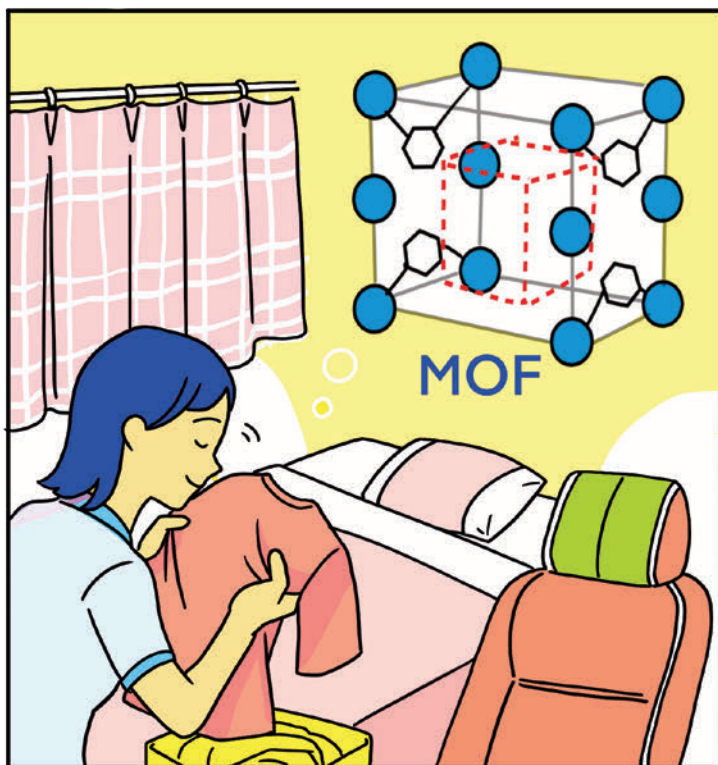
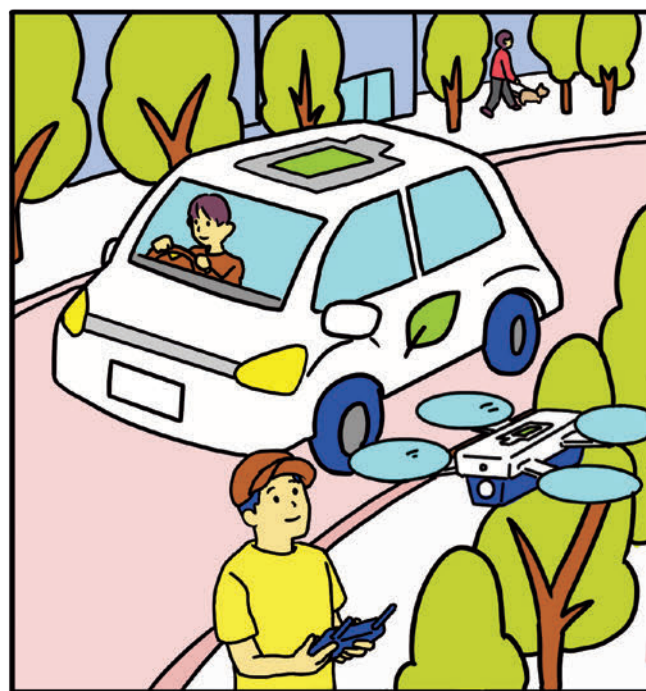


TREND



2026
JANUARY

ISSUE **29**



東亜合成グループ研究年報 TREND

2026年 第29号

目 次

●巻頭言

対外発表のススメ

……東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオR&Dセンター
松崎 英男 1

●論文

ポリアクリル酸/ポリビニルピロリドン複合体による創傷 治癒促進

……東亜合成株式会社 次世代材料研究所
大内 彩歌 2

微細藻類を使ったアスタキサンチンの生産性向上

……東亜合成株式会社 次世代材料研究所
井田 浩介 7

●新技術紹介

異種材料接着の高速化と耐久性向上- ハイブリッド弾 性瞬間接着剤

……東亜合成株式会社 基盤コア技術研究所
安藤 勝 14

●新製品紹介

無溶剤UVハードコート

……東亜合成株式会社 製品研究所
築地 純一 17

新規多臭気ガス吸着材「ケスモン®NS-60」

……東亜合成株式会社 製品研究所
早川 真由、山田 喜直 21

全固体ナトリウムイオン電池向け酸化物系固体電解質 の開発

……東亜合成株式会社 モビリティ研究所
名取 孝章 25

災害用トイレ排水システムの構築

……アロン化成株式会社 モノづくりセンター
藺田 哲平 29

●分析技術

におい嗅ぎGC/MS分析による製品中の異臭成分分析

……東亜合成株式会社 基盤コア技術研究所
平林 未希 33

●技術文書発表一覧表

…… 38

●編集後記

「対外発表のススメ」

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオ R&D センター

松崎英男

私は応用研究 23 年、事業部 12 年のキャリアの中で数えきれない新製品開発に携わってきました。その多くが失敗に終わる中、幸いにも高利益率で長寿命の製品を生み出すことを経験しています。この経験から強く実感していることは、製品を高く、長く買ってもらうためには、顧客に信頼してもらえる技術力が必要だということです。具体的には、顧客にとって「なくてはならない機能」を提供する技術であることを、論理的かつ科学的に説明し、顧客の強い信頼を得ることです。

顧客に信頼される技術力を獲得するためには、日々の研究活動において積極的に対外発表に取り組むことが極めて有効です。学会発表や論文投稿などの対外発表を行うためには、研究内容を論理的に構築し、科学的な考察と検証を徹底する必要があります。このプロセスを通じて、研究内容を本質的に理解し、技術の独自性や競争力を明らかにすることができます。さらに、準備段階での考察や発表の場で得られるフィードバックを通じて、技術をより高める道筋が見えることも期待できます。対外発表を行うことは技術の信頼性を高めることに加え、研究者としてのスキルアップにもつながると言えます。

また、対外発表は、一流の研究者から深く学ぶ貴重な機会を提供してくれるものでもあります。私自身の経験を振り返ると、乳化重合動力学の第一人者である埜村先生との共同研究を担当したことが、研究者としての大きな転機となりました。埜村先生らが主催する高分子ミクロスフェア討論会で発表を重ねる中で、微粒子分散系の重合動力学を深く学び、多くの先生方から貴重な微粒子合成に関する技術や知識を得ることができました。また、日本油化学会の東海支部や界面科学部会で幹部を務め、様々な対外発表の機会を得た経験を通じて、乳化・分散や界面化学に関する知識や人脈を築きました。これらの経験を基盤に開発した微粒子製品は、20 年以上にわたり高利益率の大型製品として当社業績に貢献しています。

もちろん、通常の研究開発業務に加えて対外発表に取り組むことは、決して容易なことではありません。発表の準備には時間も労力も必要であり、少しだけ無理をすることになります。（この「少しだけ無理をする」という姿勢は、城山三郎の著書『少しだけ、無理をして生きる』にも通じるものです。ぜひご参考いただければと思います。）しかし、その「無理」を乗り越えた先には、余りある成果が待っています。対外発表を通じて得られる知識や人脈、技術の深化は、研究者としての飛躍的な成長をもたらします。

より多くの研究員が積極的に対外発表に取り組み、少しだけ無理をした見返りとして、飛躍的な成長を遂げてくれることを強く願っています。成長した皆さんが、顧客と技術を介した深い信頼関係を構築し、連続的な高付加価値大型製品の創出を実現していただけると信じています。

●ポリアクリル酸/ポリビニルピロリドン複合体による創傷治癒促進 Promotion of wound healing by polyacrylic acid/polyvinylpyrrolidone complex

大内 彩歌
Ayaka Oouchi

Key Word : Bioadhesive Polymers、Medical Device、Hemostatic Material、Wound healing

1 緒言

近年、創傷被覆材の目的として、感染性微生物の侵入防止、外部刺激からの保護、止血に加え、創傷治癒の促進に目が向けられるようになった。

治癒を促進させる方法として代表的なものに、モイスチャーヒーリングが挙げられる。モイスチャーヒーリングとは、傷からの浸出液を管理することで、創傷治癒に適した環境を提供する方法のことである¹⁾。Winterらは、豚を用いた研究により、湿潤した傷が乾燥した傷よりも早期に上皮化されることを報告した²⁾。また、湿潤環境では、炎症や痂皮の形成を伴わずに皮膚を再生できることも報告されている³⁾。

傷口の湿潤環境を保つため、現在多様なハイドロコロイド膜が治癒を促進する創傷被覆保護材として上市されている。しかし、これらには生体組織への十分な接着性がないため、その効果が不十分であったり、別途粘着カバー剤による固定が必要となったりするなどの問題点がある。

そのような背景の中、小山らは、安全性の高い合成高分子であるポリアクリル酸 (PAA) とポリビニルピロリドン (PVP) を原料とした新規な材料を開発した⁴⁾。その基本構造を Fig. 1 に示す。

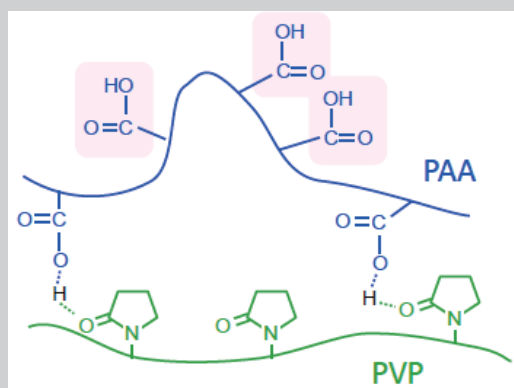


Fig. 1 PAA/PVP 複合体の構造

本材料は、PAA をあらかじめ乾燥させた状態で PVP 水溶液と反応させるという特殊な製法により、PAA と PVP 間の架橋点が制限され、PAA のカルボキシ基と PVP のピロリドン基が一部未反応のまま残されている。これにより、本材料は血液等の体液を吸収して瞬時にハイドロゲル化し、生体組織に高い接着性を示す。

Fig. 2 に示す通り、実際に濡れた豚肉に本材料を乗せると、数秒で吸水し、膨潤して組織に強く接着する様子が確認できる。

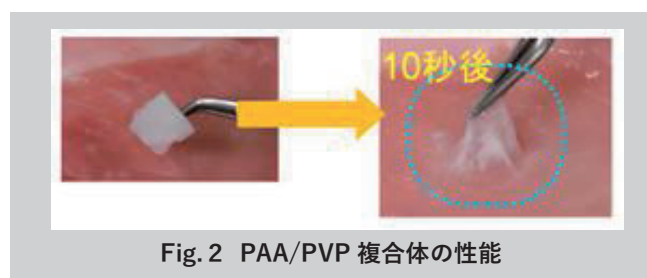


Fig. 2 PAA/PVP 複合体の性能

このような優れた吸水・膨潤性と接着性により、本材料は傷口に密着し、高い止血効果を発揮する。その際、本材料が吸収した血液や体液中に含まれるサイトカインや増殖因子などの成分がゲル内に保持され、創傷面に徐放されることで、治癒が促進されることが期待される。

