

## 投稿論文要旨 2011年10月1日～2012年9月30日

### Estimation of lipoprotein profile in patients with type II diabetes and its relevance to remnant lipoprotein cholesterol levels.

H. Yoshida\*, Y. Hirowatari, H. Kurosawa\*,  
D. Manita, H. Yanai\*, K. Ito\*, N. Tada\*  
Atherosclerosis. **222**, 541-544 (2012)

2型糖尿病患者194名に対してイオン交換クロマトグラフィーによるリポ蛋白定量法 (AEX-HPLC)、アガロースゲル電気泳動法によりリポ蛋白プロファイルを測定し、動脈硬化のリスクマーカーとして証明されているレムナント様リポ蛋白コレステロール値 (RLP-C) との関連性を調べた。AEX-HPLCでは、すべての検体で良好な分離が可能であったが、アガロースゲル電気泳動法では、194名中8名で分離不良が発生した。また、AEX-HPLCによるIDLコレステロールとVLDLコレステロールとRLP-Cとは良好な相関関係を示した。AEX-HPLCによるIDLコレステロールとVLDLコレステロールは、RLP-C高値の糖尿病患者の治療の指標として有用であると考えられた。

### Increase of electronegative-LDL-fraction ratio and IDL-cholesterol in chronic kidney disease patients with hemodialysis treatment

Y. Hirowatari, T. Y. Homma\*, J. Yoshizawa\*,  
K. Homma\*

Lipids in Health and Disease. **11**, 111-113 (2012)

イオン交換クロマトグラフィーによるリポ蛋白定量法 (AEX-HPLC) においてLDL亜分画を分離した。銅イオンにより軽度酸化させたマイナスチャージを増加させたLDLは溶出時間の遅いピークとして認識された。人工透析を受けている慢性腎障害患者では溶出時間の遅いLDL分画の割合が有意に増加し、IDLコレステロールも増加していた。AEX-HPLCによるLDL亜分画コレステロールとIDLコレステロールは慢性腎障害患者の冠動脈疾患のリスクマーカーとして有用である可能性を示した。

### 高速液体クロマトグラフィーによるリポ蛋白定量法 廣渡祐史、吉田 博\*

臨床化学 **41**, 327-335 (2012)

液体クロマトグラフィーによるリポ蛋白分析法としては、原、岡崎らが報告したゲルろ過クロマトグラフィーによる方法、山口、萩中らが報告したイオン交

換クロマトグラフィーによる方法、そして、我々の方法がある。原、岡崎らのゲルろ過クロマトグラフィーによる方法はHDLは良好に分離されるが、LDL、IDL、VLDLの分離は十分でなく、クロマトグラムの波形を数学的な手法 (ガウス近似法) によりこれらのリポ蛋白の定量を可能とした。山口、萩中らが報告したイオン交換クロマトグラフィーによる方法は、HDL、LDL、VLDLが良好に分離された。我々は、表面に細孔径を有しないゲルを充填したカラムを用いることにより、HDL、LDL、IDL、VLDLのリポ蛋白の分離を可能とした。

### 全自動高感度エストラジオール (hsE2) 測定試薬の開発

小崎慎矢、木村淑子、新谷晃司、松葉隆雄、永田喜彦  
東ソー研究・技術報告 (第55巻、37-43、2011)

独自に高い親和性と特異性を有する抗エストラジオールウサギモノクローナル抗体を作製し、本抗体を用いたディレイ1ステップ競合法を原理としてAIA試薬を構築した。その結果、自動免疫測定装置 (AIA-2000、AIA-1800、AIA-900及びAIA-600 II) を用いて短時間で高感度なエストラジオール測定試薬を開発することができた。本報告では、開発の経緯とともに試薬性能を報告する。

### Identification and Biochemical Characterization of a Novel Autotaxin Isoform, ATX $\delta$ , with a Four-amino Acid Deletion

T. Hashimoto\*, S. Okudaira\*, K. Igarashi, K. Hama\*,  
Y. Yatomi\*, J. Aoki\*

The Journal of Biochemistry, **151**(1), 89-97 (2012)

オートタキシン (ATX) は、これまで3種のスプライシングアイソフォーム (ATX  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ) が報告されていた。今回同定したATX  $\delta$  はATX  $\epsilon$  のL2リンカー領域に4アミノ酸の欠失を持つ新たなATXの選択的スプライス変異体である。ATX  $\delta$  はATX  $\beta$  と同様の酵素活性を有し、共に2価陽イオン感受性と細胞運動刺激活性を示した。ATX  $\beta$  とATX  $\delta$  は魚類から哺乳動物まで生物の広い範囲で存在するが、ATX  $\delta$  はATX  $\beta$  とはヒト組織中で異なる発現パターンを示す。これらの結果は、ATX  $\delta$  が2番目の主要アイソフォームであり、潜在的なバイオマーカーであることを示している。

### Serum Autotaxin is not a Useful Biomarker for Ovarian Cancer

K. Nakamura\*, K. Igarashi, R. Ohkawa\*, H. Yokota\*, A. Masuda\*, S. Nakagawa\*, T. Yano\*, H. Ikeda\*, J. Aoki\*, Y. Yatomi\*

