかの工程におけるリスクベースのアセスメント実施例が紹介されている。

静電気リスクアセスメント技術開発の要は、静電気放電による着火確率をどのように定めるか、である。定量的リスクアセスメントが進んでいる液化石油ガスの漏えい着火等の分野では、長年にわたりヒヤリハットや機器故障などの不具合、事故件数等の膨大な統計データをリスクアセスメント技術を開発する目的で計画的に収集しており、そのような分野においては、具体的に適用可能な不具合、失敗、着火確率等が数値として定められているものがある。しかしながら、静電気放電という着火源に着目して統計的なデータを長年にわたって膨大に取得した例は知られておらず、それが静電気の特化した定量的なリスクアセスメント技術の開発の遅れにつながっているものと考えられる。

住友化学株式会社の静電気リスクアセスメント

Fig. 1に静電気リスクアセスメントの実施フロー（ステップ1）を示す。ステップ1では、起こりやすさと影響度を加味したリスクアセスメントの実施要否を判断する。まず最初に物質の性状を特定し、次に特定した性状別

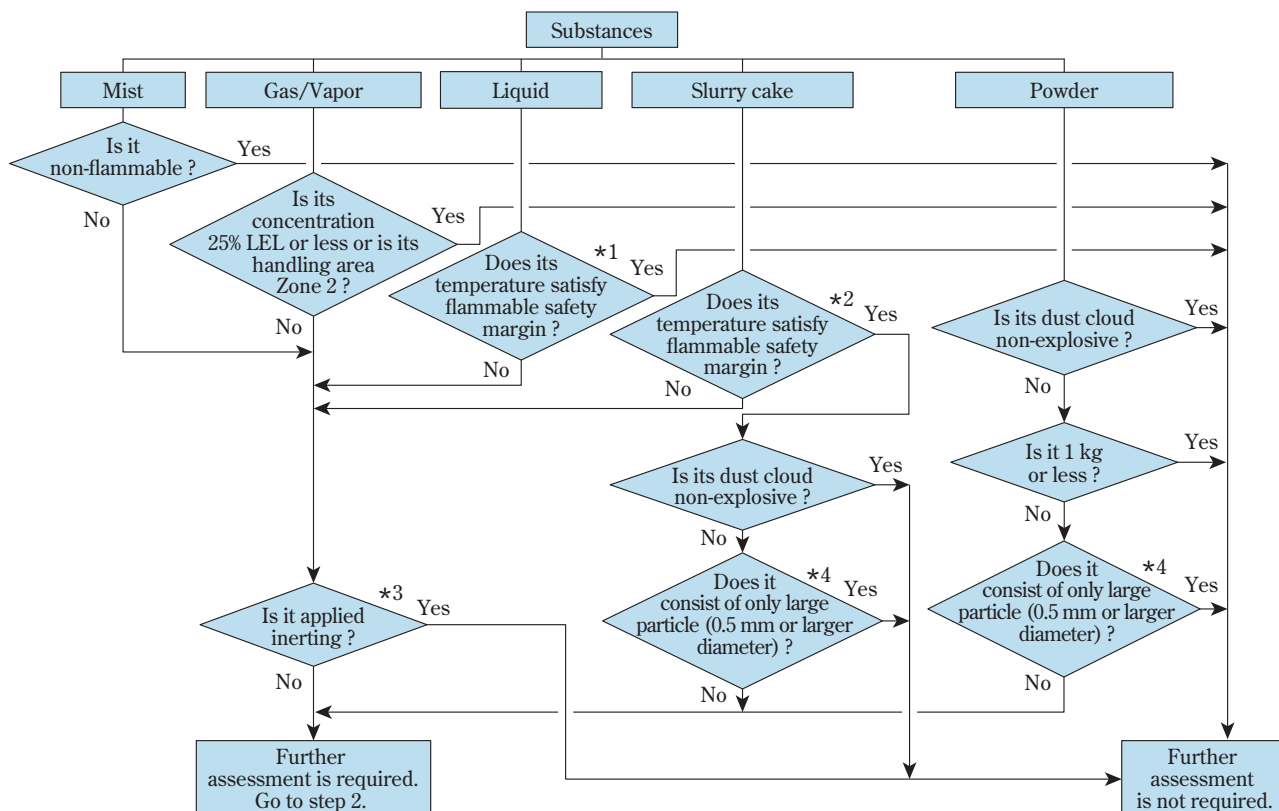


Fig. 1 Flow diagram for electrostatic risk assessment (Step 1)

に燃焼や爆発を起こし得るかどうかを判断していく。

Fig. 1の「★1」は、引火性液体の飽和蒸気圧が爆発可能な濃度になっているかを判断するためのものであるが、一般に知られている引火点と真の引火点との誤差¹¹⁾を加味し、当社では5℃～30℃範囲で4段階の安全率を設定している。「★2」では引火性液体スラリー・ケーキそのものの引火点データが無い場合には、引火性液体単独の引火点データで判断する。「★3」では米国防火協会（NFPA）の酸素濃度管理基準¹²⁾が判断基準として活用できる。「★4」は爆発可能な可燃性粉じん-空気混合気形成される可能性を判断するためのものである。一般に、直径0.5mm以上の粒子しか存在しない場合はYesと判断できるが、疑わしい場合は粒度分布や吸引法による実測結果から判断することも可能である。

Fig. 1のフローを適用した結果、更なる詳細評価が必要と判断された場合には、Fig. 2に示すフローに従って静電気リスクアセスメントを実施する。当社の静電気リスクアセスメントでは、後述（Table 6）のとおり、最終リスクを危険なものから順にA, B, C, Dの4ランクに分類する。リスクがCまたはDランクに低減できなかった場合は安全対策を加味して再度リスクアセスメントを実施する。それでもリスクがCまたはDにならなかった場合は再度安全対策を加味してリスクアセスメントを繰り返す。最終的にリスクがCまたはDにならなかった場合は社内の静電気安全の専門家に相談し、相談を受けた専門家は物質の特性や取扱い条件から想定される帯電と放電の具体的懸念と放電エネルギーの大きさや有効かつ実施可能な安全対策を総合的に判断してリスクを再評価し、安全対策を提言する。このように、当社の静電気リスク管理の最大の特徴は、静電気リスクアセスメントが工場・研究部門の技術スタッフと静電気安全の専門家が実施する2段階構成になっていることである。

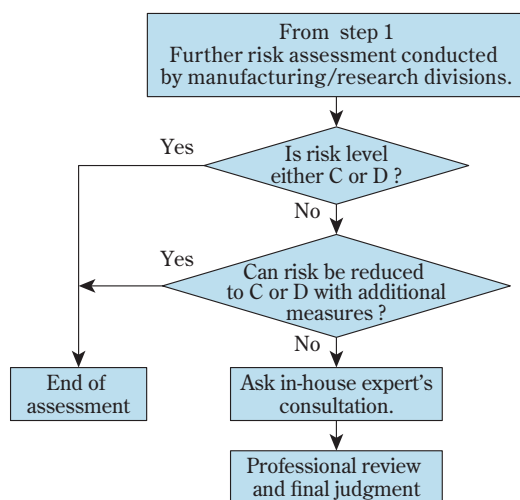


Fig. 2 Flow diagram for electrostatic risk assessment (Step 2)

1. 起こり易さの評価

静電気災害の起こり易さは、Fig. 3に示す燃焼の3要素において着火源を静電気に限定した上で、燃焼の3要素が同時に同じ場所に存在する可能性について検討すればよい。当社の静電気リスクアセスメントでは、まずは燃焼の3要素のうち可燃物と支燃物の存在可能性を同時に考えることによって爆発雰囲気形成される可能性（これを爆発雰囲気形成可能性と呼んでいる）を評価する。

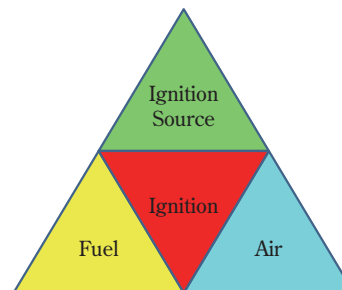


Fig. 3 The Fire Triangle

当社で採用している爆発雰囲気形成可能性の判断基準の例をTable 1に示す。ZoneとはIEC（国際電気標準会議）が定めた爆発雰囲気の分類基準である^{13),14)}。Zone 0とは連続して、または長期間にわたり、もしくは頻繁にガス・蒸気爆発性雰囲気となる場所であり、引火性液体が入った密閉容器の内部が例としてあげられる。Zone 1とは通常作業においてガス・蒸気爆発性雰囲気となる可能性が時折ある場所であり、引火性液体が入っている蓋が無い容器の上部開口部近傍が例として挙げられる。Zone 2は通常作業においてガス・蒸気爆発性雰囲気となる可能性が低いか、なったとしても短い期間のみである場所であり、Zone 1よりもガス・蒸気発生源から更に離れた場所である。Zone 20、Zone 21、Zone 22は粉じん爆発雰囲気を意味し、形成可能の考え方は、それぞれZone 0、Zone 1、Zone 2に準じる。当社では爆発雰囲気形成可能性をTable 1に示した方法以外にも、ガス、蒸気、浮遊粉じん濃度と爆発下限界濃度との関係から爆発雰囲気形成可能性を大中小の3ランクに分類する判断基準を設けている。

Table 1 Likelihood of formation of explosive atmospheres based on the Zone Classification

likelihood for formation of explosive atmosphere	Zone ^{13),14)}
High	Zone 0/Zone 20
Moderate	Zone 1/Zone 21
Low	Zone 2/Zone 22

Table 2 Likelihood of occurring incendive discharge (gas/vapor)

Types of discharges (maximum energy ranges)	Likelihood of occurring incendive discharges		
	High	Moderate	Low
Corona discharge (0.1mJ)	H ₂ , C ₂ H ₂	—	General gases/vapors
Brush discharge (5mJ)	General gases/vapors	Some gases/vapors	
Cone discharge (hundreds of mJ)			
Spark discharge (thousands of mJ)			
Propagating brush discharge (tens of thousands of mJ)	Almost all of gases/vapors	—	—
		—	—

Table 3 Likelihood of occurring incendive discharge (dust cloud)

Types of discharges (maximum energy ranges)	Likelihood of occurring incendive discharges		
	High	Moderate	Low
Corona discharge (0.1mJ)	—	—	All
Brush discharge (5mJ)	MIE ≤ 3mJ	3mJ < MIE ≤ 10mJ	10mJ < MIE
Cone discharge (hundreds of mJ)	MIE ≤ 100mJ	100mJ < MIE ≤ 1000mJ	1000mJ < MIE
Spark discharge (thousands of mJ)	All	—	—
Propagating brush discharge (tens of thousands of mJ)		—	—

次に、着火能力のある静電気放電が発生する可能性（以下、着火性放電発生可能性と呼ぶ）であるが、これは想定される静電気放電の最大エネルギーを推定し、これを可燃物の最小発火エネルギー（以下、MIEと称す）と比較することによって判断する。放電エネルギーの推定を行わない簡便な方法としては、静電気放電の種類を特定すれば放電エネルギーの最大値が概ね分かるので、これと最小着火エネルギーを比較しても良い。具体的には、ガスや蒸気についてはTable 2、粉じん雲やミスト雲についてはTable 3などを参考に着火性放電発生可能性を決定する。

着火性放電発生可能性は、上記以外にも粉じん雲とミスト雲に対して最小着火エネルギー値に応じた帯電雲の直径の制限を独自に設けている。この制限はJNIOOSHの帯電雲の管理指標²⁾を参考にしている。

上述した爆発雰囲気形成可能性と着火性放電発生可能性を考慮することによって燃焼の3要素が満たされる可能性、すなわち静電気災害発生可能性を見積もることができる。当社ではTable 4に示す表から静電気災害発生可能性を決定している。

2. 影響度の評価

影響度の大きさは人的被害、物的被害、経済的被害

Table 4 Likelihood of occurring electrostatic accident

		likelihood for formation of explosive atmosphere (obtained from Table 1)		
		Low	Moderate	High
Likelihood of occurring incendive discharge (obtained from Table 2/3)	Low	c	c	c
	Moderate	c	b	b
	High	c	b	a

Table 5 Severity of damages

		Criteria for judgment		
Severity		Personnel	Facilities	Monetary
	Low	no damage	small	small
	Moderate	slight	moderate	maderate
	High	heavy	large	large

害等を予想して判断する。当社では静電気リスクに関わる影響度はTable 5で判断している。

3. 静電気災害リスク

Table 4とTable 5の結果をもとに、静電気による災害リスクをTable 6より決定している。評価結果は

Table 6 Fire/Explosion risk caused by electrostatic discharge

		Likelihood of occurring electrostatic accident (obtained from Table 4)		
		c	b	a
Severity (obtained from Table 5)	Low	D	C	B
	Moderate/High	C	B	A

Fig. 2に従い、リスクがCまたはDにならなかった場合は再度安全対策を加味してリスクアセスメントを繰り返す。最終的にリスクがCまたはDにならなかった場合は社内の静電気安全の専門家に相談する。

JNIOOSHの静電気リスクアセスメント（大澤法）

大澤法⁵⁾は2008年から2011年にかけて開発され、2011年9月にガイドラインが公開された。

Table 7に住友化学法と大澤法の差異を示す。まず、最終リスクの判定法であるが、当社法はマトリックス法を採用しているのに対し、大澤法では静電気放電による着火の起こり易さの評価に主眼を置いていることから、起こり易さと被害の程度は組み合わせずにそのままとしている。例えば、Table 6で紹介したように、一般的なマトリックス法では起こり易さが違ってても被害の大きさの程度により同じリスクに分類される場合があるが、大澤法では別物として認識される。

大澤法では、起こり易さの評価法は、可燃性雰囲気形成ハザードレベル、帯電ハザードレベルまたは静電誘導ハザードレベル、静電気放電ハザードレベルの3つの値を乗算することによって求める。この値を静電気着火ハザードレベルと呼ぶ。これは当社の「静電気災害発生可能性」に相当する。このうち、可燃性雰囲気形成ハザードレベルの決定方法については当社法と大澤法に大差はない。帯電ハザードレベ

ルまたは静電誘導ハザードレベルと静電気放電ハザードレベルを乗算したものが当社法の着火性放電発生可能性に相当する。大澤法では静電気災害の起こりやすさが種々の数値として与えられるので、a, b, c, dの4段階で静電気災害発生可能性を評価する当社法と比較すると詳細な相対比較が可能になっている。これは、住友化学株式会社で運用している静電気リスクアセスメントはスクリーニングツールとしての位置付けであり、アセスメント結果に応じて次ステップとして静電気安全の社内専門家によるサポートを受ける体制が整っているのに対して（Fig. 2参照）、大澤法ではこの手法を正確に運用することによって詳細検討とし、問題解決を目指すといった考え方の違いによるものと解釈することができる。

1. 起こり易さの評価（大澤法）

大澤法では、静電気着火ハザードレベルをTable 8、Table 9、Table 10から得られる3つの値を乗算することによって求める。

Table 8から決定される値は、可燃性雰囲気形成ハザードレベルである。これはTable 1で既出の爆発雰囲気のZone概念とExplosion Groupから決定される。Table 8中、ハイブリッドとは可燃性ガス・蒸気雰囲気と粉じん雲が共存する雰囲気を意味する。

Table 9から決定される値は、帯電ハザードレベルまたは静電誘導ハザードレベルである。Table 9で4の値となる物品は非接地導体である。非接地導体は接地されることによって除電されるので値は0になる。絶縁物は帯電しても移動できる電荷が非接地導体と比較すると少ないため、電荷漏洩の有無によって値は2又は3に分類される。これとは別に機械的動力による強摩擦等、強帯電させるような操作を行う場合には上述の値を2倍する。

Table 10から決定される値は、静電気放電ハザードレベルである。表中、静電気放電ハザードレベルの値の差は、手法開発に協力した会社から提供され

Table 7 Outline of each method

Sumitomo Chemical Method		OHSAWA Method
Risk determination	Matrix method (Likelihood and Severity are taken into account in combination)	Severity and likelihood are not considered in combination.
Likelihood determination	Matrix method	Multiplication method
Parameters for likelihood determination	1) Likelihood for formation of explosive atmosphere (3 ranks)	1) Hazard level of explosion atmosphere (12 kinds of numerical values)
	2) Likelihood of occurring incendive discharge (3 ranks)	2) Hazard level of electrification and electrostatic induction (7 kinds of numerical values)
		3) Hazard Level of electrostatic discharge (4 kinds of numerical values)

Table 8 Hazard level of explosion atmosphere⁵⁾

	IIC/IIC hybrid	IIB/IIB hybrid	IIA/IIA hybrid	III
Zone 0/Zone 20	20	15	10	5
Zone 1/Zone 21	12	9	6	3
Zone 2/Zone 22	4	3	2	1
No formation	0	0	0	0

Table 9 Hazard level of electrification and electrostatic induction⁵⁾

Charging level based on conductivity/resistivity	With charge leakage	Without charge leakage	With charge promotion
High	2	3	×2
Moderate	1	3	×2
Low	0	4	×2

Table 10 Hazard level of electrostatic discharge

Types of discharge	Hazard level for electrostatic discharge
Spark discharge	5
Brush discharge	3
Propagating brush discharge	3
Cone discharge	2
Corona discharge (IIC)	1

た静電気による着火トラブル情報を着火源別に解析して事故発生頻度が高い放電順に重み付けを行った結果に基づいている。

2. 影響度（大澤法）

人的被害または経済的被害を甚大なものから、A, B, Cの順に3ランクに分類することを例示として紹介している。

3. 静電気着火リスク（大澤法）

静電気着火リスクは静電気着火ハザードレベルの数値に被害の大きさのアルファベットを添える。例

えば、60B, 360Aのように表される。

静電気リスクアセスメント実施例

実施例としてトルエンを主成分とする液体が入った大型タンクの天板上からハッチを開けて内容液をFig. 4で示す方法でサンプリングする作業のリスクアセスメントについて紹介する。

Fig. 4に示す作業を実施した場合に想定される静電気放電懸念場所をFig. 5に示した。

1. リスクアセスメント結果（住友化学法）

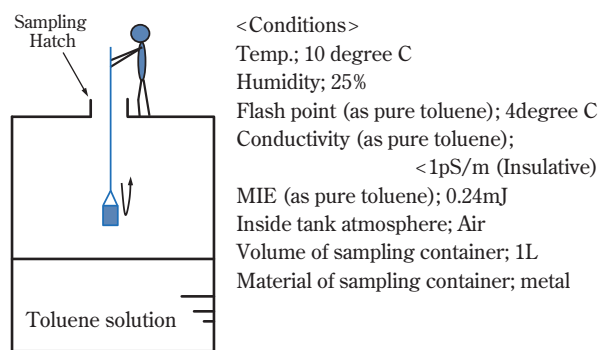
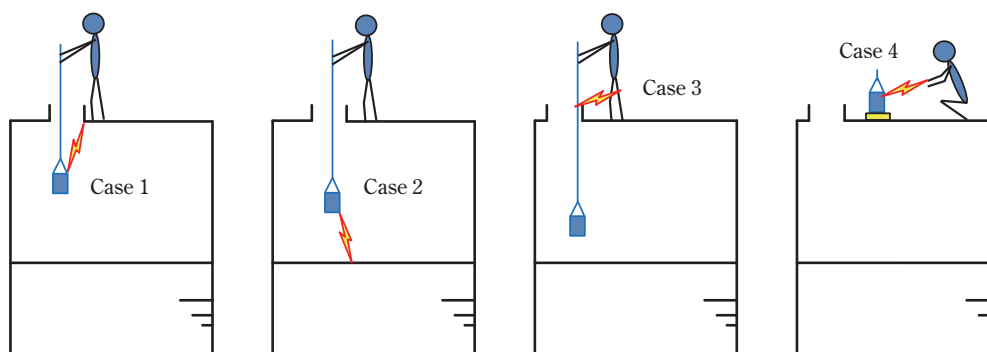
Table 11にFig. 4に示したサンプリング作業のリスクアセスメント結果を示す。以下、Table 11の記載内容について詳細に説明する。

(1) ケース1

① 爆発雰囲気形成可能性

1-1, 1-2, 1-4：放電懸念場所がタンク内部の為、「大」と判断した。

1-3：安全対策として窒素を吹き込むケースであるが、放電懸念場所が開いたサンプリング口近傍であることから窒素吹き込み効果が十分でないおそれがあると考え、「中」と判断した。

**Fig. 4** Illustration of sampling from top of a tank containing flammable liquid**Fig. 5** Cases of each geometry where electrostatic discharge is concerned

② 着火性放電発生可能性

1-1, 1-3：非接地のサンプリング容器はトルエンとの摩擦や容器に入った帯電しているトルエンからの静電誘導で電位上昇している可能性があり、タンク内部の金属部分との間で着火性火花放電が発生する可能性があるため、「大」とした。

1-4：トルエンが十分除電されたケースであるが、これは、Case2の放電による着火を防止する対策であり、Case1の放電を防止できる保証はない。従い、1-1, 1-3と同様に「大」とした。

1-2：接地されたサンプリング容器とタンク内部の金属部分は共に電位が0[V]と見なされ、放電のおそれがないため「小」と判断した。

③ 静電気災害発生可能性

Table 4より、1-1から順に、a, c, b, aとなる。

④ 影響度

タンク内部での着火はタンク天板上部の作業員に甚大な影響を及ぼす恐れがあると考え、「大」と判断した（安全対策の有効性は考えずに判断する）。

⑤ リスク

Table 6より、1-1から順にA, C, B, Aとなる。

以上より、ケース1については、追加の安全対策無しではリスクは容認できないが、金属製サンプリング容器を接地することによってリスクは容認範囲まで軽減できる結果となった。なお、ケース1-3の解析結果は、ケース1に示した放電によるリスクが金属製容器の接地と作業員の静電気対策をなおざりにして不活性化対策のみ採用した場合には容認範囲まで軽減できないことを示している。

(2) ケース2

① 爆発雰囲気形成可能性

2-1, 2-2, 2-4：ケース1と同様、放電懸念場所がタンク内部の為、「大」と判断した。

2-3：安全対策として窒素を吹き込むケースであるが、窒素吹き込み効果がケース1よりも得られやすいと考え、「小」と判断した。

② 着火性放電発生可能性

2-1, 2-2, 2-3：絶縁物であるトルエンと導体であるサンプリング容器との間の放電であるため、着火性ブラシ放電の発生が懸念される。したがって、「大」と判断した。なお、2-1については、サンプリング容器が

Table 11 Risk analysis result (Sumitomo Chemical Method)

Case	Sub No.	Safety measures	Likelihood			Severity (personnel) H: High M: Moderate	risk	Risk reduction level by taking countermeasures
			formation of combustible atmosphere H: High M: Moderate L: Low	Incendive discharge H: High M: Moderate L: Low	Fire or explosion caused by static discharge			
1	1-1	None	H(Zone 0)	H(Spark)	a	H	A	—
	1-2	Grounding (personnel/container)	H(Zone 0)	L(No discharge)	c	H	C	Effective
	1-3	Inerting with nitrogen	M(Zone 1)	H(Spark)	b	H	B	Effective but insufficient
	1-4	Charge relaxation (toluene)	H(Zone 0)	H(Spark)	a	H	A	None
2	2-1	None	H(Zone 0)	H(Brush)	a	H	A	—
	2-2	Grounding (personnel/container)	H(Zone 0)	H(Brush)	a	H	A	None
	2-3	Inerting with nitrogen	L(Zone 2)	H(Brush)	c	H	C	Effective
	2-4	Charge relaxation (toluene)	H(Zone 0)	L(No incendive discharge)	c	H	C	Effective
3	3-1	None	M(Zone 1)	H(Spark)	b	H	B	—
	3-2	Grounding (personnel)	M(Zone 1)	L(No discharge)	c	H	C	Effective
	3-3	Inerting with nitrogen	M(Zone 1)	H(Spark)	b	H	B	None
	3-4	Charge relaxation (toluene)	M(Zone 1)	H(Spark)	b	H	B	None
4	4-1	None	M(Zone 1)	H(Spark)	b	M-H	B	—
	4-2	Grounding (personnel/container)	M(Zone 1)	L(No discharge)	c	M-H	C	Effective
	4-3	Inerting with nitrogen	M(Zone 1)	H(Spark)	b	M-H	B	None
	4-4	Charge relaxation (toluene)	M(Zone 1)	H(Spark)	b	M-H	B	None