そこで本研究では、糖尿病マウス皮膚損傷モデルを用いて、本材料の治癒促進効果を評価した。

2 実験

(1) PAA/PVP 複合体の作製

厚さ 5 mm、直径 20 mm のポリプロピレン製の型に PAA 水溶液 (1.2%、1.57 mL) を加え、室温で 24 時間乾燥させて PAA フィルムを作製した。次に、PVP と ヒアルロン酸ナトリウム (HA) の混合水溶液 (PVP: 1.85%、HA: 0.24%、1.57 mL) を PAA フィルム上加え、室温で 20 分間放置し

た後、膨潤した PAA/PVP 複合体を-35℃で凍結し、凍結乾燥機（三庄インダストリー社製、KF-4KB）で凍結乾燥させ、Fig. 3 に示すようなスポンジ状の PAA/PVP 複合体を得た。



(2)複合体の接着性評価

得られた PAA/PVP 複合体スポンジの生体組織への接着性を確認するために、疑似皮膚であるプロテインレザー（イデアテックス ジャパン社製、プロテインレザーPBZ13001-BK）に対する複合体スポンジの面接着強度を測定した。

まず、50 mL 遠沈管の蓋に 30 mm 角のプロテインレザーを瞬間接着剤（東亜合成社製、アロンアルファ（登録商標））によって貼り付けたものを 2 本作製した。それぞれのプロテインレザーに綿棒で水を適量塗布し、複合体スポンジを間に挟み込んだ後、300 g の錘を乗せて 1 分間放置し、プロテインレザーとスポンジを接着させた。錘を取り除いてから 1 分後に、引張試験機（インストロンジャパン社製、インストロン）を用いて、25℃、120 mm/min の条件で引っ張りを行い、発生する最大応力を測定した。

(3)スポンジの吸水性評価⁵⁾

得られた PAA/PVP 複合体スポンジの吸水性を確認するために、疑似体液としてリン酸緩衝液（0.1 mol/L、pH7.2、富士フイルム和光純薬社製）を用いた吸水性評価を実施した。始めに複合体スポンジを 150℃で 60 分間常圧乾燥させ、質量を測定した。次に、乾燥後のスポンジをリン酸緩衝液中に 1 時間浸漬し、濾過後のサンプルの質量を測定し、下記数式（1）により吸水率を算出した。

吸水率 = W_2/W_1 … (1)

W_1 = 150℃で 60 分間乾燥させた後の質量 (g)

W_2 = リン緩衝液により 1 時間膨潤させた後の質量 (g)

(4)マウスでの治癒促進効果検証⁶⁾

PAA/PVP 複合体による治癒促進効果を、糖尿病マウス背部皮膚損傷モデルにて評価した。

マウス（BKS.Cg+Leprdb/+Leprdb/Jcl、7 週齢、メス）の背部皮膚を剃毛し、メデトミジン、ブトルファノール、ミダゾラムの併用による全身麻酔下で、8 mm の生検トレパンを使用して左右 2 か所に円形の全層欠損創（直径 8 mm）を作

製した。その上から傷を覆うように、15 mm 角にカットした PAA/PVP 複合体スポンジを両方の創傷部位に貼り付けた。スポンジは貼付 1 日後もしくは 3 日後に取り除き、そのまま傷の観察を行った。また、対照群として、傷に対し何の処置も行わない（未処置）群も用意した。各群のサンプル数は 6 とした。

なお、マウスの糖尿病状態を確認するために、創傷後 7 日目に各グループのマウス 1 匹から血液サンプルを採取し、血糖値を測定した。

創傷後 11 日目まで傷サイズの測定を行った。測定には、ImageJ ソフトウェア（バージョン 1.53s、米国国立衛生研究所製）を使用し、写真から傷のサイズを定量化した。

また、創傷後 11 日目には創傷周囲の組織を採取し、10%ホルマリンで固定化し、ヘマトキシリン・エオシン（HE）染色を行った後、顕微鏡（オリンパス社製、CKX53）にて観察し、上皮再生の程度を評価した。

(5)徐放性評価⁶⁾

血液および体液によって膨潤した PAA/PVP 複合体からのタンパクの放出挙動を *in vitro* にて評価した。

マウス（BALB/c、7 週齢、メス）の背中に、麻酔下で円形の傷（直径 8 mm）を作り、10 mm 角の PAA/PVP 複合体スポンジを創傷部に一晚貼付した。その後、血液または体液によって膨潤したスポンジを剥がし、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）で調製した 1 %アガロースゲル（1 mL）の表面に置き、静置した。所定時間経過ごとにスポンジを除去し、アガロースゲルを全量回収して粉碎し、2 mL の PBS を加えて激しく攪拌した後冷蔵庫で 30 分以上静置してタンパクを溶出させた。その後、遠心分離（4℃、3000 g×15 分）を行い、上清を回収した。

上清中に放出された血管内皮細胞増殖因子（VEGF）を、VEGF ELISA アッセイキット（Proteintech Group 社製）を用いて定量した。

3 結果と考察

(1) 接着性および吸水性

PAA/PVP 複合体スポンジの接着性および吸水性を Table 1 に示す。

Table 1 複合体スポンジの面接着強度と吸水性	
性能	評価結果
接着力 (N/cm ²)	5.96
吸水率 (g/g)	8.7

PAA/PVP 複合体スポンジは疑似皮膚に対して強い接着力を示した。また、疑似体液に対して高い吸水性を示した。このことから、本複合体は、血液や体液を速やかに吸収して膨潤し、皮膚への十分な接着性を示すことが示唆された。

前述の通り、本複合体は特殊な製法により、PAA と PVP 間に適度な架橋構造が形成されているため、このような吸水・膨潤性能を示すことができたと考えられる。

また、PAA のカルボキシ基が一部 PVP と未反応のまま残っているため、これが皮膚等の生体組織を構成するアミノ酸残基と水素結合を形成することで、高い接着力が生み出されたと推測される。

(2) マウスでの治癒促進効果検証⁶⁾

次に、PAA/PVP 複合体スポンジを糖尿病マウスの創傷部に貼り付け、治癒促進効果を調べた。

使用したマウスの状態を確認するため、試験 7 日目に各グループのマウス 1 匹から血液サンプルを採取し、血糖値を測定した。その結果、全て 18~32 mmol/L の範囲となり、基準となる 16.7 mmol/L を超えていたため、意図した通り糖尿病状態であることが確認された。

糖尿病マウスの背側皮膚に円型の傷をつけ、その上から傷を覆うように PAA/PVP 複合体スポンジを貼り付けた群と、傷に対し何の処置も行わない（未処置）群を用意し、経過時間ごとの傷の状態を比較した。処置後の経過時間に対する各群の傷の状態の観察結果を Fig. 4 に、各群の傷サイズの測定結果を Fig. 5 に示す。













経過日数	0	4	7	11
未処置				
PAA/PVPスポンジ (1日)				
PAA/PVPスポンジ (3日)				

Fig. 4 傷の状態変化

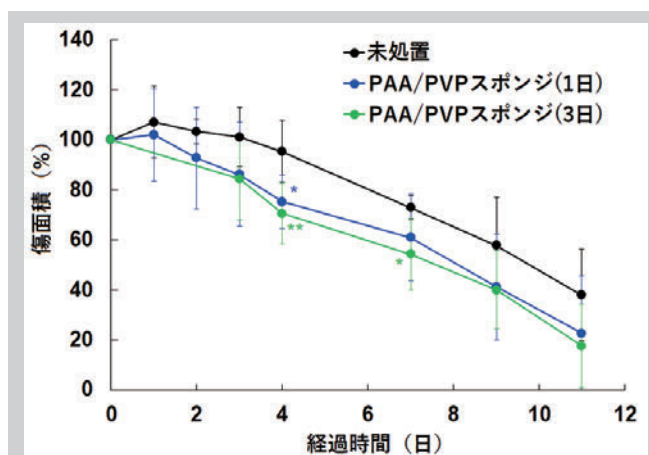


Fig. 5 傷サイズの経時変化

Fig. 5 に示したように、未処置群のマウスでは、創傷面積は 4 日後も元のサイズの 95% 以上を維持していた。

対照的に、PAA/PVP 複合体スポンジで覆われていた傷は、剥がすタイミング（1 日目もしくは 3 日目）によらず、著しく早期に縮小しており、4 日目には元の大きさの 70~75% に達していた。さらに、複合体スポンジで覆われていた傷は、観察後期においても治癒が促進されており、11 日目には元の大きさの 17~23% まで縮小していた。

組織の再生度を評価するために、創傷後 11 日目に傷口周囲の組織サンプルを採取して HE 染色し、顕微鏡で観察した。各群の代表的な画像を Fig. 6 に示す。

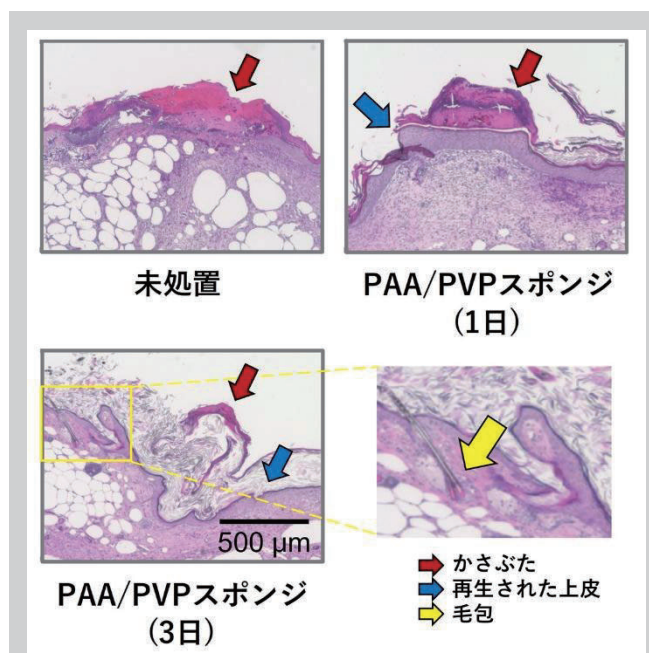


Fig. 6 組織断面の状態観察 (11 日目)

