

投稿論文要旨

2017年10月1日～2018年9月30日

Role of the Autotaxin-LPA Pathway in Dexamethasone-Induced Fibrotic Responses and Extracellular Matrix Production in Human Trabecular Meshwork Cells.

M. Honjo*, N. Igarashi*, J. Nishida*, M. Kurano*, Y. Yatomi*, K. Igarashi, K.Kano*, J. Aoki*, M. Aihara*

Invest Ophthalmol Vis Sci., 59(1), 21-30 (2018)

デキサメタゾン(Dex)がRhoキナーゼ(ROCK)を介し、房水流出を調節することが知られているが、その上流の経路は不明でありオートタキシン(ATX)の寄与の解析を行なった。緑内障患者から房水中にATX発現が確認され、Dex処理によりATX mRNAレベル、タンパク質発現を増加させた。また、ATX/リゾホスファチジン酸(LPA)-受容体/ROCK阻害により有意な抑制が観察された。ATX-LPA経路は緑内障における房水流出および眼圧の調節に寄与していることが示唆される。

Autotaxin-Lysophosphatidic Acid Pathway in Intraocular Pressure Regulation and Glaucoma Subtypes.

M. Honjo*, N. Igarashi*, M. Kurano*, Y. Yatomi*, K. Igarashi, K. Kano*, J. Aoki*, Robert N. Weinreb*, M. Aihara*

Invest Ophthalmol Vis Sci., 59(2), 693-701 (2018)

白内障および緑内障手術164例の房水中のオートタキシン(ATX)、リゾホスファチジン酸(LPA)、およびリゾホスファチジルコリン(LPC)濃度を測定したところ、緑内障患者のATX/LPA/LPC濃度の顕著な増加が観察され、ATXおよびLPA濃度は全被験者において眼圧と有意に相関していた。ATX-LPA経路は眼圧上昇と有意に相関し開放隅角緑内障ならびに落屑緑内障において特に高値を示すことより眼圧調節に重要な役割を果たすと共に、健常者と緑内障の弁別に有効と考えられる。

Serum Autotaxin is a Useful Liver Fibrosis Marker in Patients with Chronic Hepatitis B Virus Infection.

S.Joshita*, Y.Ichikawa*, T.Umemura*, Y.Usami*, A.Sugiura*, S.Shibata*, T.Yamazaki*, N.Fujimori*, M.Komatsu*, A.Matsumoto*, K.Igarashi, M.Ota*, E.Tanaka*

Hepatol Res, 48(4), 275-285 (2018)

未治療慢性B型肝炎ウイルス(HBV)感染患者101例において、血清オートタキシン(ATX)濃度は、肝線維進展度に比例して有意に増加した。血清ATXは、ヒアルロン酸、IV型コラーゲン7Sなど他の非侵襲性マーカーと比較して、すべての線維症ステージで最も信頼性の高いマーカーと考えられる。

Measurement of Plasma Choline in Acute Coronary Syndrome: Importance of Suitable Sampling Conditions for This Assay.

R. Ohkawa, M. Kurano*, N. Sakai*, T. Kishimoto*, T. Nojiri*, K. Igarashi, S. Hosogaya*, Y. Ozaki*, T. Dohi*, K. Miyauchi*, H. Daida*, J. Aoki*, S. Okubo*, H. Ikeda*, M. Tozuka*, Y. Yatomi*

Sci Rep, 8, 4725 (2018)

急性冠動脈症候群(ACS)におけるオートタキシン(ATX)、その酵素反応による産物であるリゾホスファチジン酸(LPA)およびコリンの関連性を検証した。In vitroにおいて血清LPAおよびコリン濃度は、ATXの存在に依存してインキュベーション後に劇的に増加した。一方、in vivoではコリン濃度はATX濃度に依存せず、LPA濃度はATXに相関していた。厳密な試料作製のもとバイオマーカーとしてのコリン評価の結果、ACS患者ではコリン濃度が減少していることを明らかにした。

Serum Autotaxin Levels are Correlated with Hepatic Fibrosis and Ballooning in Patients with Non-Alcoholic Fatty Liver Disease.

N. Fujimori*, T. Umemura*, T. Kimura*, N. Tanaka*, A. Sugiura*, T. Yamazaki*, S. Joshita*, M. Komatsu*, Y. Usami*, K. Sano*, K. Igarashi, A. Matsumoto*, E. Tanaka*

World J Gastroenterol, 24(11), 1239-1249 (2018)

非アルコール性脂肪肝疾患(NAFLD)患者186人に対し、肝生検時に血清サンプルを採取し、160人の健康な非肥満個体から得た血清を対照としてオートタキシン(ATX)濃度を測定した。血清中ATX濃度は、NAFLD患者で健常者に対し有意に高く、バルーニングスコアおよび線維化スコアと有意に相関し、NAFLDの組織学的重症度を少なくとも部分的に反映することが明らかとなった。

Changes in Serum Levels of Autotaxin with Direct-Acting Antiviral Therapy in Patients with Chronic Hepatitis C.

T. Yamazaki *, S. Joshita *, T. Umemura *, Y. Usami *, A. Sugiura *, N. Fujimori *, T. Kimura *, A. Matsumoto *, K. Igarashi, M. Ota*, E. Tanaka *
PLoS ONE 13(4), e0195632 (2018)

直接作用型抗ウイルス剤療法を受けたC型肝炎ウイルス(HCV)感染患者159人において、ベースライン時、治療開始後4週間および治療後24週で血清オートタキシン濃度を調べた結果、オートタキシンは、持続的ウイルス陰性化(SVR)患者において、ベースラインから4週間の治療の間に有意に減少し、低値を維持した。SVR患者における血清オートタキシンは炎症に加えて肝線維症の早期退縮を示唆している。

Association Between Serum Autotaxin or Phosphatidylserin-Specific Phospholipase A1 Levels and Melanoma.

