

## 投稿論文要旨 2014年10月1日～2015年9月30日

### ENPP2 Contributes to Adipose Tissue Expansion and Insulin Resistance in Diet-Induced Obesity

S. Nishimura\*, M. Nagasaki\*, S. Okudaira\*, J. Aoki\*, T. Ohmori\*, R. Ohkawa\*, K. Nakamura\*, K. Igarashi, H. Yamashita\*, K. Eto\*, K. Uno\*, N. Hayashi\*, T. Kadowaki\*, I. Komuro\*, Y. Yatomi\*, R. Nagai\*  
Diabetes, 63(12), 4154-4164 (2014)

体重は食物摂取とエネルギー散逸によって調節されており、そして肥満はエネルギー消費の減少に関連していることはよく知られている。マウスにおいてオートタキシンは内臓白色脂肪組織および褐色脂肪組織で高発現しており、肥大脂肪細胞/脂肪組織においては下方制御されている。Enpp2 ヘテロノックアウトマウスおよび脂肪細胞特異的 Enpp2 ノックアウトマウスでは褐色脂肪組織活性化やエネルギー消費が増加し、体重増加は少なく、インスリン抵抗性も少ないものであった。ヒトにおいては血清オートタキシンならびに皮下脂肪内オートタキシン共に肥満被験者群で減少していた。以上結果より、オートタキシンは脂肪肥満や全身の代謝を調節する分泌酵素機能しており、代謝性疾患の治療標的になる可能性を示唆する。

### Possible Involvement of Minor Lysophospholipids in the Increase in Plasma Lysophosphatidic Acid in Acute Coronary Syndrome

M. Kurano\*, A. Suzuki\*, A. Inoue\*, Y. Tokuhara\*, K. Kano\*, H. Matsumoto\*, K. Igarashi, R. Ohkawa\*, K. Nakamura\*, T. Dohi\*, K. Miyauchi\*, H. Daida\*, K. Tsukamoto\*, H. Ikeda\*, J. Aoki\*, Y. Yatomi\*  
Arterioscler Thromb Vasc Biol, 35(2), 463-470 (2015)  
生理活性脂質であるスフィンゴシン 1-リン酸 (S1P) は赤血球、血小板、血管内皮細胞に由来するがその血漿中濃度の規定因子は不明であり血清スフィンゴミエリンおよびオートタキシンの等の関連性を検証した。血漿 S1P 濃度は SM とリゾホスファチジルコリン濃度と相関するもののホスファチジルコリン濃度とは相関性を認めなかった。また、血漿 S1P 濃度はオートタキシン濃度とは負の相関性を示すが、生理的スフィンゴシルホスホリルコリン濃度ではこのようなオートタキシンによる濃度変動は再現されなかった。以上から血漿 S1P 濃度は血清スフィンゴミエリン濃度に影響されるものの少なくとも健康なヒトにおいてはオートタキシンの関連性はわずかなものと考えられる。

### Gender-Related Alterations in Plasma Adrenomedullin Level and Its Correlation with Body Weight Gain

S. Kawano\*, Y. Kawagoe\*, K. Kuwasako\*, S. Shimamoto, K. Igarashi, M. Tokashiki\*, K. Kitamura\*, J. Kato\*  
Endocr Connect, 4(1), 43-49 (2015)

脂肪組織において産生される活性ペプチドアドレノメデュリンの血漿濃度は、非肥満患者よりも肥満患者において高いことが示されているが、性差についての知見ほとんどない。清武地区住民の血漿中のアドレノメデュリン濃度を測定し、BMI、腹囲、体重変動との関連性を解析した。アドレノメデュリン濃度は男性に比べ女性で低値を示し、また女性において BMI もしくは腹囲と相関性を有していた。10 キロ以上体重増加があった女性において体重増加が認められなかった群に比較し高値のアドレノメデュリン濃度を示した。このような現象は男性では認められなかった。

### A New Enzyme Immunoassay for the Quantitative Determination of Classical Autotaxins (ATX $\alpha$ , ATX $\beta$ , and ATX $\gamma$ ) and Novel Autotaxins (ATX $\delta$ and ATX $\epsilon$ )