未処置群では、ある程度の再上皮化が観察されたが、かさぶたの下に肉芽組織が形成されておらず、組織の再生が不完

全な部分が観察された。また、毛包や皮脂腺は存在せず、真皮と皮下層が乱れた構造となっていた。

一方、PAA/PVP 複合体スポンジを貼付したグループでは、Fig. 6 に青色の矢印で示したように、ほぼ完全な再上皮化が観察された。さらに、複合体スポンジを貼付し、3 日後に除去したグループでは、黄色の矢印で示したような、皮脂腺を伴う毛包の構造が複数観察され、傷の治癒が進んでいることが示唆された。

これらの結果により、PAA/PVP 複合体による創傷治癒効果が確認された。

本実験にて使用した PAA/PVP 複合体スポンジは、防水シートなどで覆われてはいなかったため、貼付している間に水分が蒸発していくことが予想されたが、実際に複合体スポンジを傷口から剥がすと、スポンジは貼付から 3 日経過後も吸収した浸出液により適度に水分を保持しており、それに覆われていた傷口も湿度を保っていた。膨潤したスポンジによって作り出されたこの湿潤環境が、傷の治癒過程を加速させたと推測される。

湿潤環境が治癒に寄与するとされる一方で、透湿性の低いドレッシング材を使用し続けると、滲出液の過剰分泌により皮膚の軟化が起これ、不快感や痛みが生じるだけでなく、治癒過程が遅れる可能性もあることが最近報告されている⁷⁾。皮膚への過剰な水分投与によって、水分が皮膚の深層にまで浸透し、より広範囲の損傷を引き起こし、治療期間を延長させる可能性があるため、適切な滲出液管理が重要であると考えられている。よって、傷口の治癒のためには滲出液の量に応じた吸収性と水分蒸発性を備えたドレッシング材を選択する必要がある。

PAA/PVP 複合体は、吸収した水分によってハイドロゲルを形成し、滲出液を吸収すると同時に適度な速度で水分を蒸発させるため、このような浸軟による悪影響を防ぐことが期待される。よって、本複合体は傷口の治癒に最適な環境を提供できるドレッシング材となり得る。

(3) タンパク徐放性

治癒が促進されたもう 1 つの理由として、PAA/PVP 複合体のハイドロゲルが、創傷から滲出するか複合体に吸収された血小板によって分泌された VEGF などのサイトカインをその構造内に保持し、創傷部に強く接着することで、創傷表面に向かってそれらを徐放した可能性が挙げられる。

そこで、血液および体液によって膨潤した複合体からのタンパクの放出挙動を *in vitro* にて評価した。

PAA/PVP 複合体スポンジを傷口に一晩当て、血液と体液で膨潤したスポンジをアガロースゲル上に置き、アガロース

ゲル内に移行した VEGF の量を ELISA で測定した。測定結果を Fig. 7 に示す。

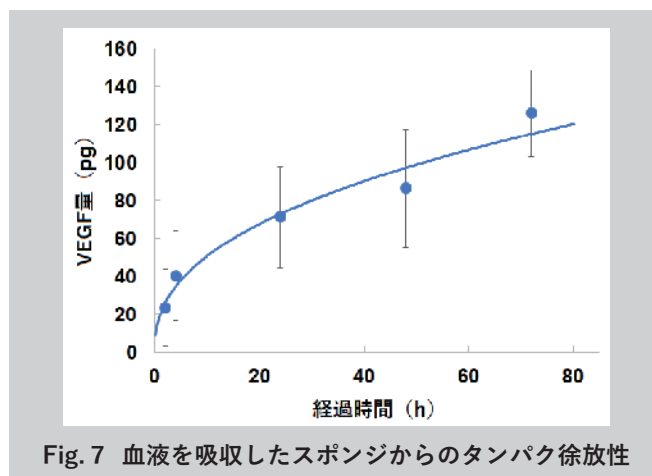


Fig. 7 血液を吸収したスポンジからのタンパク徐放性

このように、72 時間以上にわたって VEGF がスポンジからアガロースゲル内に徐々に移行していることが観察された。このことから、血液や体液で膨潤した PAA/PVP 複合体のハイドロゲルは、このような成長因子を創傷表面に向けて徐放する機能があることが確認された。

この機能により、PAA/PVP 複合体で覆われた傷口は常に一定濃度の成長因子と接触していると考えられ、これが傷口の迅速かつきれいな治癒を引き起こすと予測される。

4 結論

本研究では、血液を吸収して膨潤し、傷口に強く密着する機能を持った、PAA と PVP との複合体からなる新規素材を開発し、その治癒促進効果について評価した。

乾燥した PAA/PVP 複合体を傷口に貼り付けると、血液や体液を急速に吸収し、組織接着性のあるハイドロゲルとなって傷口を保護する。膨潤した複合体ハイドロゲルは、傷の治癒に適した適度な湿潤環境を維持する。また、吸収した血液や体液中に含まれる成長因子がハイドロゲル内に浸潤して留まり、徐々に傷口に向かって放出される。これらの機能により、PAA/PVP 複合体は、創傷治癒を促進する効果を示すと考えられる。

実際に、PAA/PVP 複合体スポンジは糖尿病マウスの背側皮膚損傷モデルにおいて、創傷治癒を促進する効果があることが確認された。

本材料は、組織接着性があるために使い勝手がよく、創傷治癒促進効果を有する医療材料として、今後も幅広い用途への応用が期待される。

5 謝辞

本研究は、小原病院研究所 小山義之博士、伊藤智子博士との共同研究として実施した。各評価にあたり、多大なるご協力、ご助言を頂いた同氏らに感謝の意を表す。

引用文献

- 1) W. Naylor, D. Lavery, J. Mallett, *Wiley-Blackwell*, Chapter 3 (2001).
- 2) Winter GD. *Nature*. **193**, 293–294 (1962).
- 3) Z. Fan, B. Liu, J. Wang, S. Zhang, Q. Lin, P. Gong, L. Ma, S. Yang, *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3933 (2014).
- 4) 小山義之, 伊藤智子, 江里口正純, *BIO INDUSTRY*, **34**, 6, 42-53 (2017).
- 5) T. Ito, N. Otani, K. Fujii, K. Mori, M. Eriguchi, Y. Koyama, *J Biomed Materoc Res.*, 1-10 (2019).
- 6) A. Ouchi, T. Ito, Y. Katahira, H. Hasegawa, K. Nakamura, I. Mizoguchi, T. Yoshimoto, Y. Koyama, *Gels*, **11**, 300 (2025).
- 7) F. Whitehead, S. Giampieri, T. Graham, P. Grocott, *J Wound Care*, **26**, 159-165 (2017).

微細藻類を使ったアスタキサンチンの生産性向上 Improvement of astaxanthin productivity by microalgae

井田 浩介
Kosuke Ida

Key Word : Carotenoids, Cyanobacteria, Metabolic Engineering,

1 緒言

アスタキサンチンは、エビやカニなどの甲殻類に含まれる赤色の色素であり β -カロテンの約 40 倍の抗酸化活性を有する¹⁾。また、抗腫瘍作用や皮膚老化防止などの生理活性を持つことから²⁻⁴⁾、動物飼料だけでなく食品や化粧品産業でも利用が拡大している。様々な微生物による製造例があるが⁵⁻⁷⁾、淡水性緑藻 *Haematococcus pluvialis* は高い生産性を持ち、CO₂を炭素源とするため広く利用されている⁵⁾。この藻類は、細胞増殖工程の「green stage」とストレス条件下でアスタキサンチン生産を誘導する「red stage」の2段階によって乾燥細胞重量の約 4%までアスタキサンチンを蓄積する。しかし、現行プロセスは長期間の培養を必要とするほか、雑菌汚染のリスクが課題となっている。また、ストレスがアスタキサンチン合成を誘導するメカニズムは完全には解明されていないため、生産条件の最適化が課題となっている⁸⁾。汚染リスクの低減に向けては、高塩分耐性を持つ株による生産が検討されてきた。好塩性ラン藻 *Synechococcus* sp. PCC 7002 による生産は、倍加時間が *H. pluvialis* より短く、高塩分条件下で成長可能なため、長期間の培養や培養中の汚染の問題を解消できることが期待される。先行研究では *Synechococcus* sp. PCC7002 に *crtZ* と *crtW* (Fig. 1) を発現させることで、3 mg/g-DCW および 3.35 mg/L/day のアスタキサンチン生産に成功した⁹⁾。しかし、アスタキサンチン生産性向上に向けた株の改良戦略が不明である点が、効率生産の障害となっている。

本研究では、アスタキサンチン生産能を付与した *Synechococcus* sp. PCC 7002 を対象としたメタボローム解析により、代謝のボトルネックの特定と、それを緩和するための体系的な株改良を行った。メタボローム解析に基づいて選択された遺伝子を導入することで、ボトルネックが緩和され、アスタキサンチン生産量が向上した。また、培養条件の最適化を進めることで、更なる生産性向上を達成することが

できた。本研究により、メタボロミクスの活用による株の改変がアスタキサンチン生産性向上に有効であることを示すことができた。

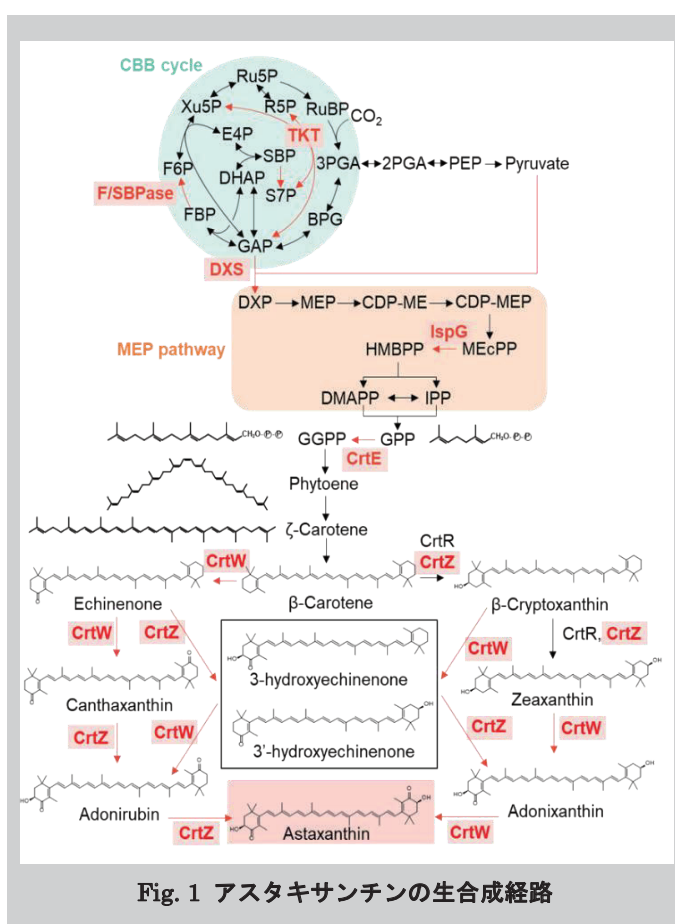


Fig. 1 アスタキサンチンの生合成経路

2 実験方法

(1) 株の培養

Synechococcus sp. PCC 7002 は A2 培地(4.25 g/L, NaNO₃, 50 mg/L KH₂PO₄, 18 g/L NaCl, 5 g/L MgSO₄ · 7H₂O, 0.37 g/L, CaCl₂ · 2H₂O, 0.6 g/L KCl, 32 mg/L Na₂EDTA · 2H₂O,

