

投稿論文要旨 2000年10月1日～2001年9月30日

Influence of Groove Shape on Rear Expansion Detection Readout

K. Takahashi, S. Tsunashima*

Japanese Journal of Applied Physics, **40**, 1590-1591 (2001)

後方拡大型光磁気記録媒体の再生特性に対するグループ形状と記録方式の影響を調べた。光パルス磁界変調(LP-MFM)記録方式で書き込まれたマークは無磁界で拡大するのに対して、光変調(LIM)記録方式で書き込まれたマークは、拡大に磁界が必要であることが見出された。急峻で深いグループの媒体はLP-MFM記録でマーク長 $0.2\mu\text{m}$ において高いキャリア対ノイズ比(CNR)42.7dBを示し、LIM記録においてさえも100 Oe以下の低い磁界での拡大再生が可能であった。

後方拡大再生におけるTMリッチ中間層の役割

高橋小弥太、綱島 滋*

日本応用磁気学会誌 **25**, 663-666 (2001)

後方拡大型光磁気記録媒体におけるTMリッチ中間層の役割について調べた。TMリッチのGdFe-M中間層は、再生層の磁壁保持力および反磁界を下げることで再生マージンを向上させることが見出された。光変調(LIM)記録方式で書き込まれたマークは、マークの収縮力を補償するために拡大に磁界が必要である。一方、光パルス磁界変調(LP-MFM)記録方式で書き込まれたマークは、マークの幅を容易に拡大領域の幅程度にできるため収縮力が小さく無磁界で拡大する。これらの結果から後方拡大再生においてマーク形状は非常に重要であることが示された。

Performance of Rear Expansion Detection Magneto-Optical Media

K. Takahashi, S. Tsunashima*

Journal of Magnetic Society Japan, **25**, 363-366 (2001)

後方拡大型光磁気記録媒体の再生特性を改善した。SiN下地層のエッチングおよびTMリッチGdFeCr中間層を組み合わせることで再生層の磁壁保持力を下げることにより、光変調(LIM)記録方式で60 Oe以上、光パルス磁界変調(LP-MFM)記録方式で100 Oe以上の再生磁界マージンが得られた。3層媒体では、拡大動作が拡大領域前端と後端の両方で観察される場合(ゴースト信号)がみられたが、2層のゴースト低減層挿入により、なくすことができた。最適化した5層後方拡大

膜とISO 8X(8倍密度)基板を組み合わせることでマーク長 $0.2\mu\text{m}$ において44dBの高いCNRが得られた。

Transcriptome analysis based on isothermal sequence amplification

K. Yasukawa and T. Ishiguro

Genome Informatics **11**, 299-300 (2000)

各種生物のゲノム配列が明らかとなりつつあるが、ゲノム配列だけから遺伝子を同定することはできない。われわれは、ゲノム全体にわたり遺伝子を実験的に同定する方法を考案した。ゲノムに対し、100~200塩基対の断片を増幅しうるプライマーセットを用意し、TRCによって増幅が起こるかどうかを調べた。増幅が起これば、その断片全体がRNA転写領域であり、いわゆる遺伝子であると判断される。モデル実験ではFP6発現ピキア酵母のゲノム断片を用い、TRC増幅はRNA転写領域に対して特異的に生じることを見出した。さらに、INAFプローブでのモニタリング及びTRCのRT-PCRに対する優位性を示した。

Enhanced signal transduction by a directly fused protein of interleukin-6 and its receptor

H. Mizuguchi*, H. Mizuno*, K. Yasukawa, T. Ishiguro, K. Fukui*, T. Imanaka*, and M. Takagi*

Journal of Bioscience and Bioengineering, **91**, 299-304 (2001)

gp130刺激でStat3蛋白質の705番目のチロシン残基がリン酸化されることが知られている。今回、直結型IL-6R/IL-6融合蛋白質でマウスプロB細胞株BAF130細胞あるいはヒト肝臓細胞株HepG2を刺激すると、Stat3蛋白質の705番目のチロシン残基のリン酸化が確認された。また、このリン酸化はIL-6と可溶性IL-6Rの混合物によるリン酸化よりも強いものであった。

Homogeneous simultaneous detection of HCV RNA and its internal control by two-color fluorescence real-time monitoring of isothermal sequence amplification with INAF probes

J. Saitoh, T. Taya, R. Horie, T. Hayashi, and T. Ishiguro

Nucleic Acids Symposium Series **44**, 191-192 (2000)