非接地のため、帯電したトルエンからの静電誘導をうけて電位上昇してトルエンとの電位差が小さくなって放電エネルギーが2-2よりも小さくなる可能性があるが、当社法ではスクリーニングツールとして位置付けているため、この差は考慮しない。

2-4：安全対策としてトルエンが安全なレベルまで除電されている想定であり、ブラシ放電が発生したとしても着火性は無いとして、「小」と判断した。

③ 静電気災害発生可能性

Table 4より、2-1から順に、a, a, c, cとなる。

④ 影響度

ケース1と同様、「大」と判断した。

⑤ リスク

Table 6より、2-1から順にA, A, C, Cとなる。

以上より、ケース2については、追加の安全対策無しではリスクは容認できないが、窒素の吹き込みまたはトルエンの除電によってリスクは容認範囲まで軽減できる結果となった。なお、ケース2-2の解析結果は、ケース2に示した放電によるリスクが、窒素による不活性化またはトルエンの十分な除電（緩和時間の確保）対策をなおざりにして金属製サンプリング容器の接地対策のみ採用した場合には、容認範囲まで軽減できないことを示している。

(3) ケース3

① 爆発雰囲気形成可能性

3-1, 3-2, 3-4：放電懸念場所がサンプリング口開口部近傍のタンク外部のため、Zone 1とみなして「中」と判断した。

3-3：安全対策として窒素を吹き込むケースであるが、窒素吹き込みによる酸素濃度低減の効果はタンク内部に限定されているとみなし、他同様、「中」と判断した。

② 着火性放電発生可能性

3-1, 3-3, 3-4：人体の静電気対策に不備があるケースであり（例えば、静電気帯電防止靴非着用、足場であるタンク上部に絶縁性のペンキが塗布されていて漏洩抵抗が不十分、帯電防止作業着非着用など）、人体の電位が上昇してサンプリングハッチ等の付近の接地導体との間で着火性火花放電が発生する可能性があるため「大」と判断した。

3-2：安全対策として人体の静電気対策を講じたケースであり、人体、付近の接地導体ともに電位は共に0[V]と見なされるため、着火性火花放電発生の恐れはなくなる。したがって、「小」と判断した。

③ 静電気災害発生可能性

Table 4より、3-1から順に、b, c, b, bとなる。

④ 影響度

着火場所はタンク外部とはいえ開口したサンプリング口近傍であり、着火した時に火炎がタンク内に逆火する恐れがあるため、タンク内での着火を想定したケース1, 2と同様に「大」と判断した。

⑤ リスク

Table 6より、3-1から順にB, C, B, Bとなる。

以上より、ケース3については、追加の安全対策無しではリスクは容認できないが、作業員の静電気対策を講じることによってリスクは容認範囲まで軽減できる結果となった。

(4) ケース4

① 爆発雰囲気形成可能性

4-1, 4-2, 4-3, 4-4：放電懸念場所がトルエンが入った金属製サンプリング容器外部であるため、Zone 1とみなして「中」と判断した。

② 着火性放電発生可能性

4-1, 4-3, 4-4：人体または金属製容器のどちらか、または両方の静電気対策に不備があるケースである。人体の静電気対策に不備があると（例えば、静電気帯電防止靴非着用、足場であるタンク上部に絶縁性のペンキが塗布されていて漏洩抵抗が不十分、帯電防止作業着非着用など）、人体の電位が上昇して金属製サンプリング容器との間で着火性火花放電が発生する可能性があるため「大」と判断した。金属製サンプリング容器が接地されていない場合は、サンプリング容器内に入った帯電しているトルエンから静電誘導をうける等して金属容器の電位が上昇して人体との間で着火性火花放電が発生する可能性があるため、同様に「大」と判断した。

4-2：人体と金属製サンプリング容器の静電気対策を講じたケースであり、人体、金属製サンプリング容器ともに電位は0[V]と見なされるため、着火性放電発生の恐れはなくなる。したがって、「小」と判断した。

③ 静電気災害発生可能性

Table 4より、4-1から順に、b, c, b, bとなる。

④ 影響度

着火場所はタンク外部であるが、ケース3よりは開口したサンプリング口からの距離が遠い。したがって、着火は金属製サンプリング容器内のトルエン蒸気限定されるケースと、火炎がタンク内に逆火するケースが想定されるとみなし「中～大」と判断した。

⑤ リスク

Table 6より、4-1から順にB, C, B, Bとなる。

以上より、ケース4については、追加の安全対策無しではリスクは容認できないが、金属製サンプリング

容器の接地と作業員の静電気対策を講じることによってリスクは容認範囲まで軽減できる結果となった。

以上、アセスメント実施例について考え方を含めて詳細に紹介したが、今回検討した対策である金属製サンプリング容器の接地、作業員の静電気対策、窒素吹き込みによる酸素濃度管理、トルエンの除電のうち、全てのケースの放電懸念箇所に対応できる単一の安全対策は無いことが分かる。今回紹介したように、対策を講じたケースと講じていないケースの両方のリスクアセスメントを実施して一覧表にして纏めることで、対策がどのような懸念に対して有効かが分かりやすくなるとともに、その対策に不備が生じた場合の危険性もイメージしやすくなる。これは作業標準書として活用したり、また教育資料としても活用できる。

2. リスクアセスメント結果（大澤法）

次に同じ事例を大澤法でアセスメントした結果をTable 12に示す。詳細は割愛するが、着火が懸念されるケースでは危険の程度に応じて静電気放電ハザ

ードは0～200の範囲で5通りに分類された。この事例では静電気着火ハザードが12以下のケースが住友化学法のリスクCまたはDランク（対策を強化したり、社内専門家に相談する必要がある基準）に相当する結果となった。

本稿で紹介した静電気リスクアセスメントに関する基礎知識

誌面の制約上、静電気リスクアセスメントを理解する上で必要な静電気帯電現象や静電気放電現象、種々の静電気対策等を網羅的に紹介することはできないので、ここでは本稿で紹介した静電気リスクアセスメント事例の理解に最低限必要な知識についてのみ紹介する。

1. 接地（アース）とボンディング

Fig. 6に示すように、接地線等を用いて金属や人体等の導電性物質を大地と電気的に接続して、電位（単位は[V]）を大地と同じ0[V]に保つことを接地またはアースと呼ぶ。ボンディングは導体と他の導体と

Table 12 Risk analysis result (OHSAWA Method)

Case	Sub No.	Safety measures	Hazard Level				Severity (personnel)	Risk	Risk (Sumitomo Chemical Method)
			Explosion atmosphere	Electrification and electrostatic induction	Electrostatic discharge	Ignition caused by electrostatic discharge			
1	1-1	None	10(Zone 0)	4(Container)	5(Spark)	200	A	200A	A
	1-2	Grounding (personnel/container)	10(Zone 0)	0(Container)	not expected	0	A	0A	C
	1-3	Inerting with nitrogen	6(Zone 1)	4(Container)	5(Spark)	120	A	120A	B
	1-4	Charge relaxation (toluene)	10(Zone 0)	4(Container)	5(Spark)	200	A	200A	A
2	2-1	None	10(Zone 0)	2(liquid)	3(Blush)	60	A	60A	A
	2-2	Grounding (personnel/container)	10(Zone 0)	2(liquid)	3(Blush)	60	A	60A	A
	2-3	Inerting with nitrogen	2(Zone 2)	2(liquid)	3(Blush)	12	A	12A	C
	2-4	Charge relaxation (toluene)	10(Zone 0)	0(liquid)	not expected	0	A	0A	C
3	3-1	None	6(Zone 1)	4(personnel)	5(Spark)	120	A	120A	B
	3-2	Grounding (personnel/container)	6(Zone 1)	0(personnel)	not expected	0	0	0A	C
	3-3	Inerting with nitrogen	6(Zone 1)	4(personnel)	5(Spark)	120	A	120A	B
	3-4	Charge relaxation (toluene)	6(Zone 1)	4(personnel)	5(Spark)	120	A	120A	B
4	4-1	None	6(Zone 1)	4(personnel/container)	5(Spark)	120	A ~ B	120A 120B	B
	4-2	Grounding (personnel/container)	6(Zone 1)	0(personnel/container)	not expected	0	A ~ B	0A 0B	C
	4-3	Inerting with nitrogen	6(Zone 1)	4(personnel/container)	5(Spark)	120	A ~ B	120A 120B	B
	4-4	Charge relaxation (toluene)	6(Zone 1)	4(personnel/container)	5(Spark)	120	A ~ B	120A 120B	B

を電氣的に接続して同電位にすることであり、ボンディングした先の導体が接地されていれば接地と同じ効果が得られる。原則、引火性・可燃性雰囲気中に存在する導体は、接地やボンディングで電位を0[V]に維持することが原則である。ただし、接地された導体であっても、他の帯電物がその導体に近づいた時には接地導体―帯電物間で着火性放電が発生する可能性があることに留意する。例外的に小さな金属類（ボルト等）の接地が不要なケースがIECの技術指針³⁾で紹介されているが、そのような基準を適用するには正しい評価と判断が必要になるので、静電気安全の専門家の指導の下で活用することが望ましい。

ここでは、接地やボンディング対策を実施する際の注意点をいくつか紹介する。

- ① 接地やボンディングは導体でないと効果が得られない。一般的なプラスチック類は絶縁体であり、接地やボンディングは無意味なことが多い。
- ② 非接地導体の電位が上昇していると、クリップ等を用いて接地線を取り付ける時に着火性放電が発生する懸念がある。ゆえに、接地線を取り付ける作業は爆発雰囲気が形成されていない状態で行う必要がある。
- ③ 着脱式の接地は使用中に外れた際、慌てて再び取り付けると危険な場合がある（上述した理由②のため）。
- ④ 人体の静電気対策としては、床の導電性管理と、静電気帯電防止靴の着用、帯電防止作業服の着用などが挙げられるが、床と靴の同時対策が特に重要である。なぜなら、床と靴を介して大地と人体が電氣的に接続されることによって人体の電位を0[V]に維持することが可能になるからである。ゆえに、靴と床の対策が確実に講じられていれば、帯電防止作業着を着用していなくても爆発性雰囲気中で衣服を脱いだり着たりしない限り、危険度は容認範囲であることが多い。これとは逆に帯電防止作業着を着用していても、床または靴の対策に不備があれば、危険な状況になることが多い。

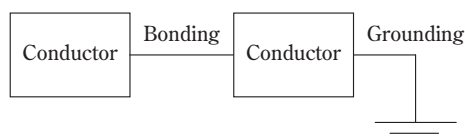


Fig. 6 Grounding and bonding

床の管理方法は、漏洩抵抗を測定して行う。導電性ではない塗料を塗布したり、油や粉体等で床面が汚染されたりすると、必要な漏洩抵抗が確保されなくなる恐れがある。

靴の管理は靴裏と掌の間の抵抗を測定するタイプの測定機器を使用すれば、靴の中敷きや靴下の抵抗を加味した管理が可能である。

2. 静電誘導

通常の静電気帯電現象では、接触、摩擦、分離プロセスを経て帯電（＝電荷の過不足）が生じ、それに伴い電位上昇が生じることが多いが、接触、摩擦、分離を伴わない静電誘導についても理解しておく必要がある。

Fig. 7は静電誘導で電位上昇して放電による電撃を受ける人を電荷移動と電位上昇に着目して模式図として表したものである。この模式図は1stから8th迄のストーリーを持った8個のイラストからなり、負に強帯電したフレキシブルコンテナ（以下、FIBCと称す）と絶縁性の靴を着用しているために接地できていない人体と接地された金属板が描かれている。1stは何の帯電も電位上昇もない状態である。次に帯電したFIBCが人体の左方無限遠から近づいてきたのが2ndである。目には見えないが、人の体内にあるイオン

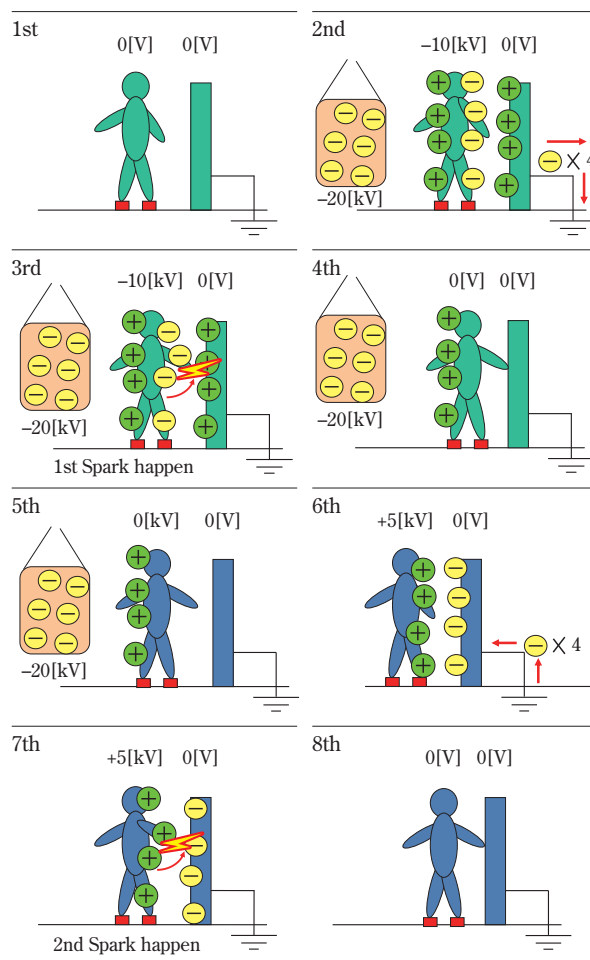


Fig. 7 An example of discharge shocks by electrostatic induction

等の電荷を持つもので正のものはFIBCに引き寄せられ、負のものは反発して遠ざかると思われる。結果として、人体の左方は正、右方は負の電荷が表れる。人体は接地された0Vの金属板と負に強帯電したFIBCに挟まれているので負の電位上昇が生じる。その影響で金属板の左方の自由電子は反発作用で大地に向けて移動し、金属板の左方表面には正の電荷が現れる。この時、人体の電荷に分布は生じているが、全体として人体の電荷の過不足は無いので、人体が帯電しているというのは不適切な表現であり、帯電していないが静電誘導によって電荷に分布が生じて電位上昇している、というのが妥当である。この状態で作業員が接地された金属板に触れようとした時、指先と接地金属板の間には電位差があり、単位距離あたりの電位差である電界強度が 3×10^6 [V/m]に達した時に空気絶縁が破壊され静電気放電（指先から接地金属板に向けて電子が流れる）が生じる（3rd）。この放電が生じる距離は、一般的な人体活動においては数mm程度である。この放電では強い痛みを感じることがあるだけでなく、放電場所に可燃性ガスや引火性液体蒸気、可燃性粉じん雲等が存在していると着火する恐れがある。放電直後の指先が金属板に触った状態が4thであり、人体と金属板はボンディングされ、金属板は接地されているので、結果として人体は接地された状態となり、人体電位は0[V]になる。この状態で指先を金属板から離れたのが5thであり、人体は正の電荷が過剰のため帯電したといえるが、電位は0[V]という状態になる。帯電したら電位が上昇するとは限らないことを示す良い例である。しかし、これは付近に負に帯電したFIBCが存在するからであり、FIBCが無遠慮に遠ざかっていくにつれて正に帯電した人体の電位は本来の正の電位上昇を示すことになる（6th）。それから再度、金属板に触ろうとした時に放電し（7th）、触った状態で人体の電位は再び0[V]になる（8th）。この状態で手を放すと再び1stの状態に戻る。

このように、作業員は1歩も動かない状態でFIBCが近づき、遠ざかる過程において2回の静電気放電による電撃を受けることになる。粉体の充填工程や排出工程ではこのような静電誘導が原因の静電気放電で着火することがあるので注意が必要である。

人が歩いた時の帯電も静電誘導が原因であり、この時は靴裏が帯電して下半身と上半身で逆極性の電荷分布が生じて電位上昇する。ソファから立ち上がる際は衣服とソファとの接触摩擦分離で衣服が帯電して電位上昇し、それによる静電誘導によって人体の電位が上昇する。これらの知識はセルフサービスのガソリンスタンドにおける安全対策にも応用できる。

3. 絶縁性液体の除電対策としての静置時間

引火性液体にはトルエンのように電気絶縁性が高いものが多いが、接地された金属容器に入れた絶縁性液体はその導電率に応じて決められた静置時間を確保すれば、帯電が安全なレベルまで軽減される。

静置時間の注意点としては、静置時間の起点は電荷分離が発生する操作（状況）が終了した時点とするのが正しいが、液体に非溶解性の固体または液体の不純物が存在している場合、それらがゆっくり沈降または浮上することによって新たに帯電することがあり、この沈降または浮上による帯電によって、静置時間の確保が不十分になる恐れがあることが挙げられる。これら浮上帯電や沈降帯電が生じているかどうか確認することは一般には困難である。これらが静置時間という安全対策の信頼性、確実性に影響を与えることに留意する必要がある。

4. 放電の種類

ここでは火花放電とブラシ放電のみを紹介する。

火花放電はドアノブと指先の間で発生する放電のように、お互いに電気をよく通す二つの導体の間で生じる放電である。導体間で火花放電が発生するためには少なくともどちらか一方が非接地の状態になって電位上昇している必要がある。ドアノブを触って電撃を感じるとき、非接地導体で電位上昇していたのはドアノブではなく人体であることが圧倒的に多い。非接地の導体では静電容量C（単位はF：ファラッド）が定義でき、電位Vが分かれば放電エネルギーW（単位はJ：ジュール）を $W = 0.5CV^2$ の関係式から計算することができ、可燃物の最小発火エネルギーと大小を比較することによって着火する可能性を論じることができる。

ブラシ放電は冬場、セーターを脱衣所で脱ぐときにぱちぱちという音とともに若干の痛みを感じることがある放電であり、帯電した絶縁体（電気を非常に通しにくい物体）に導体が近づいた時に絶縁体と導体との間で発生する。ブラシ放電の原因となる絶縁体は静電容量が決定できないため、導体のような簡単な式で放電エネルギーを見積もることはできない。ブラシ放電は、火花放電と比較すると可燃物を着火させる能力は小さいが、最小着火エネルギーが3mJ程度迄の可燃性ガスや引火性液体蒸気を着火させる能力があるといわれている。

おわりに

静電気放電による火災や爆発災害を防止するためには、危険に気づき、気付いた危険に対してそれを正しく理解・評価し、評価した結果を踏まえて適切な安全対策を立案実行することが求められる。当社

では静電気危険に気付き、正しく評価し、正しい対策を立案実行できるスキルを身に着けるために必要な座学と体験実験による各種教育を整備しているの
で、関心のある方は関連文献^{15),16)}を参照されたい。

静電気災害は現在でも危険物施設の火災原因の筆頭に挙げられる等、一定の頻度で発生し続けており、人手が介在する作業での発災は人的被害にも直結することから、個々の作業の具体的な静電気危険や安全対策の必要性を作業員に理解できる形で伝えることも重要である。本稿が静電気災害の撲滅に少しでもお役に立てれば幸いである。なお、本稿以外の静電気リスクアセスメント実施例については、関連文献^{17),18)}を参照されたい。

最後に、大澤法の実施例についてご指導頂いた独立行政法人 労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所の大澤 敦氏に、心より感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 太田 潔, 住友化学, **2004-II**, 55 (2004).
- 2) “JNOSH-TR-NO.42, 労働安全衛生総合研究所技術指針 静電気安全指針2007” (2007).
- 3) “IEC TS 60079-32-1 Explosive atmospheres – Part 32-1: Electrostatic hazards, guidance” (2013).
- 4) “IEC TS 60079-32-1 Amendment1, Explosive atmospheres – Part 32-1, Electrostatic hazards, guidance” (2017).
- 5) 大澤 敦, “2013年度 静電気災害防止シンポジウムー 静電気リスクアセスメント予稿集”, 静電気学会 (2013), p.33.
- 6) “VDI 2263 Part 5.1 Dust fires and dust explosions – Hazards, assessment, protective measures –Explosion protection in fluid bed dryers – Hints and examples of operation” (2014).
- 7) “VDI 2263 Part 6.1 Dust fires and dust explosions – Hazards – assessment – protective measures –Dust fires and explosion protection in dust extracting installations; Examples” (2009).
- 8) “VDI 2263 Part 7.1 Dust fires and dust explosions – Hazards – assessment – protective measures –Fire and explosion protection in spraying and drying integrated equipment – Examples” (2013).
- 9) “NFPA77 Recommended Practice on Static Electricity” (2014).
- 10) CCPS, “Guidelines for Combustible Dust Hazard Analysis”, Wiley (2017).
- 11) 柳生 昭三, “産業安全研究所安全資料 RIIS-SD-86, 1986 引火温度と爆発限界の関係線図 (第1集)”, 労働省産業安全研究所 (1987).
- 12) “NFPA69 Standard on Explosion Prevention Systems” (2014).
- 13) “IEC 60079-10-1: Explosive atmospheres – Part 10-1: Classification of areas – Explosive gas atmospheres” (2015).
- 14) “IEC 60079-10-2: Explosive atmospheres – Part 10-2: Classification of areas – Explosive dust atmospheres” (2015).
- 15) 丸野 忍, 住友化学, **2008-II**, 57 (2008).
- 16) 田中 則章 ほか, 安全工学, **47**(6), 408 (2008).
- 17) 太田 潔・大澤 敦, 静電気学会誌, **38**, 218 (2014).
- 18) 太田 潔, “2013年度 静電気災害防止シンポジウムー 静電気リスクアセスメント予稿集”, 静電気学会 (2013), p.77.

PROFILE



太田 潔
Kiyoshi Ota

住友化学株式会社
生産安全基盤センター
主席研究員

反応をともなう系の相平衡



住友化学株式会社

工業化技術研究所

鈴 田 哲 也

Modeling of Phase Equilibria in Reactive Mixtures

Sumitomo Chemical Co., Ltd.

Industrial Technology & Research Laboratory

Tetsuya SUZUTA

Most chemical processes contain at least two of the three phases of solid, liquid and gas. Therefore it is essential to fully understand phase equilibria for the logical design of processes and apparatus. The basic theory of phase equilibrium has already been established, but there are some exceptions which are not compliant with the theory. Many of those are influenced by chemical reactions within a certain phase or between different phases, so consideration of the reaction is necessary for precise reproduction of such unusual behavior. In this paper, some models for phase equilibria in reactive mixtures and several examples of their application in industrial plants are presented.