8 mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 34 mg/L H_3BO_3 , 4.3 mg/L $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.32 mg/L ZnCl_2 , 50 $\mu\text{g/L}$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3.0 $\mu\text{g/L}$ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 12 $\mu\text{g/L}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 4.0 $\mu\text{g/L}$ cobalamin, and 8.3 mM tris(hydroxymethyl) aminomethane) 中で培養した¹⁰⁾。光源は最大波長 ~ 545 nm と ~ 613 nm の白色蛍光灯を使用した。株を 100 $\mu\text{mol/m}^2/\text{s}$ 、30°C、3 日間前培養した。細胞は 2% (v/v) CO_2 、適切な抗生物質を追加した A2 培地 70 mL をフラスコに加え、100 rpm で攪拌しながら培養した¹¹⁾。培養後の細胞を OD_{750} が 0.1 となるよう新しい A2 培地に添加し、2% (v/v) CO_2 、100 $\mu\text{mol/m}^2/\text{s}$ の白色蛍光下で 100 rpm、30°C で 7 日間培養した(条件 A)。また、細胞密度向上をねらい、MAD2 培地(16.3 g/L, NaNO_3 , 0.28 g/L KH_2PO_4 , 18 g/L NaCl , 5 g/L $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.37 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.6 g/L KCl , 32 mg/L $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.13 g/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 2.86 mg/L H_3BO_3 , 1.81 mg/L $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.22 mg/L $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1.26 mg/L $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0.08 mg/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 40.3 $\mu\text{g/L}$ $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 12.2 $\mu\text{g/L}$ cobalamin, and 8.6 mM tris(hydroxymethyl) aminomethane) 中で培養した。光源は最大波長 ~ 545 nm と ~ 613 nm の白色蛍光灯を使用した。作製した株を 100 $\mu\text{mol/m}^2/\text{s}$ 、30°C、3 日間前培養した。細胞は 2% (v/v) CO_2 、適切な抗生物質を追加した MAD2 培地 70 mL を二段式フラスコに加え、100 rpm で攪拌しながら培養した。前培養後の細胞を OD_{750} が 0.5 となるよう MAD2 培地に添加し 5% (v/v) CO_2 、150 $\mu\text{mol/m}^2/\text{s}$ の白色蛍光下で 150 rpm、38°C で 1 晩培養した。その後、光を 500 $\mu\text{mol/m}^2/\text{s}$ に変更し、6 日間培養した(条件 B)。培地中の細胞密度は乾燥菌体重量(DCW)に基づき決定した。

(2) 組換え株の作製

crtZ/crtW またはプロモーターは先行研究のベクターより、各種相同組換え領域、内在性遺伝子は *Synechococcus* sp. PCC 7002 の染色体を鋳型として、KOD One PCR Master Mix/Blue(東洋紡)を使用し、基本的な PCR 条件で増幅した。各断片は In-Fusion® Snap Assembly Master Mix(タカラバイオ)を用いてベクターと結合した。

野生型 *Synechococcus* sp. PCC 7002 を $\text{OD}_{750} = 1.0$ 程度まで A2 培地で培養後、培養液 100 μL に作製したプラスミド 1 μg を加えた。遮光し、終夜攪拌後、A2 プレート培地の上に 0.45 μm ニトロセルロースメンブレンフィルター(メルクミリポア)を置き、混合液 100 μL を播種した。30°C、白色光下で 3 日間培養した後、抗生物質を含んだ A2 プレート培地へ移した。その後、*Synechococcus* sp. PCC 7002 への目的遺伝子の組換えが完了するまで、シングルコロニーの単離

を繰り返した。いずれの遺伝子もゲノム上の neutral site へ導入されたことを PCR で確認した。

(3) メタボローム解析

5 mg DCW を含む培養液と-30°Cで予冷した 32.5% (v/v) メタノールを比率が 1:4 となるように添加した。8,000 $\times g$ 、-4°Cで3分間遠心分離した後に、上清を取り除いた。細胞を 20 mM 炭酸アンモニウム(pH 8.7)で洗浄した後に、8,000 $\times g$ 、-4°Cで3分間遠心した。洗浄液を除去後、MS 分析の内部標準として 37.5 μM メチオニンスルホンと 37.5 μM ペラジン-1,4 ビス-(2-エタンスルホン酸)を含むメタノール 1 mL を添加し懸濁した。0.5 mL の懸濁液を分取後、氷冷した 0.2 mL の水と 0.5 mL クロロホルムを加えた。30 秒攪拌した後に、14,000 $\times g$ 、4°Cで5分遠心分離した。上層 500 μL を 3 kDa カットオフメンブレン(メルクミリポア)で濃縮した後に減圧乾燥した。乾燥後の抽出物を超純水に溶解させ、キャピラリー電気泳動・MS(CE-MS)システム(Agilent Technologies)にて既報に則り分析した¹¹⁾。

(4) 色素分析

色素の定量は、先行研究の手法を最適化して行った⁹⁾。DCW 5 mg 相当の培養液を 8,000 $\times g$ 、3 分、4°Cで遠心分離した後に、20 mM 炭酸アンモニウム(pH 8.7)で洗浄した。洗浄後の細胞に 0.5 mL メタノールを添加した後に、マルチビーズショッカー(安井器械、MB2000)を用い、2,700 rpm、4°Cで60 min 破碎した。破碎後、0.5 mL メタノール、0.3 mL クロロホルム、0.1 mL 超純水を添加して攪拌した。14,000 $\times g$ 、4°Cで5分間遠心分離した後に、上清 0.98 mL を回収した。上清に 0.44 mL の水を加え、攪拌した後に 14,000 $\times g$ 、4°Cで5分間遠心分離した。下層 50 μL へ内部標準として 0.1 mM トランス- β -アポ-8'-カロテナールを含んだ 8:2 (v/v) アセトニトリル:クロロホルム 450 μL を添加し分析した。各成分は既報に則り、Acquity ultra performance Liquid chromatography (UPLC) システム(Waters Corporation) photodiode array (PDA) 検出器にて定量した¹²⁾。

3 結果

(1) アスタキサンチン生産株の評価

Synechococcus sp. PCC 7002 は、 β -カロテンやゼアキサンチン、3'-ヒドロキシエキネノンなどのさまざまなキサントフィルを生成するが、アスタキサンチンは生産しない¹³⁾。これは、ゼアキサンチンをアスタキサンチンに変換する際のケトラゼ活性が低いことが原因と推測されている^{14), 15)}。先行研究では、*Brevundimonas* sp. SD212 由来の *crtZ* と *crtW*

を内因性プラスミドへ導入したところ、*Synechococcus* sp. PCC 7002 内で機能し、アスタキサンチン生産能を付与することに成功している⁹⁾。

本研究では、染色体からの発現へと変更した株を作製した。*Brevundimonas* sp. SD212 由来 *crtZ*, *crtW* をオペロンとし、*psbA2* プロモーター下で制御される発現系を構築し、ゲノム上の *glpK* site¹⁶⁾ へ相同組換えにて挿入した株 Strain 1 を作製した (Fig. 2 (a))。ターゲット部位への遺伝子挿入はアガロースゲル電気泳動で確認した (Fig. 2 (b))。

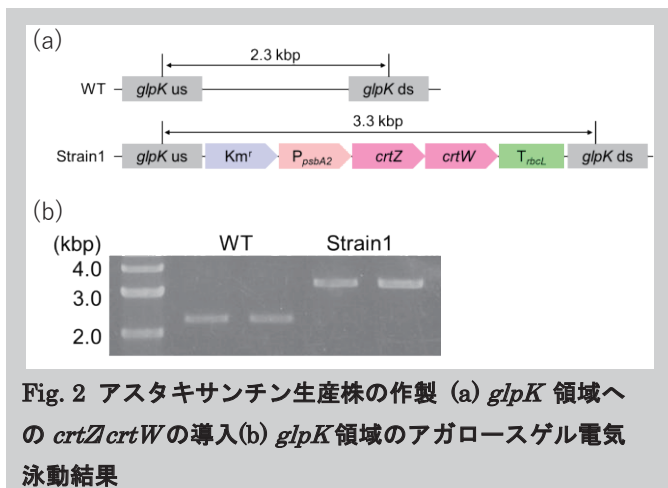


Fig. 2 アスタキサンチン生産株の作製 (a) *glpK* 領域への *crtZ*/*crtW* の導入 (b) *glpK* 領域のアガロースゲル電気泳動結果

Fig. 3 (a) に培養中の両株の生育を示した。培養 7 日目に野生型 (以下 WT と表記) のバイオマス量は 3.9 g DCW/L に達した一方、Strain 1 は 2.1 g DCW/L であり、アスタキサンチン合成遺伝子の挿入が生育に負の影響を与えたと思われる。一方、Strain 1 の培養液は WT 株より濃い緑色を呈し、Strain 1 における色素生産が変化したことが示唆された。

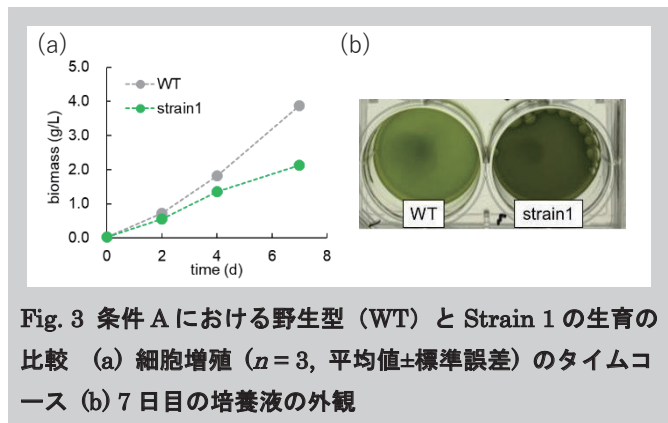


Fig. 3 条件 A における野生型 (WT) と Strain 1 の生育の比較 (a) 細胞増殖 ($n=3$, 平均値 \pm 標準誤差) のタイムコース (b) 7 日目の培養液の外観