Lipids 47(9), 927-930 (2012)

オートタキシン (ATX) の mRNA の発現増強は、様々な癌細胞や組織で報告されており、癌細胞における ATX の過剰発現を介した LPA の産生更新により癌の進行や転移に関与することがこれまで報告されている。代表例である卵巣癌において組織中での ATX 濃度上昇、腹水中での濃度上昇報告があるが、血清中での ATX 濃度の報告はなく、卵巣癌マーカーとして期待されていた。今回、卵巣癌患者における血清中の ATX 濃度を定量測定し、臨床検査パラメータとしての有用性を検討した。その結果、組織、腹水中とは異なり血清中の ATX 濃度は健常者のレベルと比較して、卵巣癌患者で増加が認められず、卵巣癌血清マーカーとしての有用性がないこと、卵巣癌組織、腹水中の濃度を血液中には反映せず、これまで推察されていた卵巣癌患者血清中の ATX 濃度上昇がないことを明らかにした。

### Development of a Transcription-Reverse Transcription Concerted Reaction Method for Specific Detection of Human Enterovirus 71 from Clinical Specimens.

N. Nakajima, Y. Kitamori, S. Ohnaka, Y. Mitoma, K. Mizuta\*, T. Wakita\*, H. Shimizu\*, M. Arita\*

J Clin Microbiol. 50(5), 1764-1768 (2012)

手足口病の鑑別診断において、原因ウイルスのうち重篤な中枢神経合併症を引き起こすエンテロウイルス 71 (EV71) の TRC 法による検出試薬を開発し、臨床検体にて有用性を確認した。手足口病患者の咽頭拭い液の核酸抽出物 61 例を用いて評価を行ったところ、EV71 を特異的に検出し、他のウイルスに交差反応を示さないことが明らかとなった。さらに本試薬は迅速、簡便であることから医療機関における手足口病のリスク評価、EV71 伝播状況の把握に寄与すると考えられる。

### Accurate and Rapid Novel Genetic Diagnosis for Detection of Sentinel Lymph Node Metastasis in Breast Cancer Patients.

H. Iinuma\*, J. Tamura\*, D. Omoto, N. Kamo\*, S. Ohnaka, Y. Mitoma, Y. Miyazawa\*, K. Okinaga\*,

T. Imamura\*, R. Fukushima\*, T. Watanabe\*, T. Ikeda\*

Br J Cancer. 107(4), 724-731 (2012)

TRC 法による CK19 / CEA mRNA 測定試薬を用い、乳癌センチネルリンパ節転移診断における有用性を確認した。乳癌患者 131 人、センチネルリンパ節 264 個を対象に検討し、一般的な病理学的検査法と比較したところ、感度 97.1%、特異度 99.2% と非常に高い精度で診断可能であることが示された。

### 微細孔での誘電泳動を利用した高効率細胞融合法の開発

二見 達、丸山高廣、増田麻帆、森本篤史

細胞工学、30(11)、1194-1201 (2011)

細胞融合の手法として、一般にポリエチレングリコール法、電気融合法等がある。しかしこれらの方法は、融合させたい 2 種の細胞を細胞懸濁液中で集団として取り扱うため、2 種の細胞が 1 対 1 で融合する確率 (融合効率) が極めて低い。我々は、誘電泳動力という電気的な力で、細胞と同等の大きさの微細孔に細胞個々を固定して取り扱う事により、2 種の細胞を 1 対 1 で高効率に融合する方法を開発したので紹介する。

### Efficient expression of recombinant soluble human Fc $\gamma$ RI in mammalian cells and its characterization.

Y. Asaoka, T. Tanaka, K. Tsumoto\*, M. Tomita\*, T. Ide

Protein Expr. Purif., 82(1), 155-61 (2012)

ヒト Fc $\gamma$ RI (CD64) はヒト IgG に対して高い親和性を有するレセプターとして知られており、ヒト免疫機能において重要な役割を担っている。しかしながら、このヒト Fc $\gamma$ RI の詳細な機能解析は進んでいない。そこで、我々はヒト Fc $\gamma$ RI の大量調製および機能解析を行った。ヒト Fc $\gamma$ RI の細胞外領域を、可溶性組換えヒト Fc $\gamma$ RI (srhFc $\gamma$ RI) として、動物細胞 (CHO 細胞, DXB11 株) にて発現を行った。srhFc $\gamma$ RI 発現株に対して dihydrofolate reductase (DHFR) / methotrexate (MTX) による遺伝子増幅を行うことにより、srhFc $\gamma$ RI を高発現する細胞株を樹立した。さらにバイオリアクターによる高密度培養を連続的に行うことで srhFc $\gamma$ RI を大量生産し、イオン交換、アフィニティー精製を組み合わせることで効率的に精製した。精製された srhFc $\gamma$ RI の機能解析を行ったところ、高い親和性 (KD = 1.6  $\times$  10<sup>-10</sup>) を確認した。

### Enhanced production of astaxanthin in *Paracoccus* sp. strain N-81106 by using random mutagenesis and genetic engineering