Y. Tokuhara\*, M. Kurano\*, S. Shimamoto, K. Igarashi, T. Nojiri\*, T. Kobayashi\*, A. Masuda\*, H. Ikeda\*, T. Nagamatsu\*, T. Fujii\*, J. Aoki\*, Y. Yatomi\*  
PLoS One, 10(6), e0130074 (2015)

現在オートタキシン (ATX) アイソフォームは ATX  $\alpha$ , ATX  $\beta$ , ATX  $\gamma$ , ATX  $\delta$ , and ATX  $\epsilon$  が知られている。"classical ATX" (ATX  $\alpha$ , ATX  $\beta$ , and ATX  $\gamma$ ) ならびに "novel ATX" (ATX  $\delta$  and ATX  $\epsilon$ ) それぞれに特異的な定量系を確立し、疾患での濃度変動を検証した。classical ATX、novel ATX いずれにおいても妊娠、慢性肝疾患、濾胞性リンパ腫で健常者に比べ高値を示すこと、男性に比較し女性で高値を示すことなどオートタキシン全量測定で得られている結果を再現するものであった。また、classical ATX、novel ATX の比率は男女差を認めず一定値を示す結果であった。本測定系は個別のオートタキシンアイソフォームの機能解析に有用なツールになると考えられる。

### Possible Involvement of Sphingomyelin in the Regulation of the Plasma Sphingosine 1-phosphate Level in Human Subjects

R. Ohkawa\*, M. Kurano\*, Y. Mishima\*, T. Nojiri\*,

Y. Tokuhara \*, T. Kishimoto \*, K. Nakamura \*,  
S. Okubo \*, S. Hosogaya \*, Y. Ozaki \*, H. Yokota \*,  
K. Igarashi, H. Ikeda \*, M. Tozuka \*, Y. Yatomi \*

Clin Biochem, 48(10-11), 690-697 (2015)

血液中のリゾホスファチジン酸 (LPA) はリゾホスファチジルコリンを基質としてオートタキシンにより産生されると考えられているが、急性冠症候群 (ACS) における LPA 濃度上昇はオートタキシン以外の産生経路を介していることが示されているため、本 LPA 濃度上昇経路の解析を行った。ACS 患者における LPA 分子種は 20:4LPA、18:2LPA、20:4LPA などオートタキシンの基質特異性とは異なる長鎖不飽和脂肪酸を有する LPA の産生等が認められた。これら LPA の産生は現在未確認の LPA 産生経路を介するものと考えられ ACS 発症に関与している可能性がある。

#### Blood Levels of Serotonin Are Specifically Correlated with Plasma Lysophosphatidylserine among the Glycero-Lysophospholipids

M. Kurano \*, T. Dohi \*, T. Nojiri \*, T. Kobayashi \*,  
Y. Hirowatari \*, A. Inoue \*, K. Kano \*, H. Matsumoto \*,  
K. Igarashi, M. Nishikawa \*, K. Miyauchi \*, H. Daida \*,  
H. Ikeda \*, J. Aoki \*, Y. Yatomi \*

BBA Clinical, 4, 92-98 (2015)

In vitro において生理活性グリセロリゾリン脂質は活性化した血小板から分泌されることが知られているが、生体内での血小板活性化との関連は不明な点が多い。各種グリセロリン脂質群とセロトニンあるいは血小板活性化のバイオマーカーの血中濃度の関連性を検証した結果、冠動脈疾患患者において血漿中セロトニン濃度と血漿リゾホスファチジルセリン濃度の間の関連が認められた。定期的なアスピリン摂取によりリゾホスファチジルセリン以外のグリセロリゾリン脂質は低値を示すもののリゾホスファチジルセリンの濃度変動は認められなかった。本結果はリゾホスファチジルセリンが血小板活性化におけるセロトニン放出に関与していること、アテローム性動脈硬化症の病因に関与の可能性を示唆している。

#### Increased *N*-Glycosylation of Asn<sup>88</sup> in Serum Pancreatic Ribonuclease 1 Is a Novel Diagnostic Marker for Pancreatic Cancer

D. Nakata

Scientific Reports, 4, 6715 (2014)