続いて、WT 株および Strain 1 における β -カロテンおよびその誘導体を含む色素の生成を評価した。色素を UPLC-PDA によって定量化し、その結果を Fig. 4 に示した。WT では、ゼアキサンチンおよび β -カロテンが主要なカロテノイドとして細胞内に蓄積されていた。Strain 1 では WT における主要カロテノイドの蓄積量が減少し、アドニルビン、アドニキサンチンおよびアスタキサンチンが蓄積していた。特に、Strain

1 ではアスタキサンチンが主要な色素であり、蓄積量は 6.63 mg/g-DCW に達した。

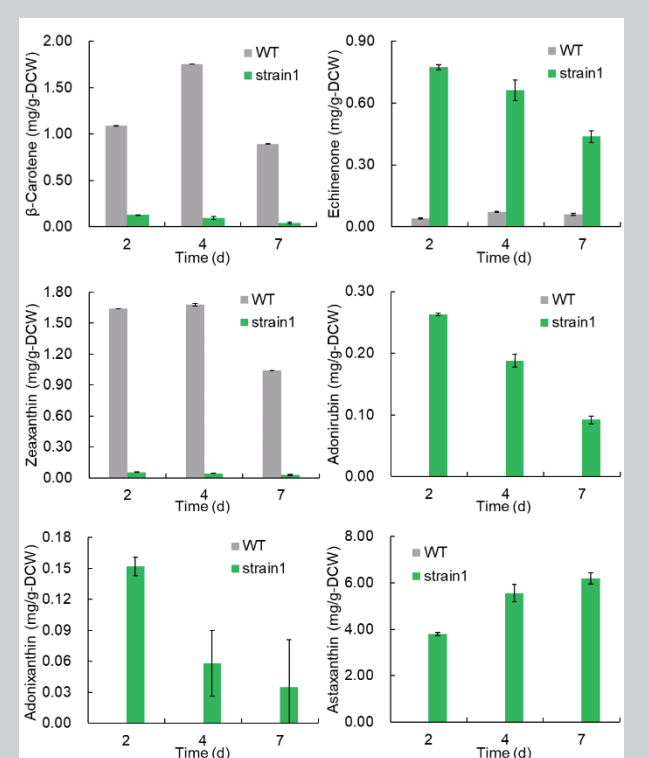


Fig. 4 色素生産量 ($n=3$, 平均値 \pm 標準誤差) の比較

(2) *dxs*, *crtE*, *fbp/sbp* 過剰発現の効果検証

アスタキサンチン生産性をさらに向上させるため、イソプレノイドおよび/またはカロテノイド生産を促進することが報告されている *dxs*, *crtE*, *fbp/sbp* の 3 つの遺伝子を評価した。

先行研究では、*Deinococcus radiodurans* 由来の *dxs* を *Synechocystis* sp. PCC 6803 に導入することでイソプレノ生産性が向上することが示されている¹⁷⁾。本研究では、同様の効果が *Synechococcus* sp. PCC 7002 で観察されるかを検証するため、*D. radiodurans* 由来の *dxs* を発現する Strain 2 を構築・評価した。また、MEP 経路の重要な酵素であり、*Synechocystis* sp. PCC 6803 でリモネン生産性を向上させることが知られている¹⁸⁾ ゲラニルゲラニルニリン酸合成酵素 (CrtE) を過剰発現する Strain 3 を構築した。さらに、シアノバクテリアの Calvin 回路における律速酵素と考えられ、改良により、光合成能力を向上させることが報告されている^{19)・21)} FBP/SBPase を過剰発現する Strain 4 も同時に評価した。各遺伝子 (*dxs*, *crtE*, *fbp/sbp*) は、強力な内因性プロモーターである *psbA2* プロモーターまたは *rbcL* プロモーターの制御下で発現させた (Fig. 5 (a))。

Strain 2 および Strain 3 は、Strain 1 と類似した成長を示したが、Strain 4 において培養 4 日目以降に生育が向上

した (Fig. 5 (b)). 続いて、各株のアスタキサンチン含量を Fig. 5 (c) に示した。Strain 2 のアスタキサンチン含量は、Strain 1 と同等であった。Strain 3 では、培養 2 日目にアスタキサンチン含量が Strain 1 の約 1.6 倍に増加し、4.6 mg/g-DCW に達した一方、Strain 4 の培養 4 日目以降のアスタキサンチン含量は減少した。アスタキサンチン生産性は Strain 2 および Strain 3 の 2 株で増加し、Strain 3 では最大 2.5 mg/L/day に到達した (Fig. 5 (d)). 結果より、アスタキサンチン生産株 (Strain 1) における *dxs* または *crtE* の過剰発現が生産性向上に寄与することが示された。

しかし、*fbp/sbp* の過剰発現は *Synechocystis* sp. PCC 6803 においてアスタキサンチン生産性を向上させる効果があった一方で¹⁸⁾、*Synechococcus* sp. PCC 7002 由来の Strain 4 では逆の効果を示した。この結果より、*Synechococcus* sp. PCC 7002 におけるアスタキサンチン生産性を向上させるためには、株特異的な戦略が必要であることを示唆された。そのため、未知のボトルネック反応を明らかにし、新たな強化のターゲットとするために、メタボローム解析を実施した。

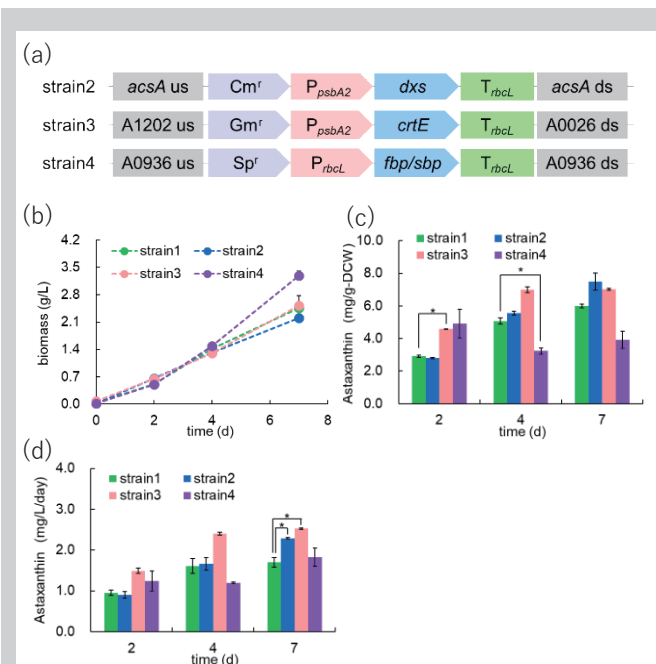


Fig. 5 Calvin 回路と MEP 経路中の遺伝子の過剰発現(a) ターゲット遺伝子の概要 (b) バイオマス量のタイムコース (c) アスタキサンチン含有量の比較 (d) アスタキサンチン生産性の評価 ($n=3$, 平均値 \pm 標準誤差, $*p<0.05$)

(3) メタボローム解析による律速段階の特定

Fig. 4 より、*crtZ/crtW* の導入により、色素だけでなく、細胞内代謝にも変化が生じたと推測した。そこで、Strain 1

のアスタキサンチン生産におけるボトルネックを特定することを目的にメタボローム解析を行った。Strain 1 ではアスタキサンチンのほかに中間体の蓄積量が増加していたため、前駆体である β カロテンの供給量も増加していると考えた。そこで、 β カロテンの供給に関与する Calvin 回路、解糖系、MEP 経路、の代謝物を対象とし、CE/MS による解析を行った。

メタボローム解析の結果を Fig. 6 に示した。解糖系では両株の中間体量に大きな差異は見られなかった。一方、Strain 1 では、培養 7 日目に Calvin 回路内のセドヘプツコース 7-リン酸 (S7P) の濃度が上昇していた。また両株とも、培養 2、4 日目において MEP 経路内の 2-*C*-メチル-D-エリトリトール 2,4 シクロピロリン酸 (MEcPP) が比較的高濃度で蓄積していることが確認された。

以上の結果より、S7P および MEcPP の変換がアスタキサンチン生産の律速段階となっていることが示唆された。より生産性の高い株を作製するために、上記 2 工程の変換を促進するよう Strain 1 の改変を実施した。

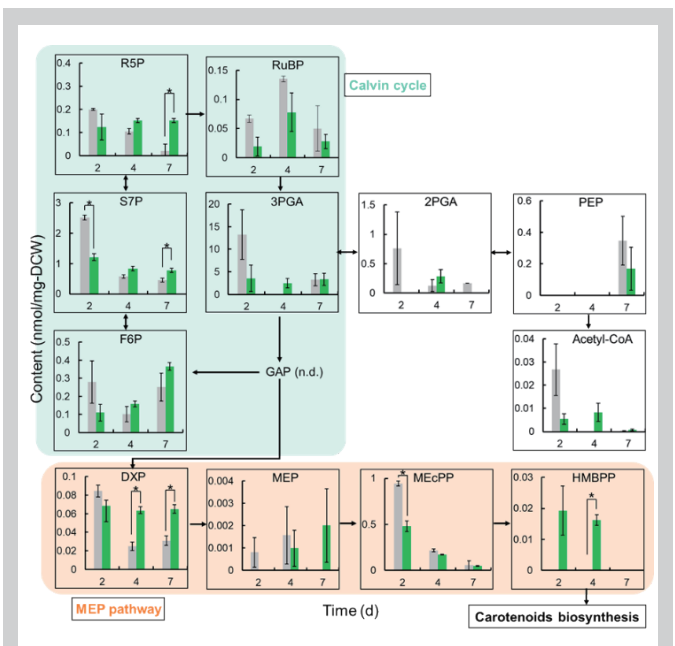


Fig. 6 WT (灰色) と Strain 1 (緑色) のメタボローム解析結果の比較 ($n=3$, 平均値 \pm 標準誤差, $*p<0.05$, n. d. = not detected)

(4) 改良株の作製・評価

メタボローム解析に基づき、S7P からリボース 5-リン酸 (R5P) への変換および MEcPP から (*E*)-4-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブテニルピロリン酸 (HMBPP) への変換が、アスタキサンチン生産における代謝ボトルネックである可能性が示唆された。そのため Strain 1 を基として、推定ボトルネック反応の改善を指向した 2 つの新規株を構築した。具体

的には、内因性 *tkt* にコードされるトランスケトラーゼ (TKT) および内因性 *ispG* にコードされる HMBPP シンターゼ (IspG) をそれぞれ過剰発現する株 2 種を作製した (Fig. 7 (a)). *tkt* は *acsA*¹⁶⁾ に導入され、TKT 過剰発現株である Strain 5 を得た。一方、*ispG* は、A0026²²⁾ に挿入し、IspG 過剰発現株である Strain 6 を構築した。

Strain 5 は Strain 1 と比較してバイオマスがわずかに減少したが、Strain 6 は Strain 1 と類似した成長を示した (Fig. 7 (b)). 培養 7 日目に、Strain 5 および Strain 6 のバイオマス量はそれぞれ 2.5 g DCW/L および 2.7 g DCW/L に到達した。Strain 5 ではアスタキサンチン含有量が 10.3 mg/g-DCW に増加した一方で、Strain 6 では Strain 1 と比較してアスタキサンチン含有量に顕著な変化は見られなかった (Fig. 7 (c)). また、アスタキサンチン含有量は増加したが、Strain 6 はバイオマスがやや低下したため、アスタキサンチン生産性については顕著な改善は見られなかった (Fig. 7 (d)).