Teruhiko Ide, Megumi Hoya\*, Toru Tanaka, Shigeaki Harayama\*

Biochem. Eng. J., 65, 37-43 (2012)

アスタキサンチンは高い抗酸化作用を示す物質として知られており、化粧品添加剤、飼料色揚げ剤などの用途に使用されている。海洋性細菌の *Paracoccus* sp. N81106 株は、アスタキサンチンを産生する細菌として初めて同定された。しかしながら、アスタキサンチンの生産性が低いため産業応用は困難であった。そこで、変異育種法と遺伝子組換え技術によりアスタキサンチンの生産性向上を図った。変異育種法により得られたアスタキサンチン変異株 NG5 は野生株に対して約 20 倍生産性が向上した。さらに、*Paracoccus* 属細菌への大腸菌接合伝達法による遺伝子導入技術を開発し、アスタキサンチン生産遺伝子を NG5 株に導入したところ、さらに生産性が向上し、野生株に対して約 56 倍向上させることに成功した。

### Effective expression of soluble aglycosylated recombinant human Fc $\gamma$ receptor I by low translational efficiency in *Escherichia coli*

Kouta Hatayama\*, Yoshiharu Asaoka, Megumi Hoya\*, Teruhiko Ide

Appl. Microbiol. Biotechnol., 94, 1051-1059 (2012)

ヒトの抗体受容体の一つである Fc $\gamma$ RI を、大腸菌宿主のペリプラズムで可溶性の組換えタンパク質 (rhFc $\gamma$ RI) として発現させる方法を構築した。特に、発現ベクターの塩基配列を改変することで rhFc $\gamma$ RI 発現の翻訳効率を制御し、それにより可溶性 rhFc $\gamma$ RI の生産性を向上させることが可能であることを示した。また、rhFc $\gamma$ RI の糖鎖修飾の有無による抗体 (IgG1, IgG2, IgG3, IgG4) 結合への影響を表面プラズモン共鳴法により解析した。その結果、糖鎖がなくても IgG1 と IgG3, IgG4 への結合に大きな影響はないが、糖鎖がないことにより IgG2 への結合が僅かに強くなることが示唆された。

### Low-Temperature Superplasticity in Nanocrystalline Tetragonal Zirconia Polycrystal (TZP)

Hidehiro Yoshida\*, Koji Matsui, Yuichi Ikuhara\*

J.Am.Ceram.Soc., 95(5), 1701-1708 (2012)

最近開発された 5.69mol% YO<sub>1.5</sub>, 0.60mol% AlO<sub>1.5</sub> を含む ZrO<sub>2</sub> 粉末を用いて、常圧焼結でナノ正方晶

ZrO<sub>2</sub> 多結晶体 (TZP) を作ることに成功した。結晶粒径は、1150°C × 10h 焼結の TZP で 160nm, 1100°C × 100h 焼結の 0.25mol% Ge ドープ TZP で 150nm であった。TZP と Ge ドープ TZP は両方とも正方晶単相であり、粒界面にはアモルファス層あるいは第二相粒子は観察されなかった。高分解能透過電子顕微鏡 (HRTEM), 走査透過電子顕微鏡 (STEM) 及びナノプローブエネルギー分散型分光法 (EDS) 測定により、Y<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup> が TZP の粒界近傍に偏析していることが分かった。TZP と Ge ドープ TZP の超塑性挙動を調べると、評価温度 1150°C ~ 1300°C, 初期歪速度 1.4 × 10<sup>-5</sup> ~ 1.0 × 10<sup>-2</sup>S<sup>-1</sup> の範囲で、延性が 100% 以上を示しており、Ge ドープ TZP では、1150°C, 1.4 × 10<sup>-5</sup>S<sup>-1</sup> 条件で約 200% に到達した。本結果は、超塑性の発現温度が従来のサブミクロン粒径の TZP よりも 150°C 低下しており、この大幅な低温化は粒径微細化の効果で説明される。

### Construction of affinity changeable antibody in response to Ca<sup>2+</sup>

Eiry Kobatake\*, Chihiro Kosaku\*, Satoshi Hanzawa, Masayasu Mie\*

Biotechnology Letters 34(6), 1019-1023 (2012)

抗体の改変により親和性を外部環境変化にตอบสนองして変化させることを試みた。Ca<sup>2+</sup> と結合することにより立体構造が変化するタンパク質であるカルモジュリン (CaM) に着目し、抗リゾチーム抗体と CaM の融合タンパク質化を作成し、Ca<sup>2+</sup> 濃度とリゾチームへの親和性を測定した。融合蛋白質は VH-CaM-VL の構成とし、親和性は表面プラズモン共鳴法 (SPR) により測定した。本改変抗体のリゾチームに対する Ka 値は Ca<sup>2+</sup> 非存在下では約 2  $\mu$ M だったが、Ca<sup>2+</sup> 濃度依存的に Ka 値を上昇し、0.2mM Ca<sup>2+</sup> 存在下では約 6 倍の 12  $\mu$ M を示した。すなわち、Ca<sup>2+</sup> による抗体親和性を変化させることに成功した。本技術による各種抗体の改変により高性能なアフィニティー精製リガンドや抗体センサーの創製が期待される。