われわれは、発蛍光プローブを用いて、一定温度での塩基配列特異的な増幅を、2色の蛍光(510nmおよび610nm)でリアルタイムにモニタリングすることによ

り、内部標準とHCV RNAを同時に測定した。内部標準が一定の初期コピー数 (10^4 コピー) 存在する条件下で、各種初期コピー数 (10^2 - 10^5 コピー) のHCV RNAを増幅させた。その結果、内部標準由来の蛍光プロファイルは、HCV RNAの初期コピー数に依存せず、一定の立上り時間を示した。一方、HCV RNA由来の蛍光プロファイルは、初期コピー数に依存した立ち上がり時間を示した。

Transcriptome analysis based on isothermal sequence amplification

K. Yasukawa and T. Ishiguro

Clinical Chemistry 46(11), 1878 (2000)

各種生物のゲノム配列が明らかとなりつつあるが、ゲノム配列だけから遺伝子を同定することはできない。われわれは、ゲノム全体にわたり遺伝子を実験的に同定する方法を考案した。ゲノムに対し、100~200塩基対の断片を増幅しうるプライマーセットを用意し、TRCによって増幅が起こるかどうかを調べた。増幅が起これば、その断片全体がRNA転写領域であり、いわゆる遺伝子であると判断される。モデル実験ではFP6発現ピキア酵母のゲノム断片を用い、TRC増幅はRNA転写領域に対して特異的に生じることを見出した。さらに、INAFプローブでのモニタリング及びTRCのRT-PCRに対する優位性を示した。

Chemo-enzymatic synthesis of 3-(2-naphthyl) L-alanine by an aminotransferase from the extreme thermophile, *Thermococcus profundus*

S. Hanzawa, S. Oe, K. Tokuhisa, K. Kawano, T. Kobayashi*, T. kudo*, H. Kakidani

Biotechnol. Lett., 23, 589-591 (2001)

超好熱菌 *Thermococcus profundus* 由来の超耐熱性アミノトランスフェラーゼ (MsAT) を触媒として用い、3-(2-naphthyl)pyruvate (NPA) とL-グルタミン酸とのアミノ基交換反応を利用して3-(2-naphthyl) L-alanine (Nal) の不斉合成を行った。Nalの水溶性が低くかつ基質であるNPAとの溶解度の違いが高温で大きくなることを見出し、70 °Cでの酵素反応を行った。その結果93% (NPAに対するモル比) の収率を達成し、生成物の光学純度は99% ee以上と非常に高かった。MsATは耐熱性が高い上に基質域が広いことから、本法が種々の非天然型アミノ酸の不斉合成に有用であると考えている。

Growth inhibition of cancer cells by co-

transfection of diphtheria toxin A-chain gene plasmid with bovine leukemia virus-tax expression vector

Tana*, S. Watarai*, Y. Aida*, S. Tajima*, H. Kakidani, M. Onuma*, H. Kodama*

Microbiol. Immunol., 45(6), 447-455 (2001)

ウシ白血病ウイルス (BLV) のtaxタンパク質はBLVのLTR領域に存在するプロモーターを極めて特異的に転写活性化する。我々はこの性質を利用して種々のガン細胞の生育を抑える実験系を構築した。

BLV-LTRの下流にジフテリア毒素A鎖遺伝子を融合したプラスミドとラウス肉腫ウイルス (RSV) のSRプロモーターの下流にBLV-tax遺伝子を融合したプラスミドをカチオン性リポソームに導入した。これを用いて5種のガン細胞 (KU-1, C8, COS-1, BL2M3, HeLa) のトランスフェクションを行ったところいずれの場合も顕著な増殖阻害が見られ、片方のプラスミドだけを用いたものでは増殖阻害がなかった。

Polymerization of Ethylene Catalyzed by Novel Titanium and Zirconium Sulfonamide Complexes

S. Hamura, T. Oda*, Y. Shimizu*, H. Nagashima*

九州大学大学院総合理工学報告, 23(1), 15-20 (2001)

スルホンアミド $\text{RNHSO}_2\text{R}'$ と $\text{M}(\text{NR}_2)_4$ を反応させることで、単座スルホンアミドチタン錯体、およびジルコニウム錯体 $(\text{RNSO}_2\text{R}')_2\text{M}(\text{NR}_2)_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$) の合成を行った。得られた錯体をエチレン重合の触媒として用いたところ (助触媒: MAO) その重合活性は、重合温度、スルホンアミド配位子のかさ高さに大きく依存し、スルホンアミド配位子上にクミル基を有する錯体を用い、80 °Cで重合した時、もっとも高い重合活性を示した ($0.505\text{KgPE}/\text{mmol h}$)。また、助触媒として $i\text{-Bu}_3\text{Al}/(\text{PhNHMe}_2)\cdot\{\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4\}$ を用いると、高分子量の大きなポリマーを生成する傾向にあった。得られたポリマーの分子量分布は幅広く ($M_w/M_n = 4.0 - 38$) 複数の活性点が存在する可能性がある。本稿では、スルホンアミド配位子の効果と考えられる重合活性種についても合わせて述べた。