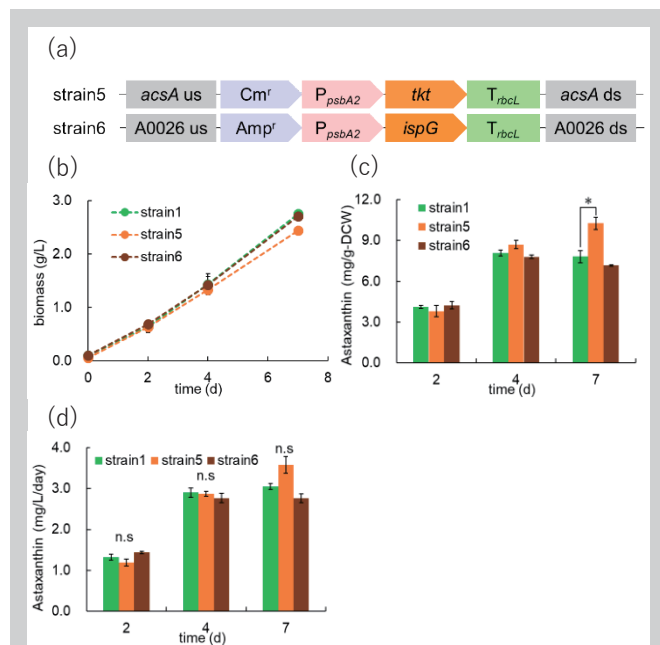


Fig. 7 ボトルネック解消後のアスタキサンチン生産評価 (a) *acsA* または A0026 領域へのボトルネック遺伝子の導入 (b) 細胞増殖のタイムコース (c) アスタキサンチン含有量 (d) 1 日あたりのアスタキサンチン生産性 ($n=3$, 平均値 \pm 標準誤差, * $p<0.05$, n. s. = not significant)

続いて、Strain 5 および Strain 6 においてボトルネックが解消されているかを検証するため、再度メタボローム解析を実施した。TKT および IspG が触媒する酵素反応の基質および生成物の細胞内濃度を Fig. 8 に示した。Strain 5 では、TKT の基質である S7P の細胞内濃度が、培養 2 日目および 4 日目において Strain 1 と比較して減少していること

が確認された (Fig. 8 (a)). 同様に、Strain 6 では、IspG の基質である MEcPP の濃度が Strain 1 よりも低く、検出下限を下回った (Fig. 8 (b)). 以上の結果より、標的遺伝子の過剰発現が Strain 1 にて同定された代謝ボトルネックを緩和したことが示された。さらに、Strain 5 においてアスタキサンチン含量の増加を示したことより、*tkt* を標的とした遺伝子改変が、ねらい通り機能したことが明らかとなった。

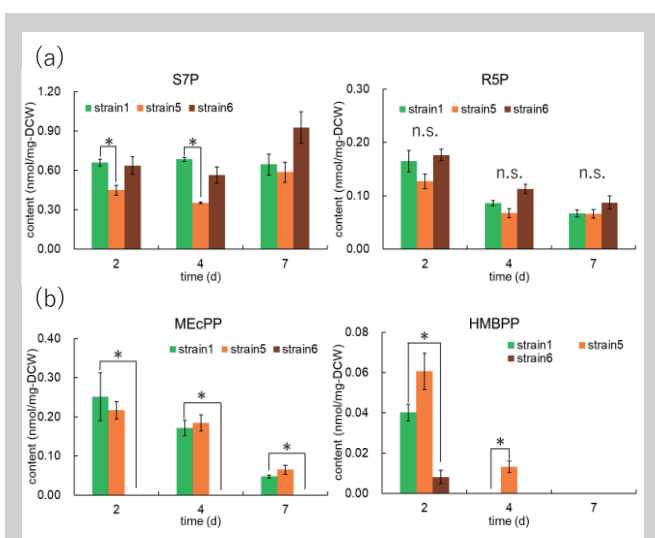


Fig. 8 ボトルネック解消後のメタボローム解析 (a) TKT 過剰発現によるプールサイズの変化 (b) IspG 過剰発現によるプールサイズの変化 ($n=3$, 平均値 \pm 標準誤差, * $p<0.05$, n. s. = not significant)

Strain 6 において含有量が向上しなかった原因として、IspG より下流の工程において新たなボトルネックが生じてしまったと考えている。MEP 経路に含まれるジメチルアリルニリン酸 (DMAPP) やイソペンテニルニリン酸 (IPP) の蓄積が MEP 経路を阻害するほか、イソペンテニルニリン酸イソメラーゼ (IDI) の活性の低さが律速となることが報告されており、今後、これらの課題を解決することで、更なる生産性向上の達成が可能であると考えている。

(5) 培養条件改良によるバイオマス量の向上

先行研究にて、高光強度条件下で MAD2 培地を使用した場合に高いバイオマス収量を達成することが報告されている^{23), 24)}。そのため、アスタキサンチン生産能を有する改変株 (Strain 1 および Strain 5) にて同様の効果を得ることができるか、2 種の培養条件 (条件 A および条件 B) の比較を行った。条件 A は標準的な培養条件である A2 培地、初期 OD₇₅₀ = 0.1 で培養を開始し、30 °C、2% (v/v) CO₂ 条件下で、100 μ mol/m²/s の白色光を照射しながら 100 rpm で 7 日間振とう培養を行った。一方、条件 B は高密度培養条件として MAD2 培地、初期 OD₇₅₀ = 0.5 にて培養を開始し

た。38 °C、5% (v/v) CO₂ 条件下で 150 µmol/m²/s 白色光を照射しながら 150 rpm で一晚培養後、500 µmol/m²/s まです強度を増加し、さらに 6 日間培養を継続した。

条件 B にて、Strain 1 は顕著なバイオマス量増加を示し、最大乾燥細胞重量は 4.9 g DCW/L と、条件 A におけるバイオマス量の約 2 倍となった (Fig. 9 (a))。この結果は、培養条件の最適化がバイオマス量を大幅に向上させる可能性を示しており、アスタキサンチン生産性改善に寄与する可能性が示された。また条件 B、培養 7 日目において、Strain 1 のアスタキサンチン含量は有意に増加した (Fig. 9 (b))。

続いて、条件 A で最も高い生産性を示した Strain 5 を条件 B で評価した。条件 B、培養 7 日目の Strain 5 のバイオマスは Strain 1 よりやや低かったものの (Fig. 9 (a))、アスタキサンチン含量は 11.8 mg/g-DCW と、条件 A で観察された値より顕著に増加した。また、アスタキサンチン生産性は 7 日目に 7.5 mg/L/day に達したが、同一条件下で培養された Strain 1 の生産性との間に有意差は認められなかった (Fig. 9 (c))。この結果より、光飽和条件下における *tkt* の過剰発現が、成長の抑制や下流のボトルネックなど、他の生理的な制約によって制限される可能性が示唆された。

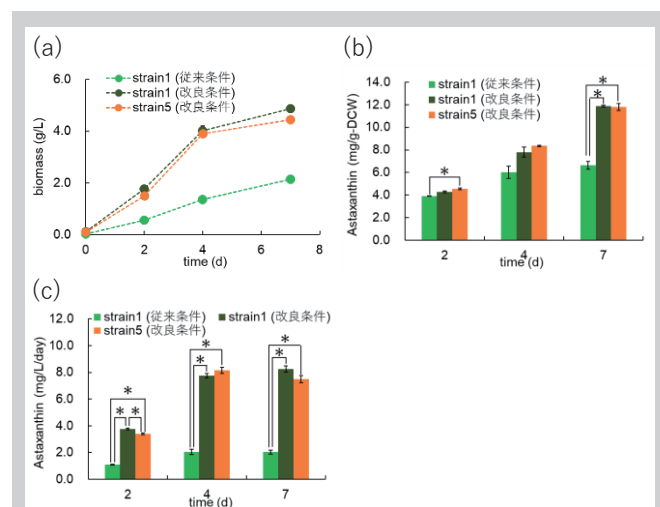


Fig. 9 培養条件変更後のアスタキサンチン生産評価 (a) 細胞増殖のタイムコース (b) アスタキサンチン含有量 (c) 1 日当たりのアスタキサンチン生産性 ($n = 3$, 平均値 \pm 標準誤差, * $p < 0.05$, n. s. = not significant)

4 考察

Strain 1 と WT の比較により、*crtZ* および *crtW* の導入によって β -カロテンおよびゼアキサンチンの蓄積量が減少した一方、エキネノンやアドニルビンなどのアスタキサンチン中間体の濃度が増加することが明らかとなった (Fig. 4 (e))。先行研究では、*crtZ* および *crtW* は pAQ プラスミドから発現していたが⁹⁾、本研究ではこれらの遺伝子を染色体へ導入し

た。一般に、プラスミドベースの発現はコピー数の増加と酵素発現量の向上をもたらす一方、ゲノムベースの発現は長期間の培養における遺伝的安定性を向上させる²⁵⁾。実際に、*Synechococcus* sp. PCC 7002 において pAQ からのタンパク質発現がゲノム統合による発現よりも桁違いに高いことが報告されている²⁶⁾。しかし、Strain 1 におけるアスタキサンチン蓄積量 (6.63 mg/g-DCW) は、先行研究⁹⁾の約 2 倍であった。今後、プラスミドコピー数、遺伝子発現量、およびタンパク質量の測定による原因究明が期待される。