はじめに^{1),2)}

物質の三態として固相、液相、気相があるが、相平衡とはこれらのうち2つ以上の相間での物質、熱の往来がバランスし、各相が安定に存在している状態のことで、その温度、圧力、成分組成の相平衡関係は化学プロセスにおいて重要な物性のひとつである。相平衡についてはDECHEMA (独・化学技術バイオテクノロジー協会) のDETERM³⁾やNIST (米・国立標準技術研究所) のChemistry WebBook⁴⁾などのデータベースに多くの実測データが集積され公開されている。また、実測データをもとに広い温度、圧力、組成範囲での相平衡関係を表現できるモデルが数多く開発され、これらを使ったコンピュータシミュレーションがプロセスの設計や解析に活用されている。

本稿では相平衡関係の表現に一般的に用いられる状態方程式や活量係数式といった物理モデルでその挙動を表現できない、反応をともなう系に対しそれを考慮してモデリングすることにより、実際の相平衡を精度良く再現できる事例を紹介する。

反応をともなう相平衡のモデリング

1. 相平衡の中の化学反応

化学反応では物質がそれ自身、あるいは他の物質と相互に原子、原子団の組み換えを行い、新たな物

質を生成するが、共有結合の切断/生成をともなうものや、イオン結合や水素結合の状態変化によるものなどがある。前者は反応進行のために活性化エネルギーを要し、反応速度が有限であるのに対し、後者は短時間内に化学平衡 (正反応と逆反応が釣り合った状態) に達する。これらの反応はいずれも相平衡に影響するが、前者は反応の起きる相の組成の経時変化に連動して他相の組成も変化する。一方後者では反応が短時間内に平衡に達し、各相の組成が一定となる。次項では相平衡の基本モデル (‘物理モデル’) を簡単に紹介したのち、化学平衡をともなう場合のモデリングについて述べる。

2. 相平衡の基礎式⁵⁾

標準的な物理化学の教科書に述べられているように、気体における理想性とは分子間力が全く存在しないことを意味する (分子は大きさを持たないものとする)。一方溶液における理想性とは、例えばA分子、B分子の2成分系を考えると、AとBの大きさが同じであり、A同士、B同士、AとBとの間の分子間力が全て同一であることである。この場合溶液中のA分子が気相に出て行く傾向 (気相中のAの分圧で示される) は溶液中のAのモル分率 x_A に比例し、特に比例定数 p_A° がその温度における純物質Aの蒸気圧 p_A° に等しい時、Raoultの法則に従うという。全組成範囲でRaoultの法則が成り立つ溶液を理想溶液と定義する。(°は純物質を意味する。)

$$p_A = p_A^\circ x_A \quad (1)$$

理想気体では分圧は全圧 p と気相モル分率 y_A との積になるので、気相が理想気体、液相が理想溶液の系の気液平衡関係は次式で表わされる。

$$p y_A = p_A^\circ x_A \quad (2)$$

すなわち、理想気体、理想溶液のいわゆる理想系の気液平衡関係を計算するには、各成分の純物質蒸気圧（温度のみの関数）が必要となる。

実在気体には分子間相互作用が働き（分子も大きさを持っている）、実在溶液では分子の大きさや分子間力は一様ではないため、理想系からの補正が必要になり、気相にフガシィ係数 ϕ 、液相に活量係数 γ を導入し理想系からの偏奇を表現する。一般の多成分系での i 成分について気液平衡関係の基礎式を書き下すと次式のようになる。

$$\phi_i p y_i = \gamma_i p_i^\circ x_i \quad (3)$$

実在系ではフガシィ係数ならびに活量係数を温度、圧力、組成の関数として把握することが気液平衡計算に加わって来る。

ここまで理想系から天下り的に気液平衡関係の基礎式を導いたが、式(3)の左辺は気相のフガシィ、右辺は液相のフガシィを表わしている。相平衡の条件は標準的な物理化学の教科書に述べられている通り、各相の温度 T 、圧力 p が等しく、各成分の化学ポテンシャルが各相間で等しいことで与えられる。フガシィ f と化学ポテンシャル μ との関係は式(4)であり、フガシィが等しいことと化学ポテンシャルが等しいことは等価であることが分かる。

$$[d\mu_i = RT d \ln f_i]_T \quad (4)$$

低圧条件では多くの場合気相フガシィ係数は1とみなすことができる（その例外が本稿の主題であり後述する）。高圧条件では式(3)の代わりに気液両相に適用可能な状態方程式を用いて両相のフガシィを熱力学関係式(5)に従って計算することで気液平衡関係を求めることになるが、ここでは詳細を割愛する。

中圧程度までであれば気相フガシィ係数は式(5)の熱力学関係式と、第2ビリアル係数までで打ち切ったビリアル状態方程式(6)から計算できる。

$$RT \ln \phi_i = \int_V^\infty \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right\} dV - RT \ln Z_{\text{mix}} \quad (5)$$

$$Z_{\text{mix}} = 1 + \frac{B_{\text{mix}}}{RT} p \quad (6)$$

ここで Z_{mix} 、 B_{mix} はそれぞれ混合物の圧縮因子、第2ビリアル係数である。

活量係数のモデリングは低圧相平衡における主要課題となる。分子間相互作用を考慮する‘物理モデル’では、2成分系の定数（2成分系気液平衡関係を相関して求める活量係数式中のパラメータ）を使用して多成分系への拡張、すなわち2成分系データから多成分系気液平衡関係の推算が可能なモデルが使用される。2液相に分離する系の液々平衡にも適用可能な活量係数モデルにNRTL式⁶⁾があり、プロセスシミュレータに内蔵されよく利用されている。

3. 反応をともなう系の相平衡^{7,8)}

(1) 基礎式

含まれる成分が液相で強く会合あるいは解離する系や、気相会合がある系は物理モデルのみで気液平衡関係を精度良く表現することが難しい。このような系では‘化学反応’による新たな‘化学種’を考慮して取り扱うことにより、実際の相平衡関係を合理的に説明できることが多い。物理モデルに対し、このような新たな化学種の生成を考慮するモデルを‘化学モデル’と呼ぶ。

ここでもA分子、B分子の2成分系で考える。系内には i 個のA、 j 個のBからなる会合分子 $A_i B_j$ ($i, j = 0, 1, 2, \dots$)が存在するとする。溶液中のA及びBの全モル数を n_A 、 n_B 、会合している分子のモル数を $n_{A_i B_j}$ とすれば、物質収支式は

$$n_A = \sum_i \sum_j i n_{A_i B_j} \quad (7)$$

$$n_B = \sum_i \sum_j j n_{A_i B_j} \quad (8)$$

である。会合分子の化学ポテンシャルを $\mu_{A_i B_j}$ とし、系中で会合が起こらないとしてA、B分子が単分子のみで存在する場合の化学ポテンシャルを μ_{A1} 、 μ_{B1} とする。単分子と会合分子の間に次の平衡が成り立っているとすると、化学ポテンシャルの釣り合いは式(9)のように表わされる。

$$i \mu_{A1} + j \mu_{B1} = \mu_{A_i B_j} \quad (9)$$

このときの溶液全体のGibbsエネルギー変化 δG を式(7)、(8)、(9)を用いて求めると

$$\delta G = \sum_i \sum_j \mu_{A_i B_j} \delta n_{A_i B_j} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} &= \mu_{A1} \sum_i \sum_j i \delta n_{A_i B_j} + \mu_{B1} \sum_i \sum_j j \delta n_{A_i B_j} \\ &= \mu_{A1} \delta n_A + \mu_{B1} \delta n_B \end{aligned} \quad (11)$$

が得られ、一方、巨視的に見た溶液の化学ポテンシャルを用いるとGibbsエネルギー変化は

$$\delta G = \mu_A \delta n_A + \mu_B \delta n_B \quad (12)$$

となる。式(11)および(12)から

$$\mu_A = \mu_{A1} \quad (13)$$

$$\mu_B = \mu_{B1} \quad (14)$$

という会合様式に関係しない極めて重要な定理が得られる。なお、この関係は解離に関しても成立する。また、自己会合するA分子のみからなる系についても成立する。

式(13)、(14)の意味するところは、会合分子種 $\{A_i\}$ 、 $\{B_j\}$ 、 $\{A_k B_l\}$ からなる多成分混合物のGibbsエネルギーを計算し、その中のモノマー A_1 の化学ポテンシャルを取り出せば、巨視的な成分Aの化学ポテンシャルが求められることである。これは液相活量係数や気相フガシティ係数を求めることができるということに帰着する。活量係数を用いると、

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln \gamma_A x_A \quad (15)$$

であるから、式(13)～(15)より

$$\ln \gamma_A = \frac{\mu_{A1} - \mu_A^\circ}{RT} - \ln x_A \quad (16)$$

となる（成分Bについても同様にして得られる）。

(2) 理想会合溶液^{9),10)}

化学モデルで最も簡便なものは、液相の非理想性は化学平衡によってのみ現れ、会合分子種は理想溶液として振る舞うという‘理想会合溶液理論’である。同じ会合分子種が多数発生する系では、強引すぎる仮定でもないと考えられる。

仮想的な基準状態を用いて成分 A_i の化学ポテンシャルを記すと次式のようになる。

$$\mu_{Ai} = \mu_{Ai}^* + RT \ln x_{Ai} \quad (17)$$

$$x_{Ai} = \frac{n_{Ai}}{\sum_i \sum_j n_{Ai B_j}} \quad (18)$$

モノマー A_1 に式(17)を適用すると

$$\mu_{A1} = \mu_{A1}^* + RT \ln x_{A1} \quad (19)$$

となり、式(16)～(19)から

$$\ln \gamma_A = \frac{\mu_{A1}^* - \mu_A^\circ}{RT} + \ln \frac{x_{A1}}{x_A} \quad (20)$$

が得られる。純成分Aのみが存在する時のモノマー A_1 のモル分率を x_{A1}° とすると、 $x_A \rightarrow 1$ の時、 $\gamma_A \rightarrow 1$ であるから、式(20)より

$$\ln x_{A1}^\circ = \frac{-(\mu_{A1}^* - \mu_A^\circ)}{RT} \quad (21)$$

となる。式(20)、(21)より

$$\gamma_A = \frac{x_{A1}}{x_{A1}^\circ x_A} \quad (22)$$

が得られる。式(22)が理想会合溶液論の基礎式である（成分Bについても同様にして得られる）。したがって実際の会合様式と化学平衡から x_{A1}° 、 x_{A1} 、 x_{B1}° 、 x_{B1} を求める問題に帰着する。

一例としてAとBに以下の平衡関係があるものとする。



$x_{A1}^\circ = x_{B1}^\circ = 0$ であり、モル分率基準の化学平衡定数を K で与えて整理すると次の関係式が得られる¹¹⁾。

$$\gamma_A = \frac{kx_A - 2 + 2\sqrt{1 - kx_A x_B}}{kx_A^2} \quad \gamma_B = \frac{kx_B - 2 + 2\sqrt{1 - kx_A x_B}}{kx_B^2} \quad (23)$$

$$k = \frac{4K}{K+1} \quad (24)$$

このように化学平衡定数から気液平衡関係が表現できることになる。

反応をともなう相平衡の実例

本章では実際のプロセスにおける化学平衡を考慮した相平衡モデリングの例を紹介する。

1. 気相での多量体形成¹²⁾

気相において無触媒で起きる平衡反応が相平衡に影響する例として、Fig. 1のような低級カルボン酸やフッ化水素の水素結合による多量化があげられる。

Table 1¹³⁾に示すように炭素数3くらいまでの低級カルボン酸は気相で二量体を形成しやすく、この化学平衡を考慮しないと気液平衡関係や気相エンタルピーを正しく計算することが難しい。この系を取り扱う手法としては、理想会合理論による‘Chemical Approach’¹⁴⁾、および液相側を物理モデルで取り扱い、気相会合を式(6)の第2ピリアル係数に反映させて扱う

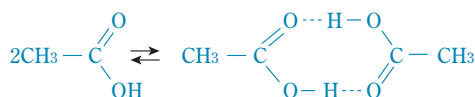


Fig. 1 Example of dimerization due to hydrogen bond (acetic acid)

Table 1 Dimerization ratio of various substances in vapor phase (100°C)

Substance	Ratio of dimer
formic acid	0.63
acetic acid	0.88
propionic acid	0.64
butylic acid	0.51
acrylic acid	0.60
acetone	0.15 – 0.22
methanol	0.11 – 0.19
ethanol	0.09 – 0.13
acetaldehyde	0.09 – 0.14
water	0.01 – 0.04

Table 2 Approach to vapor-liquid equilibrium with association in vapor phase

phase	“Chemical” Approach	“Physical” Approach
Vapor	Ideal Mixture of Associated Molecules	Using 2nd Virial Coeff. Correction in Equation of State of State
Liquid		Local Composition

[Models in Physical Approach]

Vapor Phase: Equation of State^{15),16)}

Liquid Phase: Activity Coefficient Model⁶⁾

‘Physical Approach’^{15),16)}が提唱されている。両者の概要をTable 2¹⁷⁾に示す。なお複数の低級カルボン酸を含む系では、同種分子間ならびに異種分子間の会合の両方を考慮する必要がある。

Fig. 2、Fig. 3はそれぞれギ酸+酢酸系、酢酸+プロピオン酸系の1気圧下での気液平衡実測データに対し、会合を考慮して相関した場合と考慮せずに相関した場合の結果を比較したものである。この相関では気相会合をPhysical Approachにより考慮しているが、Chemical Approachによってもほぼ同じ結果が得られる。一方、気相会合を考慮せず液相の物理項の非理想性のみを考慮した場合は実測値との乖離がみられ、気相会合を表現するモデルの導入が実際の現象を再現する上で重要であることがわかる。

2. 液相での水素結合に起因する反応

液相は気相と比べて密度が大きく、特に水素結合による分子間相互作用が現れる場合がある。物理モ

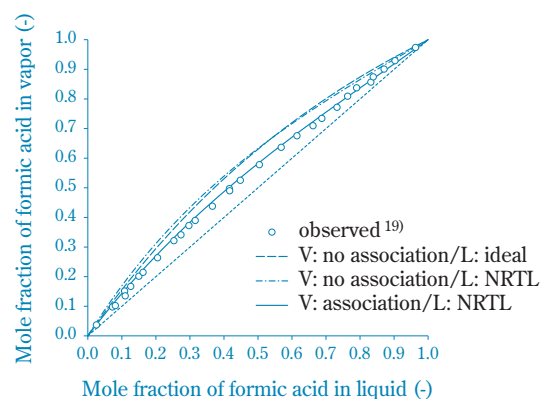


Fig. 2 VLE of formic acid + acetic acid (1atm)
VLE: Vapor-Liquid Equilibrium
Created using data from cited reference 19).

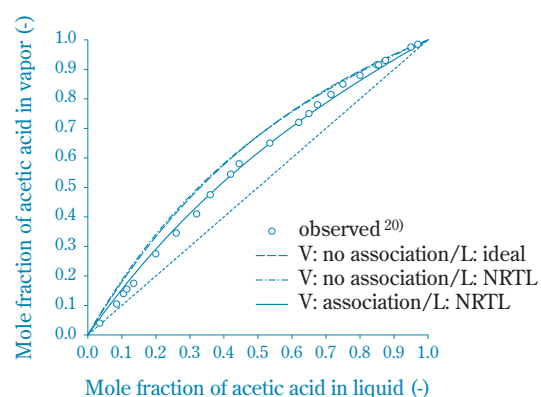


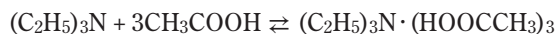
Fig. 3 VLE of acetic acid + propionic acid (1atm)
Created using data from cited reference 20).

デルでは相関できない系では、1で述べた気相での反応以外に液相で、より強い結合の生成や高次の反応が起きていることがある。そのような例として、ここではトリエチルアミン+酢酸系、ホルムアルデヒド+メタノール+水系の気液平衡とその表現モデルを取り上げる。

(1) トリエチルアミン+酢酸系

この系の1気圧下での定圧気液平衡はFig. 4に示すようにトリエチルアミンの液相モル分率0.25付近で沸点が極大(162°C)となり、さらにトリエチルアミンを増すと、純物質の標準沸点である89°Cに向かって急激に低下する^{21),22)}。この挙動からは液相内でトリエチルアミン1分子に対し酢酸3分子が配位していることが想像される。そこで理想会合溶液理論に基づき、以下の仮定をおく。

- ① 液相ではトリエチルアミン分子と酢酸分子が1:3の割合で結びついた付加体が存在し、各モノマーとの間に以下のような化学平衡が存在し、平衡定数は式(25)で定義される。



$$K = \frac{\eta_3}{\eta_1 \eta_2^3} \quad (25)$$

K : 化学平衡定数 (モル分率基準)

η_i : 成分*i*の液相中での真のモル分率

1: トリエチルアミン 2: 酢酸 3: 付加体

② 液相は各モノマーおよび付加体の3成分系理想溶液である。

③ 付加体の蒸気圧は小さく無視できる。

気液平衡関係を計算した結果をFig. 4に併せて示す。平衡定数を 10^5 程度まで大きくすると組成を実測値に近づけることができた。一方、この系については分光分析により液相で局所的に1:1の付加物に更に酢酸の二量体が配位した複雑な構造が認められること²³⁾や、気液平衡測定においてトリエチルアミンのみかけモル分率が0.6を超えると高濃度のトリエチルアミン相が付加体リッチ層から遊離し液々相分離が起きること²⁴⁾がわかっている。このように液相内で実際に起きる現象は最初においた仮定より複雑であるが、簡単な化学平衡を考慮することにより実測データの傾向をかなり良く表現できる点は興味深い。

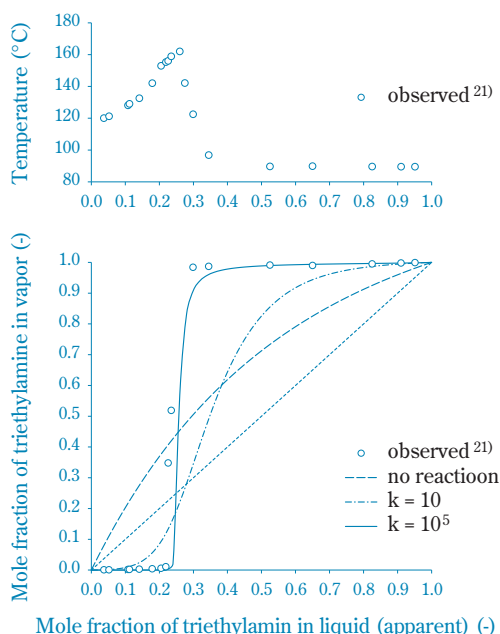


Fig. 4 VLE of triethylamine + acetic acid (1atm)
Created using data from cited reference 21).

(2) ホルムアルデヒド+メタノール+水系

これら3成分の混合物はメタノールの空気酸化によるホルムアルデヒド製造プロセスの反応生成物などに現れ、蒸留すると塔頂からメタノール、塔底から

Table 3 Chemical equilibrium in liquid phase of formaldehyde + methanol + water system
Created using data from cited reference 28)–30).

Condensation of methylene glycol in water



$$\ln K = -308.51 + 20774.24/T + 43.1 \ln T$$



$$\ln K = 151.92 - 8666.6/T - 21.5 \ln T$$



$$\ln K = 152.41 - 8523.3/T - 21.7 \ln T$$

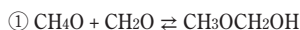


$$\ln K = 152.37 - 8502.6/T - 21.7 \ln T$$



$$\ln K = 152.37 - 8491.2/T - 21.7 \ln T$$

Condensation of hemi-formal in water



$$\ln K = 95.63 - 892.7/T - 14.89 \ln T$$



$$\ln K = -2.097 - 49.2/T$$



$$\ln K = -1.635 - 53.0/T$$



$$\ln K = -1.682 - 53.0/T$$



$$\ln K = -1.709 - 53.0/T$$

ホルムアルデヒド+水が得られる²⁵⁾。ホルムアルデヒドは標準沸点 -19°C の揮発性物質であることから、この蒸留ではホルムアルデヒドとメタノールあるいは水との間で反応が起きていることが推察される。既往の研究により、この系では液相でTable 3に示したホルムアルデヒド水和物の脱水縮合、およびホルムアルデヒド+メタノール付加体の脱メタノール縮合が可逆的に起きていることが知られている²⁶⁾。

Maurerは液相内でTable 3に示した化学平衡を考慮して、ホルムアルデヒド+水系、ホルムアルデヒド+メタノール系の気液平衡データの相関を試みた²⁷⁾。Maurerの文献を参考にしたFig. 5のモデルにより、そ

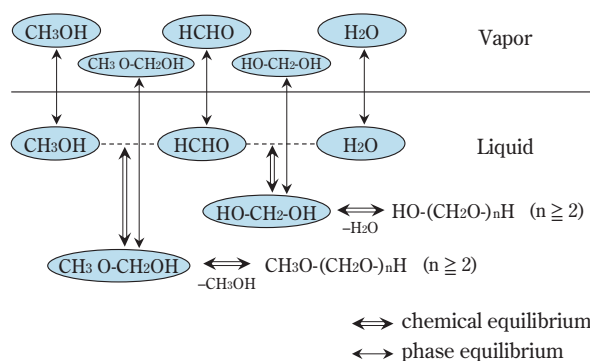


Fig. 5 Scheme of VLE for HCHO + CH₃OH + H₂O system

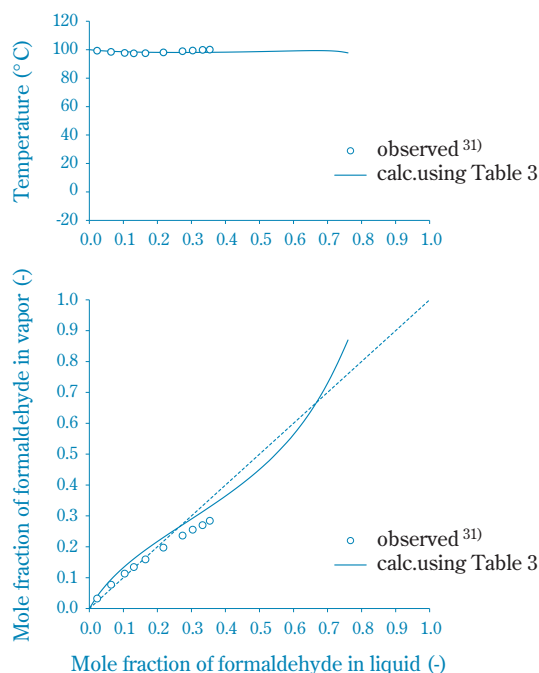


Fig. 6 VLE of formaldehyde + water (1atm)
Created using data from cited reference 31).

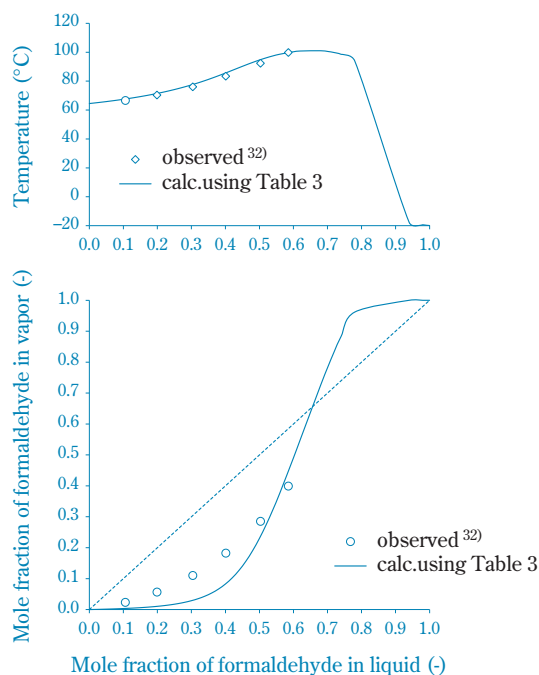


Fig. 7 VLE of formaldehyde + methanol (1atm)
Created using data from cited reference 32).