Characterization of the secretable ectodomain of thyrotropin receptor produced by the recombinant baculovirus system

Y. Hattori, T. Akamizu*, M. Saijo*, N. Kanamoto*, K. Moriyama*, N. Ito*, K. Nakao*

Molecular and Cellular Endocrinology, 182, 165-174 (2001)

甲状腺刺激ホルモンレセプター (TSHR) は甲状腺細胞の表面に発現し、甲状腺ホルモンの合成・分泌あるいは細胞増殖に重要な役割を示す。バセドウ氏病や甲状腺機能低下症はTSHRに対する自己抗体の発現により引き起こされる代表的な自己免疫性疾患である。これら疾患の原因となる抗TSHR自己抗体を検出するためには抗原となるTSHRを大量に作製する必要がある。しかしながらこれまで、機能的なりコンビナントヒトTSHRを大量に作製することに成功した例はない。そこで我々はバキュロウイルス昆虫細胞発現系を用い、分泌性なりコンビナント可溶性TSHRの作製を試みた。その結果、分泌性かつ機能的なりコンビナントTSHRの作製に初めて成功した。

エラストマー活用技術最前線ポリマーアロイ系エラストマー

森 勝朗

プラスチック, 52 (3), 88-91 (2001)

エラストマーはポリマーアロイ型の熱可塑性エラストマーであり、そのユニークな機能を活かして従来は特殊ゴムの領域であった機能性ゴム部品市場への用途展開をすすめている。柔軟性、半導電性、エネルギー吸収性、耐摩耗性、易成形性等の特徴を活かした、防振グロメット、静電気防止対策部品、帯電ロール、給紙ロール等の用途事例を紹介。また機能性ゴム部品の代替における成形加工上の利点を紹介。

フィルムキャスト成形の数値解析について

佐藤直基

成形加工, 12 (11), 2000

低密度ポリエチレン (LDPE) のラミネート成形では高延伸性と低ネックイン性が重要で、これらは樹脂の溶融弾性と密接な関わりがあることが知られているが、樹脂の粘弾性との因果関係、さらには分子構造との関わりについては不明なところが多い。高分子溶融体の粘弾性とフィルム成形性の関連を解析することを目的に成形シミュレーションプログラムの開発を行い、市販の4グレードのLDPEについて成形フィルム形状の実測値と計算値の比較を行った。その結果、ダイから引き取りロールまでのフィルム幅の変化、フィルム厚み、速度分布の実測値と計算値は良い一致を示し、数値解析結果の精度が確認された。伸長粘度の非線形特性が異なるモデル流体について成形シミュレーションを行い、ネックイン性との関わりを解析した結果、成形が行われる加工速度の領域における平面伸長粘度と一軸伸長粘度の比がネックイン値に影響するこ

とを明らかにできた。

ノンハロゲン難燃化技術の動向

沖崎章夫

ポリマーダイジェスト, 52 (11), 17-26

科学的根拠なしに、ハロゲン系や燐系の性悪説が流布している。しかし、ノンハロゲン系の真の意義は、難燃化技術の多様性を広げるために、ハロゲン系と補完し合うことにある。即ち、ノンハロゲン系は難燃化のメカニズムがハロゲン系と異なる為、低発煙性、形状保持性などのハロゲン系では得難い性能がノンハロゲン系には期待できる。その例として、当社のGREPを紹介した。

市場の動向も解説した。欧米ではハロゲン系の比率が低く、多様化が進んでいる。これに呼応して、ノンハロゲン系難燃剤市場への新規参入がある (GLC, Albemarle, 旭電化, TMG)。

新しいノンハロゲン難燃化技術の特許や学術文献から紹介した。即ち、環状ホスフィナート、ナノコンポジット、多面体形状金属水酸化物、硫酸メラミン、亜燐酸エステル等である。

“Ethylene polymerization with $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ -based catalyst at high temperature: plausible chain transfer reactions”, in *Progress and Development of Catalytic Olefin Polymerization* published by Technology and Education

A. Yano, S. Hasegawa, M. Tanabiki, M. Sato, A. Akimoto

Publishers in 2000, 233-240.

