

## 投稿論文要旨 2009年10月1日～2010年9月30日

新規前立腺癌マーカーSND1の抗体は免疫染色において臨床的意義のある癌を染め分けることができるか

車 英俊\*, 鎌田裕子\*, 鷹橋浩幸\*, 五十嵐浩二, 木村高弘\*, 下村達也\*, 三木健太\*, 三木 淳\*, 佐々木裕\*, 林 典宏\*, 颯川 晋\*

泌尿器外科, **22**(8), 947-950 (2009)

前立腺癌の病理診断は細胞形態学的判断がなされており施設間差、病理医の個人差などが大きいため染色マーカーが切望されている。現在、臨床現場で使用されているいくつかの前立腺癌病理診断マーカーもあるが、その性能は必ずしも有用でない。我々の見出したSND1は前立腺癌をその病態の悪性度に比例して染色像が得られることはもとより、積極的治療を必要としない前立腺癌の染色像を認めない優れたマーカーであることを示している。

オートタキシン定量系の確立とその応用

五十嵐浩二

細胞, **42**(1), 29-32 (2010)

これまで煩雑で定量性が十分でなく多検体評価が困難であったウエスタンブロッティングによるATXの検出、共存物質の影響を否定できないlysoPLD活性測定の問題を解決するため、ATX特異的定量法の確立を目指し、特異的抗体ならびに標準物質の作製を行い自動化装置による定量測定試薬を世界に先駆け開発した。本試薬は臨床現場での使用に十分な性能を有しており、これまで明らかにされていなかった多くの新たな知見を得ることを可能にした。

**A novel enzyme immunoassay for the determination of phosphatidylserine-specific phospholipase A1 in human serum samples**

K. Nakamura\*, K. Igarashi, R. Ohkawa\*, N. Saiki\*, M. Nagasaki\*, K. Uno\*, N. Hayashi\*, T. Sawada\*, K. Syukuya\*, H. Yokota\*, H. Arai\*, H. Ikeda\*, J. Aoki\*, Y. Yatomi\*

Clin. Chim. Acta., **411**, 1090-1094 (2010)

ウエスタンブロッティングあるいは放射性物質でのみで検出可能であったホスファチジルセリン特異的ホスホリパーゼA1 (PS-PLA1) を組換え抗原の調製、ノックアウトマウスへの免疫により特異的抗体を作製し自動化装置による定量測定試薬を世界に先駆け開発した。本試薬は臨床現場での使用に十分な性能を有し

ており、これまで明らかにされていなかった多くの新たな知見を得ることを可能にした。

**血清オートタキシン測定試薬の臨床応用**

五十嵐浩二, 三苫惠民, 井上益男

東ソー研究・技術報告 (第53巻, 3-10, 2009)

自動免疫測定装置 (AIA シリーズ) に適用したオートタキシン測定試薬を用いた各種疾患の臨床評価結果を示す。肝臓の線維化、造血器腫瘍、妊娠で高値を示す結果であった。これら疾患の診断にオートタキシンが有用であることを示している。また、これまでの知見と合わせ、オートタキシンの産生ならびに代謝について推察を行っている。

**イオンクロマトグラフIC-2010および高速分析対応カラムTSK-GEL SuperIC HSシリーズの開発**

久保田寛人, 福川一成\*, 松野隆則\*, 江藤 享\*, 庄司幸四郎, 青柳雄大, 石村 想\*, 生垣哲郎\*, 佐藤真治, 多田芳光, 森山弘之, 後藤浩二, 土方 浩, 柚木健一, 福谷俊二

東ソー研究・技術報告 (第53巻, 41-45, 2009)

イオンクロマトグラフィー (IC) システムは、水質・大気汚染など環境化学、食品、医薬品、化学工業から生体分析に至る様々な分野で利用されている。国内においては、JIS (日本工業規格)、衛生試験法、水質汚濁防止法、上水試験方法等の各種公定法に採用されており、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) やガスクロマトグラフィー (GC) と並び、重要な分離分析手段の一つとなっている。当社は、同ICシステムとしてIC-2001および専用分析カラムTSK-GEL SuperICシリーズを2001年より発売しているが、近年の分析化学のトレンドであるハイスループット分析に対応した世界最速イオンクロマト分析システムIC-2010を新たに開発した。本報告では、その主な仕様と基本性能および応用例を報告する。

**A molecular mechanism for diacylglycerol-mediated promotion of negative caloric balance**

Hidekatsu Yanai\*, Yoshiharu Tomono\*, Kumie Ito\*, Yuji Hirowatari, Hiroshi Yoshida\*, Norio Tada\*  
*Diabetes, Metabolic Syndrome and Obesity: Targets and Therapy*, **3**, 1-6 (2010)