癌細胞における糖鎖構造変化は臨床診断試薬を開発するうえで最も約束された標的である。膵臓癌は明白な

症状が無いために診断することが最も難しい癌の一つである。糖鎖修飾を受けていない 88 番目の Asn 残基をもつ膵臓リボヌクレアーゼ 1 には結合するが、その 88 番目 Asn 残基が N 型糖鎖修飾を受けている場合には膵臓リボヌクレアーゼ 1 に結合できないという特徴を持った 2 つの抗体が作成された。これらの抗体を使用した免疫測定分析やウェスタンブロット分析などの独立した複数の研究結果は、健常者と比べると膵臓癌患者において 88 番目 Asn 残基に N 型糖鎖が付加した血清中の膵臓リボヌクレアーゼ 1 量が明らかに増加していることを示した。血清中の膵臓リボヌクレアーゼ 1 の N 型糖鎖が結合した Asn 残基、特に 88 番目の Asn 残基、の増加に着目することで、膵臓癌の診断マーカーとなりうることを示された。この論文は、ある糖タンパク質の特定の Asn 残基上での N 型糖鎖の「有無」を利用するという「診断可能な癌マーカー」に関する初めての報告である。

#### 慢性心不全患者の B-type natriuretic peptide (BNP) と脂質プロファイルの関連性

黒沢秀夫\*, 佐藤 亮\*, 阿部美佐子\*, 真仁田大輔,  
廣渡祐史, 吉田 博\*

医学検査, 64(1), 27-33 (2015)

慢性心不全 (CHF) 患者の脂質プロファイルと BNP との関連性を検討した。CHF 患者と健常者を対象とした。CHF 患者の HDL-C は健常者に比べ低値であり、VLDL-C は高値であった。CHF 患者の BNP と HDL-C、LDL-C、VLDL-C は有意な負の相関関係を示した。また、重回帰分析においては、HDL-C と有意な負の相関関係を示した。これらの結果は、脂質異常症を有する CHF 患者の動脈化病態の対策において、低 HDL 血症を考慮して治療することが望ましいと考えられたが、さらなる検討が必要である。

#### A Rapid Anion - Exchange Chromatography for Measurement of Cholesterol Levels on Five Lipoprotein Classes and Estimation of Lipoprotein Profiles in Male Volunteers without Overt Disease

D. Manita, Y. Hirowatari \*, H. Yoshida \*

Ann Clin Biochem, 52 (6), 638-646 (2015)

リポ蛋白プロファイルを分析することは、動脈硬化疾患予防のための脂質異常症の治療や診断に非常に役立つ。リポ蛋白を分離するために超遠心法が用いられるが、多くの血清量を要し、時間もかかるため臨床現場で用いることが難しい。我々は陰イオン交換液体クロマトグラフィー (AEX-HPLC) を原理とした短時間

測定法を開発した。基礎性能評価で、全分画における日差再現性、同時再現性のCV(%)は、それぞれ2.37-9.19%、0.33-4.31%の範囲であった。超遠心法との比較では、HDL-C、LDL-C、IDL-C、そしてVLDL-Cで高い相関を有していた。また、本法を用いて141名のボランティアを非脂質異常症群(健常群)、境界域高LDLコレステロール血症群、脂質異常症群に分けて、それぞれリポ蛋白プロファイルを評価した。境界域高LDLコレステロール血症群では、IDL-CとVLDL-Cの値が健常群と比べて有意に高値となるのが新たにわかった。AEX-HPLC法は、境界域高LDLコレステロール血症群の評価に有用であると考えられる。

#### イオン交換クロマトグラフィー法によるリポ蛋白分析法(検査項目名:リポ蛋白分画(HPLC法)の開発と臨床的有用性

真仁田大輔、吉田 博\*

細胞、47(7)、348-351 (2015)

陰イオン交換クロマトグラフィー法を原理とする自動リポ蛋白分析計HLC<sup>®</sup>-729LP IIの開発について報告した。

また、本法を用いて得られた臨床有用性について解説した。

#### イオン交換クロマトグラフィー法によるリポ蛋白分析法(検査項目名:リポ蛋白分画(HPLC法)の臨床有用性と今後の展望

真仁田大輔、廣渡祐史\*

Medical Science Digest、41(8)、368-371 (2015)