それぞれの系の1気圧下での定圧気液平衡データを相関した結果をFig. 6、Fig. 7に示す。いずれの系でも実測値を良好に再現できている。また、このモデルをプロセスシミュレータに組み込み、これら3成分の分離を実際におこなっている蒸留塔に対応する計算を行った結果、プラント挙動を良好に再現できた。

3. 液相での解離反応^{33),34)}

液相で速やかに起こる反応の代表例として、強電解質の水中でのイオンへの解離が挙げられる。HClは純物質としては標準沸点 -85°C の揮発性成分だが、 25°C の水 $1,000\text{cm}^3$ に溶解熱で温度が上昇しないよう冷却しながら分散させると、大気圧下で約20mol溶解する³⁵⁾。これはFig. 8のようにHClが水中で H_3O^+ と Cl^- に解離し、液中でHCl分子として存在する割合が小さいためである。 H_2O についても約35%の分子が H^+ と結合して H_3O^+ となるのに加え、Fig. 8では表せていないが、分子内で正に帯電している水素を介して Cl^- にも引き寄せられるため、気相と自由に往来できる分子の割合が減少する。

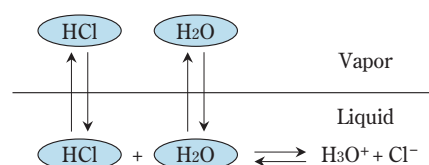


Fig. 8 Regime of VLE for HCl + H_2O system

Aspen Plus[®]³⁶⁾などの代表的なプロセスシミュレータは分子間に加え、分子-イオン対間、異種イオン対間の相互作用を表現するパラメータが含まれたモデル^{37),38)}を備えており、注意深く使用すれば、主要な電解質の解離が相平衡に与える影響を精度よく再現できる。HCl + H_2O 系の定圧気液平衡をFig. 9 (a)、(b)に示す³⁹⁾。この系にはHCl濃度が液相（イオンに解離した分を含む）と気相で等しくなる共沸点が存在し、一定圧力下ではその組成で温度が最大となる。

HCl濃度が更に大きくなると液中で未解離のHCl分子が増加し、沸点は急激に低下する。また共沸点でのHCl濃度は圧力により変化し、低圧ほど大きくなる。これを利用してHClと H_2O を高度に分離することができる⁴⁰⁾。たとえばHCl 10mol%と H_2O 90mol%からなる塩酸をFig. 10のように10kPaに減圧された塔で蒸留すると、塔頂から H_2O が留出し塔底からはこの圧力での共沸組成（HCl 12mol%）に近い組成の液が得られる。次に塔底液を300kPaに加圧した塔に供給すると、塔頂からHClが濃縮されたガスが放散し塔底はこの圧力での共沸組成（HCl 9mol%）になる。塔頂のガスを常温付近まで冷却するとほぼ100%のHClガスとなり、その際凝縮した液は塔にリサイクルできる。更に塔底液を前の減圧塔に原料と併せて供給すると、全体として供給液中のHCl全量が H_2O と分離され加圧塔から得られる。このように1本の塔では完全に分離できないHClと H_2O を、圧力に差をつけた2本の塔を用いてほぼ完全に分離することができる^{41)~43)}。

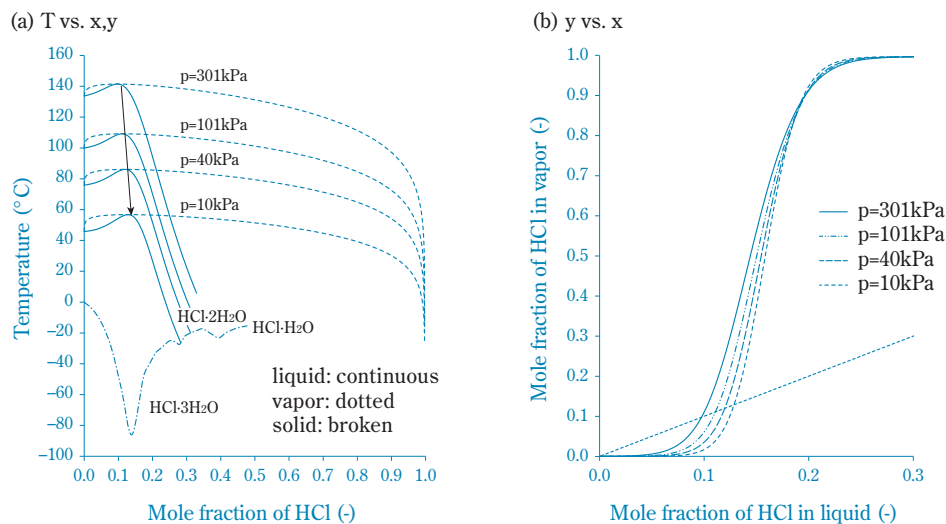


Fig. 9 Isobaric VLE of HCl + H₂O system
Created using data from cited reference 39).

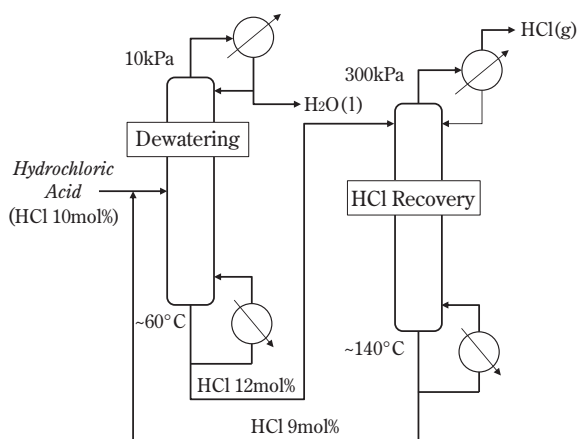


Fig. 10 HCl-H₂O separation with two columns
under different pressure

4. 異相間での反応

ここまで気相、液相のいずれかの相内において起こる反応が相平衡に与える影響について述べたが、異相間で起きる反応が相平衡を支配するケースもあり、以下はその例である。

大気圧下で水中に塩素ガスを通気しながら液を10°C以下に冷却すると、ある時点で淡黄色の結晶が析出する⁴⁴⁾。これは塩素の6水和物で気相中の塩素および水と化学平衡関係にあり、それらの分圧の積である次式の右辺が平衡定数 K_p を上回ると析出が生じる。

$$K_p = p_{\text{Cl}_2} p_{\text{H}_2\text{O}}^6 \quad (26)$$

K_p は温度のみの関数であり文献データ⁴⁰⁾およびわれわれの実験によれば、分圧の単位に[atm]を用いた場合、温度依存性（単位[K]）は次式で表わされる⁴⁵⁾。

$$\ln K_p = 118.56 - 41065/T \quad (27)$$

Fig. 11に温度と水和物の解離圧（ $= p_{\text{Cl}_2} + p_{\text{H}_2\text{O}}$ ）の関係を示す。食塩電解槽の陽極のように液中にイオンが存在するとH₂Oがこれらに引き寄せられて気相中の分圧が低下する。解離平衡は水の分圧に強く依存するため、このような液中では水和物が生成しにくい。一方、ガス配管内などで温度が低下すると気相から直接結晶が析出し、閉塞等のトラブルにつながる可能性があるので注意が必要である。

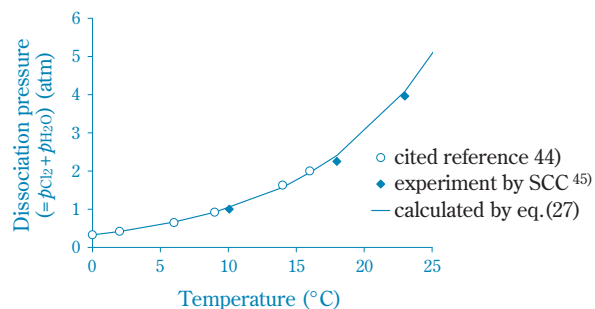


Fig. 11 Dissociation of pressure of
 $\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
Created using data from cited reference 44), 45).

おわりに

特異な相平衡関係には反応が関与していることが多い。特に気液平衡において組成に対し定圧下で沸点の極大値、あるいは定温下で蒸気圧の極小値があらわれる系では液相での反応の関与が疑われ、液相に存在する真の化学種を拾い出し、これらの存在比率を

決める化学平衡を妥当に与えると実際の挙動を再現できる可能性がある。一方、化学平衡の存在は、分析による把握もサンプリングの際に状態が変化しやすいため、確認は必ずしも容易ではない。そこで自由エネルギーを用いて化学平衡を推定する方法も有効と考えられる⁴⁶⁾。DECHEMAやNISTの熱力学データベース^{2),3)}には固体を含む多くの物質の標準生成自由エネルギー ΔG_f° の情報も蓄積されており、これらを利用して平衡計算や状態図作成を行うシミュレータも開発されている。また、学術分野では量子化学計算を利用した平衡推算や人工知能を利用した反応パスや生成物の推定などの試みが行われている⁴⁷⁾。これらの情報や新しい手法も活用して重要な相平衡に影響する反応の存在を確実に把握し、的確に対処することにより、より信頼性の高いプロセスを確立することが望まれる。

引用文献

- 1) 岩井 芳夫, 化学工学, **77**(7), 460 (2013).
- 2) 吉岡 甲子郎, “相律と状態図”, 共立出版 (1984).
- 3) Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V., Deutsch, “DETERM –numerical database”, <http://dechema.de/en/detherm.html> (参照2018/4/10).
- 4) National Institute of Standards and Technology, “NIST Chemistry WebBook”, <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (参照2018/4/10).
- 5) R. C. Reid *et al.*, “The Properties of Gases and Liquids” 3rd Edition, McGraw-Hill (1977).
- 6) H. Renon and J. M. Prausnitz, *AIChE J.*, **14**(1), 135 (1968).
- 7) A. E. Mother, *Fluid Phase Equilibria*, **30**, 83 (1986).
- 8) I. Prigogine and R. Defay, 妹尾学 訳, “化学熱力学”, みすず書房 (1966).
- 9) J. M. Prausnitz, “Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria”, Prentice-Hall (1969).
- 10) 片山 俊, 化学工学, **40**(3), 154 (1976).
- 11) H. G. Harris and J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **8**, 180 (1969).
- 12) U. Westhaus *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **158–160**, 429 (1999).
- 13) K. A. Baev, “Specific Intermolecular Interactions of Organic Compounds”, Springer (2012).
- 14) C. Vawdrey *et al.*, *Fluid Phase Equilibria*, **222–223**(15), 239 (2004).
- 15) K. H. Nothnagel, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **12**(1), 25 (1973).
- 16) J. G. Hayden and J. P. O’Connell, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**(3), 209 (1975).
- 17) 熊谷 善夫, “平成5年度 化学工学会関西支部セミナー「シミュレーション技術の現状と将来」予稿集” (1993), p.30.
- 18) S. Kobuchi *et al.*, *J. Chem. Eng. Japan*, **46**(2), 100 (2013).
- 19) H. Fu *et al.*, *Chem. Eng. (China)*, **1**(58), 62 (1987).
- 20) A. Tamir *et al.*, *J. Chem. Eng. Sci.*, **30**, 335 (1975).
- 21) J. Hollo *et al.*, *Periodica Polytech. Chem. Eng.*, **4**, 173 (1960).
- 22) H. S. van Klooster *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **49**(2), 67 (1945).
- 23) N. S. Nhlapo *et al.*, *Thermochimica Acta*, **546**(20), 113 (2012).
- 24) F. Kohler *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **76**(19), 2764 (1972).
- 25) J. F. Walker, “Formaldehyde”, 3rd Edition, Robert Krieger Publishing Co., New York (1975).
- 26) 井本 稔 ほか, “ホルムアルデヒドーその化学と応用ー”, 朝倉書店 (1965).
- 27) G. Maurer, *AIChE J.*, **32**(6), 932 (1986).
- 28) M. W. Hall *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1277 (1949).
- 29) L. V. Kogan *et al.*, *Zhur. Prikl. Khim.*, **52**, 2149 (1979).
- 30) L. V. Kogan and S. K. Ogorodnikov, *J. App. Chem. USSR.*, **53**, 98 (1980).
- 31) V. M. Oleviskii *et al.*, *Tr. Gos. NIPI Azot. Prom.*, **4**, 36 (1954).
- 32) Y. M. Blazhin *et al.*, *J. Appl. Chem. USSR*, **49**(1), 167 (1976).
- 33) G. Charlot and B. Tremillon, “Chemical reactions in solvents and melts”, Elsevier Science (1969).
- 34) 玉虫 伶太, “活量とは何か”, 共立出版 (1983).
- 35) 日本化学会編, “化学便覧 基礎編” 改訂5版, 丸善 (2004).
- 36) Aspen Technology Inc., “Aspen Physical Property System”, (2010).
- 37) K. S. Pitzer, *J. Phys. Chem.*, **77**, 268 (1973).
- 38) C. C. Chen *et al.*, *AIChE J.*, **25**(5), 820 (1979).
- 39) 日本ソーダ工業会編, “ソーダハンドブック1998”, 日本ソーダ工業会 (1998).
- 40) 岩永 清司 ほか, 住友化学, **2004-I**, 4 (2004).
- 41) 信越化学(株), JP S50-31218 B2 (1975).
- 42) 住友化学(株), JP 3606051 B2 (2004).
- 43) 住友化学(株), JP 4182608 B2 (2008).
- 44) 柴田 雄二, “無機化学全書Ⅲ ハロゲン”, 丸善 (1958).
- 45) 住友化学(株), JP 4119138 B2 (2008).
- 46) 村上 幸夫, 熱測定, **32**(3), 118 (2005).
- 47) R. Turton *et al.*, “Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Process” 3rd edition, Prentice Hall (2009).



鈴木 哲也
Tetsuya SUZUTA

住友化学株式会社
工業化技術研究所
統括研究員

ハロゲンフリー難燃エラストマー材料の開発

12 つくも責任
つかう責任



住友化学株式会社 石油化学品研究所
黒川 良介

はじめに

熱可塑性エラストマー（以下、TPE）は軽量で柔軟性に優れ、通常の熱可塑性樹脂の成形機によって加工でき、リサイクルも可能であることから、自動車内外装材、電気・電子部材、建築部材など幅広い分野で用いられている。

当社は、オレフィン系TPE（以下、TPO）をベースにしたハロゲンフリー難燃エラストマー材料（以下、HFFR-TPO）を開発した。HFFR-TPOは、柔軟性と難燃性とのバランスを、従来の難燃エラストマー材料（以下、CFR-TPO）よりも高レベルで且つハロゲンフリーで達成した製品となっている。そのため、HFFR-TPOは高い難燃性を要求される用途への適用が期待されると共に、欧州におけるREACH規則、電気・電子機器の廃棄物（WEEE）指令、特定有害物質使用制限（RoHS）指令といった環境規制を背景とした「ハロゲンフリー」の動き¹⁾に対応した製品への適用も期待される。

このHFFR-TPOの開発には当社独自の難燃化技術と樹脂設計技術を適用している。本報では、それらの技術とHFFR-TPOの性能、およびその用途展開について紹介する。

ハロゲンフリー難燃エラストマー材料の要素技術開発

1. 難燃化技術

TPOの難燃化は、TPOに難燃剤を配合することで発現させる。難燃剤は構成成分によって、ハロゲン系、リン系、無機系、窒素系、シリコン系などに分類される²⁾。リン系や無機系などのハロゲンフリー難燃剤は、ハロゲン系難燃剤に比べて難燃効率が低いため、ハロゲン系難燃剤よりも多くの難燃剤を配合する必要がある。そこで、近年、複数の難燃剤を併用することによる相乗効果により難燃効率を向上させた難燃剤の開発が進められている。

リン系と窒素系の難燃剤を併用した発泡膨張型（イントメッセント系）難燃剤は、燃焼時に材料表面に発

泡膨張層を形成させて材料の内部に熱を伝わり難くさせるものである。このイントメッセント系難燃剤は難燃効率が高く、ハロゲン系難燃剤の代替として使用され始めているが、依然としてハロゲン系難燃剤と同等の難燃効率を達成することは困難であった。

またTPOは、オレフィン系ゴムとオレフィン系樹脂に加えて柔軟性を付与するために「燃えやすい」鉱物油（以下、オイル）を多量に含有しているものもあるため、その難燃化は一般的な樹脂の難燃化と比較して非常に難しい。オイルを含有するTPOを難燃化するにはさらに多くの難燃剤を配合しなければならないが、難燃剤の配合量が多くなるにつれてTPOは柔軟性を失い、機械的物性や成形加工性が低下する。

この柔軟性と難燃性の二律背反的な物性を両立させるために、当社では難燃機構の検討を進めた。今回、イントメッセント系難燃剤に特定の難燃助剤を併用させたハイブリッド系難燃剤によって発現する新たな難燃機構を見出し、難燃効率を飛躍的に向上させることに成功した。Fig. 1に従来の難燃剤とハイブリッド系難燃剤の難燃機構の違いを示す。従来の難燃剤を配合したCFR-TPO（Fig. 1左側）に比べて、ハイブリッド系難燃剤を配合したHFFR-TPO（Fig. 1右側）では、イントメッセント系難燃剤同士が難燃助剤によって橋かけされて、強固な炭化層および発泡層が形成される。そのため、多量のオイルを含有するTPOであっても、燃焼部分のドリップによる延焼を防止することができる。ASTM D3801に準拠するUL94V試験のCFR-TPOおよびHFFR-TPOの燃焼時の様子をFig. 2に示す。CFR-TPO（Fig. 2左側）では燃焼が継続し、ドリップが発生してしまう。一方、HFFR-TPO（Fig. 2右側）では強固な炭化層および発泡層が形成されており、10秒以内に消火することが確認できた。

2. 樹脂設計技術

HFFR-TPOの材料設計においては、柔軟性と難燃性、機械的物性に加え、成形加工性を向上させることも重

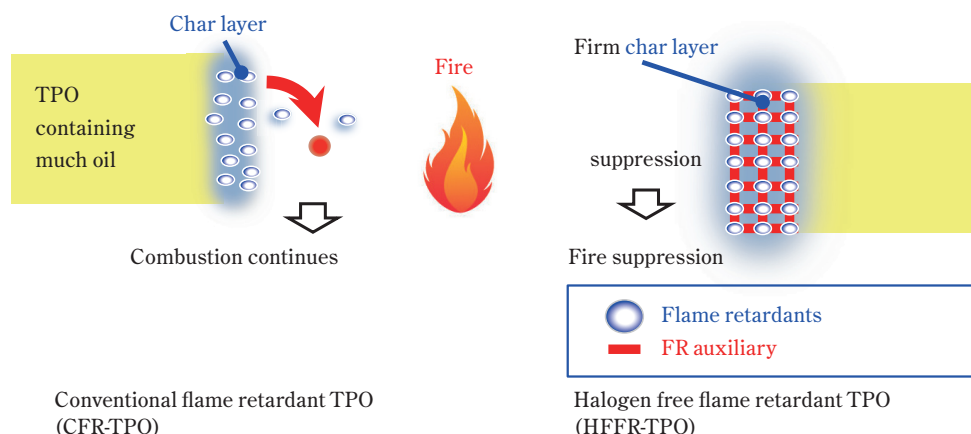


Fig. 1 Image of flame retardancy mechanism

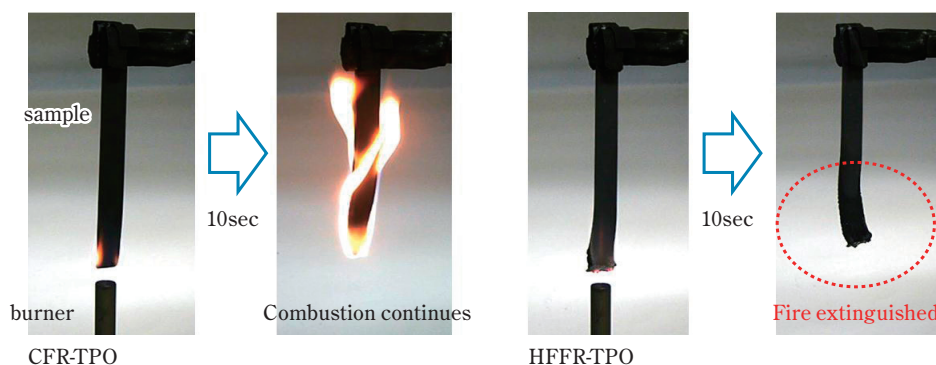


Fig. 2 Flame retardancy test measured by UL-94V

要である。TPOの押出成形時に、「目ヤニ」と呼ばれる堆積物がダイスの出口に発生することがある。堆積物が過度に発生すると、押出成形を中断してダイスを掃除する必要がある。また、堆積物が大きくなると、押出されたTPOに堆積物が付着して製品不良の原因になることがある。ハイブリッド系難燃剤の検討では、この堆積物の低減が課題であった。

堆積物の発生原因は、押出成形時のダイス内壁面でのTPOの不安定な流動挙動であることを見出した。そこで、流動挙動を解析し、当社の樹脂設計技術を適用することで、流動挙動を安定させる材料を開発できた。**Fig. 3**に、CFR-TPO (**Fig. 3**左側)と本技術を適用しているHFFR-TPO (**Fig. 3**右側)について、押出成形時の堆積物の発生状態を示す。HFFR-TPOには堆積物の発生が見られず、HFFR-TPOは優れた成形加工性を備えていることがわかる。

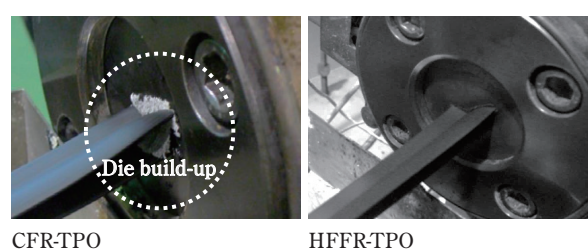


Fig. 3 Improvement of product appearance

HFFR-TPOの性能

難燃化技術と樹脂設計技術を組み合わせることにより、ハロゲンフリーで柔軟性および難燃性が優れたHFFR-TPOを開発することができた。**Table 1**にHFFR-TPOの物性を示す。柔軟性については、HFFR-TPO中のオレフィン系ゴムとオレフィン系樹脂および

オイルの最適化により、デュロメータ硬さがゴム領域のA60から樹脂領域のA90の幅広い硬度領域のグレードをラインナップしている。難燃性については、ハロゲン系難燃剤を配合したTPO（以下、ハロゲン系

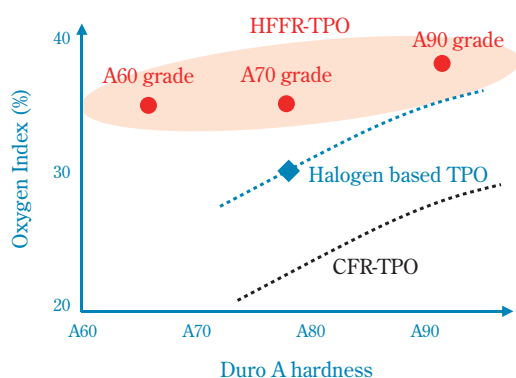


Fig. 4 Balance of flexibility and flame retardancy

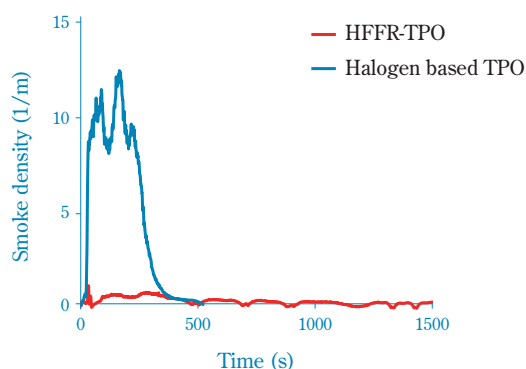


Fig. 5 Cone calorimetry test
(Heat flux: 50 kW/m²)

TPO)の難燃性レベルである酸素指数28%以上を達成し、UL94 V-0を満足することも確認している。**Fig. 4**に示す通り、HFFR-TPOは、これまでよりも高いレベルの柔軟性と難燃性とのバランスを有している。

このHFFR-TPOは火災時の安全性も高い。ASTM E1534に準拠するコーンカロリメーター³⁾を用いてハロゲン系TPOとHFFR-TPOを燃焼させた時の煙密度の結果を、**Fig. 5**に示す。HFFR-TPOでは、ハロゲン系TPOと比較して揮発成分が殆ど発生していないことが確認できる。

用途展開

当社のHFFR-TPOは、硬度A60からA90の幅広い硬度領域のグレードをラインナップしており、鉄道車両用部材、電気・電子部材のコネクター、建築ガスケットなどの用途に展開中である。その中の一例として、鉄道車両への用途展開について紹介する。

欧州では、伝統的に主要各国が独自の鉄道車両に関する火災防護規格を運用していたが、2013年に欧州統一規格EN 45545シリーズが発行され、2018年までに各国独自の規格が統一規格に置き換えられる予定である。この統一規格は欧州以外の地域でも活用され始めており、世界全体でその重要性が高まりつつある。

EN 45545シリーズの欧州鉄道規格EN 45545-2に合格する材料は現在のところ極めて少ないが、HFFR-TPOのA90グレード (ESPOLEX® WT537)はこの規格に合格している。**Table 2**に、ESPOLEX® WT537のEN 45545-2に関する適合評価結果を示す。ISO 4589-2に準拠した酸素指数、ISO 5659-2に準拠した煙密度、NF X 70-100に準拠した毒性ガス性試験の3つの

Table 1 Properties of new grades

Item	Test method	Unit	A60 grade	A70 grade	A90 grade ESPOLEX® WT537
Density	ISO 1183	kg / m ³	1,100	1,100	1,100
Tensile strength	ISO 37 Type 1A	MPa	4.0	7.2	16
Tensile elongation	500 mm/min	%	500	500	680
Flame retardancy	ASTM D3801	UL94 1.6 mm	V-0 equiv.	V-0 equiv.	V-0 equiv.
Oxygen index	ASTM D2863	% 1.6 mm	34	34	38

The value given are typical averages and are not to be considered as sales specification limits or guaranteed values.