M. Kurano *, T. Miyagaki *, T. Miyagawa *, K. Igarashi, S. Shimamoto, H. Ikeda *, J. Aoki *, S. Sato *, Y. Yatomi *
J Dermatol 45(5), 571-579 (2018)

オートタキシン(ATX)は、メラノーマ細胞株の培地から最初に同定されたが、血清ATXとメラノーマとの間の関連性は解明されていない。ATXならびにホスファチジルセリン特異的ホスホリパーゼA1(PS-PLA1)とメラノーマとの関連を検証した結果、メラノーマ患者でATX濃度が高い症例が認められ、臨床病態の程度と有意に関連している症例も認められた。PS-PLA1濃度はメラノーマ患者で有意に高く、臨床病態の程度と関連していた。本結果は、ATX/リゾホスファチジン酸またはPS-PLA1/リゾホスファチジルセリンがメラノーマの病因に関与する可能性を示唆している。

Performance of Autotaxin as a Serum Marker for Liver Fibrosis.

H. Ikeda *, M. Kobayashi *, H. Kumada *, K. Enooku *, K. Koike *, M. Kurano *, M. Sato *, T. Nojiri *, T. Kobayashi *, R. Ohkawa *, S. Shimamoto, K. Igarashi, J. Aok *, Y. Yatomi *
Ann Clin Biochem, 55(4), 469-477 (2018)

肝臓生検を受けたB型慢性肝炎患者108人および非アルコール性脂肪肝疾患患者128人、ならびに健常者および慢性疾患、糖尿病、関節リウマチおよび心疾患患

者のオートタキシン(ATX)濃度を評価した結果、慢性B型肝炎患者において、ヒアルロン酸またはIV型コラーゲン7Sより良好であったが、非アルコール性脂肪肝疾患患者においては優れたものではなかった。ATX濃度変化は慢性腎疾患、糖尿病、関節リウマチ、心疾患患者においてヒアルロン酸、IV型コラーゲンに比較し顕著ではなかった。さらに、食事もATX濃度に影響せず、肝線維症に特異的に分析できると考えられる。

Serum Autotaxin Is a Useful Disease Progression Marker in Patients with Primary Biliary Cholangitis

S. Joshita *, T. Umemura *, Y. Usami *, Y. Yamashita *, G. L. Norman *, A. Sugiura *, T. Yamazaki *, N. Fujimori *, T. Kimura *, A. Matsumoto *, K. Igarashi, K. Yoshizawa *, M. Ota *, E. Tanaka *
Sci Rep, 8, 8159 (2018)

原発性胆汁性胆管炎(PBC)患者128人および健常対照患者80人の血清オートタキシン値を比較した結果、Scheuer分類によって確認されたとおり、Nakanuma病期進行に応じて有意に増加した。M2BPGiは12ヶ月のウルソデオキシコール酸により有意に低下したが、オートタキシンは変動を認めなかった。29人の患者群で18年間観察した結果、予後不良患者は、予後良好者に比較しオートタキシン増加率が高かった。オートタキシンがPBCにおける疾患の程度ならびに予後予測に有用と考えられる。

Increased Aqueous Autotaxin and Lysophosphatidic Acid Levels are Potential Prognostic Factors After Trabeculectomy in Different Types of Glaucoma.

N. Igarashi *, M. Honjo *, M. Kurano *, Y. Yatomi *, K. Igarashi, K. Kano *, J. Aoki *, M. Aihara *
Sci Rep, 8, 11304, 2018

緑内障濾過手術開始時に前房水採取しオートタキシン濃度を質量分析計で定量した患者70例に対し目標眼圧12mmHg以下を目指し術後管理を行った。手術後濾過胞前眼部を撮影しFlap開口部における濾過胞壁厚を測定、Needling回数も含め術後経過と病型・前房水中オートタキシンとの相関を検討した。病期間ではオートタキシン濃度が有意に高い開放隅角緑内障で濾過胞壁厚およびNeedling回数が有意に高く、オートタキシン濃度は術後3ヶ月までのNeedling回数と有意な相関を認めた。前房水中オートタキシン濃度は濾過胞形成に影響する因子の可能性があり、オートタキシンの障害が緑内障濾過手術の治療標的となりうる

と考えられる。

Serum Autotaxin Concentrations Reflect Changes in Liver Stiffness and Fibrosis After Antiviral Therapy in Patients with Chronic Hepatitis C

W. Ando *, H. Yokomori *, F. Kaneko *, M. Kaneko *, K. Igarashi, H. Suzuki *

Hepatology Commun 2(9), 1111-1122 (2018)

慢性C型肝炎ウイルス(HCV)患者の血清オートタキシン濃度がフィブrosisによる肝硬度を反映するか検証した。103例の直接作用型抗ウイルス剤治療患者ならびに47例の直接作用型抗ウイルス剤未治療患者の経時的変動を検証したところ、直接作用型抗ウイルス剤治療、未治療患者いずれにおいてもオートタキシンは肝硬度と同様の変動を示し、肝硬度を反映するマーカーと考えられる。

自動遺伝子検査システム TRCReady について

斎藤寿一

臨床病理、66(5)、515-521 (2018)