ジアシルグリセロールはトリアシルグリセロールに

比べて体脂肪の増加率が低いことが知られている。ヒト結腸腺癌由来細胞を用いて、ジアシルグリセロールの代謝産物である1-モノアシルグリセロールおよびトリアシルグリセロールの代謝産物である2-モノアシルグリセロールを培養液に加え、その差を解析した。2-モノアシルグリセロールに比べ1-モノアシルグリセロールを加えた場合のほうが、細胞内の $\beta$ 酸化、脂肪酸代謝、熱産生に関する遺伝子の発現が向上した。また、その細胞のセロトニン産生量も増加していた。この結果は、ジアシルグリセロールがトリアシルグリセロールに比べて細胞内のエネルギー代謝を向上させていることを示しており、このことがジアシルグリセロールの体脂肪増加率が低いメカニズムの一部を担っていると考えられた。

#### Analysis of cholesterol levels in lipoprotein(a) with anion-exchange chromatography

Yuji Hirowatari, Hiroshi Yoshida\*, Hideo Kurosawa\*, Yuko Shimura, Hidekatsu Yanai\*, Norio Tada\*

*Journal of Lipid research*, **51**, 1237-1243 (2010)

我々は以前にイオン交換クロマトグラフィーによる主要なリポ蛋白5分画 (HDL、LDL、IDL、VLDL、Chylomicron) 中のコレステロール定量法を確立した。しかしながら、Lp(a)については検討していなかった。今回、Lp(a)の分離溶出についても検討し、Lp(a)を加えたりポ蛋白6分画中のコレステロール定量法を確立した。カラムから溶出するリポ蛋白の順序は、HDL、LDL、IDL、VLDL、Chylomicron、Lp(a)であることを確認した。

#### Profiles of inflammatory markers and lipoprotein subclasses in patients undergoing continuous ambulatory peritoneal dialysis

Mika Kon\*, Satoshi Hirayama\*, Yuki Horiuchi\*, Tsuyoshi Ueno\*, Mayumi Idei\*, Yuriko Fueki\*, Utako Seino\*, Shin Goto\*, Hiroki Maruyama\*, Noriaki Iino\*, Yoshifumi Fukushima\*, Hirotohi Ohmura\*, Yuji Hirowatari, Takashi Miida\*

*Clinica Chimica Acta*, **411**, 1723-1727 (2010)

腹膜透析患者ではしばしば炎症を起こしており、また、脂質異常を呈することも多く、動脈硬化が進む病態としてよく知られている。イオン交換クロマトグラフィー法により腹膜透析患者の主要なリポ蛋白5分画 (HDL、LDL、IDL、VLDL、Chylomicron) 中のコレステロール値を評価した。腹膜透析患者では健康人に比べ、IDLコレステロール、VLDLコレステロール、

Chylomicronコレステロールが高値であった。3年以上の腹膜透析患者について確認すると、炎症マーカーは健康人に比べ低値を示していたものの、動脈硬化惹起性のリポ蛋白であるIDLコレステロールは高値を示していた。腹膜透析患者の脂質異常の治療は動脈硬化の進展を防止するために重要であると言える。

#### サイトメガロウイルス $\beta$ 2.7mRNA測定試薬TRCRtest CMV-mの開発

中西 睦、大仲 悟、林 俊典

東ソー研究・技術報告 (第53巻、47-51、2009)

サイトメガロウイルス (以下、CMV) はヒトヘルペスウイルス科に属し、日本人成人の70%以上がその抗体を有するありふれたウイルスである。CMVは、一度感染すると終世にわたりその宿主に潜伏感染し、健康人においてはほとんどが無症候性に経過する。しかし、移植患者など免疫抑制状態下では、潜伏ウイルスが再活性化することがあり、しばしば重篤なCMV感染症を引き起こすことが知られている。現在、CMV検出法としては、CMV抗原陽性細胞を直接検出するアンチジェネミア法 (以下Ag法) 及びCMV DNAを定量するreal-time PCR法が広く用いられている。Ag法はCMV感染症の発症に際して陽性化し、抗CMV薬による治療効果が得られれば速やかに陰性化するという特徴を有している。しかし、多量の採血が必要であることから乳幼児などでは患者負担が大きいこと、また、操作が煩雑で熟練を要するため院内での検査が難しいことなどの課題がある。一方、real-time PCR法は感度は高いが偽陽性が多いことが指摘されている。今回、上記課題を克服するために、TRC法を用い、標的RNAを $\beta$  2.7 mRNAとした、簡便、迅速なCMV検出試薬を開発したので報告する。

#### Transmission Properties of Translucent Polycrystalline Alumina.

Isao Yamashita, Hitoshi Nagayama, and Koji Tsukuma  
*J. Am. Ceram. Soc.*, **91**(8), 2611-2616 (2008)

透光性アルミナセラミックスにおける全光線および直線透過率をMie散乱を用いたシュミレーションにより議論した。計算値は、実測値と良く一致し、焼結体の残存気孔、粒界における複屈折が散乱の起源であり、直線透過率は、残留気孔および粒界散乱に著しく影響を受けるのに対して、全光線透過率は、残留気孔にのみ影響を受ことを見出した。残留気孔径、気孔量および結晶粒径が透過率に与える影響を系統的に議論した。