Table 2 Verification of compliance with EN 45545-2

Item	Parameter	Test method	Unit	Criteria			ESPOLEX® WT537	
				HL1	HL2	HL3		
R22	Oxygen index	ISO 4589-2	%	Minimum	28	28	32	42.9
	Ds max	ISO 5659-2 *1	–	Maximum	600	300	150	28.5
	CIT _{NLP}	NF X 70-100 *2	–	Maximum	1.2	0.9	0.75	0.012

*1: Test condition for ISO 5659-2: 25 kW/m² with pilot flame

*2: Test condition for NF X 70-100: 600 °C

試験全てにおいて基準を満たす必要があるところ、ESPOLEX® WT537は、要求セットR22において最高レベルのHL3を満たす材料であることが確認された。

EN 45545-2の毒性ガス性試験において、一酸化炭素、二酸化炭素、塩化水素、臭化水素、窒素酸化物、二酸化硫黄、フッ化水素、シアン化水素のガス含有量を測定した結果、ごく微量の一酸化炭素および二酸化炭素が検出されたが、それ以外のガスは検出されなかった。また、航空機の安全性規格BSS 7239にも合格しており、これらは、HFFR-TPOの高い安全性を示している。

今回開発したHFFR-TPOは2016年より国内の鉄道車両のドア枠などに採用されている。ハロゲンフリーの材料であることから、今後は国内のみならず、欧州、中国など海外の鉄道車両向け材料への展開が期待される。

おわりに

当社独自の難燃化技術をTPOに適用することにより、柔軟性と成形加工性を保ちつつ、難燃性のレベ

ルを向上させることができた。その結果、ハロゲンフリーの難燃材料としては類を見ない柔軟性と成形加工性を兼ね備えた高性能難燃材料が開発できた。開発したHFFR-TPOは高い難燃性を保持し、かつ、軽量で安全な材料である。この新規な樹脂設計技術がTPO設計の要素技術に加わることにより、従来よりも多くの顧客要望に応じることができよう。今後も、技術革新を進め更なる高性能製品を開発し、顧客の高度なニーズに応えていきたい。

引用文献

- 1) 西澤 仁 (監修), “難燃化の最新技術と難燃剤の選定・使用法”, (株) R&D支援センター (2013), p. 27-45.
- 2) 西澤 仁, “高分子材料難燃化技術の新展開 脱ハロゲン低発煙化をめざして”, (株) ビーケイシー (1998), p. 7-33.
- 3) “ノンハロゲン系難燃材料による難燃化技術”, (株) エヌ・ティー・エス (2001), p. 78.

ヒトES細胞からの網膜色素上皮細胞(RPE)作製、及び *in vitro* 光毒性試験法への応用



住友化学株式会社 生物環境科学研究所

中 野 徳 重
小 林 諒 太

はじめに

化学物質の中には、光エネルギーの吸収によって反応性の高い化合物に変化するものや、生体に悪影響を及ぼす活性酸素の放出を促すものがある。このような化学物質が人の体内に取り込まれた後に太陽光を浴びると、皮膚炎などの光刺激性や光アレルギー性といった毒性症状を示すことが知られている。更に、このような毒性を有する化学物質の中には、光発がん性や光遺伝毒性（化学物質と光の複合暴露によって誘発される発がんや不可逆的な遺伝子変異）といった重篤な毒性を示すものもあり、光毒性ポテンシャル（化学物質が潜在的に当該毒性を有しているかどうか）評価の重要性は年々高まってきている¹⁾。薬の服用中に日に当たった際、皮膚に日焼け様症状が生じる光線過敏症が薬剤の光毒性に因るものと判明したことに端を発し、医薬品分野では国際的な規制の枠組みの下で光毒性ポテンシャルを評価するガイダンスが制定されている²⁾。また農業化学品分野では、農薬の主要な使用場面が太陽光暴露を受ける屋外であることから、作業安全の観点から光毒性に対する懸念が高まりつつある。現時点では欧州の農薬規制においてのみ光毒性ポテンシャル評価が必須要件となっているが³⁾、今後、同要求が他地域での規制にも広がっていくことが予想される。

化学物質の光毒性ポテンシャルの有無を効率的に評価するスクリーニング試験法としては、マウス線維芽細胞由来のBalb/c 3T3細胞を用いた「*In vitro*（試験管内）3T3 NRU 光毒性試験」⁴⁾がある。光毒性ポテンシャルの評価に通常用いられる同試験は、2004年にOECD（経済協力開発機構）ガイドラインとして採択されたが、偽陽性率が高い、即ち実際の生体では光毒性を示さない化学物質を光毒性ありと誤って検出してしまう率の高いことが報告されている¹⁾。その原因として、本来Balb/c 3T3細胞は光の

当たらない条件下での培養を前提として作製された細胞のため、眼や皮膚において太陽光の悪影響に対する防御機構の役割を担うメラニン色素を全く含有していないことが考えられる。加えて、ヒト安全性を精緻に予測するという観点では、マウス細胞よりもヒト細胞を用いることが望ましい。そこで我々は、既存 *in vitro* 光毒性試験の問題点を解決するために、光照射を常に受ける眼の構成細胞に着目し、メラニン色素を豊富に含有する網膜色素上皮細胞（Retinal Pigment Epithelial Cells, 以下 RPE）をヒトES細胞（Embryonic Stem Cells）から作製し、新規な *in vitro* 光毒性試験法の開発検討を行った⁵⁾。本稿では、①ヒトES細胞からのRPE作製法の確立、②RPEの品質評価、③RPEを用いた *in vitro* 光毒性試験法の開発、について順を追って概説する。

ヒトES細胞からのRPE作製法の確立

幹細胞の一種であるES細胞は、試験管内で様々な種類の細胞へと変化させることができる。各種の化合物やサイトカインといったタンパク質などを幹細胞に作用させることによって目的の細胞を作製する技術は分化誘導と称され、再生医療や化合物評価に有用な細胞を作製する上での基盤技術となっている。我々は、ヒトES細胞から試験に必要なRPEを効率よく作製する分化誘導法の確立に取り組んだ。

近年、幹細胞培養技術の発展によって、ヒトES/iPS細胞から立体的な網膜組織を作製することが可能になった。当社において上記分化誘導法を基に各種条件を検討したところ、最初に骨形成タンパク質4（BMP4）というサイトカインを用いて立体的な網膜組織を作製後、胚発生とガンに関連するタンパク質のネットワークであるWntシグナル伝達経路を活性化させる低分子化合物（GSK3阻害剤）を作用させることにより、RPEからなる細胞塊を大量に作製できる

ことを見出した (Fig. 1 (a), (b))。さらに上記細胞塊を細かく分散後、細胞接着タンパク質の活性部位の部分構造を有した合成高分子でコートした培養ディッシュ上で二次元培養することで、RPEを効率的かつ大量に作製することに成功した (Fig. 1 (b), (c))。同細胞は凍結保存が可能であり、大量に作製した同一

ロットのRPEを必要に応じて解凍し、試験に用いることが出来るようになった。

ヒトES細胞由来RPEの品質評価

作製したヒトES細胞由来RPEを、細胞生物学および分子生物学的手法により解析した。目視及び光学顕微

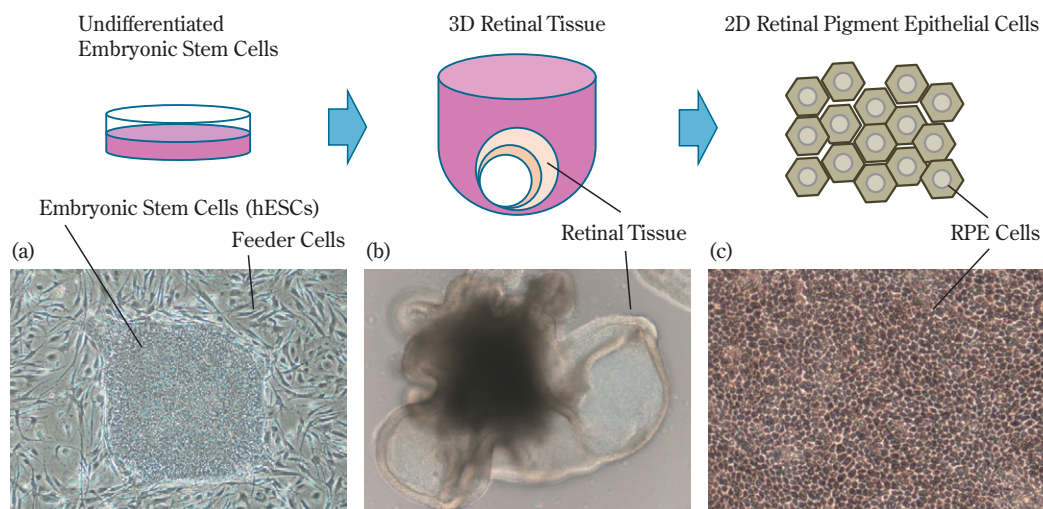


Fig. 1 Schema of Retinal Pigment Epithelial Cells (RPE) production from human Embryonic Stem Cells (hESCs) Microscopic image of (a) undifferentiated Human Embryonic Stem Cells, (b) hESC-derived 3D Retinal Tissue and (c) hESC-derived RPE.

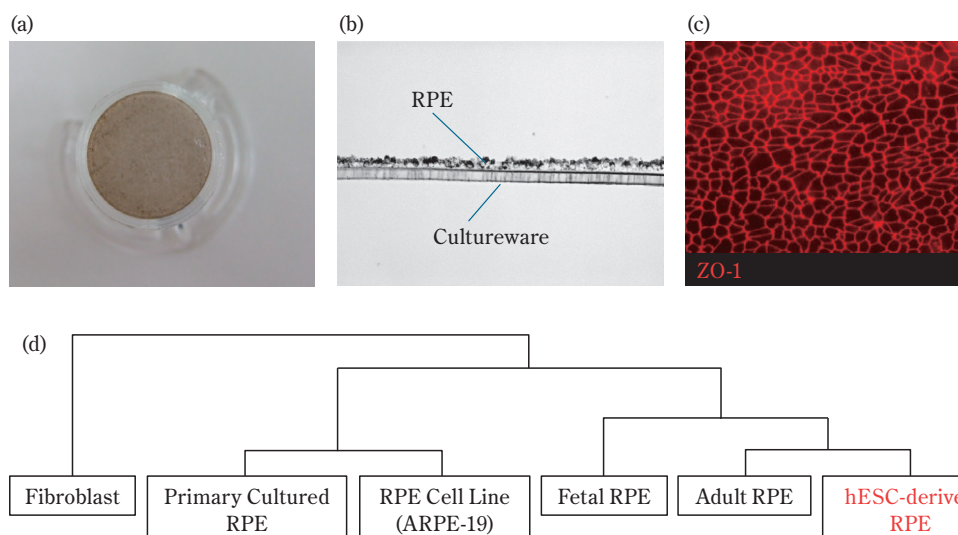


Fig. 2 hESC-derived cells showed the features of RPE.

- (a) Macroscopic image of hESC-derived RPE
- (b) Cross section of hESC-derived RPE on cultureware
- (c) hESC-derived RPE stained with anti-ZO-1 antibody
- (d) Result of Clustering analysis using RPEs-specific gene expression profiles

鏡の明視野による観察では、RPEが産生するメラニン色素が蓄積している為に培養中の細胞が黒く変化しており、加えて小さな細胞が隙間なく密集した上皮様の構造が認められた (Fig. 2 (a), (b))。細胞間の密着結合を検出する抗体 (抗ZO-1抗体) を用いて培養したヒトES細胞由来RPEに対し免疫染色を行ったところ、密着結合による細胞間接着が形成されており、RPEの特徴である密集した多角形状の細胞の形態が観察された (Fig. 2 (c))。加えて、生体のRPEとの類似性を調べるため、作製したヒトES細胞由来RPEの遺伝子発現を網羅的に解析し、階層的クラスター分析を行った。結果をFig. 2 (d)に示す。本分析では、遺伝子発現プロファイルについて、より類似性の高いものが樹形図で近くに示される。ヒトES細胞由来RPE (hESC-derived RPE) の遺伝子発現プロファイルは、線維芽細胞 (Fibroblast) やRPE由来の株化細胞 (RPE Cell Line (ARPE-19))、あるいはRPEの初代培養細胞 (Primary Cultured RPE) よりも、成人のRPE (Adult RPE) に、より近似していた。上記の結果から、今回確立したヒトES細胞由来RPEの分化誘導法によって、生体に近い高品質な細胞を作製できることが分かった。

ヒトES細胞由来RPEを用いた *in vitro* 光毒性試験法の開発

続いて、作製したヒトES細胞由来RPEを用いて *in vitro* 光毒性試験を行った。*In vitro* 光毒性試験では、化合物の存在下、擬似太陽光照射装置 (Fig. 3) を用いて細胞に一定条件の光 (可視光および紫外線 (主にUVA)) を照射し、その細胞生存率を非照射の場合と比較することで光毒性影響の有無を評価する。同手法において、より生体に近い高品質なRPEが *in vitro* 光毒性試験に適用可能かどうかを検証する為、従来の試験細胞をRPEに置き換え、既知の光毒性物質 (クロロプロマジン) を用いた *in vitro* 光毒性試験を実施した。その結果、クロロプロマジン存在下、光照射群のRPEの細胞生存率は非照射条件と比較して有意に低下し (Fig. 4)、クロロプロマジンの光毒性ポテンシャルを適正に検出できることが確認された。一方、光毒性物質ではないドデシル硫酸ナトリウムでは、光照射/非照射の細胞生存率に有意な差は認められず、光毒性ポテンシャルを有さない物質についても正しく評価できることを確認した。また、Balb/c 3T3細胞と比較してRPEはより強い光照射量

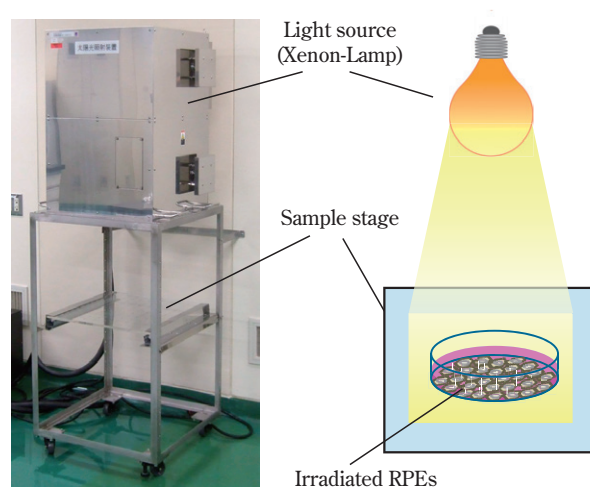


Fig. 3 Solar Simulator for phototoxicity assay

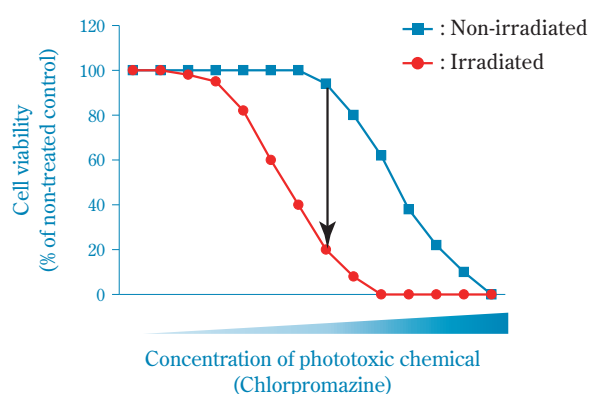


Fig. 4 hESC-derived RPEs were treated with phototoxic chemical (chlorpromazine) in the presence or absence of irradiation.

に対しても生存可能であることが確認された為、既存 *in vitro* 光毒性試験で予測不能の化合物群などにも活用できる可能性がある。

おわりに

本稿では、ヒト生体中のRPEと類似の特徴を有するヒトES細胞由来RPEの作製、品質評価、及びRPEを用いる *in vitro* 光毒性試験法の開発について概説した。本試験法はヒト正常細胞を用いた試験法であるため、生体における光毒性反応をより忠実に再現でき、精緻な光毒性ポテンシャルの評価や毒性メカニズムの考察にも有用と考えられる。加えて、本RPEは同一ロットでの大量作製が可能であることから、

多数の開発化合物を同一条件で評価することができ
る。従って、今後の安全性評価研究において本試験
法を積極的に活用し、安全性の高い当社製品の開発
に貢献してゆきたい。

引用文献

- 1) A. M. Lynch and P. Wilcox, *Exp Toxicol Pathol.*, **63**(3), 209 (2011).
- 2) ICH (International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use), “S10 Photosafety Evaluation of Pharmaceuticals. Guidance for Industry.” (2015).
- 3) COMMISSION REGULATION (EU), “No 283/2013 of 1 March 2013 Setting out the Data Requirements for Active Substances, in Accordance with Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council Concerning the Placing of Plant Protection Products on the Market” (2013).
- 4) OECD, “Test No. 432: *In Vitro* 3T3 NRU Phototoxicity Test, OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS” (2004).
- 5) T. Mori *et al.*, *Toxicology*, **378**, 1 (2017).

ユスリカ幼虫を用いた生態影響試験について

住化テクノサービス株式会社

環境科学センター 環境生態部

原 匠
立 花 明 子
萩 野 哲



はじめに

化学物質が環境生物に及ぼす影響を調べる試験を生態影響試験と呼んでいる。化学物質のうち野外で使用されるもの、例えば農薬では流亡、溶脱等により、最終的に水系に入ることが予想されるため、水中の生物の食物連鎖を踏まえた魚類、甲殻類および藻類を対象としたいいわゆる3点セット試験が主要な試験となっている。しかし、化学物質に対する生物の感受性が種間で大きく異なる場合があり、3生物のみでは影響評価が不十分との考えから、次の段階として様々な生物群の評価手法の整備がすすめられた。水系の底質に生息する生物（底生生物）の試験も対象とされたことから、OECD（経済協力開発機構）はユスリカを供試生物とした急性試験、および被験物質を底質または上層水に施用する羽化試験についてのガイドラインを作成している^{1)~3)}。わが国でも、OECD同様の急性試験ガイドラインが作成されており⁴⁾、新たに登録申請する殺虫剤および登録済みの一部の農薬については、上記のガイドラインによる試験データの提出を要求されることとなった。

住化テクノサービス株式会社ではこれらの試験を2002年度の環境省リングテストに参画して以来、GLP対象でも実施した経験があるので、それらの試験について解説する。

ユスリカとは

ユスリカはハエ目ユスリカ科に属する昆虫であり、日本産の種は2,000種ともいわれている⁵⁾。様々な環境に対応した水系環境の類型化や汚染の指標生物として、また魚類等の餌料生物として、更には大量に羽化した成虫の不快感害虫としての一面もある、底生生物の主要な一群として位置づけられている。その生活環は、成虫のみ陸生であり、卵、幼虫および蛹は水生である。卵はゼラチン状の保護物質に包まれ

た卵塊として水中に産出され、数日後に孵化した幼虫は1~4齢までの4齢期を経て蛹となる。蛹は自ら遊泳して水面に達し、羽化して成虫となる。この幼虫期が底生生物に相当する。前述の試験ガイドラインでは*Chironomus*属の*C. riparius*（ドブユスリカ）、*C. tentans*および*C. yoshimatsui*（セスジユスリカ）などが挙げられている。セスジユスリカの場合、約500卵を含む、長さ約2~3 cmの卵塊を水中に産出し、その一端は水面から約5 mm上部の基質に固着される。卵は2~4日で孵化し、1齢幼虫が水中に遊出する。最初は正の走光性がありアルファ状の遊泳を行うが、やがて負の走光性に転じて着底し、底生生活を開始する。蛹化までの期間は水温や餌条件によって左右されるが、通常2~4週間程度であり、メスの方がオスよりやや長い。蛹の期間は2日程度であり、蛹殻の中に成虫の体ができると、自ら遊泳、あるいは蛹内部に発生したガスによって水面に達する。蛹には背中に呼吸器官と呼ばれる1対の構造があり、これらが表面張力により水面に展開して水と空気の結界となる。その後、蛹の背中が割れ、虫体が真上に伸び、成虫が飛翔する。一連の羽化は数十秒で完了する。成虫の寿命は短く、数日である。オスはいわゆる蚊柱を形成し、そこにメスが飛び込んで交尾が行われる。以上の生活環をFig. 1に示す。ユスリカは蚊に似た形態をしているが、蚊のように刺すことはなく、英語でもあえてnon-biting midgeと呼ばれている。

ユスリカを用いた試験法の概要

1. ユスリカ幼虫急性遊泳阻害試験

以下に、セスジユスリカを用いた場合を例に試験法の概要を記す。

ユスリカ急性遊泳阻害試験はOECDガイドライン235「ユスリカ属、急性遊泳阻害試験」¹⁾に基づいており、元々ミジンコ遊泳阻害試験⁶⁾を参考に作成されて

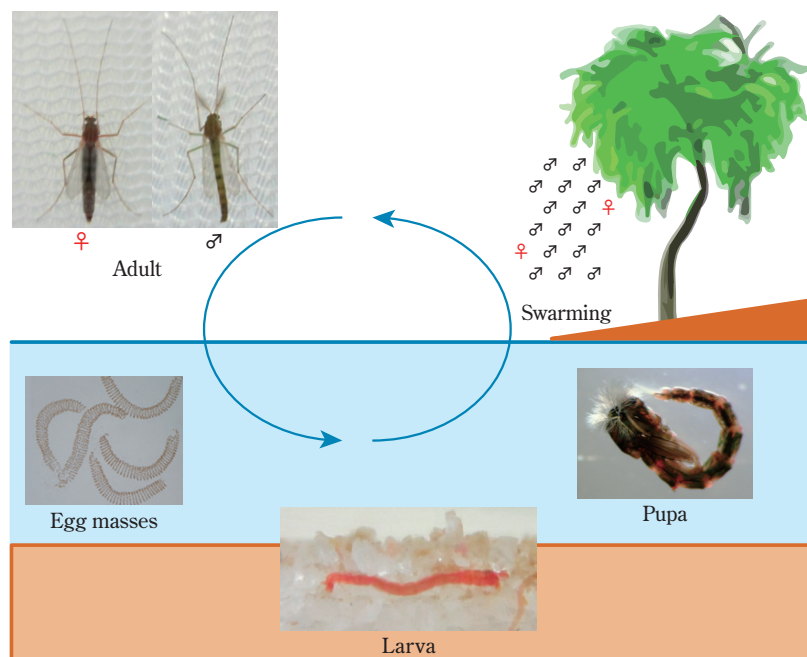


Fig. 1 Life cycle of *Chironomus yoshimatsui*

いるため、試験系もよく似ている (Fig. 2)。わが国の農水省ガイドライン2-7-6「ユスリカ幼虫急性遊泳阻害試験」⁴⁾はOECDガイドライン¹⁾のほぼ翻訳版である。暴露期間は48時間でミジンコと同様であるが、ミジンコでは産出24時間以内の幼体から暴露を開始するのに対し、ユスリカでは孵化後数日の1齢幼虫が使用される。ガイドラインでは産卵直後から4～5日で試験に使用することになっており、卵は25℃ではほぼ2日で孵化するので、1齢幼虫になってから既に2～3日を経過している。1齢幼虫か否かは、頭幅を確認して判断する。1齢の場合は頭幅100 μm程度で、2齢 (170 μm) の半分程度であり、2齢になると胸部、腹部の幅とほぼ同じになるので、比較的低倍率での観察でも判断が容易である (Fig. 3)。頭のようなキチン質が硬化した部分は脱皮により急激にサイズを増すが、胸部、腹部のような柔らかい部分は脱皮によってもそれほどサイズを増さないことから、体長は齢の判断には使用できない。幼虫は卵塊毎に飼育し、孵化直後より給餌を開始する。暴露開始にあたって、ピペットによる軽い水流刺激で威勢よく遊泳する個体を使用する。2齢幼虫が発生し始めている群は使用しない。