通常ジルコノセン触媒は、高温重合において生成ポリマーの分子量が著しく低下すると言う問題点を有していた。本稿では、高温重合におけるジルコノセン配位子の触媒性能への影響を検討し、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド触媒が高活性に高分子量のエチレン/1-ヘキセン共重合体を与えることを見出した。共重合体の末端構造解析より、得られた共重合体にはピニリデン構造がほとんど存在しないことが確認された。以上の結果より、本触媒系は高温重合においても、1-ヘキセン挿入後の連鎖移動が抑制できることにより高分子量のエチレン/1-ヘキセン共重合体が生成したと結論した。

また、重合反応の解析より、共重合反応中に特異的に水素が発生することを確認した。水素発生量は、1-ヘキセンの添加量の増加に伴い、また重合温度の上昇に

よっても増加することがわかった。更にポリマーの構造解析より、ポリマー鎖中には内部オレフィンの存在が確認されたことから、水素発生を伴うC-H結合の活性化による内部オレフィン生成機構を提案した。

High-Temperature Ethylene/ -olefin Copolymerization with a Zirconocene Catalyst : Effects of the Zirconocene Ligand and Polymerization Conditions on Copolymerization Behavior

A. Yano , S. Hasegawa , M. Sone , M. Tanabiki , M. Sato

J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem., **38**, 4641-4648 (2000)

ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド触媒の高性能化を目的とし、シクロペンタジエニル基の3位に種々のアルキル基を導入した錯体、ならびにフルオレニル基の2位に種々のヘテロ原子含有置換基を有する錯体を合成し、エチレン単独重合ならびにエチレン/ -オレフィン共重合における置換基の触媒性能への影響を検討した。

シクロペンタジエニル基にアルキル基を導入した錯体は、いずれも高活性を示したが共重合性が低下することがわかった。また、置換基の高さが触媒性能に大きく影響することが確認され、特に嵩高い -オレフィンをモノマーとして用いた場合に顕著となった。ジメチルアミノ基をフルオレニル基に導入した錯体は、ジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロリドと比較しエチレンの高温重合において高分子量のポリエチレンを生成した。これはアミノ基の電子供与により連鎖移動が抑制されたためと考えられる。本触媒は高圧プロセスにおいても高活性に高分子量のエチレン/ブテン共重合体を与えることを確認した。

Relationship between Molecular Structure and Zero Shear Viscosity of Polymers

山本武志、古川博章

J. Applied Polymer Science, **80**, 1609-1618 (2001)

ポリマーの分子構造とゼロせん断粘度の関係について検討を行った。Verry & Foxの式を基に、各種分子パラメーターを用いてゼロせん断粘度を表わす新たな式を導いた。ゼロせん断粘度は、skeletal-bondの分子量と長さ、特性比、絡み合い点間分子量、ガラス転移温度、ガラス転移温度における自由体積分率とその熱膨張率といった分子パラメータによって表わ

される。

これらの分子パラメーターを原子団寄与法を用いて推算することによってゼロせん断粘度をポリマーの分子構造から推算することが可能となる。今回、自由体積分率パラメーターと分子構造の関係について考察し、新たな経験式を提案、原子団寄与法による推算の可能性を示した。

本検討の結果から提案した手法を用いて分子構造から推算した各種ポリマーのゼロせん断粘度は実測値とよい一致を示した。

Study on the Foaming of Crosslinked Polyethylene

S. Abe , M. Yamaguchi

J. Appl. Polym. Sci., **79**, 2146-2155 (2001)

ポリエチレン架橋発泡成形技術は40年前に開発され、緩衝材、断熱材等に使用されている。

本研究では短鎖分岐数の異なる2種の直鎖状低密度ポリエチレンを使用して、架橋ポリエチレンの発泡特性を、使用する樹脂の線形粘弾性、架橋体の膨潤度、線形粘弾性、一軸伸長特性により考察した。本研究で以下のことが明らかになった。

1. メルト状態

- ・直鎖状ポリエチレン架橋体は、ゲル分率が同じであれば短鎖分岐数によらず同じレオロジー特性を有する。
- ・同じレオロジー特性を有する架橋体を使用して発泡成形を行った場合、気泡成長特性も等しい。すなわち、気泡成長過程は架橋体のレオロジー特性のみで説明できる。

2. 固化(結晶化)過程

- ・最終的に得られる架橋発泡体は、同じレオロジー特性であっても短鎖分岐数の少ないものが高発泡倍率となる。これは、発泡倍率決定には架橋体のレオロジー特性のみではなく、結晶化による気泡の固化過程が大きな影響を与えているためである。

Structure and viscoelastic properties of amorphous ethylene/1-hexene copolymers obtained with metallocene catalyst

H. Miyata , M. Yamaguchi , M. Akashi*

Polymer, **42**, 5763-5769 (2001)

ジフェニルメチリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロライド/ジメチルアルミニウムテトラキス(ペンタフルオロポレート)/トリイソブチルアルミニウムからなる触媒を用いて、エ