陰イオン交換クロマトグラフィー法を原理とする自動リポ蛋白分析計HLC<sup>®</sup>-729LP IIを用いて得られた臨床有用性について解説した。本法を用いた測定の今後の展望について報告した。

#### 自動リポ蛋白分析計HLC<sup>®</sup>-729LP IIの開発

真仁田大輔、廣渡祐史、庄司孝四郎、杉山茂孝、土方 浩、後藤浩二、秋山 聖、大野雄成、菅野詠子、岩崎修次、池田貴文、野中一功

東ソー研究・技術報告(第58巻、17-24、2014)

陰イオン交換クロマトグラフィー法を原理とする自動リポ蛋白分析計HLC<sup>®</sup>-729LP IIを開発した。本システムの測定原理、仕様、基本性能等について報告した。

#### 高速イオンクロマトグラフィーによる上水中の陰イオン分析への適用検討

佐藤真治、多田芳光、中谷 茂

工業用水(627、78-86、2014)

上水試料中の陰イオン分析に対し高速イオンクロマトグラフィーを適用し、その有効性を検証した。その結果、水質基準5項目に対して1検体あたり分析時間10分の分析条件で、水道法において必要とされる分析精度で一斉分析が可能であった。また、水質管理目標設定項目2項目への適用も検討したところ、水質基準と同一分析システムを用い、分析条件のわずかな変更のみで1検体あたり20分で分析が可能であった。以上のことから、本法は、水道法における検査基準を十分に満足できる実用性の高い分離分析方法であると結論された。

#### 高性能陰イオン分析カラムTSKgel SuperIC-Anion HRの特性とその応用

佐藤真治、多田芳光、酒匂 幸、中谷 茂

東ソー研究・技術報告(第58巻、25-30、2014)

イオンクロマトグラフィーは環境分析等の各種公定法に採用されている溶液試料中のイオン成分分析法であり、当社はハイスループット分析を特長とするシステムIC-2010を販売している。今回、当システムで使用可能な高分離能陰イオン分析カラムTSKgel<sup>®</sup> SuperIC-Anion HRを開発した。本カラムは従来カラムに比べ、高い分離性能を有し、特に環境水分析において求められるハロゲンオキソ酸類の分析に有効であり、微量の臭素酸イオンの分析が可能である。また、海水のような高塩濃度試料でも良好に分離・分析が可能であったことから、本カラムは各種試料のイオン分析に適用できることが期待される。

#### 高吸着型新規プロテインA充填剤の開発

藤井 智、中村孝司、中谷 茂

東ソー研究・技術報告(第58巻、31-34、2014)

抗体の初期精製に有効なアフィニティークロマトグラフィー用充填剤TOYOPEARL<sup>®</sup> AF-rProtein A HC-650Fを開発した。本充填剤は当社従来品と比べて同等のアルカリ耐久性を維持しつつ、1.6倍以上の高い吸着量を持つ。本充填剤は抗体医薬品の生産性向上、製造コスト低減及び精製純度の改善に寄与することが期待される。

#### Characterization of Ru thin films from a novel CVD/atomic layer deposition precursor "Rudense" for capping layer of Cu interconnects

A.Maniwa, H.Chiba, K.Kawano, N.Koiso, H.Oike, T.Furukawa, K.Tada \*

J. Vac. Sci. Technol. A 33(1), 01A133-1 (2015)

非酸化条件下にて CVD および ALD 成膜可能な新規ルテニウム化合物 (Rudense) を開発した。Rudense は CVD および ALD 材料として必要な揮発性と熱安定性を有しており、また、アンモニアガスを反応剤とした成膜にて様々な基板上 (Si, SiO<sub>2</sub>, Pt, Ru) にルテニウム薄膜を形成することができた。形成されたルテニウム薄膜は不純物含有量の少ない低抵抗率 (16 μΩ cm) の平滑性に優れた薄膜であった。

#### 改変型 Fc レセプターの量産技術の開発

寺尾陽介、今泉 暢、山中直紀、半澤 敏

東ソー研究・技術報告, 58, 35-38 (2014)