TRC (Transcription Reverse transcription Concerted reaction) 法は、一定温度でRNAを増幅・検出する迅速かつ高感度な核酸増幅検査法である。我々はTRC法を採用し、核酸精製工程、核酸増幅・検出工程を自動化、かつ試薬を個別包装化したTRCReadyシステムを開発した。本報告ではTRCReadyシステムによる抗酸菌検査(結核菌群検出、MAC検出)およびノロウイルス検査を例に挙げて紹介し、早期の診断、治療、感染制御の指標として有用であることを示した。

「設備中心」情報共有ポータルサイトの活用事例

宮原浩和

配管技術、60(6)、43-48 (2018)

本稿では「情報の共有(収集/整理/共有/意思決定/発信)」が極めて重要と捉え、必要な情報を素早く且つ洩れなく収集できるシステムの構築に取り組んでいる。

今回、この取り組みについて、事例を交えて紹介する。

トレーニング実習設備による現場力強化

宮原浩和、矢野 信、児玉 正、瀧谷義則

東ソー研究・技術報告、61、131-134 (2017)

南陽事業所(山口県周南市)に、トレーニング実習設備を新設しました。

このプラントを活用した実習を通じて、理論上の知識を実現象として考察し、通常時及び異常状態における

プラントの挙動やその制御方法などを学びます。

この実体験を通じ、製造現場の操作感覚の醸成や異常状態対応訓練(トラブルシューティング)を通じたリスク感性の強化を図り、弊社が目指している「世界一安心・安全な化学メーカー」の確立に繋がります。

Effect of substrate type and temperature on the growth of thin Ru films by metal organic chemical vapor deposition

H. Chiba, M. Hirano *, K. Kawano, N. Oshima, H. Funakubo *

Mater. Sci. Semicond. Process. 70, 73-77 (2017)

(2,4-dimethylpentadienyl)(ethylcyclopentadienyl)ruthenium [Ru(DMPD)(EtCp)]-O₂の系において、成膜温度210℃及び300℃条件でパルス有機金属化学気相成長法(パルスMOCVD法)によりSiO₂(native oxide)/(001)Si、HfSiON/SiON/(001)Si、HfO₂/SiON/(001)Si基板上に金属ルテニウム薄膜を作製した。成膜時間依存性データより、膜形成が始まるまでの時間(インキュベーションタイム)が基板の表面組成及び成膜温度に強く依存する事が確認された。また、AFMにより測定した金属ルテニウム膜の平均表面粗さRaとインキュベーションタイムの関係を検討し、インキュベーションタイムが短い条件ほど膜表面が平坦である事を明らかにした。さらに膜の抵抗率と基板表面組成及び成膜温度との関係を明らかにし、[Ru(DMPD)(EtCp)]-O₂の系において低い抵抗率を示し平滑な表面を持つ金属ルテニウム薄膜の作製方法を提案した。

Significant photoresponsivity enhancement of polycrystalline BaSi₂ films formed on heated Si(111) substrates by sputtering

S. Matsuno *, R. Takabe *, S. Yokoyama *, K. Toko *, M. Mesuda, H. Kuramochi, T. Suemasu *

Applied Physics Express, 11, 174101 (2018)

600℃に加熱したSi(111)基板上に、約200nmの厚さのBaSi₂膜を形成し、X線回折試験、及びラマン分光法により確認した。得られたBaSi₂膜は、従来、報告されたBaSi₂膜と比べて、電子濃度(2×10¹⁶cm⁻³)が3桁低下し、2桁以上の光応答特性の向上を達成した。光応答特性は、上部、及び下部の電極間に印加したバイアス電圧V_{bias}によって向上し、2.0eV、室温、[V_{bias}]=0.5Vで約0.19A/Wに到達した。

スパッタリング法を用いた高品質窒化ガリウム膜の形

成

召田雅実、倉持豪人、高橋言諸*、清水三聡*

東ソー研究・技術報告、61、43-48 (2017)

ワイドバンドギャップ半導体である窒化ガリウム (GaN) 膜は、LED デバイスやパワー半導体デバイスに应用されている。現在は、その製法に MOCVD 法が広く用いられているが、大面積基板上に均一に堆積することは困難である。スパッタリング法は、大面積基板上への均一な膜堆積に有利であり、また、スパッタリング法の成膜温度が比較的低いことから、In / Ga 比が大きい GaN 膜を形成することが可能である。しかし、高品質の GaN 膜をスパッタリング法で得ることは困難であり、特に GaN スパッタリングターゲットを用いた GaN 膜の報告はほとんどない。我々は、GaN スパッタリングターゲットを開発し、スパッタリング条件を適正化することにより、結晶相、極性を制御した高品質 GaN 膜を形成する方法を見出し、スパッタ GaN 膜上に HEMT デバイスを形成して正常に駆動することを確認した。

低温プロセス用新規透明電極材料

土田裕也、秋池 良、原 浩之、倉持豪人

東ソー研究・技術報告、61、111-114 (2017)

近年、デバイスの薄型化、軽量化、フレキシブル化の観点から有機系材料の活用が図られ、低温プロセスで低抵抗と高透過率を実現可能な透明電極材料の開発が要求されている。次世代タッチパネル向け透明電極材料 USR は、加熱処理温度 100 ~ 150°C で抵抗率 200 $\mu\Omega$ cm 程度 (膜厚 30nm) と優れた低抵抗特性を実現する材料である。また、太陽電池向け透明電極材料 SRE は、現行材料 ITO よりも低温プロセスで低抵抗、かつ高透過率の特性を発現し、フレキシブル化に向けた適用が期待される。これらの新規材料 USR、SRE は、抵抗変化を指標とした信頼性評価で、現行材料 ITO と同等以上の優れた耐久性を示し、今後、多様なデバイス向けとして応用が期待される。

Assessing the Heterogeneity of the Fc - Glycan of a Therapeutic Antibody Using an Engineered Fc γ Receptor IIIa - Immobilized Column.