**Translucent Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub> Composite.**

Isao Yamashita, Koji Tsukuma, and Takafumi Kusunose\*

J. Am. Ceram. Soc., **92**(9), 2136-2138 (2009)

アルミナと同等の屈折率を持つLaAl<sub>11</sub>O<sub>18</sub>を用いて透光性アルミナ複合体を作製した。複合体組織は、第二相の添加によって微細化し、無添加焼結体と比較して高強度となった。1vol%添加により、曲げ強度：574MPa、破壊靱性：5.9MPa・m<sup>0.5</sup>、全透過率：75% (厚み1mm, 600nm)の透明複合体が得られた。母相と同程度の屈折率を有する第2相の添加により、透光性を堅持したまま複合焼結体を作製することが可能であることがわかった。

**Toughening and Strengthening of Translucent Alumina.**

Isao Yamashita, Hitoshi Nagayama, Naoki Shinozaki, and Koji Tsukuma

J. Ceram. Soc.Jpn., **117**(9), 1052-1054 (2009)

高靱性透光性アルミナ焼結体を、微量ガラス生成添加物を用いたHIP焼結によって作製した。全透過率：72% (厚み1mm, 600nm)、曲げ強度：649 MPa, 破壊靱性：9.4MPa・m<sup>0.5</sup>の透光性アルミナが得られた。異方性粒子の導入により、極めて靱性の高い透光性アルミナが作製できた。異方性粒子と微細等軸粒子のBimodal構造が、高靱性、高強度の起源と考えられる。

**高効率細胞融合技術の開発**

二見 達、丸山高廣、山中麻帆、森本篤史、松丸慶太郎

東ソー研究・技術報告 (第53巻、11-17、2009)

新規な高効率細胞融合法を開発したので報告する。この融合法は、細胞融合チャンバー内の平板電極間の下部電極上に配置した絶縁膜に微細孔を形成し、その微細孔における電界集中によって生じた誘電泳動力を利用して細胞を操作し微細孔に固定する技術と、その微細孔において脾臓細胞とミエロマ細胞同士を融合する技術からなる。本融合法により飛躍的に高い融合効率を得られ、抗体開発に適用可能である事を実証した。

**カラージルコニア焼結体の開発**

永山仁士、工藤正行、篠崎直樹、山下 勲、津久間孝次

東ソー研究・技術報告 (第53巻、53-56、2009)

減法混色法を応用したカラージルコニアの多色化技術を開発し、30色以上にもおよぶ多彩なカラージルコ

ニア総合色見本を作製した。また、透明ジルコニアの着色技術を開発し、他に類のないカラーセラミックスの作成を可能にした。

**耐熱性T7RNAポリメラーゼの創製**

井出輝彦、大江正剛、佐藤 寛

酵素利用技術体系

T7RNAポリメラーゼ (以下、T7) はDNAを鋳型としRNAを合成する分子量約10万の酵素である。T7は代表的なポリメラーゼであるが、熱安定性が低いため使用用途が制限されていた。そこで、本研究では、T7に変異アミノ酸を導入することによる分子レベルでの改良を試みた。PCR法とGFPによるスクリーニング系を組み合わせるにより、複数の有効な変異アミノ酸を特定することに成功し、なかでもK179Q、V685A、V786Mが熱安定性に有効であることが判明した。これらのアミノ酸を組み合わせた3重変異体は、T7酵素中の $\alpha$ ヘリックス構造を安定化させ、野生型T7に比べて約6倍、熱安定性が向上した。

**スパッタ法による透明導電膜の製造技術**

内海健太郎

C I G S 太陽電池の最新技術シーエムシー出版(2010)

CIGS (CuInGaSe) 太陽電池用透明電極材料に使用される酸化物ターゲットに関してまとめた。透明電極材料としては、従来のITOやZAO薄膜の特性に加え、当社にて開発の赤外光の透過率を高めたITO-XおよびZAO-Xターゲットを紹介した。また、高い使用効率(80%)を達成可能な円筒ターゲットの概要とその特徴をまとめた。

**企業研究者からみた極限環境微生物研究**

半澤 敏

極限環境微生物学会誌 (2009)

100℃付近の高温環境や強い紫外線に曝された環境など、生物学的極限環境に生育する微生物の応用について考察した。特に当社で開発した、好熱性細菌の蛋白分解酵素を利用したアスパルテームの合成法、アミノ基転移酵素による光学活性非天然アミノ酸の合成法、及び表層海水細菌によるアスタキサンチンの合成を例に、通常の微生物を用いる方法に対する利点を紹介した。

**書籍「有機EL照明用材料の開発と評価技術」 3章7節 電子輸送材料**

田中 剛、本間陽子、阿部真由美、宮下佑一、新井信

道、内田直樹、飯田尚志

サイエンス&テクノロジー (2010)

照明に用いられる有機EL材料には、低消費電力、長寿命が必要である。構成材料の一つである電子輸送材料にもこの性能が要求される。低消費電力のためには、高い電子移動度が必要であり、 $10^{-5}\text{cm}^2/\text{Vs}$  (既存材料Alqの10倍) の電子移動度を持つ材料を開発し、低消費電力を達成した。更に従来の蛍光素子よりも発光効率の高い燐光素子にも適用が可能であった。寿命においてもAlqの3倍の長寿命を示した。