また、*tkt* を過剰発現させた Strain 5 は、組換え株の中で最も高いアスタキサンチン含有量および生産性を達成し、それぞれ 10.3 mg/g-DCW および 3.5 mg/L/day に到達した (Fig. 7 (c), (d))。TKT はカルビン回路内の代謝工学ターゲットとして知られており、以前にはシアノバクテリアにおけるエタノール生産の向上に使用された²⁷⁾。一方、カルビン回路内の他の酵素、例えば F/SBPase やリブローズ-1,5-ビスリン酸カルボキシラーゼ/オキシゲナーゼ (RuBisCO) は、シアノバクテリアにおける炭素固定やバイオマス生産の向上を目的としてより頻繁にターゲットとされている^{20), 21)}。しかし本研究では、F/SBPase の過剰発現によってアスタキサンチン生産は減少しており、どの酵素の過剰発現が産物収量を向上させるかを予測することは困難であり、メタボローム解析による有効なターゲットの特定が重要であることが示された。一方、MEcPP の蓄積が緩和され、IspG が触媒するステップが制限因子ではなくなったにもかかわらず、*ispG* の過剰発現はアスタキサンチン含有量の増加をもたらさなかった (Fig. 7, Fig. 8)。これは、新たな下流のボトルネックの出現や代謝フラックスのバランスによるものと推測している。同様の結果は *E. coli* でも報告されており、*ispG* の過剰発現が中間体 HMBPP の蓄積、細胞成長の減少、およびカロテノイド生産の低下を引き起こし、下流酵素 *ispH* を共発現させバランスを調整することで改善された²⁸⁾。今後代謝解析を進め、ボトルネックの解明・改善を通して、さらなる生産性向上が期待される。

高細胞密度条件 (条件 B) で培養した場合、Strain 5 は標準条件 (条件 A) の時より生産性が向上したが、同じく条件 B にて培養した Strain 1 と同程度の生産性に留まった。この結果より、特に光飽和条件下で、RuBisCO 活性、ATP/NADPH 再生、または CO₂ 供給などの他の制限要因に代謝ボトルネックが移行する可能性が示唆された²⁹⁾。このような条件下では、*tkt* の過剰発現によるカルビン回路フラックスのさらなる増加が全体的な炭素同化を向上させる可能性は低く、*Synechococcus* sp. PCC 7002 の株改良、および培養条件のさらなる最適化が求められる。

5 結論

本研究では代謝解析に基づいた合理的な遺伝子改変戦略により、アスタキサンチン生産に有用な株を開発した。

また、培養条件の改良がさらなる生産性向上につながる可能性を示すことができた。今後、代謝解析を駆使した株の改変および培養条件の最適化を進めることで、アスタキサンチンの大量生産法の確立が期待される。

6 謝辞

本研究は神戸大学蓮沼誠久教授、田中謙也准教授、富山県立大学加藤悠一講師との共同研究として実施した。研究にあたりご指導いただいた同教授、ならびに研究室の方々に感謝の意を表す。

本論文は米国化学会誌 (ACS Synthetic Biology) に掲載された” Astaxanthin Overproduction Enhanced by Metabolomics-Guided Rational Metabolic Engineering in *Synechococcus* sp. PCC 7002”

(<https://doi.org/10.1021/acssynbio.5c00490>) を CC BY 4.0 ライセンスの下で転載しています。

引用文献

- 1) N. Shimidzu, M. Goto, W. Miki, *Fish. Sci.*, **62**, 134-147 (1996).
- 2) H. Jyonouchi, S. Sun, K. Iijima, M. D. Gross, *Nutr. Cancer*, **36**, 59-65 (2009).
- 3) S.-Q. Sun, Y.-X. Zhao, S.-Y. Li, J.-W. Qiang, Y.-Z. Ji, *Mar. Drugs*, **18**, 415 (2020).
- 4) N. Ito, S. Seki, F. Ueda, *Nutrients*, **25**, 817 (2018).
- 5) C. Afalo, Y. Meshulam, A. Zarka, S. Boussiba, *Biotechnol. Bioeng.*, **98**, 300-305 (2007).
- 6) J. K. de la Fuente, M. Rodriguez-Sáiz, C. Schleissner, B. Díez, E. Peiro, J. L. Baredo, *J. Biotechnol.*, **148**, 144-146 (2010).
- 7) T. Ide, M. Hoya, T. Tanaka, S. Harayama, *Biochem. Eng. J.*, **65**, 37-43 (2012).
- 8) H. Cui, X. Zhu, X. Yu, S. Li, K. Wang, L. Wei, R. Li, S. Qin, *Biotechnol. Adv.*, **109**, 57 (2025).
- 9) T. Hasunuma, A. Takaki, M. Matsuda, Y. Kato, C. J. Vavricka, A. Kondo, *ACS Synth. Biol.*, **8**, 2701-2709 (2019).
- 10) M. Ludwig and D. A. Bryant, *Front. Microbiol.*, **2**, 41

(2011).

- 11) T. Hasunuma, M. Matsuda, Y. Senga, S. Aikawa, M. Toyoshima, G. Shimakawa, C. Miyake, A. Kondo, *Biotechnol. Biofuel.*, **7**, 293 (2014).
- 12) T. Hasunuma, S.-I. Miyazawa, S. Yoshimura, Y. Shinzai, K.-I. Tomizawa, K. Shindo, S.-K. Choi, N. Misawa, C. Miyake, *Plant J.*, **55**, 857-868 (2008).
- 13) Y. Zhu, J. E. Graham, M. Ludwig, W. Xiong, R. M. Alvey, G. Shen, D. Bryant, *Arch. Biochem. Biophys.*, **504**, 86-99 (2010).
- 14) S.-K. Choi, H. Harada, S. Matsuda, N. Misawa, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **75**, 1335-1341 (2007).
- 15) T. Tsuchiya, S. Takaichi, N. Misawa, T. Maoka, H. Miyashita, M. Mimuro, *FEBS Lett.*, **579**, 2125-2129 (2005).
- 16) M. B. Begemann, E. K. Zess, E. M. Walters, E. F. Schmitt, A. L. Markley, B. F. Pfeleger, *PLoS ONE*, **8**, e76594 (2013).
- 17) E. Englund, K. Shabestary, E. P. Hudson, P. Lindberg, *Metab. Eng.*, **49**, 164-177 (2018).
- 18) H. Kiyota, Y. Okuda, M. Ito, M. Y. Hirai, M. Ikeuchi, *J. Biotechnol.*, **185**, 1-7 (2014).
- 19) J. Diao, X. Song, L. Zhang, J. Cui, L. Chen, W. Zhang, *Metab. Eng.*, **61**, 275-287 (2020).
- 20) F. Liang, E. Englund, P. Lindberg, P. Lindblad, *Metab. Eng.*, **46**, 51-59 (2018).
- 21) A. J. De Polcellinis, H. Nørgaard, L. M. F. Brey, S. M. Erstad, P. R. Jones, J. L. Heazlewood, Y. Sakuragi, *Metab. Eng.*, **47**, 170-183 (2018).
- 22) M. Wang, G. Luan, X. Lu, *J. Biotechnol.*, **195**, 37-40 (2019).
- 23) A. Włodarczyk, T. T. Selão, B. Norling, P. J. Nixon, *Commun. Biol.*, **3**, 215 (2020).
- 24) A. M. Ruffing, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2**, 17 (2014).
- 25) P. F. Xia, H. Ling, J. L. Hoo, M. W. Chang, *Biotechnol. J.*, **14**, e1800496 (2019).
- 26) N. E. Nozzi, A. E. Case, A. L. Carroll, S. Atsumi, *ACS Synth. Biol.*, **6**, 2136-2144 (2017).
- 27) T. Roussou, A. Albergati, F. Liang, P. Lindblad, *Metab. Eng. Commun.*, **12**, e00161 (2021).
- 28) S. Kajiwarra, P. D. Fraser, K. Kondo, N. Misawa, *Biochem. J.*, **324**, 421-426 (1997).
- 29) P. E. Jensen and D. Leister, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, **2**, 7 (2014).

●異種材料接着の高速化と耐久性向上 - ハイブリッド弾性瞬間接着剤

Enhancing the Speed and Durability of Dissimilar Material Bonding: Hybrid Elastic Instant Adhesives

安藤 勝
Masaru Ando

Key Word : Cyanoacrylate, Modified silicone, Phase separation, Flexible, High durability

1 緒言

1.1 シアノアクリレート系接着剤

シアノアクリレートを主成分とする接着剤は短時間硬化を特徴としており、いわゆる瞬間接着剤として知られている。この短時間硬化は一番の長所であるが、他にも極めて広範囲の材質に対して優れた接着性を発揮することや、無溶剤・一液型・湿気硬化という使い勝手の良さも備えている。そのため、シアノアクリレート系接着剤は工業用のみでなく、家庭用としてもよく使われている。一方で、短所としては接着耐久性の低さがよく指摘される。そのため、高い信頼性が要求される箇所の接着には不向きであり、その場合は本接着ではなく、仮固定として使用されるケースが多い。このような短所を克服するため、接着耐久性を高める研究開発は古くから行われているが、被着体の耐久性が高くなるにつれて接着剤に要求されるレベルも高まっていくため、接着耐久性の改善は今もなお重要な課題となっている。

従来、シアノアクリレート系接着剤の耐久性不足を改善する方法として、種々のエラストマーや密着性向上剤を配合する改質方法などが提案されてきた。これらの方法でも、単純な衝撃強さは、ある程度向上可能だが、高温/低温の温度変化が繰り返される冷熱衝撃のようなストレスに対してはあまり効果がなかった。さらに、剥離強さや硬化物の柔軟性の改良には、際立った効果がなく、瞬間接着剤の抜本的な改善には、到底満足のいくものではなかった。

1.2 変成シリコン系接着剤

変成シリコン系接着剤は幅広い温度で柔軟性があり、いわゆる弾性接着剤として知られている。振動・衝撃・ヒートサイクルなどによる応力を吸収するため、接着耐久性に優れている。この柔軟性と接着耐久性はシアノアクリレート系接着剤にない長所であり、またシアノアクリレート系接着剤と同様に湿気硬化型であるため、工業用と家庭用の両方でよく使われている。しかし、その硬化メカニズムは異なり、一般的にシアノアクリレート系はアニオン重合により硬化するが、変成シリコン系はアルコキシシリル基の加水分解によるシ