チレン/1-ヘキセン共重合を行った。本触媒により分子量分布が狭く、均一な組成分布を有する高分子量エチレン/1-ヘキセンランダム共重合体 (EHR) を得ることが可能であった。

EHRのレオロジー特性について検討した結果、EHR中の1-ヘキセン含量が増すに従い、ゴム状平衡弾性率は低下すること、EHRはエチレン/プロピレン共重合体と比較してゴム状平衡弾性率が低いこと、ゴム状平衡弾性率は主鎖原子1個当りの平均分子量を考慮した式より予測可能であることが明らかとなった。

Rheological Properties of Linear Polymer and Crosslinked Polymer Blends : Relation between Crosslink Density and Enhancement of Elongational Viscosity

山口政之

J. Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol.39, 228-235 (2001)

直鎖状ポリマーおよび網目構造を形成する架橋ポリマーから成るブレンド溶融物の一軸伸長粘度挙動に関して検討を行った。架橋ポリマーの分子鎖セグメントが直鎖状ポリマーとの相溶性に優れる場合、架橋ポリマーのブレンド比率がごく少量であっても、伸長粘度がひずみと共に著しく増加する“ひずみ硬化現象”が観測される。本現象は架橋度の緩い架橋ポリマーをブレンドした際に顕著である。一方、直鎖状ポリマーのみではひずみ硬化がまったく観測されない。網目分子鎖と直鎖状高分子鎖との間の束縛されたからみあい相互作用によって網目分子鎖が伸長するために、ひずみ硬化が生じると考えられる。

Rheological Properties and Foam Processability for Blends of Linear and Crosslinked Polyethylenes

山口政之、鈴木謙一

J. Polymer Science, Polymer Physics Edition, Vol.39, 2159-2167 (2001)

直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) と緩やかに架橋されたLLDPEから構成されるブレンド溶融物のレオロジー特性と発泡成形性を調べた。架橋されたLLDPEをブレンドすることにより、押出スウェル、溶融張力、伸長粘度のひずみ硬化が顕著になる。一方、せん断粘度、線形粘弾性はほとんど変化しない。また、架橋LLDPEをブレンドすることにより、セルサイズの均一な発泡体を得られる。伸長粘度のひずみ硬化が樹脂の偏肉を抑え、セルの破壊を防いだために優れた

発泡体を得られたと考えられる。

Rheological properties of low-density polyethylenes produced by tubular and vessel processes

山口政之、高橋雅興*

Polymer, Vol.42, 8663-8670 (2001)

ベッセルプロセスで製造されたLDPE (vLDPE) とチューブラープロセスで製造されたLDPE (tLDPE) の溶融レオロジー特性の違いについて調べた。一軸および二軸伸長粘度のひずみ硬化はvLDPEの方が顕著であり、ダンピング関数はtLDPEの方が大きな値を示した。また、vLDPEは加工履歴を与えることにより溶融弾性が大きく低下する一方、tLDPEはほとんど変わらない。以上の結果は、vLDPEが複雑で階層的な分岐構造を形成していることを示すものであり、希薄溶液状態で測定された分子特性の結果と一致している。

Flow Instability in Capillary Extrusion of Plasticized Poly (vinyl chloride)

山口政之

J. Applied Polymer Science, Vol.82, 1277-1283(2001)

軟質PVCの押出特性、特にメルトフラクチャーの発生について検討を行った。押出温度、可塑剤の種類、熱処理条件などを変えて実験を行ったところ、メルトフラクチャーの発生は、低温、高せん断速度領域、相溶性に劣る可塑剤の使用、熱処理時間の増加、によって顕著になることが明らかになった。一方、せん断応力とは直接関係づけることができない。さらに、線形粘弾性の測定で見積もられる長時間領域の緩和弾性率はメルトフラクチャーの発生と密接に対応することが明らかになった。この長時間緩和は、成形加工温度においても存在するPVCの微結晶に起因することがわかった。

Cycling characterization of $\text{LiMn}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M=Co,Ni) materials for lithium secondary battery at wide voltage region.

岡田昌樹、Yun-Sung Lee*、芳尾真幸*

Journal of Power Sources, 90, 196-200 (2000)

Mn原料に水和酸化マンガン (マンガンナイト: MnOOH) を、Li原料に硝酸リチウム (LiNO_3) を使用して、溶融含浸法によって $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (M=Ni,Co,0 <math>x < 0.5</math>) を合成し、(3+4)V領域で作動させた場合の充放電サイクル挙動を調べた。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 組成物を除いていずれもスピネル単相の