### 東ソーの有機EL材料と今後の展開

田中 剛、本間陽子、阿部真由美、宮下佑一、新井信道、内田直樹、飯田尚志、原 靖、石川真一、松本直樹、松村光三良、米谷博行

2011有機ELテクノロジー大全

東ソーの有機EL材料として、開発中の正孔輸送材料と電子輸送材料を紹介した。各輸送材料の材料特性として、高い移動度、高いガラス転移温度 (Tg)、高い励起三重項準位を記載した。電子輸送材料は、有機EL素子に用いた場合、低電圧化や高効率化に大幅な効果があることを示した。

### 1,3,5-トリフェニルtriaジン をスペーサーとする分子鎖の固定状態における多様な二量化

相原秀典、久松洋介、田中 剛、本間陽子、内田直樹、飯田尚志

ChemCommun (RCS) (2010)

フェニル基の3位にアントラセンやアクリジンの縮合環をもつ2,4,6-トリフェニル-1,3,5-triaジン誘導体を開発した。その分子集合体構造をX線結晶構造測定で解析した結果、 $\pi$ - $\pi$ スタッキングによる分子間相互作用と思われる自己組織化が起こり、分子が規則的に配列する事が解った。この高次元に組織化する化合物の発見は、有機TFEや有機太陽電池など、有機物の導電性向上が必要な有機先端材料として有用であると考えられる。

### 第64回日本セラミックス協会技術賞を受賞して：正方晶安定化ジルコニアセラミックスの開発

松井光二、大道信勝、大貝理治\*

セラミックス、45(9)、758-759 (2010)

高強度の部分安定化ジルコニア (Y-PSZ) は、1975年にGarvieらの変態強化の発見がきっかけとなり、80年代に入って構造用部材等で実用化された。Y-PSZは、当時の新素材ブームを牽引する材料として注目され、

用途開発が活発に行われたが、バブル崩壊とともに期待された予測とは程遠い年間100トン程度の市場規模でブームは終わった。本開発品は、各社が開発や生産を中止する、90年代の新素材の冬の時期に、粘り強く技術開発を続けることで見出した正方晶安定化ジルコニア (Y-TZP) である。この材料は、理論的な裏付けによる微細組織の設計と生産技術の確立により、工業材料としての信頼性を付与した新しいジルコニアである。Y-TZPの実現により用途開発が促進され、ジルコニアセラミックスの市場規模が拡大した。本稿では、Y-TZPの開発経緯について紹介する。

### 仮想スクリーニング技術の変遷

柿谷 均

生物工学会誌、(87)、548-549 (2009)

近年ハイスループットスクリーニング技術とともに医薬品の研究開発現場で盛んに利用されるようになってきた仮想スクリーニング技術について解説した。インフルエンザ治療薬の開発に仮想スクリーニング技術を含めた計算機化学が果たした役割を例示。また医薬品開発のみならず農業やアフィニティーリガンドの分子設計にも応用可能であることを述べた。

### 樹脂改質用メルセンHの開発

竹本有光、森下 功、大嶽真都

東ソー研究・技術報告 (第53巻、57-61、2009)

メルセンHは、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) を苛性ソーダによりケン化した樹脂である。同樹脂は分子鎖中に水酸基とアセトキシ基を有し、他の極性ポリマーの官能基との相互作用により界面張力を下げることができるため、極性ポリマーとの相溶性に優れている。この特性を利用して、極性ポリマーの改質剤としての適用を検討した。本報告では、ポリアミド樹脂 (PA-6)、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) 及びポリブチレンテレフタレート樹脂 (PBT) の改良物性と実用例を紹介する。

### 開環クロスメタセシス反応による長鎖 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミン (ジオール) の合成

森 嘉彦、浜地秀之、小栗元宏

東ソー研究・技術報告 (第53巻、19-26、2009)

1,4-ジクロロ-2-ブテンを原料に用いる新規な長鎖の $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミン合成法を検討した。その合成法は、開環クロスメタセシス反応、アミノ化、次いで水素化の3工程からなる。これらの反応の内、開環クロスメタセシス反応が鍵であり、シクロヘキセンとの反応で

はRu錯体触媒を用いることにより90%以上の高い選択性で1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンが生成した。この1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンは汎用のアミノ化および水素化を用いることにより、容易に1,10-デカンジアミンに転換された。また、1,10-デカンジオールも1,10-ジクロロ-2,8-デカジエンから誘導できた。

#### 塗布できる低分子系有機半導体材料の開発

渡辺真人、大橋知一、藤田 匠、山本敏秀  
科学と工業、**84**(1)、31-36 (2010)