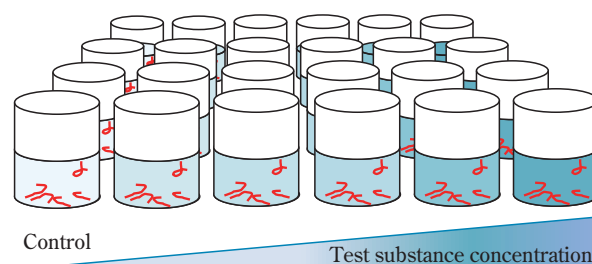


Fig. 2 Summarized diagram of acute immobilization test using Chironomid larvae

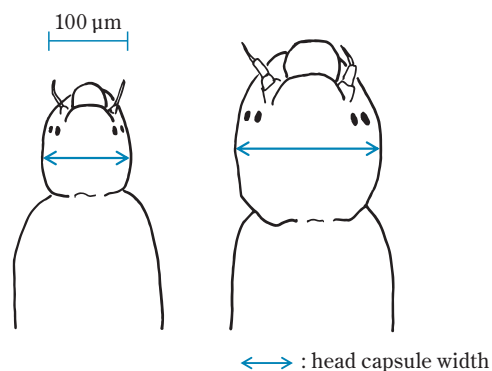


Fig. 3 Identification of 1st and 2nd instar larvae of *Chironomus yoshimatsui*
left: 1st instar; right: 2nd instar

試験系は、ガイドラインによると止水式、半止水式または連続流水式とされているが、体長1 mmもない細長い虫を使用する試験で、連続流水式は現実的ではないと思われる。標準的には試験区毎に20個体を4連に分けて実施するのも、ミジンコ試験同様である。水温は23～25℃、照明時間は16時間が望ましく、暴露中は給餌しない。

ユスリカの影響指標は「遊泳阻害率」であり、これもミジンコと同じで、ピペットによる緩やかな水流や試験容器を軽く振とうするなどの物理的な刺激に対し、「遊泳やほふくなど自発的な運動によって15秒間位置を変えない場合」を「遊泳阻害」と判定する。そして、各濃度における遊泳阻害率から半数遊泳阻害濃度（EC₅₀値）を算定する。ミジンコの場合は水中を遊泳しているのが常態であり、肉眼的にも観察が容易であるが、ユスリカの場合は実体顕微鏡が必須である。ここで、「遊泳阻害」とは英語の「immobilisation」を意識した用語であり、直訳すれば「不動」となるが、最初に普及したミジンコ試験の症状の翻訳に引きずられて、ユスリカの場合も「遊泳阻害」とされている。本来、試験に用いる齢期は負の走光性に転じた後のため、底生生物に「遊泳阻害」を使用するのは奇異である。同様に底生生物として供試されるトビケラのガイドライン⁷⁾では正しく「不動」の訳語が使用されている。

試験の妥当性基準としては下記の2項目が挙げられている。

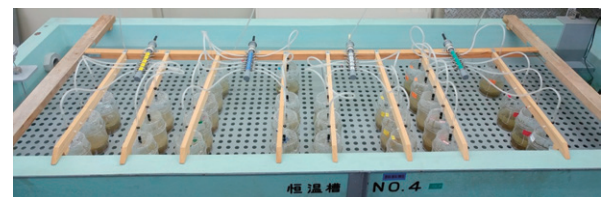
- 暴露終了時に対照区の遊泳阻害率が15%を超えないこと
- 暴露期間中の溶存酸素濃度（DO）が3 mg/Lを下回らないこと

2. 水-底質系のユスリカ羽化試験

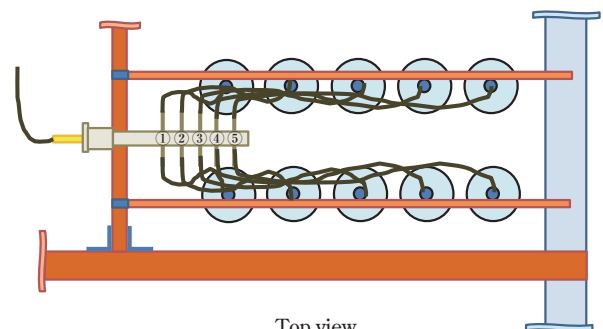
OECDガイドライン218「底質添加による水-底質系ユスリカ毒性試験」²⁾と219「水添加による水-底質系ユスリカ毒性試験」³⁾とがある。どちらの試験も、タイトルに示されているように底質と上層水を備える系で構成されている。上層水の制約は特にないが、底質はミミズの試験に用いる人工土壌とほぼ同一の成分で、細破された4～5%の微粉末状ピート、20%のカオリン粘土、および75～76%の石英砂の混合物（いずれも乾燥重量として）であり、炭酸カルシウムでpHを7.0±0.5に調整する。実際の調製に当たっては、

まずはピートの処理のみで3日を要すること、次に別の成分を混合し、これを試験容器に入れた後、底質が舞い上がらないよう水を加え、更に2日以上試験系の状態を安定化するため調整するなど、暴露開始までに（結構な）準備期間を要する。給餌については、都度行う場合と一括の場合がある。一括給餌は分配係数log K_{ow} が5より大きい被験物質の場合に採用し、底質の調製時に必要量の餌を練り込む。一括給餌の場合は植物の乾燥粉末等を用いるが、ガイドラインで規定された量では十分な羽化が見られない場合があり、試験の妥当性を満たすために十分かつ適切な量にアレンジする必要がある。

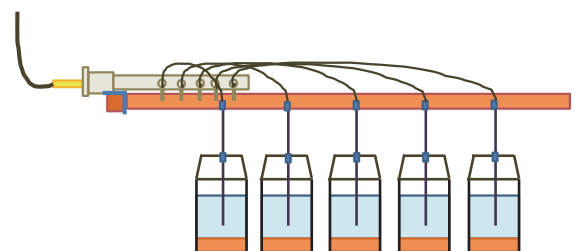
試験系をFig. 4に示す。エアレーションはガイドライン上、通気管の位置が底質から3～4 cm、勢いが「1～数個の泡/秒」と、大変微妙な調整が必要となっ



Bird's-eye view



Top view



Side view

Fig. 4 Test equipment and schematic diagram of sediment-water chironomid toxicity test

ているので、各試験区各連でこれを均一化するよう工夫している。通気管は試験容器に被せた蓋の中央から通しており、蓋に取り付けたストッパーによってその位置を固定する。

暴露開始時の幼虫の選択法は急性遊泳阻害試験と同じである。試験容器への幼虫導入後1日間、エアレーションを止めて幼虫の着底を促す。暴露中の個々の幼虫の症状観察は、正常な場合はほとんど不可能である。ただし、幼虫が活発に活動していれば試験液が濁るため、試験系の外観において影響のある区とない区で差が生じることがあり、注意して観察する必要がある。

ユスリカの羽化は早ければ暴露12日後あたりから始まるので、各試験容器の観察時に羽化個体を発見した場合は、試験容器と蓋の隙間から、逃亡しないように注意して吸虫管で回収する (Fig. 5)。全個体を回収後、蓋をはずして通常は水面に浮いている蛹の殻を回収する。回収した成虫と蛹殻の両方から羽化数を確認できる。雌雄の判別は、触角の形状を観察するのが最も簡単である (Fig. 6)。すなわち、オ

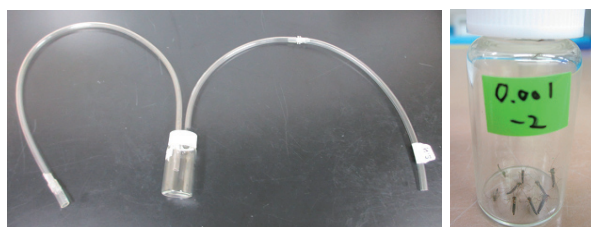


Fig. 5 Pooter and emerged adult midges collected

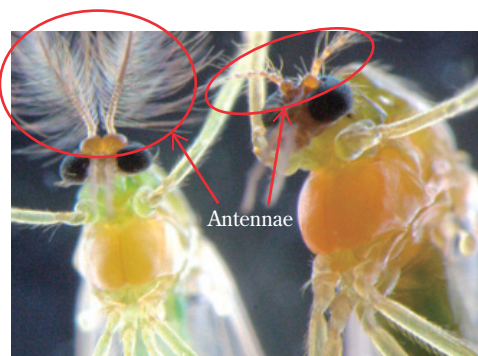


Fig. 6 Adult stage of *Chironomus yoshimatsui* left: male, right: female

スでは触角の各節に長い毛が生えて全体として羽毛状であるのに対し、メスでは毛の長さが短く数も少ない。

暴露期間は最長28日であり、少なくとも対照区の羽化はそれまでに終息する。影響指標は「羽化個体数」および「development rate (発生率、変態速度などと翻訳される)」であり、いずれも雌雄毎に集計・算出する。もし雌雄間で感受性差が見られた場合は、個別の影響評価が必要である。

試験の妥当性基準は下記の4項目である。

- 対照区の羽化率 $\geq 70\%$ (試験終了時)
- 対照区の羽化がユスリカ収容後12~23日に起こること
- 試験終了時に各試験容器のpHおよびDOを測定すること。全容器でDO>飽和の60%、pHは6~9であること
- 水温は $\pm 1.0^{\circ}\text{C}$ 以上変動しないこと

ユスリカ継代飼育の試み

ユスリカ試験の供試生物については、その使用頻度が極めて低かったことから、ある程度の自家繁殖の試みを実施したものの、当初は主に国立研究開発法人 国立環境研究所からの分譲に頼っていた。しかし、輸送中の温度条件や所要時間に起因すると思われる供試生物の質の問題もあり、試験の頻度が高くなるとともに、効率の良い自家繁殖の手法の検討を行い、現在では全て自家繁殖生物を使用している。現在、当社で使用している自家繁殖装置はFig. 7のとおりで、交尾に必要な空間の確保、交尾を誘導する



Fig. 7 Multi-generation rearing system for *Chironomus yoshimatsui*

光条件、産卵基質、適切な密度を維持するための系の更新等が工夫されている。

今後の展開

農薬等、化学物質の環境に対する影響評価はますます厳しくなっており、試験を高精度で実施できる試験機関が求められている。ユスリカに限らず、特殊あるいは長期の試験法に対応する必要がある局面が増加しているので、住化テクノサービス株式会社はお客様の要請に対して質の高い試験を実施することにより、期待に応えて行きたいと考えている。

引用文献

- 1) OECD, “Test No. 235: *Chironomus* sp., Acute Immobilisation Test, OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS” (2011).
- 2) OECD, “Test No. 218: Sediment-Water Chironomid Toxicity Test Using Spiked Sediment, OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS” (2004).
- 3) OECD, “Test No. 219: Sediment-Water Chironomid Toxicity Test Using Spiked Water, OECD GUIDELINES FOR THE TESTING OF CHEMICALS” (2004).
- 4) 農林水産省, “農薬の登録申請に係る試験成績について (平成12年11月24日付け12農産第8147号農林水産省農産園芸局長通知), 別添「農薬の登録申請時に提出される試験成績の作成に係る指針」, 「ユスリカ幼虫急性遊泳阻害試験 (2-7-6)」.
- 5) 日本ユスリカ研究会編, “図説 日本のユスリカ”, 文一総合出版 (2010).
- 6) OECD, “Test No. 202: *Daphnia* sp., Acute Immobilisation Test, OECD GUIDELINE FOR TESTING OF CHEMICALS” (2004).
- 7) (独) 農業環境技術研究所, “コガタシマトビケラ1齢幼虫を用いた農薬の急性毒性試験法マニュアルバージョン1.0” (2008).

屋外空間の蚊よけ

STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I

住友化学株式会社と住化エンバイロメンタルサイエンス株式会社は、住友化学株式会社が開発した有効成分を超音波噴霧することで屋外の40m²の範囲の蚊を忌避する「STRONTEC® 屋外用蚊よけ KA・KO・I」(防除用医薬部外品)をAmazonや楽天市場などのECサイト、TVショッピング、全国の家電量販店などで、本年3月に販売開始いたしました。(本製品の技術詳細は、本誌p.29～37をご参照ください。)

【製品特長】

- 屋外の40m²の範囲を蚊よけ
複数の人が活動する屋外の40m²の範囲(本品を中心に半径3.6m)の蚊成虫を忌避します。
- 持ち運びかんたん
ポータブル(電池式・ハンドル付き)で、薬液ボトル交換式(1本で約30時間)です。
- 使い方がかんたん
スイッチをONにするだけで自動噴霧。肌に薬剤を付ける必要がなく、火や熱も使いません。

【有効成分】メトフルトリン

【効能又は効果】屋外の蚊成虫の忌避



コンタクト先：

STRONTEC®屋外用蚊よけ専用お客様相談窓口 TEL：03-6705-6968

製品紹介ホームページURL： <http://www.strontec-kakoi.jp>

製造販売元：住化エンバイロメンタルサイエンス株式会社
〒663-8242 兵庫県西宮市津門飯田町2番123号

発 売 元：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丁目27番1号

新しい作用性を有するマラリア対策製品

スミシールド™ 50WG

「スミシールド™ 50WG」は、世界保健機構（WHO）が推奨するマラリア対策手段の一つである室内残効性スプレー剤※1です。本剤は、WHOが新しく導入した制度※2において、マラリア対策用殺虫剤として初めて認証を取得いたしました。本年から、マラリアが蔓延するアフリカ各国等に供給されています。

マラリアは、マラリア原虫に感染した蚊（ハマダラカ）に刺されることにより人に感染する病気で、世界で毎年2億人以上が発症し、約43万人が亡くなっていると言われています。「スミシールド™ 50WG」は、既存の殺虫剤への抵抗性が発達した蚊に対しても高い効果を発揮することを確認しており、マラリア対策の有効な手段として、国際機関や関係国政府などから期待されています。

※1 殺虫剤の散布された壁に蚊が留まる際に、殺虫効果を示す。WHO推奨のマラリア対策ツールの一つ。

※2 従来より高い水準で品質、効能、安全性に基づく評価がされる認証制度。



スミシールド™ 50WGの使用状況



スミシールド™ 50WG 配達の様子

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丁目27番1号
ナビダイヤル：0570-058-669

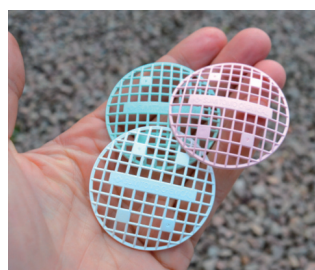
デング熱などの対策に有効な長期残効型蚊発生源処理樹脂製剤 スミラブ® 2MR

「スミラブ® 2MR」は、蚊の羽化阻害効果を示すスミラブ®を有効成分とし、コントロールリリース技術※を応用した長期残効型の蚊発生源処理樹脂製剤です。デング熱やジカ熱などの感染症予防に有効で、同製剤として世界で初めて世界保健機関（WHO）の推薦を取得いたしました。本製品は、従来製品と比較すると、長期間にわたって蚊の発生を防除できる新しい製品設計となっており、薬剤処理にかかる管理コストを大きく下げることができます。

また、有効成分スミラブ®は、蚊発生源対策分野で使用されている他の主な製品と作用機作が異なるため、薬剤抵抗性を持つ蚊を防除できるだけでなく、他の幼虫駆除剤の抵抗性対策にも寄与します。

当社は、「スミラブ® 2MR」がWHOの推薦を取得したことを受けて、ブラジルでの発売をはじめとして、世界各国での販売体制の整備を進めていく計画であり、より一層効果的な感染症予防に取り組んでまいります。

※薬剤の溶出を制御し、ある期間にわたって、効果を持続させることができる技術。



スミラブ® 2MR



スミラブ® 2MRの使用例

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丁目27番1号
ナビダイヤル：0570-058-669

熱線吸収ポリカーボネート樹脂 SDポリカ™ HAシリーズ

住化ポリカーボネート株式会社は、今までに無い高効率な熱線吸収性能を示し、且つ高い透明性を有する「熱線吸収ポリカーボネート樹脂 SDポリカ HAシリーズ」を開発いたしました。

HAシリーズはポリカーボネート樹脂本来の性能をそのまま維持しつつ、効率的に近赤外領域の波長エネルギーを吸収し可視光線を透過することから（図1）、明るさはそのまま熱線を非常に効率よく吸収する性能を有しています。自動車窓ガラスに適用すると、車内温度上昇を抑え（図2, 3）、軽量化に繋がります。

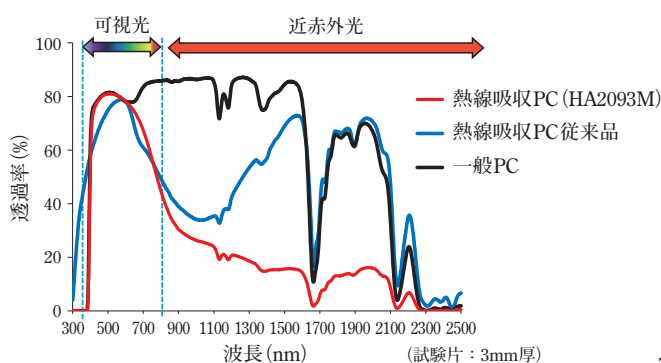


図1 HAシリーズ分光曲線

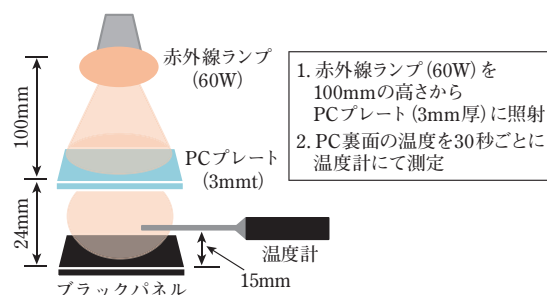


図2 赤外線照射試験方法

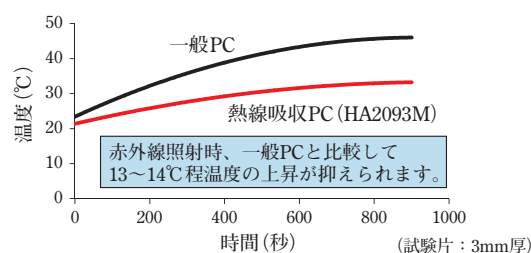


図3 赤外線照射試験結果

コンタクト先：住化ポリカーボネート株式会社
〒103-0016 東京都中央区日本橋小網町1番8号 茅場町高木ビル6階
TEL：03-6837-9220 FAX：03-6837-9223
URL：http://www.sepc.jp

タイPTTGC社へプロピレンオキシド製造技術をライセンス供与



当社は、2017年8月にタイPTTグローバルケミカル社（以下、「PTTGC社」）との間で、同社が進める石油化学プロジェクトに対し、プロピレンオキシド（PO）の製造技術をライセンス供与することで合意し、契約を締結いたしました。

PTTGC社は、タイ最大の石油精製・石油化学会社で、日量28万バレルの精製能力および年産約300万トンのオレフィン生産能力を有しています。PTTGC社は、現在、ポリウレタンチェーンの構築に向けて、子会社を通じたPOおよびポリオール生産設備の新設プロジェクトを進めており、PO生産には当社が独自に開発した製造技術の採用を決定しました。新設するPOプラントの能力は年産20万トンで、2020年第2四半期に完工予定です。

当社のPO製造技術は、世界で初めて工業化に成功したクメンを循環利用するクメン法PO単産プロセスで、併産物がなく、独自に開発した高性能なエポキシ化触媒と組み合わせることで、高収率で運転安定性に優れているのが特長です。当社千葉工場やサウジアラビアのペトロ・ラービグ社で運転実績があるほか、韓国S-Oil社へライセンス供与した年産30万トンのプラントが本年5月に完成し、試運転を開始しています。

当社は、今後も革新的な技術を開発し、技術ポートフォリオの拡充による競争力強化を目指すとともに、ライセンス活動を通じて、当社が長年の経験で培ってきた技術をグローバルに展開していくことで、世界の石油化学産業の発展に貢献してまいります。



技術供与するプロピレンオキシドプロセスのプラント

<PTTGC社の会社概要>

設立：2011年

本社：タイ王国 バンコク市

バイオサイエンス研究所設立



当社は、本年1月、これまで大日本住友製薬株式会社と共同で運営管理してきたゲノム科学研究所と、先端材料開発研究所および生物環境科学研究所の一部とを統合し、バイオサイエンス研究所を設立いたしました。

ゲノム科学研究所は、両社で実施していたゲノミクスなどの先端技術を活用したライフサイエンス関連研究を集約し、2000年に住友製薬株式会社（現：大日本住友製薬株式会社）内に設立され、これまでに、オミックス技術などの基盤技術を確立し、医薬・農薬研究等への活用を通じて両社の事業に大きく貢献してきました。

一方、近年のライフサイエンス分野における技術革新は、人工知能やデジタル技術などの急速な進展と相まって、住友化学グループの既存のライフサイエンス事業（健康・農業関連事業、医薬・診断薬事業）にとどまらず、それ以外にも新規事業創出の可能性を大きく広げています。これまで、同分野の研究開発については、両社の研究部門だけでなく、グループ会社とも連携し進めてきましたが、次世代事業の創出を加速させるために、研究開発体制を最適化することにいたしました。

バイオサイエンス研究所の設立によりライフサイエンス事業の研究開発体制を一層強化し、その機能を最大限に活用することで住友化学グループにおける次世代事業の早期創出を目指してまいります。

世界初、同一面でカラフルな表現が可能なシースルー導光板を開発



当社の100%子会社である住化アクリル販売株式会社は、このたび、世界で初めて、同一面で多色表現が可能なアクリル樹脂製シースルー導光板を開発いたしました。今後、建材、店舗の装飾やディスプレイ、看板など幅広い用途での採用を目指します。

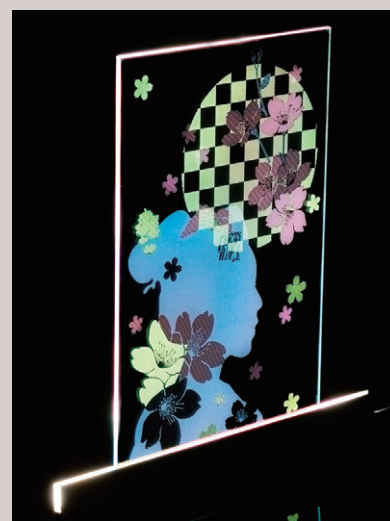
今回開発したシースルー導光板は、通常は透明に見えますが、端面（エッジ）から光を照射すると、多色の模様が浮かび上がる特殊な導光板で、2018年5月末時点で11色（白、赤、ピンク、黄、橙、紫、緑、黄緑、薄青、水色、青）のカラー発色に対応しています。シルクスクリーン印刷で加工でき、低コストで少量多品種生産が可能な点が特長です。

本製品には、液晶テレビ等に使用されるアクリル樹脂製導光板事業を通じて当社が20年以上にわたって培ってきた導光板の印刷設計技術と、住化アクリル販売株式会社が開発した透明インク技術を融合しています。

本製品は、現在、展示会等への出展も積極的に実施しています。



端面のライトを消した状態では透明



端面のライトを付けるとカラフルな模様が浮かび上がる

デュポン社(現:ダウ・デュポン社)と、種子処理技術についてのグローバルな協力に合意



当社は、デュポン社との間で、主要な農作物を対象とした、種子処理技術の開発、登録、商業化に関して、グローバルに協力することに合意したことを2017年12月に公表いたしました。

この合意は、農作物の初期生育と収量向上につながる、種子処理技術の開発と商業化の加速を目指すもので、当社の持つ化学農薬、生物農薬の製品パイプラインと、ダウ・デュポン社のアグリカルチャー事業部門の事業ユニットであるデュポン農業製品事業部の先端種子処理技術及び製品開発力という両社の強みを活用するものです。

製品開発において、従来より早い段階で、ダウ・デュポン社の技術や製品開発力と当社の製品パイプラインを組み合わせ、さまざまな製品のコンビネーションによる相互補完的な特長を両社で評価します。この初期段階での協力によって、現在や将来の種子処理製品の強化が見込まれます。