新規な抗体医薬品精製用分離剤のリガンドとして開発した Fc レセプターの量産技術の開発を行った。Fc レセプターは免疫グロブリン (抗体) の Fc 領域に特異的に結合する一連のタンパク質であり、生体内で免疫機構を司る重要な役割を担っている。Fc レセプターは抗体を特異的に結合することから、Fc レセプターをリガンドとして固定化した分離剤は抗体医薬品の精製プロセスへの使用が注目されている。本報ではラボスケールで構築した生産技術のスケールアップ、パイロットスケールの技術実証設備を用いて構築した Fc レセプター量産技術について記述した。Fc レセプターは遺伝子組換え大腸菌を用いて独自に開発した高密度培養法により生産した。得られた培養大腸菌菌体から、薬剤を用いて Fc レセプターを抽出し、酸処理による粗精製後、遠心分離、ろ過により清澄化液を得た。2 段階の高効率カラムクロマトグラフィー精製法を開発し、高純度 Fc レセプターを得た。精製 Fc レセプターは純度、エンドトキシン含有量等、目標の管理規格値をクリアすること、また急性毒性や変異原性等の安全性試験をクリアすることを確認した。また、保存溶液を最適化することで、精製 Fc レセプターは 1 年以上の長期間にわたり、安定に保存できることを確認した。構築した技術を用いて製造した Fc レセプターをリガンドとして固定化した分離剤は、1 L あたり 50 g 以上の IgG を吸着し、200 回以上繰り返し使用できる安定性を示した。

#### 誘電泳動を利用した血中希少がん細胞の検出・解析システムの開発

最上聡文、森本篤史、飯嶋和樹、秋山泰之、片山晃治、二見 達

TOSOH Research & Technology Review, 58, 3-12 (2014)  
がん早期診断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。検出プロセスは、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、の 4 工程からなる。開発した CTC 検出技術を用いて、スパイクテスト (培養がん細胞を健康者の血液に混入させたモデル検体を用いた測定) を行った結果、良好ながん細胞検出率を得た。更に、検出した細胞を 1 細胞単位で採取し遺伝子解析する事で、がん細胞特有の遺伝子変異を検出できた。本研究結果をもとに、今後は臨床検体を用いた研究を実施する予定である。

#### Engineering of erythropoietin receptor for use as an affinity ligand.

畑山耕太\*, 井出輝彦

Protein Expr. Purif., 111, 1-8 (2015)

ヒトの生体内では、エリスロポエチンがエリスロポエチン受容体への結合を介して赤血球生成を制御する。そのため、組換えエリスロポエチン (rHuEPO) は腎性貧血治療薬などの医薬品として普及している。一方、組換えエリスロポエチン受容体 (rhEPOR) は、rHuEPO と特異的に結合することから、医薬品 rHuEPO を効率よく精製するためのアフィニティークロマトグラフィーのリガンドとしての応用が期待される。そこで、rhEPOR を基にした rHuEPO 精製用リガンドの開発を目指した。まず、rhEPOR の生産方法として、大腸菌ペリプラズムでの可溶性 rhEPOR 発現系を構築し、次いで変異導入による rhEPOR の改変を試みた。ランダム変異導入を利用して rhEPOR の有用変異をスクリーニングした結果、rHuEPO への結合性を向上させる 1 変異 (H114Y) と可溶性 rhEPOR の発現性を向上させる 4 変異 (R76S, A132D, A162D, C181Y) を同定した。種々検討の結果、H114Y 変異はリガンドに適さないことが判明したため、それ以外の 4 変異を導入した rhEPOR (EPORm4L) をリガンドとして作製した。EPORm4L の生産性 (可溶性発現: 127 mg/L-培養液) は野生型の rhEPOR (2 mg/L-培養液) に比べ大きく向上した。EPORm4L はリガンドとして機能し、rHuEPO を精製可能であることを確認した。

#### 微細孔への細胞トラップ技術を利用した血中循環がん細胞検出技術のご紹介

二見 達

Medical Science Digest, 41(5), 25-28 (2015)

がん早期診断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。

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、の4工程の解説と、試作した CTC 検出システムを紹介した。