溶液塗布が可能な有機トランジスタ用の低分子系有機半導体材料の開発が進展している。ペンタセンに代わる有機半導体材料として耐空気酸化性の高い新規なターフェニレン誘導体及びヘテロアセン誘導体に着目した。これらの化合物はクロスカップリング反応を利用することで短ステップで合成することができる。トップコンタクト型のトランジスタ素子を作製し、電気物性評価を行った。塗布膜は蒸着膜に比べ、一桁低いホール移動度を与えたが、塗布型有機半導体材料としての可能性を得ることができた。

#### 架橋エチレン・酢酸ビニル共重合体の表面解析

増田 淳、幸田真吾  
ナノテク支援機構実施報告書 (M21-015)

架橋エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA) フィルム表面の走査型粘弾性顕微鏡 (SVM) 観察を行ない、レオロジー特性を評価した。SVMの出力値は温度上昇に伴う低下を示したが、EVAの融点以上ではその変化が小さくなり、架橋EVAに特徴的な貯蔵弾性率のゴム状平坦域と同様の傾向が観測された。このように、SVMの出力値とバルクの貯蔵弾性率が同様の温度依存性を示すことを確認した。

#### Catalyst Design of Novel Nickelacyclic Complexes for Ethylene Polymerization

Masao Tanabiki, Kouki Matsubara\*, Yusuke Sunada\*, Hideo Nagashima\*

*Journal of Novel Carbon Resource Science*, **1**, 16-23 (2010)

エチレン重合用ニッケル錯体の構造と重合挙動について報告した。イミノアシル基とイミノ基がニッケルにキレート配位したアザニッケラシクロペンテン錯体がエチレン重合活性を示し、配位子中のジイミン部位に金属種を導入することで重合活性が大幅に向上することを見出した。また、種々のアザニッケラシクロペンテン錯体を合成し、X線構造解析、エチレン重合評価

を行い、錯体構造の剛直性、イミノアシル基の配向と重合挙動との関係を明らかにした。

#### Phase-Transformation and Grain-Growth Kinetics in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal Doped with a Small Amount of Alumina

K. Matsui, H. Yoshida\*, Y. Ikuhara\*

*Journal of the European Ceramic Society*, **30**(7), 1679-1690 (2010)

微量アルミナをドーピングさせた3モル%イットリア安定化正方晶ジルコニア多結晶の焼結過程での微構造発達を、1300~1500°Cの等温焼結条件で調べた。1300°Cでの焼結条件では、相対密度が比較的高いのに、粒成長速度は極めて遅い挙動を示した。1300°C×50h焼結品では、結晶粒界にはY<sup>3+</sup>とAl<sup>3+</sup>イオンがそれぞれ約10,6nm以下の幅で偏析していることが分かった。結晶粒内には、正方晶→立方晶相変態によって生成した立方晶領域が、粒界偏析誘起相変態メカニズムだけでなくスピノーダル分解によっても形成されていることが判明した。粒成長挙動については、1300~1500°Cの粒径データを用いて速度論的に解析を行い、粒成長速度はアルミナドーピング効果によって促進されていることが分かった。これらの相変態と粒成長挙動は、アルミナドーピングによる拡散増大効果によって合理的に解釈される。

#### Synthesis and Carrier Transport Properties of Triarylamine-Based Amorphous Polymers for Organic Field-Effect Transistors

安田 剛\*, 鈴木孝生、高橋 満、筒井哲夫\*

*Chemistry Letters*, **38**(11) (2009)

有機トランジスタにおいて高速キャリア輸送を実現する有機半導体の薄膜形態には単結晶、多結晶、液晶がある。しかしながらこれらの薄膜形態は、作成条件、絶縁膜上の表面状態により大きく変化し、トランジスタ特性の再現性を低下させるという問題がある。今回、これらの問題を解決する膜質としてアモルファス薄膜に注目し、溶液よりアモルファス薄膜が形成可能なアリアルアミンポリマーを用いた有機トランジスタの特性評価を行った。系統的に23種類のアリアルアミンポリマーを合成、評価したところ、全てp型のFET特性を示した。またその特性を側鎖の影響、主鎖に導入する芳香族ユニットの影響に分けて評価し、移動度への寄与が大きい構造及び熱処理によって移動度向上に有効な構造を見出した。

### 3「結晶性無機多孔体の製造」

小川 宏

自己組織化ハンドブック第2編材料編、第2章ハードマテリアル 第2節 セラミックス

結晶性無機多孔体であるゼオライトは、非晶質原料からの結晶化で得られ、その過程に添加される無機塩あるいは有機塩基の構造指向作用が関与する。構造、品質など多種多様のゼオライトを合成する上で、原料の選定、原料混合物から結晶化に至る種々の操作条件の設定及び管理がゼオライト骨格構造の秩序化に影響する。

#### Exciplex Formations at the HTL/Alq3 Interface in an Organic Light-Emitting Diode: Influence of the Electron-Hole Recombination Zone and Electric Field

松本直樹、安達千波矢\*

The Journal of Physical Chemistry C, **114** (10), 4652-4658 (2010)