化合物となり、溶融含浸法によってスピネル単相の化合物が容易に合成できることが分かった。合成した化合物はいずれも(3+4)V領域で安定にサイクルし、X値の増加に対してサイクル安定性が向上することが分かった。結晶状態の解析を行なった結果から、今回合成した化合物は従来の方法で合成した化合物に比べて、結晶歪みが大きくかつ結晶子サイズが小さいことが分かった。さらに、X値の増加によって化合物の結晶歪みが大きくなると共に結晶子サイズが小さくなる傾向が認められ、これら物性がサイクル特性に影響を及ぼしていることを見出した。これまで報告されている材料では、(3+4)V領域における容量低下が顕著であり、これは Mn^{3+} イオンに由来するJahn-Teller効果による結晶構造変化及び体積変化によるものとされてきたが、本研究によって、結晶歪みや結晶子サイズのコントロールによって上記効果が緩和され、サイクル特性が改善できることを示した。

水和ジルコニア微粒子の核生成及び結晶成長過程に及ぼすpHの影響

松井光二、大貝理治

J. Ceram. Soc. Japan, 108 (10), 926-31 (2000)

水和ジルコニアの核生成と結晶成長速度に及ぼすpHの影響を明らかにするために、種々の $ZrOCl_2$ 水溶液(NH_3 添加及び無添加、イオン交換処理)の加水分解により生成する単斜晶水和ジルコニア生成速度を測定した。pH<1.2で、水和ジルコニアの1次粒子の結晶成長速度は、pHの増加とともに単調に増大した。しかし、核生成速度は、pHと無関係であった。中性付近のpHになると、不定形水酸化物が生成した。この結晶成長速度の増加傾向は、電気二重層の形成によって粒子表面に引き寄せられている Cl^- の結晶成長阻害作用によって説明される。

クロロプレンゴム「スカイブレン」の技術と特徴

佐藤 保

JETI, 48 (12), 128-130 (2000)

1930年代にデュポン社によって企業化されたクロロプレンゴム(CR)は、機械的強度、耐熱性、耐候性、耐オゾン性、接着性等の物性のバランスがとれた合成ゴムとして自動車部品、電線、ゴム系接着剤を中心に幅広い用途に使用されている。現在では高性能な種々の特殊ゴムが開発された結果、高性能特殊ゴムと汎用ゴムの間位置づけられるゴムとなったものの、依然としてそのバランスの良い特性から将来も安定した需要が予想されている。当社のCR「スカイブレン」

は、市場ニーズを取り込んだ絶え間ない品質改良を続けてきた。本報では、高性能グレードとして最近開発した押し成形用グレード「スカイブレン630」、「スカイブレン640」及び振動減衰材用グレード「スカイブレンTX-5310」を紹介した。また、環境問題対応としてラテックス接着剤用CRとして、新しいコンセプトで開発したスカイブレンラテックス「GFLシリーズ」について紹介した。さらに、CRより高性能な合成ゴムとしてクロロスルホン化ポリエチレン「TOSO-CSM」及びアルキル化クロロスルホン化ポリエチレン「extos」も紹介した。

ポリウレタンの原材料と副資材

吉村浩幸

機能性ポリウレタンの基礎と応用(10), 27-37 (2000)

ポリウレタン(PU)の製造においては、主原料であるポリオール、イソシアネートの他に、触媒、整泡剤、発泡剤、鎖延長剤、架橋剤、難燃剤などの副資材が使用され、種々の用途と目的物性に依りて使い分けがなされている。特に最近では、環境問題の重要性から、発泡剤として使用されてきたクロロフルオロカーボン類の全廃という大きな技術転換があり、副資材に対する要求も多様化してきている。本稿では、副資材の中でも特に技術革新の求められている触媒、整泡剤、発泡剤を中心に最近の技術動向を概括した。また、その他副資材として難燃剤、鎖延長剤・架橋剤の技術動向、最近の欧州自動車業界のトピックスであるPUフォームからのVOC規制に関し、副資材の開発動向について紹介した。

最近の酸素PSA用ゼオライト

吉田 智、森下 悟

ゼオライト, 17(4), 149-154 (2000)

PSA法による酸素製造コストは、プロセスおよび吸着剤の改良により、近年、大幅に低減している。プロセスは、小さな電力原単位の常圧-減圧プロセスが主流になり、吸着剤は、高性能のLiXおよび超高性能のLiLSXが登場し、工業的な利用が始まった。Liイオンは有効窒素吸着量が大きくなるような、適度な分極能を有しており、またLSXはXと比較して、窒素の吸着サイト(サイトⅢ^(*))にLiを多く配置することができる。これらを組合せたLiLSX系吸着剤は、従来の汎用型Ca系吸着剤に比べて約1.5倍と大幅にPSA性能がアップする。