M. Kiyoshi*, J.M.M.Caaveiro*, M. Tada*,
H. Tamura*, T. Tanaka, Y. Terao, K. Morante*,
A. Harazono*, N. Hashii*, H. Shibata*, D. Kuroda*,
S. Nagatoishi*, S. Oe, T. Ide, K. Tsumoto*,
A. Ishii-Watabe*

Scientific Reports, 8 (1), 3955 (2018)

IgG 抗体の Fc 領域に結合している N 型糖鎖構造 (N-グリカン) は、抗体のエフェクター機能、構造、および安定性など、抗体の多面的特性に大きな影響を与える。特に、抗体依存性細胞傷害 (ADCC) 活性および補体依存性細胞傷害 (CDC) 活性のようなエフェクター機能の大きさを調節するので、その生物学的効果を理解するために、糖鎖構造の違いによる特性および影響の系統的分析や研究が数多くなされてきた。N-グリコシル化によるそれらの特性の調節原理を理解することは、抗体医薬品の分子設計、製造、プロセス最適化、および品質管理にとって重要である。

新規 Fc γ RIIIa クロマトグラフィーカラムを使用して、N-グリカンの組成に基づいたモデル抗体医薬品を 3 つの画分に分離した。解析の結果、Fc 領域の糖鎖構造のガラクトシル化度が、Fc γ RIIIa に対する IgG-Fc の親和性に影響する主要な因子であることが明らかとなった。また、各抗体画分を構造的、生物学的、および物理化学的分析を用いて解析することで、ガラクトースが Fc γ RIIIa に対する親和性を調節するメカニズムを解明した。さらに、N-グリカンの異種性を評価するための Fc γ RIIIa クロマトグラフィーカラムの利点について評価した。

Fc レセプター固定化分離剤を用いた抗体糖鎖構造に基づく分離

寺尾陽介、山中直紀、朝岡義晴、遠藤 諭、田中 亨、大江正剛、井出輝彦

東ソー研究・技術報告、61、33-42 (2017)

糖鎖構造に基づいて抗体を効率的に分離するために、Fc γ RIIIa (FcR) を固定化した新規かつユニークなアフィニティー分離剤を開発した。Fc γ RIIIa は、ヒト免疫系の重要な分子の 1 つであり、免疫細胞上に発現している。抗体と FcR との間の結合親和性は、抗体医薬品の活性、特に ADCC (抗体依存性細胞傷害) 活性に影響する。ADCC 活性は、抗体医薬品の重要な活性の 1 つであり、抗体医薬品の特定のアミノ酸置換、または特定の糖鎖構造変化、特にコアフコースの除去によって増強されることが報告されている。

本開発品の FcR 分離剤により、コアフコースの有無による糖鎖構造の異なる抗体を明確に分離できることを見出した。各抗体を産生する 2 つの CHO 細胞株を樹立し、FcR 分離剤を用いてフコシル化または非フコシル化抗体を分離、各抗体の ADCC 活性を評価した。非フコシル化抗体を含む画分が 100 倍の ADCC 活性を示すことを確認した。さらに糖鎖構造解析により、コアフコースを含まない抗体がより長い溶出時間、す

なわち FcR との高い親和性を示すこと、コアフコースを含む抗体は溶出時間が短く FcR と低い親和性であることを明らかとした。

以上の結果から、FcR 分離剤が抗体の糖鎖構造に基づく分離が可能であること、さらには抗体培養中の糖鎖構造のモニタリングおよび制御などのための強力なツールとなり得ることを示した。

Diversity of circulating tumor cells in peripheral blood: Detection of heterogeneous BRAF mutations in a patient with advanced melanoma by single-cell analysis

Y. Kuniwa *, K. Nakamura *, A. Mikoshiba *, Y. Akiyama, A. Morimoto, R. Okuyama *

Journal of Dermatological Science, 90 (2), 211 - 213 (2018)

がん検査事業の創出を目指して、血中循環がん細胞 (CTC: Circulating Tumor Cell) 検出技術を開発した。皮膚がん (メラノーマ) における CTC 測定と原発巣・転移巣との遺伝子変異を比較し、がん組織との変異遺伝子の違い、CTC の遺伝子変異の多様性に関する結果を報告した。

誘電泳動を応用した CTC 検出・単離システムの開発 二見 達

PHARM STAGE 18 (6), 49-52 (2018)

低侵襲がん検査や抗がん剤の薬効判断を目指して、血中循環がん細胞 (CTC: Circulating Tumor Cell) 検出技術を開発した。検出プロセスとして、①血液前処理、②誘電泳動力を利用した微細孔への細胞トラップ、③ CTC の標識と検出、④ CTC の採取と遺伝子解析の 4 工程の解説と、試作した CTC 検出システムを紹介及び、試作システムの性能評価と臨床測定結果を報告した。

材料のシミュレーションとインフォマティクス

坂下竜一

マテリアルズ・インフォマティクス ~データ科学と計算・実験の融合による材料開発~、情報機構 57-66 (2018)

高分子シミュレーションは一般に計算時間・コストが大きく、大量の網羅的な計算を実施するのはハードルが高い。そこで、高分子シミュレーションと機械学習を組み合わせた高速スクリーニング手法の開発を行った。ブロック共重合体の弾性率を散逸粒子動力学 (DPD) と有限要素法により計算し、それを教師デー