### イットリア安定化ジルコニアの焼結メカニズム：イットリウムイオン (III) の粒界偏析効果

松井光二

東ソー研究・技術報告 (第 55 巻、7-18、2011)

2, 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化正方晶 ZrO<sub>2</sub> 多結晶体 (2Y-及び 3Y-TZP) と 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 安定化立方晶 ZrO<sub>2</sub> 多結晶体 (8Y-CSZ) の焼結過程での微構造発達を、1100 ~ 1500°C の温度範囲で調べた。特に、Y<sup>3+</sup> の粒界

偏析と結晶粒内分布は、透過電子顕微鏡及び走査透過電子顕微鏡とナノプローブエネルギー分散X線分光法を用いて解析した。8Y-CSZの結晶粒径は、1200℃以上で2Y-及び3Y-TZPよりもかなり大きくなった。これらの焼結体の粒界面には、アモルファスや第2相は存在せず、 $Y^{3+}$ が約10 nm以下の幅で偏析しており、8Y-CSZの $Y^{3+}$ の偏析量は、2Y-及び3Y-TZPよりもかなり少ないことが分かった。この結果は、 $Y^{3+}$ の偏析量が粒成長挙動に直接関与しており、 $Y^{3+}$ 偏析量の増加によって粒成長が抑制されていることを示している。このことから、焼結過程での粒成長挙動は、粒界に偏析している $Y^{3+}$ の溶質ドラッグ効果によって解釈可能であり、粒成長に直接影響する $Y^{3+}$ の偏析は、粒界偏析誘起相変態の駆動力に密接に関係している。

#### Incubation Time Free CVD - TiO<sub>2</sub> Film Preparation Using a Novel Titanium Precursor, Ti-DOT

Hirokazu Chiba, Ken-ichi Tada\*, Toshiki Yamamoto, Kohei Iwanaga, Atsushi Maniwa, Tadahiro Yotsuya, Noriaki Oshima, Hiroshi Funakubo\*

東ソー研究・技術報告(第55巻、3-6、2011)

新規な前駆体である ethene-1,2-diylbis(*tert*-butylamido) diisopropoxotitanium [Ti[N(<sup>t</sup>Bu)CH=CHN(<sup>t</sup>Bu)](O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, **1**; Ti-DOT] 及び ethene-1,2-diylbis(*tert*-butylamido)di-*tert*-pentyloxotitanium [Ti[N(<sup>t</sup>Bu)CH=CHN(<sup>t</sup>Bu)](O<sup>i</sup>Pe)<sub>2</sub>, **2**] を原料とし、酸化剤として酸素を用いた化学気相成長法(CVD)により、アモルファス SiO<sub>2</sub> 基板上に 200-400℃で TiO<sub>2</sub> 薄膜を形成した。成膜遅延時間(インキュベーションタイム)が短いため、Ti-DOTと**2**を用いた際の TiO<sub>2</sub> 薄膜の堆積量は、titanium tetraisopropoxide [Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>, **3**; TTIP]を用いた際の堆積量よりも明らかに大きかった。また、TTIPから作製された薄膜と比較して、Ti-DOTから作製された薄膜はより表面荒れが小さいことがAFM測定により観察された。さらに、アスペクト比5のアモルファス SiO<sub>2</sub> ホール基板上に Ti-DOTを用いて成膜された TiO<sub>2</sub> 薄膜が良好な段差被覆性を示した。

#### Development of Novel Silicon Precursors for Low-Temperature CVD/ALD Processes

Kohei Iwanaga, Ken-ichi Tada\*, Hirokazu Chiba, Toshiki Yamamoto, Atsushi Maniwa, Tadahiro Yotsuya and Noriaki Oshima

ECS Trans. 41(2), 211-218 (2011)

CVD/ALD材料として、良好な気化特性と低い分

解温度を有する新規ケイ素化合物 Si-TBES 及び Si-TBAS を開発した。これらを用いて CVD 法により酸化ケイ素薄膜を作製したところ、成膜速度が既存材料である SiH(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (TDMAS) に比べ高く、高効率で薄膜が作製可能であることが明らかになった。成膜速度の酸素濃度依存性から、新規材料が酸素と高い反応性を有することが、成膜効率の向上に寄与していることが示唆された。

#### 還元的酸化法によるプロピレンオキシドの直接合成

土井孝夫、藤田 匠、森 嘉彦、小栗元宏

東ソー研究・技術報告(第55巻、19-26、2011)

プロピレン、2級アルコールおよび酸素を原料とする新規なプロピレンオキシド(PO)合成法を見出した。新合成法の鍵は、2価のパラジウム錯体とチタノシリケート(TS)からなる混合触媒を用いることであり、嵩高い配位子(2,9-ジメチル-4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン配位子)、反応条件(温度、酸素分圧)および溶媒(N,N-ジエチルアセトアミド)を選定することにより、高収率でPOが得られた。TS触媒あたりのPO生成量、即ちPO-STYは1,700 g-PO/kg-TS/hを示し、水素/酸素法のそれに比べ約70倍触媒活性が向上した。また、PO選択率はプロピレン基準で98%、2-プロパノール基準で48%と比較的高い値であった。