新規殺菌剤インピルフルキサムの 農薬登録申請を実施



当社は、2017年年末までに、日本、アルゼンチン、米国、カナダ、ブラジルにおいて、新規殺菌剤インピルフルキサム（一般名）の農薬登録申請を実施いたしました。

インピルフルキサムは、当社が独自に発明した有効成分で、病原菌のエネルギー生産の過程を阻害する作用を持つコハク酸脱水素酵素阻害剤（SDHI）と呼ばれる殺菌剤に属します。これまでの社内外での評価を通じ、イネ紋枯病（イネもんがれびょう）、ダイズやムギ類のさび病、果樹の黒星病（くろほしびょう）、テンサイの根腐病（ねぐされびょう）・葉腐病（はぐされびょう）といった幅広い病害に高い効果を示すことを確認しており、これら主要作物の重要病害に対する新たな防除手段となることが期待されています。

上記各国でのインピルフルキサムを含有する製品の市場投入は、規制当局承認後の2020年以降を見込んでいます。今後、他の国々においても開発を進め、世界中に提供していく考えです。

当社は、高い成長が見込まれるライフサイエンスを重点分野の一つと位置付け、事業の拡大を進めています。農業生産者のニーズに応じたソリューションの開発を一層推進し、世界の人口増加に対応した食糧増産に貢献してまいります。

米国中西部の農薬開発試験用圃場の 運営をスタート



当社の100%子会社であるベラントU.S.A.社が建設を進めていた圃場「中西部農業研究センター」(米国イリノイ州)が完成し運営を開始しましたことを2017年9月に発表いたしました。新圃場では、米国中西部で栽培が盛んなダイズやトウモロコシ、コムギなどの作物向けの農薬開発試験に取り組み、今後、研究開発の進捗に応じて面積を拡大していきます。

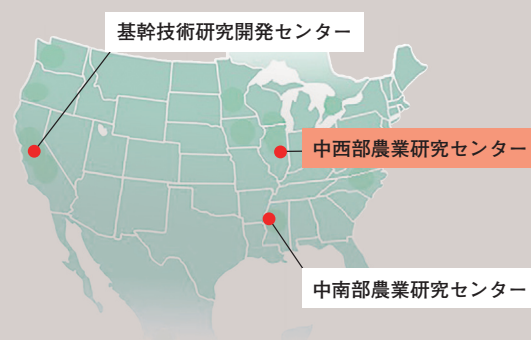
これまでベラントU.S.A.社は、「基幹技術研究開発センター」(カリフォルニア州)、圃場「中南部農業研究センター」(ミシシッピ州)で農薬の研究開発に取り組んできました。

今回イリノイ州に圃場を新設することで、より多様な環境下での試験が可能となるほか、これまで外部委託していた各種試験を自社試験に切り替えることで、製品開発を加速させます。また、新圃場は農業従事者に対するトレーニング施設や、農薬のデモ試験設備など、より農業現場に近い設備を備えており、農薬の普及活動にも貢献します。

当社は、日本、米国、フランス、ブラジルに農薬の研究開発拠点をもち、新たな有効成分の継続的な創出や各地域に適した農薬製剤の開発に取り組んでいます。今回開設した新圃場に加えて、現在、日本や米国で既存の研究施設の拡充も進めており、グローバルな研究開発体制を引き続き強化してまいります。



中西部農業研究センター



＜中西部農業研究センターの概要＞

名 称：The Valent Midwest Agricultural Research Center

所在地：米国イリノイ州シャンペイン近郊

◆ INCHEM TOKYO 2017

会期：2017年11月20日－22日

会場：東京ビッグサイト

主催：公益社団法人 化学工学会、一般社団法人 日本能率協会

プロセス産業、プラント設備、エンジニアリングの総合展示会である「INCHEM TOKYO 2017」が開催され、当社は「ものづくりによる社会貢献とプラントオーナーの技術」をテーマとして、SDGsの達成に貢献する「スマカ・サステナブル・ソリューション」の取り組みや航空機用CFRPの材料としてCO₂排出削減に寄与するスマカエクセル®PES、プラントを安定運転するためにPIDコントローラーの不具合を効率よく発見する制御性能監視技術、プラントを安全に保つための伝熱管肉厚測定技術や電磁超音波探触子による検査技術を紹介いたしました。

会期中、化学製品製造業をはじめ、国内外の多くの業種・団体の方が当社ブースに訪れられ、幅広く当社の取り組みや技術を伝えることができました。



伝熱管肉厚測定などに用いるMFR(磁束抵抗法)検査装置

◆ エコプロ2017 ～環境とエネルギーの未来展 [第19回]

会期：2017年12月7日－9日

会場：東京ビッグサイト

主催：一般社団法人 産業環境管理協会、日本経済新聞社



「エコプロ」は毎年12月に開催されている環境・エネルギーに関する総合展示会であり、今回は16万人の来場者がありました。

当社はSDGsエリアに出展し、①デジタル地球儀（当社のメタクリル樹脂を使用）を使い地球課題を学ぶ、②当社の製品技術によるソリューションを知る、③来訪者が地球課題の解決に向けた思いを書いてツリーに飾る、という3つのコーナーを設けました。②の製品展示のコーナーでは、「スマカ・サステナブル・ソリューション」の認定製品であるリチウムイオン二次電池用セパレータ「ペルヴィオ®」、スーパーエンジニアリングプラスチック「スマカエクセル®PES」、有機EL照明、防潮壁用アクリル透明窓を紹介いたしました。会期中、大人から子どもまで多くの来訪者でにぎわいました。



デジタル地球儀



製品展示のコーナー



ツリーコーナー

◆Light + Building 2018

会期：2018年3月18日－23日

会場：ドイツメッセ・フランクフルト (Messe Frankfurt Fairground)

主催：メッセフランクフルト社 (Messe Frankfurt Exhibition GmbH)



この展示会は、ドイツのフランクフルトで2年に一度開催される照明と建築の世界最大級の国際見本市で、照明や建築技術のメーカーを中心に2,714社が最先端の製品や技術を展示し、177ヶ国から22万人を超える来場者がありました。

当社は、2012年の初出展以来、総合プロデューサーに世界的照明デザイナーの石井幹子氏を迎えており、世界最先端の高分子有機EL照明の魅力を最大限に引き立たせた「OLED MINORI」等オブジェのほか、新開発のフレキシブル有機EL照明パネルを用いて株式会社キシマ及び株式会社 SOU DESIGNと協同で開発した、有機ELでしか成し得ない薄さと優しい曲面をもつ2種類のデスクライト「Ring-EL」、「Crescent Moon」をお披露目いたしました。

当社ブースには9,000人を超える方々が来訪され、鮮やかな色合いや美しい曲面の照明に多く注目が集まり、展示会後もたくさんのお問い合わせを頂戴しています。



Ring-EL (左) と Crescent Moon

◆Medtec Japan 2018

会期：2018年4月18日－20日

会場：東京ビッグサイト

主催：UBMジャパン株式会社



「Medtec Japan」は2009年から開催され、今回10回目を迎えた医療機器の製造・設計に関するアジア最大級の専門展です。

当社は、医療機器（ディスポーザブル一次包装容器など）向けに、エネルギー・機能材料部門（エンジニアリングプラスチック部）、石油化学部門（メタクリル事業部）及び住化ポリカーボネート株式会社が種々の原料樹脂を製造・販売しています。今回はそれらを一堂に集め、お客様に対して総合的に原料樹脂を提案することで当社グループのプレゼンスを示すべく出展いたしました。

展示会への来場者数が560社31,062人の中、我々のブースにも279社353人の方々が来訪され、医療専門展ということで非常に興味をもってお話しいただきました。展示会後もたくさんのお問い合わせを頂戴しています。

■展示製品

- エクセレン[®] for Medical Devices：医療機器向けポリオレフィン (PP、LDPE)
- スミパックス[®] LW、LW2：医療機器 (非接触機器) 用メタクリル樹脂
- スミカエクセル[®] PES：スーパーエンジニアリングプラスチック
- SDポリカ[™] MEシリーズ：ポリカーボネート医療用グレード



◆自動車技術展： 人とくるまのテクノロジー展2018 横浜

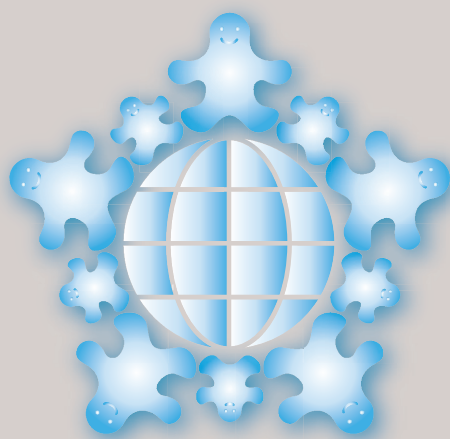
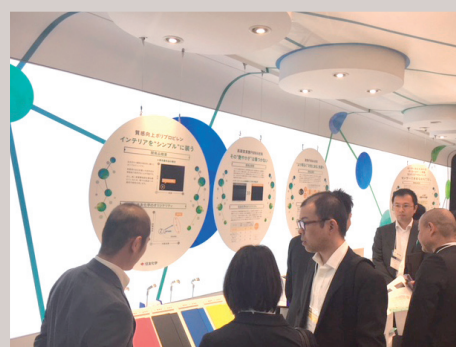
会期：2018年5月23日－25日

会場：パシフィコ横浜

主催：公益社団法人 自動車技術会

この展示会は、自動車関連の最新技術・製品を発信するものとして国内有数規模であり、今回は約9万人の来場者がありました。

当社は全社部門横断の取り組みとして、「あしたの地球に会いに行こう～素材の可能性」というコンセプトのもと、未来のくるまのセンサーやディスプレイ用途で期待される部材、軽量化・工程削減に有効な材料、車内快適性向上に貢献が見込まれる技術など、幅広い技術・製品内容を出展いたしました。当社ブースの多数の来訪者と情報交換を行うことができ、自動車業界との関係構築に役立つ場となりました。「自動車技術展：人とくるまのテクノロジー展」は例年6～7月頃に名古屋でも開催されており、当社も出展しています。



外部表彰受賞紹介

◆2018年度 日本毒性学会 ファイザー賞

生物環境科学研究所
(退職)

生物環境科学研究所
(現所属：バイオサイエンス研究所)

生物環境科学研究所

同志社大学
(現所属：神戸大学)

生物環境科学研究所
(現所属：先端材料開発研究所)

ル コーズ フロリアン

鈴木 紀之

永堀 博久

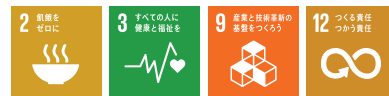
大森 崇

斎藤 幸一

論文

「Hand1-Luc Embryonic Stem Cell Test (Hand1-Luc EST):
A novel rapid and highly reproducible *in vitro* test for
embryotoxicity by measuring cytotoxicity and
differentiation toxicity using engineered mouse ES cells」

OECD テストガイドライン化にも対応可能な発生毒性試験の代替法として、遺伝子組換えマウス ES 細胞を用いて多数の被検物質の発生毒性を簡便に予測する Hand1-Luc EST 法を開発し、複数の化合物を評価して再現性の高さを示した。本賞は日本毒性学会の英文機関誌において 2015 年に掲載された約 80 報の論文の中から、掲載後の 2 年間に於ける被引用回数が多い上位 3 論文に授与されるため、本論文は毒性・安全性分野の多くの研究者から注目された研究論文であると評価される。



Florian Le Coz



Noriyuki SUZUKI



Hirohisa NAGAHORI



Koichi SAITO

◆平成30年 IEC活動推進会議議長賞

先端材料開発研究所
(現所属：技術・研究企画部)

関根 千津



電気・電子分野の国際標準化機関である IEC（国際電気標準会議）の活動における、IEC への日本の貢献と産業界の意見反映を目的に平成 3 年に設立された IEC 活動推進会議（IEC-APC）は、日本提案の IEC 分野で顕著な貢献をした個人またはグループを毎年表彰している。

今回、プリンテッドエレクトロニクスの国際標準化が行われている IEC/TC 119 WG 2（マテリアル）のコンビナを務め、日本が有する世界に先行する技術・ノウハウの流出を抑えつつ、業界発展となる規格づくりと WG のマネジメントに尽力していることが評価され、受賞に至った。



Chizu SEKINE

主な投稿論文・口頭発表

(2017年4月1日～2018年3月31日)

高分子材料

Novel supramolecular block copolymer of isotactic polypropylene and ethylene-co-propylene connected by complementary quadruple hydrogen bonding system

野尻 佐保, 木全 修一^{*1}, 池田 健二, 千田 太一, Anton W. Bosman^{*2}, Joris W. Peeters^{*3}, Henk M. Janssen^{*3} (先端材料開発研究所, ^{*1}石油化学品研究所, ^{*2}SupraPolix BV, ^{*3}SyMO-Chem BV)
Macromolecules, **50**, 5687 (2017)

Study of crystallization behaviors in branched polyethylene

板東 晃徳, 松井 和也, 野末 佳伸^{*1}, 篠原 佑也^{*2}, 雨宮 慶幸^{*3}, Hong Li^{*4}, Kenneth B. Wagener^{*4} (先端材料開発研究所, ^{*1}樹脂関連事業開発部, ^{*2}The University of Tennessee, Knoxville, ^{*3}東京大学, ^{*4}University of Florida)
フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 成果報告書集 (2016年度), 20 (2017)

New generation TPO materials for airbag cover applications

木田 勝也 (石油化学品研究所)
SPE Automotive TPO Engineered Polyolefins Global Conference 2017 (米国), 2017年10月1日～4日

Sumitomo's super engineering plastics (LCP and PES)

佐藤 知広 (エネルギー・機能材料研究所)
石化産業高付加価値化推進研究会 (台湾), 2017年11月28日

Engineering plastics foaming through the injection molding process

小森 一弘 (エネルギー・機能材料研究所)
石化産業高付加価値化推進研究会 (台湾), 2017年11月28日

New halogen free flame retardant TPEs (ESPOLEX HFFR-TPE)

黒川 良介 (石油化学品研究所)

Elastomers World Summit 2017 (ドイツ), 2017年11月28日～29日

Polymer modifier technology using ethylene-glycidyl methacrylate copolymer

堀 英明, 岡田 光弘, 森富 悟 (エネルギー・機能材料研究所)
Compounding World Forum 2017 (米国), 2017年12月12日～14日

EPDMの成形加工時のトラブル対策

渡部 健太 (エネルギー・機能材料研究所)
日本ゴム協会 第238回ゴム技術シンポジウム (東京), 2017年10月24日

ポリプロピレン複合材料の射出成形体の構造と物性

丸山 剛志 (石油化学品研究所)
日本ポリマースクラッチコンソーシアム 第20回記念会議 (山口), 2018年1月11日

EPDMの構造と成形加工性について

渡部 健太 (エネルギー・機能材料研究所)
日本ゴム協会 第128回成形加工技術研究分科会 (東京), 2018年1月18日

無機・金属材料

Carrier density control and enhanced thermoelectric performance of Bi and Cu co-doped GeTe

島野 哲^{*1,2}, 十倉 好紀^{*2,3}, 田口 康二郎^{*2} (^{*1}先端材料開発研究所, ^{*2}(国研) 理化学研究所, ^{*3}東京大学)
APL Materials, **5**, 056103 (2017)

六角形状セル構造フィルターにおけるディーゼル微粒子堆積に及ぼすInlet/Inlet壁内バイパス流の影響

中川 順達^{*}, 坂間 理^{*}, 渋谷 匠, 花村 克悟^{*} (エネルギー・機能材料研究所, ^{*}東京工業大学)
日本機械学会論文集, **84** (858), 17-00412 (2018)

熱交換器フィン材用高耐食性アルミニウム合金の開発
久保 雄輝, 星河 浩介, 平木 伸幸^{*}, 中島 義徳^{*}, 片木 威^{*} (情報電子化学品研究所, ^{*}(株)片木アルミニウム製作所)

第9回軽金属学会 中国四国支部 講演大会 (愛媛), 2017年7月29日

六角セル構造ディーゼル微粒子フィルターにおけるPM酸化過程の数値シミュレーション

坂間 理*, 中川 順達*, 渋谷 匠, 花村 克悟* (エネルギー・機能材料研究所, *東京工業大学)

自動車技術会 2017年秋季大会 (大阪), 2017年10月11日-13日

酸化錫系DCスパッタリングターゲット及び透明導電膜の開発

中田 邦彦, 三河 通男* (情報電子化学品研究所, *香川高等専門学校)

日本セラミックス協会 2018年年会 (宮城), 2018年3月15日-17日

アルカリ土類金属塩含有シリコンアルコキシドからの低屈折率膜の作製

林堂 孝彦*, 内山 弘章*, 幸塚 広光*, 増井 建太郎, 中田 邦彦 (情報電子化学品研究所, *関西大学)

日本セラミックス協会 2018年年会 (宮城), 2018年3月15日-17日

DCスパッタリング法によるTaドーパSnO₂膜の作製

三河 通男*, 中田 邦彦 (情報電子化学品研究所, *香川高等専門学校)

第65回応用物理学会春季学術講演会 (東京), 2018年3月17日-20日

精密化学 (有機ファイン) 関連製品

Advanced technologies for polyolefin stabilization by specialty antioxidants

相馬 陵史 (エネルギー・機能材料研究所)

Polyolefin Additives 2017 (オーストリア), 2017年10月9日-11日

農 業 化 学 関 連 製 品

Recent findings of new synthetic pyrethroids

森 達哉 (健康・農業関連事業研究所)

Acta Horticulturae, **1169**, 47 (2017)

Biological performance of Olyset® Plus, a long-lasting mosquito net incorporating a mixture of a pyrethroid and synergist

庄野 美徳*¹, 大橋 和典, John R. Lucas*² (健康・農業関連事業研究所, *¹生活環境事業部, *²Sumitomo Chemical (U.K.), plc.)

Acta Horticulturae, **1169**, 77 (2017)

Comparison of scytalone dehydratase activities between scytalone dehydratase inhibitor-sensitive and inhibitor-resistant *Magnaporthe oryzae* isolates

木村 教男, 藤本 博明* (健康・農業関連事業研究所, *アグロ事業部)

Journal of Plant Diseases and Protection, **124** (6), 525 (2017)

Control of mosquito larvae in catch basins using pyriproxyfen and the mechanism underlying residual efficacy

大橋 和典 (健康・農業関連事業研究所)

Medical Entomology and Zoology, **68** (4), 127 (2017)

Biology and mechanisms of sulfonylurea resistance in *Schoenoplectiella juncooides*, a noxious sedge in the rice paddy fields of Japan

定 由直, 内野 彰* (健康・農業関連事業研究所, * (国研) 農業・食品産業技術総合研究機構 中央農業研究センター)

Weed Biology and Management, **17** (3), 125 (2017)

Development of the novel fungicide fenpyrazamine

木村 教男, 橋爪 雅也*², 草場 友之*³, 田中 創一*¹ (健康・農業関連事業研究所, *¹国際アグロ事業部, *²Sumitomo Chemical (U.K.), plc., *³住化テクノサービス(株))

Journal of Pesticide Science, **42** (3), 137 (2017)

Effect of binder composition on physicochemical properties of water dispersible granules obtained through direct granulation of agrochemical suspension using fluidized bed

柳澤 和幸, 室井 崇徳, 大坪 敏朗, 綿野 哲* (健康・農業関連事業部門, *大阪府立大学)

Journal of Pesticide Science, **42** (3), 112 (2017)

Momfluorothrin : a new pyrethroid insecticide

森 達哉, 田中 嘉人^{*3}, 上川 徹^{*1}, 大下 純, 山田 将弘^{*4}, 庄野 美徳^{*2}, 岡本 央 (健康・農業関連事業研究所, ^{*1}知的財産部, ^{*2}生活環境事業部, ^{*3}住化エンバイロメンタルサイエンス(株), ^{*4}Sumitomo Chemical Enviro-Agro Asia Pacific Sdn. Bhd.)

Japanese Journal of Environmental Entomology and Zoology, **28** (2), 87 (2017)

流動層を用いた農薬懸濁液の直接顆粒化により得られる顆粒水和剤の物性に及ぼす有効成分粒子径の影響

柳澤 和幸, 室井 崇徳, 大坪 敏朗, 綿野 哲^{*} (健康・農業関連事業部門, ^{*}大阪府立大学)

日本農薬学会誌, **42** (2), 281 (2017)

殺菌剤「フェンピラザミン」の開発

木村 教男, 橋爪 雅也^{*2}, 草場 友之^{*3}, 田中 創一^{*1} (健康・農業関連事業研究所, ^{*1}国際アグロ事業部, ^{*2}Sumitomo Chemical (U.K.), plc., ^{*3}住化テクノサービス(株))

日本農薬学会誌, **42** (2), 314 (2017)

流動層を用いた農薬懸濁液の直接顆粒化法における顆粒成長の数値解析

柳澤 和幸, 島田 直樹^{*1}, 綿野 哲^{*2} (アグロ事業部, ^{*1}生産安全基盤センター, ^{*2}大阪府立大学)

粉体工学会誌, **55** (1), 20 (2018)

新規殺菌剤エタボキサムの生物活性

井上 拓也 (健康・農業関連事業研究所)

月刊ファインケミカル, 2017年5月号, 11 (2017)

Small scale collaborative trial of metofluthrin

宮川 聖子 (生物環境科学研究所)

CIPAC Technical meeting (イタリア), 2017年6月14日

Method extension of existing CIPAC methods for metofluthrin/d,d-trans-cyphenothrin/piperonyl butoxide EW

椋本 麻記子 (生物環境科学研究所)

CIPAC Technical meeting (イタリア), 2017年6月14日

A rapid assay method for detecting ACCase activities of grasses using malachite green

神 義伸 (健康・農業関連事業研究所)

The 26th Asian-Pacific Weed Science Society Conference (京都), 2017年9月19日-22日

The dose responses of various sulfonylurea-resistant *Monochoria vaginalis* to ALS inhibitors

太田 健介, 藤野 美海^{*}, 定 由直 (健康・農業関連事業研究所, ^{*}国際アグロ事業部)

The 26th Asian-Pacific Weed Science Society Conference (京都), 2017年9月19日-22日

Stacking effects of the mutated ALS genes in SU-resistant *Schoenoplectiella juncoides*

定 由直 (健康・農業関連事業研究所)

The 26th Asian-Pacific Weed Science Society Conference (京都), 2017年9月19日-22日

ピリプロキシフェン製剤による雨水樹の蚊幼虫防除とその効果発現メカニズム

大橋 和典 (健康・農業関連事業研究所)

第69回日本衛生動物学会大会 (長崎), 2017年4月14日-16日

メトフルトリン製剤を用いたマラウイ共和国におけるマラリアコントロールに関する大規模試験 (1) マラリア媒介蚊個体群に対する密度抑制効果と小児の熱帯熱マラリア陽性率に対する影響

川田 均^{*1}, 中澤 秀介^{*1}, 島袋 梢^{*2}, 大橋 和典, E. A. Kambewa^{*3}, D. F. Pemba^{*3} (健康・農業関連事業研究所, ^{*1}長崎大学, ^{*2}長野県看護大学, ^{*3}University of Malawi)

第69回日本衛生動物学会大会 (長崎), 2017年4月14日-16日

蒸散したノックダウン型ピレスロイドのイエバエ体内への侵入経路

住田 雄亮^{*1,2}, 川田 均^{*2}, 皆川 昇^{*2} (^{*1}健康・農業関連事業研究所, ^{*2}長崎大学)

第69回日本衛生動物学会大会 (長崎), 2017年4月14日-16日

SU剤抵抗性のコナギおよびミズアオイのイマゾスルフロンに対する薬量応答

太田 健介, 藤野 美海*, 定 由直 (健康・農業関連事業研究所, *国際アグロ事業部)
日本雑草学会 第56回大会 (宮崎), 2017年4月14日－16日

SU抵抗性イヌホタルイにおける変異ALS遺伝子の累積効果

定 由直 (健康・農業関連事業研究所)
日本雑草学会 第56回大会 (宮崎), 2017年4月14日－16日

企業における探索研究－含フッ素農薬、家庭防疫薬の創製を目指して－

森 達哉 (健康・農業関連事業研究所)
日本フッ素化学会 第7回フッ素化学若手の会 (京都), 2017年8月21日－22日

分散媒を用いないマイクロカプセル化技術に関する研究

寺田 貴俊, 田上 学, 大坪 敏朗, 野口 修治*¹, 岩尾 康範*², 板井 茂*² (健康・農業関連事業部門, *¹東邦大学, *²静岡県立大学)
日本農薬学会 第35回農薬環境科学・第37回農薬製剤・施用法 合同シンポジウム (静岡), 2017年10月5日－6日