#### Structural basis for binding of human IgG1 to its high-affinity human receptor Fc $\gamma$ RI

M. Kiyoshi\*, J. M.M. Caaveiro\*, T. Kawai\*, S. Tashiro\*, T. Ide, Y. Asaoka, K. Hatayama\*, K. Tsumoto\*

Nature Communications, 6, open (2015)

細胞表面に発現する Fc  $\gamma$  レセプターは自然免疫と適応免疫応答を媒介する物質である。ヒト Fc  $\gamma$  レセプター I (hFc  $\gamma$  RI) は、IgG と高い親和性で結合し、単量体の IgG を効果的に捕捉することができる唯一の Fc  $\gamma$  受容体である。しかしながら、Fc と hFc  $\gamma$  RI の相互作用の分子的な基礎が究明されていないため、この主要な免疫受容体に対する知見は限られていた。本報では、hFc  $\gamma$  RI とヒト Fc との複合体の結晶作製による 1.80Å の解像度での立体構造解析から、本複合体の高い親和性が hFc  $\gamma$  RI の表面に固有の疎水性ポケットと Fc の 235 番目のロイシン残基 (Leu235) が見事に組み合っていることを確認し、hFc  $\gamma$  RI がヒト Fc に対して高い親和性を示す理由を解明した。

#### 微細孔への細胞トラップ技術を利用した血中循環がん細胞検出技術のご紹介

二見 達

Bio Clinica 30(6),77-80 (2015)

がん早期診断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。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、の4工程の解説と、試作した CTC 検出システムを紹介した。

#### High - Density Dielectrophoretic Microwell Array for Detection,Capture,and Single - Cell Analysis of Rare Tumor Cells in Peripheral Blood

森本篤史、最上聡文、飯嶋和樹、秋山泰之、片山晃治、二見 達、澤田武志\*、小泉史明\*、渡部 勝\*、山本信之\*、洪 泰浩\*

PLOS ONE,10,e0130418 (2015)

がん早期診断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。検出プロセスは、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、の4工程からなる。開発した CTC 検出技術を用いて、スパイクテスト (培養がん細胞を健康者の血液に混入させたモデル検体を用いた測定) を行った結果、良好ながん細胞検出率を得た。更に、検出した細胞を1細胞単位で採取し遺伝子解析する事で、がん細胞特有の遺伝子変異を検出できた。本研究結果をもとに、今後は臨床検体を用いた研究を実施する予定である。

#### 超高分子量メタロセンポリエチレンの物性

稲富 敬、長谷川彩樹、池田隆治、若林保武、阿部成彦

東ソー研究・技術報告 (第58巻、13-16、2014)

分子量分布の狭い超高分子量メタロセン PE (重量平均分子量 (Mw) 310 万、720 万) の物性を評価した。超高分子量メタロセン PE は、分子量分布が広い超高分子量チーグラマー PE と比較して、低分子量成分が少ないため、溶融延伸において、分子配向しやすく、また、溶融破断強度が高くなることが判った。また、引張強度は、従来の超高分子量チーグラマー PE の 1.8 倍の 70MPa に達した。

#### 共重合石油樹脂ペトロタックの特徴と用途

内田良樹、遠藤 徹、服部晃幸

東ソー研究・技術報告 (第58巻、39-42、2014)

国内唯一の脂肪族/芳香族 (C5 / C9) 系石油樹脂メーカーとして、ペトロタックの独自グレードの開発に取り組んでいる。C5 樹脂並みの高 C5 比率を有するペトロタック 90V、C9 樹脂並みの高軟化点を示すペトロタック 120V・130V を新たに開発した。

今回、ペトロタックを用い各種用途における適性を評価した。低燃費タイヤ用途ではウェットグリップ性能の改良、粘着テープ用途では基材樹脂との相溶性向上、免震・制振ゴム用途では減衰性の温度依存性の改善が示唆された。

#### 動特性と耐熱性の優れた新規クロロプレンゴム

永谷直人、松本清児

東ソー研究・技術報告 (第58巻、55-58、2014)

伝動ベルトや防振ゴム用途では、省エネルギー化の流れから更なる動的特性の向上や製品寿命の長期化が求められており、これに伴うポリマーの開発が必要であった。我々は CR 末端に高加硫反応性基を導入し、かつ熱に弱い硫黄連鎖構造を分子鎖中に含ませないことで、動的特性と耐熱性に優れた CR を開発した。粘