#### 発泡紙カップ用ラミネート技術の開発

増田 淳、永野洋介、幸田真吾

東ソー研究・技術報告(第55巻、45-48、2011)

スープやカップ麺の容器に用いられる発泡紙カップの断熱性向上を目的とした新規ラミネート技術を開発した。従来の発泡紙カップは、中密度PE(耐熱層)/紙/低密度PE(発泡層)の積層構成であり、加熱処理で紙より発生した水蒸気を利用して、低密度PE(発泡層)を発泡させる技術で製造される。一方、新規ラミネート技術の積層構成は、中密度PE(耐熱層)/低密度PE(発泡層)/紙/低密度PE(発泡層)であり、紙の両面に低密度PE(発泡層)を配置することで発泡層厚みの増加が可能となり、断熱性の向上が期待できる。

#### 金属接合用 PPS について

山野直樹

「樹脂と金属の接着・接合技術」、181-189、技術情報協会(2012)

金属と樹脂とを射出成形で一体化する射出接合技術

が高生産性等の点から注目されている。当社では射出接合技術である Nano Molding Technology (NMT) に適した金属接合用 PPS を開発した。本報では、金属接合用 PPS とアルミニウムとの接合強度、成形条件と接合強度の関係、接合強度の耐久性 (冷熱衝撃試験等)、金属の種類 (銅、他) と接合強度、金属接合用 PPS のグレードラインナップ、用途例について紹介した。

### 高圧法ポリエチレンの需要および技術動向

菊地元三

次世代ポリオレフィン総合研究、vol.6、21-24、三恵社 (2010)

高圧法プラントにて製造される低密度ポリエチレン (以下高圧法ポリエチレン) に焦点をあて、製造方法や種類を概説し、世界各地の需給および技術動向を紹介した。北米、西ヨーロッパの需給は超過供給である。一方、アジアは、新興国の経済発展を背景に超過需要であり、今後も世界の高圧法ポリエチレンの市場を牽引していくと考えられる。西ヨーロッパの一部のポリエチレン供給メーカーやアジア新興国のメーカーは、新興国の汎用品向けに 40 万トン / 年規模の巨大なチューブラー PE プラントを新設する予定となっている。一部の日本のポリエチレン供給メーカーは、高付加価値を狙って、太陽電池封止膜用途に EVA の生産比率を増加させている。世界的にも、太陽電池封止膜用途の EVA へ生産がシフトする可能性がある。

### 共押出コーティング・ラミネーション法のトラブル対策

増田 淳

「フィルムの加工トラブル対策技術」、130-144 サイエンス & テクノロジー社 (2012)

共押出コーティング・ラミネーション法は、紙・プラスチックフィルムなどの基材に一工程で複数の樹脂を積層できる成形法であり、包装フィルムなどの製造に多く用いられる。本報では、この共押出コーティング・ラミネーション法に関するトラブル対策を紹介した。共押出 (PE / PE) で発生する界面不安定化現象は、厚みの薄い PE 層の弾性を低下させることで解消できる。また、共押出 (PE / PP) で発生する層間の接着不良は、流動性の指標となる平均緩和時間の短い PE を用いることで改良できる。

### 外面腐食検査においてロボットテクノロジーに求めるもの

奥田猛生

アロマティックス (第 64 巻 (新年号)、14-18)、2012)

配管の外面からの腐食はその発生機構上、抜き取り検査ではなく、全面検査が効果的である。一方で、配管は空間的広がりが大きく、断熱材に石綿を含むケースがある等の理由で全面検査工事の難易度が高くなり、コストが増大する。当社南陽事業所での試算では検査に 60 億円が必要であり、配管内を自走するロボットにより全面肉厚検査が出来れば大幅なコストダウンが可能となる。現在、財団法人やまぐち産業振興財団の支援の下、経済産業省平成 22 年度戦略的技術支援事業 (地域イノベーション創出研究開発事業) として採択を受け、国立大学法人東京工業大学広瀬・福島研究室、株式会社ハイボット、株式会社シーエックスアールと共に東ソー株式会社南陽事業所が委託研究開発事業として研究開発中である。

### 苛性ソーダ (水酸化ナトリウム) 工業的製法と用途

吉田 健

日本化学会 化学と教育 (60 巻 3 号、118-121、2012)

苛性ソーダは様々な産業の基礎素材として重要な役割を担っている化学製品であり、塩 (NaCl) を原料とした電解ソーダ法で製造されている。電解ソーダ法には水銀法、隔膜法、イオン交換膜の製法があるが、わが国では水銀法から隔膜法への転換を経て、現在では全てイオン交換膜法となっている。

本稿では当社での実例も交えながら、イオン交換膜法による苛性ソーダの工業的製法と用途について紹介する。

### Effect of oxygen concentration in NH<sub>3</sub>-SCR reactoin over Fe-and Cu-loaded beta zeolite

Y. Takamitsu, Y. Ito, H. Ogawa, T. Sano \*

Journal of the Japan Petroleum Institute, 55(1), 57-66 (2012)