多層積層型の有機EL素子では、有機層界面の分子間相互作用が素子の発光効率や耐久性に大きく影響する。中でも、電子ドナー分子と電子アクセプター分子間で形成するエキシプレックスは、EL発光の長波長化と発光効率の低下原因となるため、回避すべき相互作用であると言える。我々は、正孔輸送層/発光層界面におけるエキシプレックスの形成機構を解析し、エキシプレックス形成が電子と正孔の再結合領域及び素子駆動時の電界に依存することを明らかにした。また、正孔輸送層から発光層への正孔注入を効率化することで、エキシプレックスの形成を抑制することが可能であることを見出した。

### 結晶性無機多孔体の製造

小川 宏

未来材料、10 (4) (2010)

結晶性無機多孔体であるゼオライトは、非晶質原料からの結晶化で得られ、その過程に添加される無機塩あるいは有機塩基の構造指向作用が関与する。構造、品質など多種多様のゼオライトを合成する上で、原料の選定、原料混合物から結晶化に至る種々の操作条件の設定及び管理がゼオライト骨格構造の秩序化に影響する。

### 刃裏もれ改良ペースト塩ビグレードの開発

磯田茂紀

東ソー研究・技術報告 (第53巻、27-32、2009)

ペースト塩ビゾルを高速コーティングした際に、コーター刃裏面にゾルが付着する現象が生じる。我々は、ゾルの法線応力に着目してこの現象の抑制を検討した。加工領域に相当する高せん断速度領域において、ゾルの法線応力差は、せん断速度アップとともに増加する傾向にあることが明らかとなった。法線応力差は用いたレジンにより異なる値を示し、法線応力差が大きいほど、短時間で刃裏もれ発生に至ることが明らかとなった。さらに、刃裏もれ特性に対して、平均粒子径及び粒子径分布が影響することがわかった。以上の検討を踏まえ、粒子径分布の最適化により壁紙用グレードの必要物性と耐刃裏もれ性の両立を検討し、壁紙グレードを開発した。今回開発したグレードは、刃裏もれ現象の改善、加工速度のアップ、希釈剤量低減により低TVOC化及び低コスト化に寄与できると期待される。

### ニッケル触媒鈴木カップリング反応技術の開発

箭野裕一

東ソー研究・技術報告 (第53巻、33-39、2009)

ニッケル触媒によるアリアルクロライドとアリアルボロン酸との鈴木カップリング反応技術の開発を行った。触媒スクリーニングの結果、 $\text{NiCl}_2$ -TMEDA- $\text{PPh}_3$ からなる3元系触媒が本反応に有効であることを見出した。最も良い結果は、Dioxane溶媒中、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 存在下、 $\text{NiCl}_2$ (tmeda)- $\text{PPh}_3$ 触媒を用いて還流条件で反応させた場合に得られた。アリアルクロライド及びアリアルボロン酸が電子供与性、電子求引性のいずれの置換基を有する場合にも、良好な収率で対応する非対称ビアリアルを与えた。本ニッケル触媒は、パラジウム触媒では高価で特殊な配位子を必要とするクロル原料に対しても適用可能であり、安価で取り扱っても容易である。また製品中からの触媒金属残渣の除去が容易などの利点を有している。

### 水系接着剤用CRラテックスグレード

齋藤俊裕

東ソー研究・技術報告 (第53巻、63-67、2009)

クロロプレンゴム (CR) は耐熱性、耐候性、耐オゾン製、難燃性、耐油性、接着性等の物性が優れていることから、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おり、当社ではスカイプレンという製品名で販売している。CRをその他の配合物と共に有機溶剤に溶解したCR溶剤系接着剤は、接着強度が高く作業性が良好であるため幅広い用途で使用されており、当社CR事業において接着剤用グレード

は主力製品の1つとなっている。一方、近年の環境問題に対する意識の高まりや、法規制、作業者の健康状態や火災等の安全衛生上の問題などにより世界的に脱溶剤化の動きが見られている。当社でもCRの乳化液状製品であるラテックスグレードを販売しており、このような動きに対応し、近年新グレードを更に拡充している。本稿では、接着剤水系化の動向および水系接着剤向けスカイプレックスラテックスグレードについて紹介する。

#### 硬質水発泡ウレタンスプレー用添加剤

徳本勝美、高橋義弘、石田政喜、木曾浩之

東ソー研究・技術報告 (第53巻、69-73、2009)

オール水発泡スプレー処方では、HFC類を用いたスプレー処方と比較して多くの問題がある。例えば、HFC発泡に比べて初期発泡が遅いため吹き付けた液が垂れてしまう問題、フォームが十分に膨らまず密度が高くなる問題等である。なお、一般にスプレーフォーム処方では、水とイソシアネートの反応(泡化反応)を促進させる第三級アミン触媒を使用する。しかし、オール水発泡スプレー処方の場合、泡化反応を促進するために触媒を大幅に増量する必要があり、その結果、アミンを原因とする強い臭気や眼や皮膚への刺激が深刻な問題となっている。オール水発泡スプレー処方に対応した架橋剤( TOYOCAT-CLシリーズ)、触媒( TOYOCAT-TT、TOYOCAT-RX5)を開発した。TOYOCAT-CLシリーズは、従来のアミン系触媒の問題点であった臭気・刺激の問題を改善しながら、優れた初期発泡性を示すフォームを与えることができる。一方、TOYOCAT-TT、RX5は、初期発泡性の改善と同時に低密度且つ低臭気なフォームを与えることができる。