弾性アナライザーとフレクソメータによる動的特性評価の結果、現行ベルト用途に使用されている硫黄変性CRに比べ、それぞれ約1割の改善が見られた。また、耐熱性も向上し、硫黄変性を2割～3割上回る結果が得られた。今後も改良を継続し、ベルト、防振ゴム分野に展開していく予定である。

#### 金属接合用 PPS の材料評価と接合強度評価

山野直樹

樹脂-金属接着・接合部の応力解析と密着性・耐久性評価 (197-201, 2014)

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、接合強度の耐久試験結果、金属接合用 PPS のグレードラインナップ、金属接合用 PPS を使用した用途例について紹介した。

#### Synthesis of high-silica AEI zeolites with enhanced thermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolites, and their activity in the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub>

T Sonoda \*, T. Maruo \*, Y. Yamasaki \*, N. Tsunoji \*, Y. Takamitsu, M. Sadakane \*, T. Sano \*  
J. Mater. Chem. A, 3, 857-865 (2015)

テトラエチルホスホニウム (TEP) をテンプレートとして高シリカ AEI 型ゼオライトを合成した。合成したゼオライトを熱処理して TEP を分解させることで、P 修飾 AEI 型ゼオライトを得た。P 修飾 AEI 型ゼオライトは P を含まないものよりも高い耐熱性を示し、1000℃×1h 処理後も AEI 構造を維持していた。AEI 型ゼオライトに Cu を担持し NH<sub>3</sub>-SCR 活性を測定したところ、P 修飾によって初期活性は低下するものの、耐久後活性は向上することが見出された。

#### 歯科用ジルコニア「Zpex®」の着色グレードと透光感を高めた「Zpex® Smile」

藤崎浩之、河村清隆

東ソー研究・技術報告 (第 58 巻、43-47, 2014)

歯科用修復材料として使用されるジルコニア焼結体は他のセラミックスよりも高い強度が達成されるため、臼歯部ブリッジや多ユニットブリッジの作成が可能である。しかし、従来のジルコニア焼結体は自然歯と比較して透光感が不足している課題があった。そこで、透光感に優れたジルコニア焼結体を常圧焼結で得られ

る透光感焼結体用ジルコニア粉末「Zpex®」、及びその着色グレードを開発し、2012 年度版「東ソー研究・技術報告 56」(既報) で技術概要を紹介した。

本報では更に透光感を向上させ、前歯への適用が可能な高い透光感が得られる「Zpex® Smile」について、また自然歯の色調を再現するための着色グレードについて、技術概要を紹介した。

#### 機能性ポリウレタンの最新技術

徳本勝美

機能性ポリウレタンの最新技術、(第 9 章 触媒、第 11 章 発泡剤を担当、115-125、141-143, 2015) 株式会社シーエムシー出版

ポリウレタンフォームの主用途である自動車、家具、建材の分野では、最終製品や製造業者、消費者の安全性や環境面の配慮から、揮発性有機化合物 (VOC) の一因となる PU フォームからのアミンエミッション(アミン触媒の揮発) 低減が要求されている。分子内に水酸基あるいはアミノ基を有する第 3 級アミン化合物は反応型アミン触媒と呼ばれ、ポリウレタンフォームの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ことから、揮発性アミンの低減が可能である。しかし、従来の反応型アミン触媒は、イソシアネートとの反応が十分でないためアミンエMISSION量が多くなったり、ウレタン樹脂骨格の成長を阻害するためフォームの耐久物性を悪化させる問題が指摘されている。トリエチレンジアミン骨格にヒドロキシルメチル基を導入したアミン触媒 (RZETA) は、アミンエMISSION削減とフォームの耐久物性を改良可能である。

#### RZETA® -アミンエMISSION・臭いを抑えたウレタン発泡触媒-

藤原裕志、高橋義宏、鈴木孝生、木曾浩之

東ソー研究・技術報告 (第 58 巻、49-53, 2014)