鉄および銅担持ベータ型ゼオライトを用いて、アンモニア SCR における酸素濃度の影響を調査した。両者で酸素濃度の影響は大きく異なっており、酸素濃度を 5% から 20% まで高くすると、鉄担持ゼオライトでは反応速度が顕著に上昇したが、銅担持ゼオライトでは反応速度の変化は小さかった。反応次数の温度依存性を調査したところ、いずれの触媒においても温度上昇に伴い見かけの酸素次数は低下した。鉄担持ゼオライトでは 0.9 次が 0.4 次 (150 → 200°C)、銅担持ゼオライトでは 0.2 次が 0.1 次に変化した (125 → 175°C)。温度上昇に伴う酸素次数の低下幅はアンモニア次数の上昇幅と一致しており、律速過程においてアンモニアが酸素の吸着を阻害していることが示唆された。

## ポリウレタンの化学と最新応用技術

木曾浩之

(株)シーエムシー出版

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、難燃剤、鎖延長剤、架橋剤等の副資材が、種々の用途と要求物性に応じて使われている。近年、環境問題の高まりから、主原料に加えてこれら副資材についても様々な改良が行なわれている。

触媒は、ポリウレタンフォーム製造において、硬化(発泡)速度だけでなく、フォームの流動性、発泡時のセルの安定性、フォーム物性等に大きな影響を与える。このため、触媒の選択及びその使用量は極めて重要である。特に、自動車、家具、建材の分野では、有機揮発性物質 (VOC) の削減、代替フロン発泡剤への切换等々の大きな技術的課題があり、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、最近の技術動向を紹介しながら、ポリウレタン触媒の特性と選定のポイントについて解説した。

### 4章：シリカ・アルミナ系吸着材-製法、構造と性質および用途 (4.5 ゼオライト系吸着材 4.6 触媒および触媒担体としてのゼオライト 4.7 その他の新規のゼオライト吸着剤) を執筆担当

小川 宏

分離技術シリーズ「吸着剤とその応用-その性質と利用法」 分離技術会編

本書は、吸着材の構造に基づく性質、製法及び応用をできる限り容易に説明したものであり、分離技術者のみならず新たに吸着操作に取り組む方を対象にした解説書である。分離操作は、対象によってプロセスや分離材料の選定、操作条件を設定した適切な作業で初期効果が得られる。本書は吸着材に焦点をあて、分離技術を成り立たせるための技術要素が説明されている。

4章にて、ゼオライト系吸着材の構造と性質、更には製法と用途を原理を交えて述べた。

### 有機EL正孔輸送材料

松本直樹

MATERIAL STAGE, 11 (12), 63-66 (2012)

正孔輸送材料の高正孔移動度化は、有機EL素子の低電圧駆動を実現する上で重要なポイントとなっている。本稿では、高移動度を達成するための分子設計指針について述べ、更に、実際に開発した材料が正孔輸送特性に優れることを示した。また、近年実用化に向

けた検討が活発化している燐光素子用の正孔輸送材料についても、開発化合物の一例を紹介した。

### 長寿命、低電圧駆動を実現する有機EL用正孔輸送・電子輸送材料

松本直樹

技術情報協会 これからの蓄・省エネルギー材料の開発における機能性付与技術

有機EL素子では、電荷輸送層(正孔輸送層、電子輸送層)と発光層を積層した有機多層構造が広く採用されている。これは、電荷の輸送と発光の機能を分離することにより、電極から注入された電子と正孔を発光層内で効率良く再結合させることが可能になるためである。また、電荷輸送と発光の機能分離は、有機EL素子の長寿命化や低電圧駆動化に対しても効果がある。本稿では、電荷輸送材料(正孔輸送材料、電子輸送材料)に要求される特性および材料の高性能化について、開発事例を交えながら紹介した。

### Adsorption of Toluene on Alkali Metal Ion - Exchanged ZSM-5 and $\beta$ - Zeolites under Humid Conditions

Y. Takamitsu, K. Ariga, S. Yoshida, H. Ogawa, T. Sano \*

Bulletin of the Chemical Society of Japan, 85(8), 869-876 (2012)

自動車排ガスの炭化水素トラップ剤の検討を行った。種々のアルカリ金属 (Li, Na, K, Rb, Cs) で交換したゼオライト (特に ZSM-5 と beta) を用いて、水共存下におけるトルエンの吸脱着挙動を観察したところ、水が共存するとトルエン吸着量は大幅に低下することが確かめられた。水の影響はアルカリ金属イオンによって異なっており、Cs 交換ゼオライトは水による阻害を受けにくかった。水共存下では、トルエンは主にゼオライト骨格酸素と相互作用して吸着していると考えられ、Cs イオンは骨格酸素の負電荷を強くすることで吸着力の向上に寄与していると考えられた。

beta, ZSM-5, Y, mordenite の脱離温度を比較したところ、ゼオライト骨格の違いが吸着力に及ぼす影響は小さく、むしろ交換金属種やシリカ比といった組成の違いのほうが影響力が強いことが確認された。