#### Structural Analysis of High-Silica Ferrierite with Different Structure-Directing Agents by Solid-State NMR and Ab Initio Calculations

H. Oka, H. Ohki\*

Analytical Sciences, **26**(4), 411-416 (2010)

固体NMR法の緩和時間測定と分子軌道計算を用いて、2種類の異なる構造指向剤(SDA:ピリジン、ピペリジン)を含むハイシリカフェリエライト(HS-FER)のホスト-ゲスト間相互作用を解析した。これらの方法によって、SDAの構造に関する定性及び定量的な評価が可能になり、SDAのテンプレート作用と構造安定化の役割を考察した。緩和時間測定より、ピペリジンはピリジンよりも分子中のHとゼオライト骨格

のSi間の双極子-双極子相互作用が大きいことが示され、その大きさはゼオライト骨格とSDA間の結合距離が関連すると考えられた。ピリジンHS-FERでは、ピリジンは主にフリーの状態では細孔充填されており、ピペリジン含有HS-FERでは、ピペリジンがカウンターカチオンとして骨格中のAl及び欠陥構造と結合し電荷バランスしていると推定された。ピリジンをSDAとするH型FERは、ピペリジンを用いて合成したFERよりも耐熱水性が高い。H型FERの異なる耐熱水性について、欠陥構造の影響及びSDAとゼオライト骨格の結合状態の差異より議論した。

#### メルトフラクチャー、シャークスキンを解析するには?

高取永一

「押出成形のトラブル対策Q&A」 Q59, 212-220 株式会社技術情報協会 (2010)

メルトフラクチャーとシャークスキンは押出成形において頻出するトラブルである。近年では、輸送上での環境負荷の軽減の観点から、各種の容器が硝子や金属製から樹脂製への置き換えが進んでいる。このため、大型容器を高速で押出し成形することが多くなってきた。この際、避けて通ることの出来ないトラブルが、メルトフラクチャーとシャークスキンである。本稿では、メルトフラクチャーやシャークスキンの現象について整理した後、これらの解析の手法について紹介した。メルトフラクチャーやシャークスキンの解析の要点は、粘弾性の解析にある。せん断応力と伸張応力のバランスが重要になる。実用的には流動曲線の把握が最重要課題である。高粘度の樹脂を扱っているので、通常であれば、考慮に入れない部分、たとえば、キャピラリーレオメーターの樹脂溜めなどでのせん断応力を考慮に入れる必要がある。臨界せん断速度などのひずみ速度ではなく、臨界応力が重要な指標となる。その他の粘弾性の指標としてはコンプライアンスや伸張粘度も重要である。さらに、分子量分布や分岐などの分子構造や添加剤、成形機の構成なども解析に影響を与える因子である。

#### 高分子分岐構造の研究

高取永一

東ソー分析センター技術資料 (2010)

高分子工業において、加工特性の改良などを目指して行われている分子設計では、長鎖分岐は極めて重要な鍵である。このため、実用面からも、基礎物性の面からも注目され、膨大な数の文献や特許が存在する。



我々は、実際の高分子において、長鎖分岐を検出するための方法について、調査を行ってきた。色々な検出方法が提案されているが、この長鎖分岐について鳥瞰できるような資料は存在しないのが実情である。そこで、長鎖分岐の分析・解析の基礎とするため、手の届く範囲にある資料や知見の収集に着手した。数年前に一度、収集した結果を取りまとめ、技術資料として提供することができた。その後、さらに充実した資料の作成のリクエストがあり、調査を継続した。その結果、最近のマスフラクタルの考え方を応用した中性子散乱による分岐構造の検討を含め、NMR測定、溶液論的手法、粘弾性による検出方法までの広い範囲について、長鎖分岐の分析・検出方法を鳥瞰することができる資料を作成することができた。

#### 高密度ポリエチレン溶融体の臨界せん断応力の測定法および分子量、分子量分布依存性

志村尚俊、高取永一、山本武志

成形加工、**22**(6)、306-311 (2010)

高密度ポリエチレン溶融体の流動曲線に現れる不連続点は臨界せん断応力で特徴づけられる。本報告では、速度制御型のキャピラリーレオメータで簡便に臨界せん断応力を求める手法を提案し、樹脂の分子量、分子量分布、押出し物（ストランド）表面の分子量との関係について考察した。流動初期に現れる圧力ピーク値から臨界せん断応力を評価し、臨界せん断応力と分子量および分子量分布との関係について調べたところ、分子量が大きくなるほど、また分子量分布が広がるほど臨界せん断応力が小さくなった。試験後、分子量を測定すると、ストランド全体に比べストランド表面の分子量は低下しており、その程度は臨界せん断応力が小さくなっているものほど、顕著であった。このことから、臨界せん断応力の低下は表面に低分子量成分が析出することが原因であることが示唆された。