環境対応型ウレタン発泡触媒「RZETA®」の機能を説明した。RZETA® は水酸基によりイソシアネートと反応し、ウレタン骨格に取り込まれることで、ウレタンフォーム製品からのアミンエMISSION発生を抑えることができる。これにより、既存のアミン触媒と比較して、臭気低減や、塩ビ・ポリカーボネート樹脂の変色抑制が可能となる。また、立体障害が小さい環状構造の窒素部位を持つことにより、高いウレタン化触媒活性を発現する。これにより、ウレタンフォームの物性が向上し、優れた耐久物性を達成できる。今後、自動車分野、家具分野を中心に展開が期待できる。

## 二次元 HPLC 法による共重合体の構造解析

香川信之

色材 (88(5), 137-142 2015)

溶媒グラジエント HPLC 法を用いることにより、高分子化合物について、分子量分布に影響を受けずに組成分離を行うことが可能となる。さらに、これとサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を組み合わせた二次元 HPLC 法は、高分子化合物の分子量と組成との関係を明らかにできる、非常に有効な解析手法となる。本報では、二次元 HPLC 法概要と、高分子化合物のブレンド試料の分離、およびスチレン-メタクリル酸メチル共重合体の組成分布解析結果について報告する。

## プラスチックのマテリアルリサイクルと再生プラスチックの物性

高取永一

日本ゴム協会誌 (87 (11), 441-446 2014)

マテリアルリサイクルされた再生プラスチックの使用拡大やその使用の検証のためには、一旦製品として成形され、使用された材料から再びプラスチック材料を得た場合、その物性や構造にどのような変化があるのかを知っておく必要がある。本論では、マテリアルリサイクルに関する研究と再生プラスチックの物性や再生プラスチックの構造に関する研究についてまとめる。

## 超高速液体クロマトグラフ-タンデム質量分析法によるキトオリゴ糖の一斉配列解析

横山祐介、岡 秀行

質量分析 (63 (4), 83-92, 2015)

UHPLC (超高速液体クロマトグラフ) -タンデム MS (質量分析計) を用いたキトオリゴ糖の一斉配列解析法を開発した。酵素分解により調製したキトオリゴ糖について、MS<sup>2</sup> フラグメントイオン識別のため、ピリジルアミノ誘導體化により還元末端のマーキングを行った。誘導體化の際、溶媒に酢酸-d4 を用いることで、副反応で起こるアセチル化をトリデューテロアセチル化として試料本来のアセチル基と区別できることがわかった。UHPLC -タンデム MS により、配列の異なる同質量のキトオリゴ糖を分離して MS<sup>2</sup> 測定及びフラグメント解析し、一斉に配列を解析する手法を確立した。

## Highly Stereoselective aza-Baylis-Hillman Reactions of CF<sub>3</sub>-Sulfinylimines:

Straightforward Access to  $\alpha$ -Methylene  $\beta$ -CF<sub>3</sub>  $\beta$ -

## Amino Acids

T. Milcent<sup>\*</sup>, J. Hao<sup>\*</sup>, K. Kawada, V. A. Soloshonok<sup>\*</sup>, S. Ongeri<sup>\*</sup>, B. Crousse<sup>\*</sup>

Eur. J. Org. Chem., 3072-3075 (2014)

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アクリル酸エステル類の aza-Baylis-Hillman 反応を DABCO 触媒存在下実施し、90% de 以上のジアステレオ選択性で光学活性  $\alpha$ -メチリデン-4, 4, 4-トリフルオロ-3-アミノブタン酸エステル誘導體を得た。

## Influence of OH-group concentration on optical properties of silica glass in terahertz frequency region

S. Tsuzuki<sup>\*</sup>, N. Kuzuu<sup>\*</sup>,

H. Horikoshi, K. Saito<sup>\*</sup>,

K. Yamamoto<sup>\*</sup>, M. Tani<sup>\*</sup>

Appl. Phys. Express, 8, 072402 (2015)

OH 基濃度の異なるシリカガラスの、テラヘルツ波に対する光学特性について検討を行った。吸収係数は、製法によらず、シリカガラスの OH 基濃度のみに依存することが明らかとなった。一方、反射率は OH 基濃度に依存しない。これらの結果から、シリカガラスのテラヘルツ領域での特性は、OH 基濃度から推定出来ることが分かった。