### Dielectric and Electromechanical studies on Plasticized PVC Fabricated from Plasticsol

T. Sato, M. Ali \*, T. Ueki \*, T. Hirai \*, T. Sato \*

Polymer International in press. DOI:10.1002/pi.4343

ペースト塩ビを可塑剤添加により可塑化した PVC プラスチゾルを加熱溶融・ゲル化して成形した PVC ゲルは、種々の用途に使用されている。しかし、電気化学的に不活性な材料として知られている。

本報では、60%以上可塑剤を含有し、加熱溶融・ゲル化して成形した PVC ゲルについて、誘電特性、空間電化分布、機械特性、内部構造、及び電気力学特性を測定することにより、電気活性物質としての適用可能性を探索した。

PVC ゲルは、低周波領域での著しく大きな誘電率、陰極側のみの電荷の蓄積、優れた機械特性を示した。電荷の蓄積は、2つの電極間に平行に設置した PVC ゲルに直流を流し陰極側の静電引力の発現に寄与している。

SWAXS 分析により、PVC ゲルの電気的特性は、20nm 以上の架橋点間距離を有する物理架橋点に起因して発現していると推定した。

これらの電気的特性を考慮すると、60%以上可塑剤を含有した PVC プラスチゾルを、加熱溶融・ゲル化して成形した PVC ゲルは、電場駆動性を示す材料として期待できる。

#### ウレタンフォームのゼロエミッションを目指して

##### 一強樹脂化反応性触媒の開発一

鈴木孝生、高橋義宏、徳本勝美、木曾浩之

東ソー研究・技術報告 (第 55 巻、27-35、2011)

ポリウレタン (PU) は、その優れた特性を利用し、多彩な分野と製品に使用されている。一方、安全性や環境面への配慮から、揮発性有機化合物 (VOC) の低減が強く求められている。

この要求に対し、PU フォームの製造に用いられるアミン触媒においては、水酸基、第一級/二級アミノ基を有する反応型アミン触媒が提案されている。反応型触媒は、PU 製造過程でイソシアネートと反応し、樹脂骨格に取り込まれるため、PU からの揮発性アミン分を低減可能である。一方、触媒活性は、イソシアネートとの反応に伴い徐々に低下することから、触媒使用量は非反応型に比べ増加傾向にある。その結果、フォーム物性や耐久性が悪化する問題がある。

我々は、強樹脂化活性と揮発性アミン削減を両立可能な反応型触媒 (RTEDA) を開発した。本稿では、軟質スラブ、軟質モールド各処方に対する RTEDA の適用性、他のアミン触媒と比較した優位性また泡化触媒との併用効果等について解説した。

#### 新規 Cr (VI) 処理剤 重金属処理剤 TF-20 の特性

阿山義則、疋田英樹、中本義行

東ソー研究・技術報告 (第 55 巻、49-52、2011)

新規 Cr (VI) 処理剤として開発した「重金属処理剤 TF-20」の特性を評価した。重金属処理剤 TF-20 は従来の塩化第一鉄水溶液と同様の使用方法で使うことができ、従来剤に比べて、装置に対する腐食性が低く、薬剤の保存安定性が高い。さらに Cr (VI) 処理能力、処理物の長期安定性の面でも優れる。また、飛灰処理用工業キレート剤として主流であるピペラジン系キレート剤とも併用可能である。

#### プラスチック成形品の分析

高取永一

成形加工、24(7)、403-407

本稿では、プラスチック成形品の分析について、特に年代に関係なく、分析を行う上で重要であると考えられる文献や今後の動向を示すと思われる文献に言及した。なお、本稿での分析は狭義の分析化学には限定せず、必要な文献に言及した。ポリマーの同定・定性、高分子の分子量・分子量分布の測定、ポリマーの組成分析、添加剤分析、長鎖分岐構造の分析、再生プラスチックに関する分析について取りまとめた。

#### スニッフィング GC 法が適しているにおい分析のケース

丹羽 浩

(株)技術情報協会、原材料・最終製品の臭気クレーム毎にみたにおい原因分析/評価マニュアル (2012)

3 章 各分析機器の使用テクニックと最適な手法選択のコツ

##### 2 節 ガスクロマトグラフ

2 項 スニッフィング GC 法が適しているにおい分析のケース

\* 2001 年に開催された中小企業展 (テクニカルショウ横浜) で発表した内容に基づき、依頼題名の観点から文章に書きおこした。

#### 放射光 XAFS による鉄含有ゼオライトの分析

高橋裕一、岡 秀行

東ソー研究・技術報告 (第 55 巻、53-56、2011)

外部放射光施設を利用した XAFS 測定を Fe 含有ゼオライトに適用し、材料物性に重要な Fe 状態を構造解析した。XAFS スペクトルのプリエッジピーク強度から Fe の配位状態を解析し、酸素 4 配位 (Td) 及び 6 配位 (Oh) の Fe 種の差別化が可能となった。また、吸収端とプリエッジピークの間領域のスペクトル強