ZrOCl₂溶液の加水分解により生成する水和ジルコニア微粒子の生成メカニズム：水和ジルコニア微粒子の生成速度に及ぼすZrOCl₂濃度と反応温度の影響

松井光二、大貝理治

東ソー研究・技術報告, 44, 31-41 (2000)

水和ジルコニア微粒子の生成過程に及ぼすZrOCl₂濃度と反応温度の影響を明らかにするために、種々の加水分解条件 (ZrOCl₂濃度: 0.1 ~ 0.4 mol · dm⁻³、反応温度: 358 ~ 373K) で生成する水和ジルコニア粒子の結晶相と生成速度を測定した。X線回折と化学分析の測定から、0.4 mol · dm⁻³及び363K以下で、単斜晶とは異なるCl含有量の高い水和ジルコニア微粒子が生成し、それ以外の反応条件では単斜晶ZrO₂と同様のものが生成することが分かった。素反応ステップを仮定し、かつ、酸解離定数の適切な値を見積ることにより、水和ジルコニア微粒子の生成速度定数 (k_1) を実験的に求めた。 k_1 の値は、ZrOCl₂濃度の増加に伴って又は反応温度の減少とともにそれぞれ減少していく傾向を示した。単斜晶及びCl含有量の高い水和ジルコニア微粒子について、 k_1 のアレニウスプロットから酸解離過程の活性化エネルギーを求めると、それぞれ 1.3×10^2 、 $7.7 \times 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ になることが分かった。単斜晶生成領域での濃度増加に伴う k_1 の減少挙動は、 k_1 に含まれているイオン強度関数の $k_1(l)$ 項の減少によって説明される。これらの結果をもとに、水和ジルコニア微粒子の生成メカニズムを考察した。

ポリウレタンフォーム用AEF触媒

玉野 豊

東ソー研究・技術報告, 44, 77-80 (2000)

ポリウレタン (PU) は、ポリオールとポリイソシアネートを主原料として製造される樹脂であり、その優れた物性を利用して多彩な分野と製品に広く利用されている。触媒は、反応の促進や調整を目的として使用されるが、既に筆者らはアミン系触媒の構造と触媒活性の関係、さらにはアミン系触媒の機能性と各用途処方への適合性の関係を明らかにして来ている。アミン系触媒の問題点としては従来より臭気及び他の材料への汚染性が指摘され、それに対応したアミン系触媒も検討されて来ている。しかしながら、ここに来て使用製品のVOC (Volatile Organic Compounds) 対策の一貫として、さらなる揮発性アミンの抑制が叫ばれるに至った。即ち、Amine Emission Free (AEF) 触媒が要求されて来ている。これに対し、反応型触媒での対策を検討した結果、殆どアミンエミッションを出さないアミン系触媒を開発した。本報告では、アミン系

触媒のエミッション量を明らかにしつつ、新規に開発したAEF触媒RX20、RX21の有効性を紹介する。

東ソーの新技術

香川 巧

有機合成化学協会誌, 59 (4), 123 (2001)

当社保有の不斉合成触媒、不斉合成技術、Grignard反応について反応式及び、代表的な化合物適用例を示し掲載。具体的に、不斉エポキシ化反応についてはそれから誘導されるエポキシケトン化合物、エポキシエステル化合物、開環した光学活性異常アミノ酸を表示。アミノ酸誘導体の不斉 - アルキル化についてはそれから誘導される異常アミノ酸数種を表示。不斉Hetero Diels-Alder反応については代表例としてDanshefsky's Dieneと芳香族アルデヒドの反応生成物を表示。Grignard反応については、p-tert-ブトキシステレン等のステレン誘導体を表示している。

ゼオライトの構造と吸着特性、固体酸特性の評価解析研究

板橋慶治、加藤正直*、大串達夫*、松本明彦*

豊橋技術科学大学 技術開発・分析計測・工作センター年報, 第19号, 114-115 (2000)

合成ゼオライトの吸着特性や固体酸特性を特徴づける骨格内Al原子分布を測定、解析する普遍的方法はまだ確立されていない。筆者らは²⁹SiNMRスペクトル分析と骨格構造特性を結晶学的に解析することにより、Al原子分布を決定する方法をすでに提案している。当社で合成したフェリエライト、モルデナイトについての解析を行い、合成法が異なるとAl原子分布が異なること、合成方法の違いによる吸着特性の差異はAl原子分布の差異に起因すること、などのこれまでの結果を解説した。

ポリウレタンフォーム

吉村浩幸

樹脂の発泡成型技術, 107 - 124 (2001)

プラスチックは自動車、電車・電機製品、土木建築、日常生活用品、包装資材に幅広く用いられており、今日の我々の生活では必要不可欠な材料である。プラスチックを何らかの方法で発泡または多孔質化したものが発泡プラスチックであり、ポリウレタンフォーム、ポリスチレン、ポリオレフィンが3大プラスチックフォームとして、幅広い分野で使用され重要な地位を築いている。