タとした機械学習について検討した。得られた推定器はブロック共重合体組成から弾性率を高精度かつ短時間で推算することができた。

ナノ粒子配列構造の制御と反射防止特性

久野豪士、坂口孝太

東ソー研究・技術報告、61、49-56 (2017)

ナノ粒子の形状および配置が制御された微細構造の形成技術の構築を目的に、SiO₂ ナノ粒子を用いたナノ粒子配列膜の作製を検討した。SiO₂ 球状ナノ粒子の自己組織化を制御し、基材に均一に配列させるコーティング手法、並びに Layer-by-layer 法を組み合わせる異形ナノ粒子を直立した状態で基材に配列させるコーティング手法を見出した。更に、これらナノ粒子配列膜は優れた反射防止性能を有することがわかった。

Flexible Organic Light - Emitting Diode Displays Driven by Inkjet - Printed High - Mobility Organic Thin - Film Transistors

M. Mizukami *, S. Cho *, K. Watanabe *, M. Abiko *, Y. Suzuri *, S. Tokito *, J. Kido *

IEEE Electron Device Letters, 39 (1), 39-42 (2018)

有機薄膜トランジスタ (TFT) バックプレーンから成る 3.2 インチのフレキシブルカラー有機 EL ディスプレイ (解像度 50 ppi) を開発した。有機 TFT バックプレーンの半導体材料は当社塗布型有機半導体材料 [DTBDT-C₆] +PS ブレンドインクを使用し、微細な撥液バンク内にインクジェット印刷で成膜した。試作した有機 TFT バックプレーンは、最大移動度 1.26 cm²/Vs が得られた。当該有機 TFT バックプレーンと有機 EL (白色)、及び、カラーフィルターを組み合わせ有機 EL ディスプレイの発光・駆動に成功した。輝度は最大 125 cd/m² が得られ、駆動周波数 240 Hz で動画再生を確認した。

A Printed Organic Circuit System for Wearable Amperometric Electrochemical Sensors

R. Shiwaku *, H. Matsui *, K. Nagamine *, M. Uematsu *, T. Mano *, Y. Maruyama *, A. Nomura *, K. Tsuchiya *, K. Hayasaka *, Y. Takeda *, T. Fukuda, D. Kumaki *, S. Tokito *
Scientific Reports, 8, 6368 (2018)

当社塗布型有機半導体材料 [DTBDT-C₆] +PS ブレンドインクを使用した p チャネル有機薄膜トランジスタ (TFT) のみから成る疑似 CMOS インバータ、及び、信号増幅回路を開発し、乳酸センサの信号増幅の

駆動実証を行った。有機半導体インクはディスペンサ装置により撥液バンク内に塗布し、トランジスタの電極は全て Ag ナノインクを用いてインクジェット印刷でパターンニングした。パリレン絶縁膜、PEN フィルムを基板とするフレキシブルなボトムゲート・ボトムコンタクト型有機 TFT を試作した結果、最大移動度 $1.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を確認した。当該有機 TFT から成る疑似 CMOS インバータをベースとした信号増幅回路を試作し、独自開発した乳酸センサと接続した。本システムは一般的な電気化学測定のためのポテンショスタット（電位制御）のように非常に良好に機能し、 $1 \text{ V}/\text{mM}$ の高い感度と 100 秒の短い応答時間で乳酸塩濃度の定量的、かつ、リアルタイム測定を可能とした。

新規触媒でポリウレタンの高性能化に貢献！～今までにない“強さと柔らかさ”を実現～

清水義久、大浜俊生、井上善彰、山本敏秀、森 勝朗
会誌「高分子」67 (1), 40 (2018)

東ソー独自の触媒により世界で最もモノオールが少ない新規 PPG を開発し、ポリウレタンの高性能化に成功。従来のトップ性能の触媒と比較しても $1/2$ のモノオール量であり、得られたポリウレタンは圧縮変形後の回復性が 2 倍とゴムの性質に優れることが判明。さらに新規高純度 PPG を用いたポリウレタンは、高い伸びを維持し、強度が 2.5 倍と大幅に向上した。

Properties of Polyurethane Based on High Purity PPG

Y. Shimizu, T. Oohama, Y. Inoue, T. Yamamoto, K. Mori

会誌「高分子」67 (7), 383 (2018)

有機超塩基とルイス酸化合物からなる新規な触媒系により、市場で最もモノオールが少なく、かつ分子量分布が非常に狭い従来にない高純度 PPG が得られ、ポリウレタンの更なる高強度化、高反発弾性化、高回復化が可能であることを見出した。

In-situ WAXD/SAXS 同時計測によるメタロセン系超高分子量ポリエチレンの熔融延伸挙動解析

成田千尋*、清水由惟*、上原宏樹*、山延 健*、大西拓也、若林保武、稲富 敬、阿部成彦、増永啓康*、東ソー研究・技術報告、61、57-65 (2017)

In-situ WAXD/SAXS を用いて、狭分子量分布の超高分子量メタロセン PE の熔融延伸時の配向結晶化挙動を、同等分子量の超高分子量チーグラマー PE（広分子量分布）と比較した。超高分子量メタロセン PE は、

延伸初期の六方晶構造を有する配向結晶の生成量が超高分子量チーグラマー PE より多いことが判った。この六方晶は、延伸後期に、集合・束化して、幅広い斜方晶に転移する。このようなメカニズムにより、分子量分布が狭い、超高分子量メタロセン PE の熔融延伸物は、高い力学特性を示す伸び切り鎖結晶を、より多く形成できることが確かめられた。