度がゼオライト中の Fe 分散性により系統的に変化することを発見し、X線吸収理論に基づくスペクトル解析により Fe 分散性を評価する新規手法を開発した。この新規手法は既存技術である UV-Vis 法と関連し、ゼオライト中の Fe 分散性を定量的に評価することが出来た。

### Why Ionic Amphiphilic "Block" Copolymer can be Non-surface Active?

#### Comparison of Homopolymer, Block and Random Copolymers of Poly (styrenesulfonate)

Hideki Matsuoka \*, Masahiro Hachisuka \*, Kyohei Uda \*, Tomoyuki Onishi \*, Shinji Ozoe

Chemistry Letters, 41 (10), 1063-1065 (2012)

ポリスチレン-*b*-ポリスチレンスルホン酸などのイオン性両親媒性ジブロック共重合体は、ある条件下で界面不活性を示す。このユニークな性質は、空気/水界面で生じた鏡像電荷の反発が主たる要因であると考えられてきた。本研究では、新たにスチレン/スチレンスルホン酸ランダム共重合体とスチレンスルホン酸単独重合体の界面活性/不活性について調べた。ランダム共重合体は明確な界面活性を示し、単独重合体は微かな界面活性を示した。全てのポリマーがポリアニオンであり、ブロック共重合体は最も疎水性であることから、この現象は、鏡像電荷の反発だけでは説明できない。気水界面における鏡像電荷斥力に加え、バルク溶液中におけるブロック共重合体の安定なポリマーミセル形成が、界面不活性の発現に不可欠な要素であることが示された。

### Organic base-catalyzed stereodivergent synthesis of (R) - and (S) - 3 - amino - 4,4,4 - trifluorobutanoic acids

Norio Shibata \*, Takayuki Nishimine \*, Naoyuki Shibata \*, Etsuko Tokunaga \*, Kosuke Kawada, Takumi Kagawa, Alexander E. Sorochinsky \*, Vadim A. Soloshonok \*

Chem. Commun., 2012, 48, 4124-4126

有機塩基触媒存在下、トリフルオロアセトアルデヒドから誘導される光学活性トリフルオロメチル tert-ブチルスルフィンイミドとマロン酸エステル誘導体との Mannich 反応により高光学純度の生成物を得、引き続き、加水分解、脱炭酸、脱保護を行うことにより高光学純度のトリフルオロメチル基含有  $\beta$ -アラニン誘導体を得る。

### 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、3-1 ~ 30 (2011)

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。

### 超音波マイクロスペクトロスコピー技術による合成石英ガラスインゴットの仮想温度分布評価

櫛引淳一\*, 荒川元孝\*, 大橋雄二\*, 丸山由子\*, 貝賀俊介\*, 堀越秀春, 森山賢二

電子情報通信学会技術研究報告, 111 (215), 49-52 (2011)

超音波マイクロスペクトロスコピー技術により直接合成法により作製された合成石英 (SiO<sub>2</sub>) ガラスインゴットの仮想温度分布を評価した。異なる条件で熱処理した 2 つの SiO<sub>2</sub> ガラスインゴットの径方向に試料を切り出し、平面超音波材料解析システムにより縦波音速の分布を測定した。熱処理時の冷却速度が遅いインゴットは、それが速いものと比べて仮想温度が低くなり、その分布が小さくなった。また、SiO<sub>2</sub> ガラスの構造緩和時間を考慮してインゴットの冷却過程の仮想温度の数値計算を行うことにより、インゴット間の仮想温度差が妥当であることを示した。

### Growth of Spin-Coated ZnO Films Using Diethylzinc Solution

Kenji Yoshino \*, Masato Shinmiya \*, Naomi Kamiya \*, Junko Kosaka \*, Minoru Oshima \*, Yujin Takemoto, Kouji Toyota, Koichiro Inaba, Ken-ichi Haga, Koichi Tokudome

Jpn. J. Appl. Phys. 50 (2011) 108001

ジエチル亜鉛溶液を用いることによって、簡便なスピンコートによる成膜で、ノンドーピング ZnO 薄膜をガラス基板上に室温で製膜することができた。得られた薄膜の平均透過率は 80% 以上で、平坦な表面を有することを SEM によって確認した。

### Characterization of Spin Coated Nondoped and In-doped ZnO Films Using Novel Precursor Solution

Koichiro Inaba, Yujin Takemoto, Kouji Toyota, Ken-ichi Haga, Kouichi Tokudome, Masato Shinmiya \*, Naomi Kamiya \*, Minoru Oshima \*, Kenji Yoshino \*



Materials Science Forum 725, 277-280 (2012)

種々のエーテル溶液中でのジエチル亜鉛と水との反応により、Zn-O構造を有するZnO薄膜成膜用の新規なプリカーサーを合成した。得られた化合物は<sup>1</sup>H-NMRとDSCにより解析した。新規プリカーサーのみおよびIn化合物を添加した新規なプリカーサーを用い、ノンドーパおよびInドーパZnO薄膜をガラス基板上に簡便なスピコート成膜により形成することができた。得られた薄膜の平均透過率は85%以上であった。