#### 溶媒グラジエントHPLC法によるエチレン-酢酸ビニル共重合体の解析

香川信之、岡崎玲子、伊藤 明

分析化学、**59**(9)、793-799 (2010)

逆相モードの溶媒グラジエント高速液体クロマトグラフィーを用いて、共重合組成の異なるエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）の溶出挙動を解析した。本検討のために、酢酸ビニル含有量が18~80wt%のEVAを分子量分別して、分子量分布が狭く、酢酸ビニル含有量の異なる試料を調製した。これらの試料を用いた検討により、移動相の組成を貧溶媒であるアセトニト

リル100%から良溶媒であるクロロホルム100%に直線的に変化させると、EVAは分子量に依存せず、酢酸ビニル含有量の高い成分から順に溶出した。また、EVAが溶出する時点での移動相中のクロロホルム組成は、EVA中の酢酸ビニル含有量と良好な相関関係があることが明らかとなった。さらに、この時の移動相組成は、アセトニトリル/クロロホルム系でのEVAの臨界吸着点と一致した。

#### 第IV部 18章 高速液体クロマトグラフィー

香川信之

高分子分析入門、講談社サイエンティフィック、420-426 (2010)

高分子のみならず、添加剤、不純物分析において、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）は非常に重要な分析法である。本章では、HPLCの原理、装置、実際の分析に関する技術的な項目について解説する。

#### シリカガラスの製造方法と物性

堀越秀春

ニューガラス大学院 応用課程テキスト、9、1-27 (2009)

シリカガラス（石英ガラス）には種々の製造方法があり、製造されたシリカガラスは、その製法により物性が異なる。シリカガラスの構造の特徴に関して説明した後、シリカガラスの製法と物性との関係をまとめた。

#### 紫外レーザー照射に対する石英材料内部損傷しきい値の温度依存性

三上勝大\*、本越伸二\*、藤田雅之\*、實野孝久\*、高井正憲、宰原健二、堀越秀春

レーザー研究、**38**(8)、620-623 (2010)

高出力レーザーシステムにおける光学素子のレーザー損傷しきい値は、レーザーの出力を制限する極めて重要なパラメータの一つである。しかし、冷却YAGレーザーのように、光学素子の温度を変化させた場合の損傷しきい値に対する研究は少ない。本研究は、試料温度が損傷機構に与える影響を解明する事を目的とする。不純物濃度が異なる5種類の石英バルク試料に対して、-150℃~200℃の温度範囲でレーザー損傷しきい値を評価した。その結果、低温になるほどレーザー損傷しきい値は上昇し、その変化は、不純物含有量にほとんど依存しない事が明らかとなった。レーザー損傷しきい値の温度依存性は、電子雪崩過程の温度依存性に起因する可能性がある事が分かった。この結果



は、レーザー損傷機構を解明する上で重要な結果である。

#### 太陽電池用材料のコーティングによる高能率化技術

岸本泰一

太陽電池と部材の開発・製造技術 (第4節第1項、270-276、2010)

多角的な研究開発がますます進む太陽電池であるが、主だった開発は「太陽電池セルに与えられた光を如何に効率的に電気に変換するか」、に集中されており、「太陽電池セルに如何に多くの光を与えるか」は未だ開発の余地が多い。そこで筆者達は後者に注目することで、新規な含フッ素アクリルコート材を開発した。

#### Trifluoroacetaldehyde: a Useful Industrial Bulk Material for the Synthesis of Trifluoromethylated Amino Compounds

Hideyuki Mimura, Kosuke Kawada, Tetsuya Yamashita\*, Takeshi Sakamoto\*, Yasuo Kikugawa\*

Journal of Fluorine Chemistry, 131, 477-486 (2010)

トリフルオロアセトアルデヒドのアプリケーションとして、医農薬分野で頻出するトリフルオロエチルアミノ化合物の合成を検討した。還元アミノ化反応によるトリフルオロエチルアミン類の合成に関して、N,O-アセタール化合物を前駆体として用いることによる基質適用範囲の広い方法を確立した。また、光学活性  $\alpha$ -置換トリフルオロアミノ化合物の合成に関して、トリフルオロメチル-*t*-ブチルスルフィンイミン (TFTBSI) を前駆体として用いることにより、各種反応 (フェニル化反応、アリル化反応、Reformatsky反応) において  $\alpha$ -置換トリフルオロアミノ化合物がジアステレオ選択的に得られ、実用的な方法として期待される。

#### 固体アルミノキサン開発におけるTFCの取り組み

加地栄一

次世代ポリオレフィン総合研究、3、83-86 (2009)

メタロセン触媒などの助触媒として用いられるメチルアルミノキサンを、担体を用いずに粒度分布の揃った固体メチルアルミノキサンに調製する方法を開発し、その物性および重合性能に関する結果を併せ、最近の成果について報告した。