高性能クロロスルホン化ポリエチレン

小川貴大、齋藤俊裕

東ソー研究・技術報告、61、115-118 (2017)

クロロスルホン化ポリエチレン (CSM) は、優れた耐久性と力学物性を有する特殊合成ゴムである。なかでも、ポリエチレン主鎖に短鎖炭化水素側鎖を有するアルキル化クロロスルホン化ポリエチレンは、通常の CSM と比較して優れた低温特性、動的特性、力学物性を有し、当社では製品名 extos[®] として製造、販売している。本報では、extos[®] シリーズの各種物性について紹介する。

事故原因の解明による安全文化構築を目的とする次世代の教育～塩ビ爆発火災事故からの再出発～

安永浩昭

Safety&Tomorrow, 180, 52-57 (2018)

2011 年に発生した当社の塩ビ爆発火災事故の原因究明と現場運転員とのディスカッションにより見えてきた 3 つの課題（①製造現場における知識・経験の低下 ②製造現場における技術・技能の伝承不足 ③リスク感性・安全意識の低下）に対し、南陽事業所の安全に対する取り組みと無機係で自ら考え実行した取り組み（パトロールマニュアルの作成や非正常作業指示書の改訂等）を具体的に紹介。

自動車排ガス浄化用高機能 Fe 骨格置換ベータゼオライトの合成と評価

檜木祐介、有賀 耕、岡 秀行、倉重裕一

東ソー研究・技術報告、61、77-85 (2017)

アンモニアを還元剤とする窒素酸化物 (NO_x) の選択還元反応 (NH₃-SCR) において、高い低温活性を発揮する新規触媒の開発を行った。鍵となる高分散な活性金属 (Fe) をベータ型ゼオライトに導入するため、骨格置換による合成を検討した。合成はフッ素を添加して行い、得られた Al フリーの Fe 骨格置換ベータ (Fe-BEA) が優れた NH₃-SCR 活性を示した。更にフッ素を用いることなく、高結晶性の Fe-BEA を得ることに成功した。UV-Vis、EPR 等の解析により、孤立

した4配位 Fe³⁺種が SCR 活性に最も寄与することを示した。

The Impact of Amine Catalyst in Hydrohaloolefin Blown Rigid Polyurethane Foam Systems

瀬底祐介、徳本勝美

PU Magazine International (2017)

ハイドロフルオロオレフィン (HFO) 発泡硬質ポリウレタンフォーム用に反応型アミン触媒 TOYOCAT-SX50 及び TOYOCAT-SX60 を開発した。高い泡化活性を有する SX50 及び SX60 は、現場発泡ポリウレタンフォームに必要な初期発泡性に優れている。さらに、従来のアミン触媒の課題であった原料配合液中での HFO 分解を大幅に抑制可能であり、高温貯蔵条件においても原料配合液の長寿命化を達成できた。

塗布型電荷輸送材料の有機 EL 素子特性

田中 剛、井上貴弘

有機 EL に関する発光効率向上、部材開発、新しい用途展開、p.114-120 (2018)、株式会社技術情報協会
新規に開発した塗布型正孔注入材料 (HIP) と塗布型正孔輸送材料 (HTP) の有機 EL 素子特性を評価した。これらの材料は、可視光領域の高透過性や高い耐久性などの特徴から、有機 EL 材料として有用であり、塗布素子でも蒸着素子の特性を上回る可能性を示した。本稿では、この正孔注入材料 (HIP)、正孔輸送材料 (HTP) の物性や素子特性を紹介した。

クロスカップリング反応を用いた有機 EL 材料の製造技術

西山正一

化学工学, 81 (12), 678-680 (2017)

化学工学誌で、「ノーベル賞受賞技術・理論の普及と化学工学の役割」という特集が企画された。2010年のノーベル賞の受賞対象は、「有機合成におけるパラジウム触媒クロスカップリング反応」であり、本技術は、東ソーで開発・商品化している有機 EL 材料を製造する上で必要不可欠な技術となっている。論文では、有機 EL 材料に要求される物性を満たすために必要な化学工学的側面 (晶析技術、昇華精製等) について、これまでに得られた事例を一部紹介しながら纏めた。

Palladium - catalyzed Selective Amination of Aryl (haloaryl) amines with 9H-Carbazole Derivatives

T. Miyazaki, Y. Ohtsuka*, T. Yamamoto*, T. Yamakawa*

Adv. Synth. Catal., 360, 1007-1017 (2018)

(ハロアリアル) アリアルアミンと 9H-カルバゾールのカップリング反応において、9H-カルバゾールの NH 選択的アリアルアミノ化反応を検討した。従来の Pd₂(dba)₃/PtBu₃ 触媒を用いた場合、低選択率 (67%) で目的物を得た。PtBu₃ 配位子から tBu-XPhos, tBu-DavePhos, tBu-SPhos, tBu-PyrPhos, JohnPhos などの Buckwald タイプの配位子に代えた場合、何れも高転化率 (~99%) 且つ高選択率 (~98%) で目的物を得た。またジフェニルアミン共存下で反応させた場合、9H-カルバゾールのアリアルアミノ化体が収率 97% で得られるという特異な選択性も確認した。Buckwald タイプの配位子は 9H-カルバゾールに特異的な親和性を示すことが示唆された。

Novel Reactive Catalyst for Low - Emission Flexible Polyurethane Foams

高橋亮平、藤原裕志、木曾浩之

Asian PU Digest (2017)