ポリウレタンフォームの製造においては、主原料であ

るポリオール、イソシアネート以外に、発泡剤、整泡剤、触媒、鎖延長剤、架橋剤、難燃剤などの副資材を必要とし、種々の用途と目的物性に応じて使い分けがなされている。さらに最近では、CFC（クロロフルオロカーボン）系発泡剤の全廃という大きな技術転換があり副資材においても大きな改良が行われてきており、これら最近の動向について本稿では概括してみる。特に、代替発泡剤の技術動向や、泡の形成に重要な役割を担っている整泡剤とアミン系触媒の最近の動向について紹介した。

Making a move in Chiral

香川 巧

Speciality Chemicals Magazine, 10 (2001)

当社保有の不斉合成触媒、不斉合成技術について反応式及び、代表的な適用例を示し掲載。具体的に、不斉エポキシ化反応についてはそれから誘導されるエポキシケトン化合物、エポキシエステル化合物、開環した光学活性異常アミノ酸を表示。アミノ酸誘導体の不斉-アルキル化についてはそれから誘導される異常アミノ酸数種を表示。不斉Hetero Diels-Alder反応については代表例としてDanshefaky's Dieneと芳香族アルデヒドの反応生成物を表示。

Nitrogen Adsorption Properties of Cubic and Orthorhombic Li-exchanged Low Silica X

S. Yoshida, S. Hirano, A. Harada, and M. Nakano

Microporous and Mesoporous Materials, 46, 203-209 (2001)

温度を変化させてLi100%LSXの窒素吸着量を測定した。吸着等量線における絶対温度の逆数 $1/T$ と吸着圧の対数 $\ln(p)$ の関数は、室温付近(225K以上)と低温(225K以下)では挙動が異なった。低温では室温から予測される吸着量より、窒素を多く吸着した。この不連続な温度範囲は、Li100%LSXの立方晶-斜方晶相転移の温度範囲に対応した。低温での窒素吸着量の増加は、立方晶-斜方晶相転移により引き起こされた窒素の吸着サイト(サイトⅢのLi)の増加に起因していると結論付けた。

The reaction of lithium-manganese oxides for the cathode materials of rechargeable lithium batteries with nonaqueous electrolyte

K. Nagayama, K. Kamioka, E. Iwata, H. Oka, Y. Tokunaga and T. Okada

Electrochemistry, 69(1), 6-9 (2001)

スピネル構造を持つマンガン酸リチウムの非水溶媒電解質溶液中における安定性を、マンガン酸リチウム粉末試料を種々の非水溶媒電解質溶液中に85℃で4日間浸漬することにより検討した。電解質溶液中に溶解したマンガンイオンの量はICP発光分析法にて測定した。溶液中でのマンガンイオンの化学状態は電子スピン共鳴法(ESR)にて検討した。ESR測定の結果、マンガンイオンは非水電解質溶液中で少なくとも3種類の異なるマンガン2価錯体を形成していることが示された。ヘキサフロロリン酸リチウム電解質の非水溶媒電解質溶液中での分解挙動は ^{31}P 核磁気共鳴法(NMR)にて検討した。その結果、電解質溶液あるいはマンガン酸リチウム粉末に含まれる極微量の水によるヘキサフロロリン酸リチウムの加水分解反応にて生ずるフッ酸が、マンガン酸リチウムからマンガンイオンを溶出させていることを突き止めた。

Calculation of Amino Acid Hydrophilicity Indices for Retention of Peptides on Amide, Diol and Silica Columns in Normal-Phase Liquid Chromatography

T. Yoshida, T. Okada, T. Hobo*, R. Chiba*

Chromatographia, 52(7/8), 418-424 (2000)

ペプチドの順相液体クロマトグラフィーにおいて、ペプチドを構成する個々の独立したアミノ酸残基の保持への貢献度を明らかにするために、そして、保持時間の予測を行うために、一組の親水性係数について考察した。本順相法は、シリカ・ジオール・アミドの3種類のカラムと0.2%トリフルオロ酢酸+0.2%トリメチルアミンを含む水-アセトニトリル溶液を用いた、リニアグラジエントで行った。データセットには100種類のペプチドの保持時間を実測し、これを用いた。各ペプチド残基の保持の貢献度は、線形重回帰分析によって計算した。この論文ではこの貢献度を“親水性保持件数”と表現した。この親水性保持係数を用いて、既知のペプチド配列・組成の保持時間の予測を行うことができた。そして、各カラムの一組の親水性保持係数は保持の貢献の度合いを見事に説明することができた。