SumiLarv[®]2MR を用いたネッタイシマカ幼虫の防除
大橋 和典, Yousif E. Himeidan*², 鷹野 実, 庄野 美徳*¹ (健康・農業関連事業研究所, *¹生活環境事業部, *²Vector Health International Ltd.)
第29回日本環境動物昆虫学会大会 (滋賀), 2017年11月18日－19日

米州における遺伝子組換え作物の現状と抵抗性雑草対策

定 由直 (健康・農業関連事業研究所)
日本学術会議公開シンポジウム「遺伝子組換え作物と植物保護」(東京), 2017年12月2日

農薬開発における天然成分の利用とその安全性

門岡 織江 (生物環境科学研究所)
日本薬学会 第138年会 (石川), 2018年3月25日－28日

半 導 体 関 連 製 品

GaNエピウエハ内部の欠陥密度抽出法の提案

片岡 寛明*, 星井 拓也*, 宗田 伊理也*, 若林 整*, 筒井 一生*, 岩井 洋*, 角嶋 邦之*, 山本 大貴 (情報電子化学品研究所, *東京工業大学)
第78回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡), 2017年9月5日－8日

光 学 ・ 表 示 関 連 製 品

Latest development of high-performance OLED material suitable for printing

山田 武 (先端材料開発研究所)
SID Display Week (Session 57: OLED Materials III) (米国), 2017年5月23日－26日

印刷工法に適した高性能OLED材料 ～その開発の最新状況を語る～

山田 武 (先端材料開発研究所)
ファインテックジャパン2017 専門技術セミナー (東京), 2017年4月5日－7日

OLEDディスプレイ技術の動向と将来展望

津幡 義昭 (先端材料開発研究所)
高分子学会 第12回フォトニクスポリマー研究会講座 (神奈川), 2018年3月7日

有 機 合 成

Novel diarylprolinol-derived amino perfluoroalkanesulfonamide catalysts: highly enantio- and diastereoselective aldol reaction

Léopold Mpaka Lutete, 池本 哲哉 (健康・農業関連事業研究所)
Chemistry Letters, 46, 577 (2017)

住友化学の核酸医薬製造

三木 崇 (健康・農業関連事業研究所)
日本核酸医薬学会 第3回年会 (北海道), 2017年7月12日－14日

不斉相間移動触媒を用いたアミノシクロプロパンカルボン酸エステルの実用的製造法の開発

相川 利昭, 安岡 順一*, 三木 崇, 池本 哲哉 (健康・農業関連事業研究所, * (株) ボナック)

日本プロセス化学会 2017サマーシンポジウム (大阪), 2017年8月3日-4日

触 媒

C8 ring bridged *ansa*-[OSSO] catalysts: A wide variety of properties through ligand design

高沖 和夫 (石油化学品研究所)

Advances in Polyolefins XI (APO-2017) (米国), 2017年9月24日-27日

Antifouling Additives Technology (AFA) - A R&D answer to industrial challenges

Xu Wei*, 十河 健二, Sohel Shainkh* (石油化学品研究所, *Saudi Arabian Oil Company)

The 5th Gulf Petrochemicals & Chemical Association Research & Innovation Summit (アラブ首長国連邦), 2018年3月11日-13日

塩酸酸化技術の研究開発と工業化

岩永 清司 (石油化学品研究所)

第48回野依フォーラム例会 (愛知), 2017年4月21日

バルクケミカル製品の生産で省資源・省エネを実現する触媒・プロセス技術の開発

岩永 清司 (石油化学品研究所)

日本化学会 第98春季年会 アドバンス・テクノロジー・プログラム (ATP) (千葉), 2018年3月20日-23日

化 学 工 学

化学メーカーが取り組む流体解析基盤技術の展開 (その3: 攪拌槽内の液液二相流)

川田 敦之*¹, 末益 猛*², 島田 直樹, 滝 計貴*³, 坂倉 圭*⁴, 石羽 恭*⁵ (生産安全基盤センター, *¹三井化学(株), *²宇部興産(株), *³東ソー(株), *⁴出光興産(株), *⁵三菱ケミカル(株))

化学工学会 第49回秋季大会 (愛知), 2017年9月20日-22日

分 析 物 性 関 連

Sensitivity enhancement by chromatographic peak concentration with ultra-high performance liquid chromatography-nuclear magnetic resonance spectroscopy for minor impurity analysis

徳永 隆司, 赤木 謙一*, 岡本 昌彦 (生物環境科学研究所, * (国研) 医薬基盤・健康・栄養研究所)

Journal of Chromatography A, 1508, 163 (2017)

Mobility overestimation due to minority carrier injection and trapping in organic field-effect transistors

岡地 崇之 (先端材料開発研究所)

Organic Electronics, 57, 34 (2018)

シリコン系材料に対するXPCS法によるダイナミクス測定

西田 理彦, 松見 志乃, 篠原 佑也*¹, 雨宮 慶幸*² (先端材料開発研究所, *¹The University of Tennessee, Knoxville, *²東京大学)

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 成果報告書集 (2016年度), 22 (2017)

PXRD法による結晶多形の定量・検出限界の検討

乾 昌路 (健康・農業関連事業研究所)

日本薬剤学会 第32年会 (埼玉), 2017年5月11日-13日

液晶高分子成形体の多層構造 (スキン-コア構造) に関する研究

西田 理彦, 松見 志乃, 雨宮 慶幸* (先端材料開発研究所, *東京大学)

フロンティアソフトマター開発専用ビームライン産学連合体 第7回成果報告会 (福岡), 2018年1月16日

コンピュータ利用・情報関連

Analysis of turbulent flows in complex channels using voxel cartesian grid with cut cells

田中 沙由利, 島田 直樹*, 的場 好英 (生物環境科学研究所, *生産安全基盤センター)

3rd International Symposium on Multiscale Multiphase Process Engineering (MMPE2017) (富山), 2017年5月8日-11日

Wave Packet Dynamics Simulation of Guest-Host Emissive Materials

西野 信也 (先端材料開発研究所)

Workshop: 'Development of next-generation quantum material research platform' (東京), 2017年12月4日

プラント制御性能監視およびアラーム・操作解析システムの開発

久下本 秀和, 児林 智成 (生産安全基盤センター)

第51回日本芳香族工業会大会 (静岡), 2017年10月11日-13日

企業におけるシミュレーションの活用例ー材料の機能予測と設計ー

栗田 靖之, 中園 明子, 石田 雅也 (先端材料開発研究所)

日本化学会秋季事業 第7回CSJ化学フェスタ 2017 (東京), 2017年10月17日-19日

高分子有機半導体材料の電気伝導特性の計算科学的研究

石田 雅也 (先端材料開発研究所)

第4回「京」を中核とするHPCIシステム利用研究課題 成果報告会 (東京), 2017年11月2日

住友化学におけるオレフィン重合用錯体触媒や材料物性予測のための計算科学

栗林 浩 (先端材料開発研究所)

第14回触媒相模セミナー (神奈川), 2017年11月16日-17日

気泡による液体のミキシング技術 ～実践とシミュレーション～

仙田 早紀, 島田 直樹 (生産安全基盤センター)

化学工学会 第83年会 (大阪), 2018年3月13日-15日

制御診断システムを用いたプラント安定化の取り組み

久下本 秀和, 児林 智成 (生産安全基盤センター)

化学工学会 第83年会 (大阪), 2018年3月13日-15日

計算科学を用いた材料の機能予測と設計

石田 雅也, 栗田 靖之, 中園 明子 (先端材料開発研究所)

日本化学会 第98春季年会 アドバンスト・テクノロジー・プログラム (ATP) (千葉), 2018年3月20日-23日

生物環境安全性評価

An evaluation of the human relevance of the lung tumors observed in female mice treated with permethrin based on mode of action

山田 智也, 近藤 美和, 宮田 かおり^{*1}, 緒方 敬子, 串田 昌彦, 住田 佳代, 川村 聡, Thomas G. Osimitz^{*2}, Brian G. Lake^{*3}, Samuel M. Cohen^{*4} (生物環境科学研究所, ^{*1}国際アグロ事業部, ^{*2}Science Strategies, LLC, ^{*3}University of Surrey, ^{*4}University of Nebraska)

Toxicological Sciences, **157** (2), 465 (2017)

Mode of action analysis for rat hepatocellular tumors produced by the synthetic pyrethroid momfluorothrin: evidence for activation of the constitutive androstane receptor and mitogenicity in rat hepatocytes

奥田 優^{*1,2}, 串田 昌彦^{*1}, 住田 佳代^{*1}, 永堀 博久^{*1}, 中村 宜督^{*2}, 樋口 敏浩^{*1}, 川村 聡^{*1}, Brian G. Lake^{*3}, Samuel M. Cohen^{*4}, 山田 智也^{*1} (^{*1}生物環境科学研究所, ^{*2}岡山大学, ^{*3}University of Surrey, ^{*4}University of Nebraska)

Toxicological Sciences, **158** (2), 412 (2017)

Evaluation of the human relevance of the constitutive androstane receptor-mediated mode of action for rat hepatocellular tumor formation by the synthetic pyrethroid momfluorothrin

奥田 優^{*1,2}, 串田 昌彦^{*1}, 菊本 裕子^{*1}, 中村 宜督^{*2}, 樋口 敏浩^{*1}, 川村 聡^{*1}, Samuel M. Cohen^{*3}, Brian G. Lake^{*4}, 山田 智也^{*1} (^{*1}生物環境科学研究所, ^{*2}岡山大学, ^{*3}University of Nebraska, ^{*4}University of Surrey)

The Journal of Toxicological Sciences, **42** (6), 773 (2017)

Behavior of cyphenothrin in aquatic environment

鈴木 祐介, 吉田 真祐美, 菅野 輝美, 柴田 敦司, 小高 理香, 藤澤 卓生, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)

Journal of Pesticide Science, **42** (2), 17 (2017)

Fate of flumioxazin in aquatic plants: two algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*, *Synechococcus* sp.), duckweed (*Lemna* sp.), and water milfoil (*Myriophyllum elatinoides*)

安東 大介, 藤澤 卓生, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)

Journal of Agricultural and Food Chemistry, **65**, 8813 (2017)

Metabolism of metofluthrin in rats: I. Identification of metabolites

安部 潤, 永堀 博久, 樽井 弘和, 富ヶ原 祥隆, 磯部 直彦 (生物環境科学研究所)

Xenobiotica, **48** (2), 157 (2018)

Lack of genotoxic potential of permethrin in mice evaluated by the comet assay and micronucleus test

松山 良子, 北本 幸子, 富ヶ原 祥隆 (生物環境科学研究所)

Toxicological & Environmental Chemistry, **100** (1), 92 (2018)

Flumioxazin metabolism in pregnant animals and cell-based protoporphyrinogen IX oxidase (PPO) inhibition assay of fetal metabolites in various animal species to elucidate the mechanism of the rat-specific developmental toxicity

安部 潤, 磯部 直彦, 味方 和樹, 永堀 博久, 内藤 義一, 佐治 英郎*, 小野 正博*, 川村 聡 (生物環境科学研究所, * 京都大学)

Toxicology and Applied Pharmacology, **339**, 34 (2018)

Bioconcentration and metabolism of pyriproxyfen in tadpoles of African clawed frogs, *Xenopus laevis*

於勢 佳子, 宮本 貢, 藤澤 卓生, 片木 敏行 (生物環境科学研究所)

Journal of Agricultural and Food Chemistry, **65**, 9980 (2017)

Identification of metabolism and excretion differences of procymidone between rats and humans using chimeric mice: Implications for differential developmental toxicity

安部 潤, 富ヶ原 祥隆, 樽井 弘和, 大森 理恵, 川村 聡 (生物環境科学研究所)

Journal of Agricultural and Food Chemistry, **66**, 1955 (2018)

平成29年度論文賞対象論文の概要とその研究背景

富ヶ原 祥隆, 樽井 弘和, 永堀 博久, 杉本 健二*¹, 茂木 正行*², 西岡 和彦, 川村 聡, 磯部 直彦, 奥野 泰由, 金子 秀雄 (生物環境科学研究所, *¹(株) LSIメディアエンス, *²(株) 新日本科学)

日本農薬学会誌, **42** (2), 322 (2017)

PTAH染色におけるコントロールサーベイ報告

前田 圭子, 勝山 清加*¹, 宮本 由美子*², 澤多 美和*³, 国遠 かおり*⁴, 三好 貴子*⁵, 遠藤 悦美*⁶, 池田 裕樹*⁷, 永田 百合子*⁸, 望月 貴治*⁹, 中野 健二*⁷, 古川 文夫*¹⁰ (生物環境科学研究所, *¹(株) 中外医科学研究所, *²Axcelead Drug Discovery Partners(株), *³ゼリア新薬工業(株), *⁴大日本住友製薬(株), *⁵シオノギテクノアドバンスリサーチ(株), *⁶興和(株), *⁷アステラスリサーチテクノロジー(株), *⁸(株) ヤクルト本社, *⁹参天製薬(株), *¹⁰日本エスエルシー(株))

実験病理組織技術研究会誌, **26**, 5 (2017)

Evaluation of bioaccumulation potential of a super-hydrophobic chemical by dietary exposure bioaccumulation fish test

石原 あゆ実, 宮田 知代子, 西山 真弘, 的場 好英, 佐藤 雅之 (生物環境科学研究所)

SETAC North America 38th Annual Meeting (米国), 2017年11月12日－16日

The lack of genotoxic potential of the pyrethroid insecticide permethrin evaluated by the Comet and micronucleus assays in mice

佐々木 克典, 松山 良子, 北本 幸子, 山田 智也, 富ヶ原 祥隆 (生物環境科学研究所)

12th International Conference and 5th Asian Congress on Environmental Mutagens (ICEM-ACEM 2017) (韓国), 2017年11月12日－16日

Overview of ICCA global product strategy risk assessment guidance: prioritization, ICCA GPS risk assessment guidance: hazard characterization

西山 真弘 (生物環境科学研究所)

ICCA Joint Capacity Building: Two-day Workshop in Vietnam (ベトナム), 2017年12月7日-8日

Constitutive androstane receptor-mediated mode-of-action for rodent liver tumorigenesis is not relevant to humans, as demonstrated by case examples of synthetic pyrethroids and natural pyrethrins

山田 智也, S. M. Cohen^{*1}, B. G. Lake^{*2} (生物環境科学研究所, ^{*1}University of Nebraska, ^{*2}University of Surrey)

SOT (Society of Toxicology) 57th Annual Meeting and ToxExpo (米国), 2018年3月11日-15日

ラット発生毒性試験の背景データ: 2011-2015年のWistar Hannover系ラットの背景データ

谷口 輝政, 衣斐 彼方^{*1}, 上杉 透^{*2}, 宇部 雅進^{*3}, 大田 泰史^{*4}, 梶田 晋平^{*5}, 片桐 龍一^{*6}, 桐畑 佑香^{*7}, 工藤 哲^{*8}, 坂井 祐子^{*9}, 左海 友美^{*10}, 清水 達也^{*11}, 瀬沼 美華^{*12}, 高島 宏昌^{*13}, 立石 大志^{*14}, 田中 翔^{*15}, 中野 奈央^{*16}, 則武 健一^{*17}, 平野 隆之^{*18}, 北條 仁^{*19}, 松岡 俊樹^{*20}, 三輪 洋司^{*21}, 矢部 薫^{*22}, 山下 晃人^{*23}, 江馬 眞^{*24}, 西沢 紫乃^{*25}, 藤原 道夫^{*9}, 堀本 政夫^{*26}, 峯島 浩^{*17}, 桑形 麻樹子^{*12} (生物環境科学研究所, ^{*1}科研製薬(株), ^{*2}大塚製薬(株), ^{*3}田辺三菱製薬(株), ^{*4}(株)LSIメディエンス, ^{*5}小野薬品工業(株), ^{*6}中外製薬(株), ^{*7}大正製薬(株), ^{*8}杏林製薬(株), ^{*9}アステラス製薬(株), ^{*10}Axcelead Drug Discovery Partners(株), ^{*11}(株)イナリサーチ, ^{*12}(一財)食品薬品安全センター, ^{*13}(株)ボゾリサーチ, ^{*14}(株)新日本科学, ^{*15}(公財)食品農医薬品安全性評価センター, ^{*16}塩野義製薬(株), ^{*17}エーザイ(株), ^{*18}大鵬薬品工業(株), ^{*19}(一財)残留農薬研究所, ^{*20}第一三共(株), ^{*21}(株)日本バイオリサーチセンター, ^{*22}(株)化合物安全性研究所, ^{*23}大日本住友製薬(株), ^{*24}(国研)産業技術総合研究所, ^{*25}帝人ファーマ(株), ^{*26}千葉科学大学)

第57回日本先天異常学会学術集会 (東京), 2017年8月26日-28日

BrlHan: WIST@Jclの施設背景値の経年推移および解析

山口 恭平, 浅野 敬之, 樋口 敏浩 (生物環境科学研究所)

第51回日本実験動物技術者協会総会 2017山形大会 (山形), 2017年10月12日-14日

Syrian hamster embryo cell 形質転換試験法の評価

浅野 哲秀^{*1}, 笠松 俊夫^{*2}, 北本 幸子, 筒井 健機^{*3}, 山影 康次^{*4}, 山本 美佳^{*5}, 小島 肇^{*6} (生物環境科学研究所, ^{*1}大阪信愛女学院短期大学, ^{*2}花王(株), ^{*3}日本歯科大学, ^{*4}(一財)食品薬品安全センター, ^{*5}アステラス製薬(株), ^{*6}国立医薬品食品衛生研究所) 日本環境変異原学会 第46回大会 (東京), 2017年11月6日-7日

RccHan: WISTラットにみられた子宮の部分的形成不全の2例

下間 由佳子, 武田 周二, 緒方 敬子, 串田 昌彦 (生物環境科学研究所)

第34回日本毒性病理学会総会及び学術集会 (沖縄), 2018年1月25日-26日

安全工学

Method for calculating and applying the time to maximum rate (TMR) of a runaway reaction

村田 興一 (生産安全基盤センター)

Asia Pacific Symposium on Safety 2017 (APSS 2017) (福岡), 2017年11月30日-12月1日

設備材料工学

スチーム系における炭素鋼配管の孔食事例

和田 征洋 (生産安全基盤センター)

化学工学会 化学装置材料部会腐食分科会 第17回材料セミナー (東京), 2017年7月25日

炭素鋼製伝熱管の高速・高精度な検査技術の開発

多田 豊和, 末次 秀彦 (生産安全基盤センター)

日本非破壊検査協会 平成29年度秋季講演大会 (福岡), 2017年10月5日-6日

外面減肉配管の破裂試験によるFFS評価精度の検証

吉田 展之, 山口 篤志^{*} (生産安全基盤センター, ^{*}(独)労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所)

溶接学会 溶接構造シンポジウム2017 (大阪), 2017年12月5日-6日

ライフサイエンス

Candidate genes responsible for early key events of phenobarbital-promoted mouse hepatocellular tumorigenesis based on differentiation of regulating genes between wild type mice and humanized chimeric mice

大原 彩子, 高橋 康彦, 近藤 美和, 奥田 優, 武田 周二, 串田 昌彦, 小林 健太郎, 住田 佳代, 山田 智也 (生物環境科学研究所)

Toxicology Research, **6** (6), 795 (2017)

Development of novel neural embryonic stem cell tests for high-throughput screening of embryotoxic chemicals

小林 久美子, 鈴木 紀之, 東 清史, 室井 あかね, Florian Le Coz, 永堀 博久, 斎藤 幸一 (生物環境科学研究所)

Toxicological Sciences, **159** (1), 238 (2017)

Combining genomics to identify the pathways of post-transcriptional nongenotoxic signaling and energy homeostasis in livers of rats treated with the pregnane X receptor agonist, pregnenolone carbonitrile

永堀 博久, 仲村 健司*, 住田 佳代, 伊藤 慎悟*, 大槻 純男* (生物環境科学研究所, *熊本大学)

Journal of Proteome Research, **16** (10), 3634 (2017)

多能性幹細胞を用いた動物実験代替法開発

斎藤 幸一, 鈴木 紀之*, 小林 久美子* (先端材料開発研究所, *生物環境科学研究所)

日本薬理学雑誌, **151** (2), 62 (2018)

Odor detection using an insect olfactory receptor reconstructed in bilayer lipid membrane

三澤 宣雄*¹, 藤井 聡志*¹, 神谷 厚輝*¹, 大崎 寿久*^{1,2}, 尾添 淳文, 高橋 康彦, 竹内 昌治*^{1,2} (生物環境科学研究所, *¹神奈川県立産業技術総合研究所, *²東京大学)

The joint meeting of the 33rd annual meeting of the ISCE (International Society of Chemical Ecology)

and the 9th meeting of the APACE (Asia-Pacific Association of Chemical Ecologists) (京都), 2017年8月23日-27日

Formation of droplet interface bilayers quipped with open water surface for odorant detection using olfactory receptors

三澤 宣雄*¹, 藤井 聡志*¹, 神谷 厚輝*¹, 大崎 寿久*^{1,2}, 尾添 淳文, 高橋 康彦, 竹内 昌治*^{1,2} (生物環境科学研究所, *¹神奈川県立産業技術総合研究所, *²東京大学)

The 21st International Conference on Miniaturized Systems for Chemistry and Life Sciences (MicroTAS 2017) (米国), 2017年10月22日-26日

LC/HRMS/MSを基盤とした外因性化学物質の代謝物探索法の開発

高橋 政友*^{1,2}, 和泉 自泰*^{1,2}, 岩橋 福松, 中山 泰宗*³, 岩越 光彦, 中尾 素直*², 大和 誠司, 福崎 英一郎*¹, 馬場 健史*^{1,2} (健康・農業関連事業研究所, *¹大阪大学, *²九州大学, *³崇城大学)

第11回メタボロームシンポジウム (大阪), 2017年11月13日-14日

ヒトES/iPS細胞を利用した胎盤透過性試験系の構築
浅野 宏治, 鈴木 紀之, 高橋 康彦, 富ヶ原 祥隆, 斎藤 幸一* (生物環境科学研究所, *先端材料開発研究所)
日本動物実験代替法学会 第30回大会 (東京), 2017年11月23日-25日

Odorant sensing based on artificial cell membranes and membrane proteins

三澤 宣雄*¹, 藤井 聡志*¹, 神谷 厚輝*¹, 大崎 寿久*^{1,2}, 尾添 淳文, 高橋 康彦, 竹内 昌治*^{1,2} (生物環境科学研究所, *¹神奈川県立産業技術総合研究所, *²東京大学)

応用物理学会 有機分子・バイオエレクトロニクス分科会3月研究会「生命システムに学ぶセンシングおよび情報処理」(東京), 2018年3月6日



グローバルな研究開発の拠点として開設した健康・農業関連事業研究所の合成研究棟 (Chemistry Research Center) (兵庫県宝塚市)

SUSTAINABLE DEVELOPMENT GOALS

世界を変えるための17の目標



2015年9月、ニューヨーク国連本部において、「**国連持続可能な開発サミット**」が開催され、「我々の世界を変革する：持続可能な開発のための2030アジェンダ」が採択されました。本アジェンダは、人間、地球および繁栄のための行動計画として、宣言および目標を掲げました。この目標が、ミレニアム開発目標 (MDGs) の後継であり、17の目標と169のターゲットからなる「**持続可能な開発目標 (SDGs)**」です。住友化学グループも、これらの持続可能な開発のための諸目標の達成に向けた取り組みに貢献していきます。

住友化学 2018 発行にあたって

本誌は日頃お世話になっている方々へ、住友化学グループの研究開発とユニークな製品を紹介申し上げ、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てまいりますので、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。

2018年7月

(無断転載を禁ず)

住友化学 2018

発行 2018年7月31日

発行所 住友化学株式会社・編集兼発行人 織田 佳明

住友化学

住友化学株式会社

技術・研究企画部

〒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)

Tel : 03-5543-5272 Fax : 03-5543-5909

www.sumitomo-chem.co.jp