ポリウレタン製品において、健康志向の高まり等からアミン触媒由来の VOC や臭気低減の要望が多くなっている。本稿では家具や寝具等に使用されるスラブフォームで汎用の既存剤 (TEDA) とエミッション低減触媒 (RZETA 及び他社製品) を比較して、RZETA の低 VOC、低臭気に対する効果を紹介した。

ポリウレタンフォーム用触媒の活性機構、種類、開発動向

藤原裕志、瀬底祐介、高橋亮平

発泡樹脂、多孔性樹脂の高強度化と応用技術、p.85-97 (2018)、株式会社技術情報協会

ポリウレタンフォーム用触媒の活性機構を解説し、最新の技術動向を紹介した。活性機構では、ポリウレタンフォーム製造における種々の反応 (樹脂化、泡化、イソシアヌレート化反応) について、無触媒下、及び、触媒存在下での反応機構を解説した。最新の技術動向では、当社アミン触媒のラインナップから、樹脂化、泡化反応等の反応速度を比較し、軟質、半硬質、硬質等の用途への適性を述べ、環境対応型触媒の開発事例として、軟質フォーム用エミッション低減触媒 (RZETA)、硬質フォーム用 HFO 発泡剤対応触媒 (TOYOCAT-SX60) を紹介した。

機能性ポリウレタンの進化と展望 第8章

徳本勝美、藤原裕志、高橋亮平、瀬底祐介

機能性ポリウレタンの進化と展望 (シーエムシー出版)

132-153 (2018)

ポリウレタンフォームの製造において、触媒は、ポリオールとイソシアネートの反応を促進するだけではなく、ポリウレタンフォームの物性やセルの安定性の調整に大きな影響を与えるため、触媒種の選択及びその使用量を適切に設定することが極めて重要である。特に、近年ポリウレタンフォームの用途は多岐に渡り、触媒に求められるニーズは多様化してきている。本稿では、ポリウレタンフォーム用触媒の活性機構、代表的な触媒の種類から最近の技術動向まで紹介する。

自己ドーピング型導電性材料の開発

箭野裕一、西山正一、林 定快

東ソー研究・技術報告、61、67-76 (2017)

新規に開発した自己ドーピング型導電性高分子 (SELFTRON[®]; 東ソー株式会社) は、これまでに報告されている自己ドーピング型導電性高分子の中で最も高い導電性を示した (約 200 S/cm)。また本材料は水可溶性タイプであるなど、現在広く使用されている水分散体の導電性高分子 PEDOT:PSS とは異なる特徴を有している。

ハイドロフルオロオレフィン発泡ウレタンフォーム用触媒 (TOYOCAT-SX60) の開発

瀬底祐介、徳本勝美

東ソー研究・技術報告、61、119-123 (2017)

ハイドロフルオロオレフィン (HFO) 発泡硬質ポリウレタンフォーム用に反応型アミン触媒 TOYOCAT-SX60 を開発した。高い泡化活性を有する SX60 は、現場発泡ポリウレタンフォームに必要な初期発泡性に優れている。さらに、従来のアミン触媒の課題であった原料配合液中での HFO 分解を大幅に抑制可能であり、高温貯蔵条件においても原料配合液の長寿命化を達成できた。

ポリカーボネートポリオールの特長と塗料用途展開

齋藤鉄平、田中高廣、重安真治

東ソー研究・技術報告、61、125-129 (2017)

ポリウレタン樹脂のソフトセグメントを形成するポリオール的一种であるポリカーボネートポリオール (以下、PCP) は、ポリエステルやポリエーテル骨格よりも耐水性、耐熱性など優れた特性を有しており、各用途分野に使用することで優れた製品の創出が期待される。本稿では、ソフトセグメントに求められる柔軟性と耐久性 (耐摩耗性、耐加水分解性など)・耐薬品性 (日焼止め剤、虫除け剤など) との両立と高性能化をコン

セプトに開発した PCP 開発品と用途展開について紹介する。

Polyurethane Coating System

K. Horiguchi, T. Jono, T. Saito

Paint & Coatings Industry, 34 (4), 70-75 (2018)

自動車内装を用途とした 2 液ウレタン塗料は、従来、日焼け止め剤や虫除け剤に対する耐薬品性は十分ではないため、それらに含まれる化学物質の影響を受け劣化する。本稿では、これらの背景に基づいた新規耐薬品性塗料システム開発に関する研究した。複数の従来型 2 液ウレタン塗料の耐薬品性を動的粘弾性にて評価し、それら塗膜の耐薬品性とガラス転移温度 (Tg)、架橋間分子量 (Mc) との関係性を考察した。続いて、これら基礎検討から得た知見をもとに、耐薬品性に優れたポリマー構造を設計した。そして、設計に基づき合成された新規多官能開発品の耐薬品性や一般塗膜物性を従来塗料と比較評価した。

素材と加工編 第 5 章 イソシアネート

城野孝喜

機能性ウレタンの開発と市場、88-98 (2018)

イソシアネートは、高い反応性、多様な官能基の形成、設計の自由度の高さを保持しているが故に、使用する用途、要求性能に応じ適したイソシアネートを選定する必要がある。本章ではイソシアネートモノマー及び変性ポリイソシアネートの種類とその特徴を中心に概説する。

HDI 系無黄変軟質ポリウレタンフォームの開発

石橋圭太、吉井直哉、伊東浩幸、園田健太郎、井邊裕介

東ソー研究・技術報告、61、87-92 (2017)

軟質 ポリウレタンフォーム (PUF) の一般的原料ある TDI、MDI などの芳香族系イソシアネートは、反応性に利点を有する一方、光酸化劣化により容易に変色するという問題を有する。本検討では、従来軟質 PUF 原料として知られていなかった高官能アロファネート 変性 HDI を使用することで高性能な無黄変軟質 PUF を得るに至った。本稿では、HDI アロファネートの導入効果に加え、ポリオール組成や触媒、各種添加剤の最適化検討についても報告する。

化学工場における現場の見える化システムの構築

浅本紗希

アロマティックス (第 70 巻、11-17、2018)

ITが日常生活や企業活動の中で大きく普及している現在、様々な業界において、業務の標準化や自動化が注目されている。化学工場においては、前述の機能に加え、事故を防ぐための予兆診断や重要ポイントの監視などの見える化システムの構築が求められている。しかしながら、全世界で事業を展開する総合化学会社である東ソーでは、プラントの長期データを保管しているが、保管しているデータをうまく活用できていないのが現状である。

本紙では、化学工場における見える化システムとして、保管しているデータを有用に活用する製造ダッシュボードを紹介する。このシステムは、KPI (Key performance indicators) 情報の監視および各種診断を有しており、プラントの監視や解析、または、機器故障の検知に役立てることができる。

透過電子顕微鏡 (TEM) 観察による連晶ゼオライトの構造解析

中村和人、菊地さより

東ソー研究・技術報告、61、93-97 (2017)

TEMは高倍率観察が可能な装置であり、これまで、セラミックス材料の結晶構造解析などに応用されてきた。新規合成されたAFX/CHA連晶ゼオライトでは、連晶構造が存在する直接的証拠は得られていない。そこで、連晶構造をTEM観察するための試料作製法、および、低電子線照射量観察法を検討することで、連晶構造の可視化を試みた。

その結果、高感度カメラ付属FE-TEMを用いることにより、AFX/CHAが交互に積層している構造の観察が可能となり、AFX/CHA連晶ゼオライトの存在を確認できた。

サイズ排除クロマトグラフィーによるCNFの分子量評価技術

松本良憲

化学装置 (第60巻 (9), 42-45, 2018)

セルロースナノファイバー (CNF) の分子量、分子量分布は加工性や物性に影響するため、これらの把握、及び制御は重要である。CNFの分子量を評価する手法として、工業的には粘度法が広く用いられているが、粘度法では分子量分布を得ることはできない。分子量分布測定はサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によって行われる。本投稿では、CNFを含めたセルロース材のSEC評価技術、及びSEC法の利点について紹介する。

各種GPC分析の実例と測定限界

高取永一

高分子, 67 (7), 392-393 (2018)

高分子材料は、化学的な組成、分子量を含めた分子構造が、不均一な分布をもった混合物であり、解析には、高分子を分子量や化学組成に従って分別することが必要である。その際、GPC (gel permeation chromatography)、最近の表記では、SEC (size exclusion chromatography) と示差屈折率 (RI) 計、多角度光散乱計 MALS (multi angle light scattering)、連続粘度 (IV) 計を組み合わせた分析が行われることが多い。これらにより得られる情報とその限界点を知ることの重要性を、実例を挙げ紹介する。

Ion-solvation structure and battery electrode characteristics of nonflammable organic electrolytes based on tris(trifluoroethyl)phosphate dissolving lithium salts

Y. M. Todorov*, K. Fujii*, N. Yoshimoto*,

D. Hirayama, M. Aoki, H. Mimura, M. Morita*

Phys. Chem. Chem. Phys., 19, 31085-31093 (2017)

より安全な電解質システムを設計することを目的として、トリス (2,2,2-トリフルオロエチル) ホスフェート (TFEP) 溶媒をベースとしたリチウム塩溶液の構造および特性が研究されている。LiCoO₂ (LCO) 正極の分極挙動に及ぼすイオン構造の影響を調べた。TFEP、LiX / TFEP (X = PF6, BF4 および TFSA) (TFSA = (CF₃SO₂)₂N) に溶解した電解液のイオン伝導率および粘度を測定した結果、イオン-溶媒和構造が塩中のアニオン種に大きく依存することが確認された。

Solvation-controlled lithium-ion complexes in a nonflammable solvent containing ethylene carbonate: structural and electrochemical aspects

M. Sogawa*, H. Kawanoue*, Y. M. Todorov*,

D. Hirayama, H. Mimura, N. Yoshimoto*, M. Morita*,

K. Fujii*

Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 6480-6486 (2018)

エチレンカーボネート (EC) を含む、不燃性有機溶媒であるトリス (2,2,2-トリフルオロエチル) ホスフェート (TFEP) 中のリチウムイオン溶媒和錯体の構造および電気化学的特性を、振動分光法および電気化学測定を用いて調べた。定量的ラマンおよびIRスペクトル分析を用いて、Liビス (トリフルオロメタン) スルホニル) アミド (TFSA) / TFEP + EC 電解液中の EC、TFEP および TFSA の個々の溶媒和数の算出に成

功した。

Temperature and hydroxyl concentration dependence of diffusion coefficients of hydroxyl groups in vitreous silica at temperatures of 850 - 1200°C

N. Kuzuu *, N. Sato *, Y. Arakawa *, H. Horikoshi, N. Horii *

Jpn. J. Appl. Phys., 56, 111303 (2017)

OH 基濃度の異なるシリカガラスを接合し、熱処理した際の、接合界面近傍での OH 基の拡散挙動を解析した。理論解析から拡散係数が OH 基濃度に比例すると予測し、実験した温度域 (850-1,200°C) で、仮説が正しいことを証明した。OH 基の拡散プロファイルは、過去の文献に記載された、水蒸気雰囲気熱処理した石英ガラス中の OH 基濃度プロファイルと一致し、仮説の正しさが証明された。