ラノール基の生成と、それに続くシラノール基どうしまたはシラノール基とアルコキシシリル基との縮合により硬化・架橋する。このような反応機構の違いにより、シアノアクリレート系接着剤は基材上の微量な水分で重合して瞬時に硬化物を形成するが、変成シリコン系接着剤は空気中の水分を取り込みながら徐々に硬化が進むため、硬化速度は遅い。この差は接着剤の使い方にも影響し、一般的な変成シリコン系接着剤は、塗布してから貼り合わせるまで開放しておくオープンタイムを必要とする。この点で、使い勝手の面ではシアノアクリレート系接着剤の方が優位である。

1.3 ハイブリッド硬化システムの設計

このような背景の中、我々はシアノアクリレート系と変成シリコン系のそれぞれの長所を活かし、柔らかく靱性のある瞬間接着剤を世界で初めて開発した。すなわち、異種モノマーの混合物が硬化速度の差により海島構造を形成する反応誘起相分離の概念¹⁻³⁾に着目し、多量の硬いシアノアクリレート成分と少量の柔軟な変成シリコン成分からなるハイブリッド弾性瞬間接着剤を設計した(図1)。更に、変成シリコンの硬化触媒とシアノアクリレートとの反応による保存安定性の低下を防ぐために、使用時に均一混合する二液型システムを適用した。

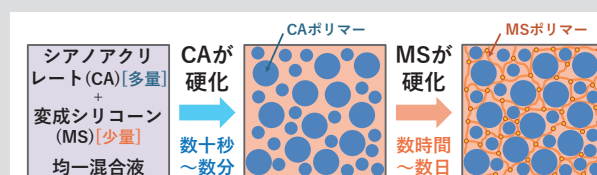


図1 反応誘起相分離を利用した相構造形成

2 ハイブリッド弾性瞬間接着剤の作製と評価方法

2.1 試料作製と物性測定方法

エチルシアノアクリレートに増粘剤や硬化促進剤等を溶解させたものをA液、変成シリコンに硬化触媒等を配合したものをB液とし、2液カートリッジ容器にそれぞれ充填した。

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオR&Dセンター 基盤コア技術研究所
Fundamental Core Technology Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, TOAGOSEI CO., LTD.

A液とB液の混合比は、A/B=4/1またはA/B=2/1となるカートリッジを使用した。使用直前に、2液カートリッジからスタティックミキサーを通して混合・吐出することで、2液がよく混合された接着剤配合液を作製した。

離型フィルム上に接着剤配合液を吐出し、別の離型フィルムを貼り合わせて25℃×50%RH環境下で一晩養生した。翌日に離型フィルムを剥がし、さらに25℃×50%RH環境下で7日間養生することで、変成シリコン成分の架橋反応を十分進行させた。マイクロトームを用いて接着剤硬化物の超薄切片を作製し、染色を行い、走査型透過電子顕微鏡（STEM）にて接着剤硬化物のモルフォロジーを観察した。

同様の手順で作製した接着剤硬化物を用いて、引張試験、および動的粘弾性測定を実施した。

2.2 接着特性の評価方法

従来の瞬間接着剤と比較するために、JIS K6861（ α -シアノアクリレート系接着剤の試験方法）に準じてハイブリッド弾性瞬間接着剤の接着特性を評価した。ただし、接着強さの測定における貼り合わせ後の養生時間は、変成シリコン成分の架橋反応を考慮し、25℃×50%RH環境下で7日間とした。また、基材を貼り合わせた直後からの接着強さの経時変化を評価するために、鉄基材どうしの貼り合わせについて、養生時間ごとの引張接着強さを測定した。

さらに、Al板とABS板（異種基材）を接着し、室温で7日間養生後、冷熱衝撃試験（-40℃×1時間 \leftrightarrow 80℃×1時間：1サイクル）を実施した。任意のサイクル試験後、JIS K6861に準じて引張せん断接着強さを測定し、従来の瞬間接着剤および市販の弾性接着剤と比較した。

3 接着剤硬化物の力学的性質および接着特性

3.1 モルフォロジー観察

今回開発したハイブリッド弾性瞬間接着剤は、スタティックミキサーによる混合によりA液とB液が均一相となった後、シアノアクリレートの硬化とともに相分離構造が形成される。このシアノアクリレートの重合に伴う相分離と、硬化によるポリマーの運動性低下との相対的な速度差によって、硬化物のモルフォロジーが決定すると考える。STEM観察によって得られた接着剤硬化物のモルフォロジーを図2に示す。

接着剤硬化物には、硬化が速く硬いポリシアノアクリレートからなる直径70～150 nm程度の島と、硬化が遅く柔軟な変成シリコンからなる連続相が観察された。島は更に微細な直径15～25 nmの微粒子から構成されており、微粒子状のポリシアノアクリレートが寄り集まって大きな島を形成していると推定された。

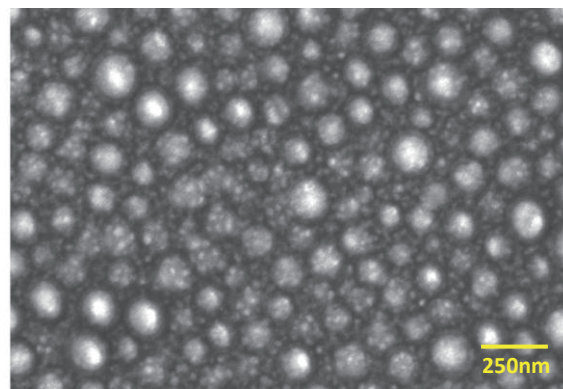


図2 接着剤硬化物の超薄切片断面（STEM）

3.2 応力-歪み曲線と動的粘弾性

A液とB液の混合比を変えて作成した接着剤硬化物の応力-歪み曲線を図3に示す。従来の瞬間接着剤は、数%も伸びることなく破断した。一方で、ハイブリッド弾性瞬間接着剤は、柔軟な変成シリコン成分が約20%と少量配合にも関わらず、硬化物は100%以上の高い伸び率を示した。これは、ポリシアノアクリレートの微細な島の間に柔軟な変成シリコン成分が入り込み、連続相を形成しているためと考える。また、動的粘弾性測定結果を図4に示す。-50℃付近に観測された $\tan \delta_{\text{MAX}}$ はB液の変成シリコン成分由来であり、B液の配合量が多いほど、-50℃以上における貯蔵弾性率は大きく低下している。このように、少量配合でも低温に大き

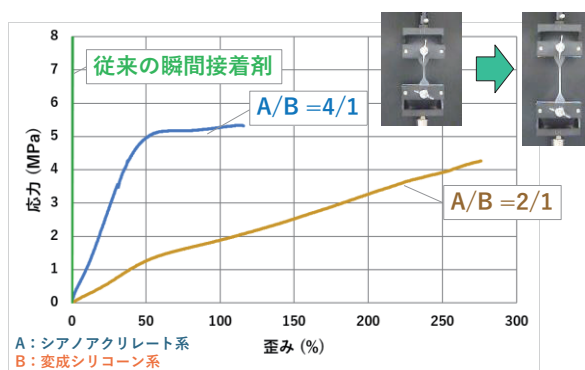


図3 接着剤硬化物の応力-歪み曲線

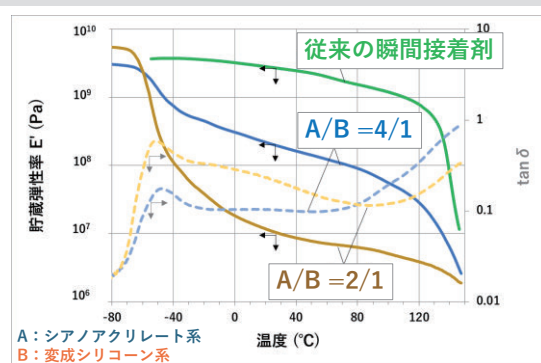


図4 接着剤硬化物の動的粘弾性測定結果

な緩和があり、幅広い温度領域で柔軟なゴム状弾性体となるため、力学的には弾性接着剤に近い性質を示すことがわかる。

3.3 接着特性

接着性能評価結果を表1に示す。今回開発したハイブリッド弾性瞬間接着剤は、従来のゼリー状瞬間接着剤に近い硬化速度を示した。また、硬化物が柔軟であるため、従来の瞬間接着剤と比べて引張せん断接着強さはやや低い値であるが、剥離接着強さは大幅に高い値を示すことが判明した。

表1 接着性能評価

Sample	セットタイム (秒)			引張せん断 接着強さ (N/mm ²)		T剥離接着強さ (N/cm)		
	Fe	ABS	EPDM	Fe	PP ^{*2}	Al	Soft PVC	EPDM
アロンアルファ® Gel-10	20	15	30	16	5.0※	1.5	2.6	12
ハイブリッド弾性 瞬間接着剤 ^{*1}	60	30	45	12	3.0	6.7	11.0	38※

^{*1} A/B = 4/1 で混合 ^{*2} アロン® ポリブライマー-H 使用 ※…材料破壊

また、接着強さの立ち上がりを図5に示す。市販の弾性接着剤は、室温で湿気硬化する速硬化タイプを使用した、数時間養生後も十分硬化していない状態であった。一方で、ハイブリッド弾性瞬間接着剤は、シアノアクリレートの高い瞬間接着性により1分以内で硬化し、30分後には実用強度に達していた。このように、シアノアクリレートが多量成分であるため、接着強さの立ち上がりは瞬間接着剤に近い特性を示すことがわかる。

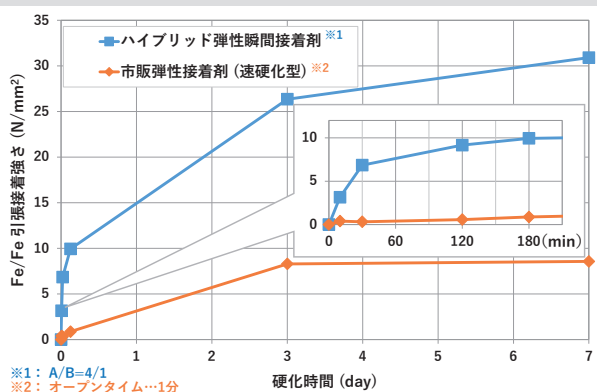


図5 接着強さの立ち上がり

図6に耐冷熱衝撃性の評価結果を示す。一般的に、金属と樹脂のような異種材料接着における冷熱衝撃の場合、金属と樹脂の線膨張係数の違いにより接着剤層に大きな応力が発生し、サイクル数とともに接着強さが低下していく。特に従来の瞬間接着剤は硬化物が硬くて脆いため、異種材料接着における冷熱衝撃試験において10サイクル以内に破断していた。しかし、ハイブリッド弾性瞬間接着剤の耐冷熱衝撃性は、市

販の弾性接着剤に近いレベルであった。これは、連続相を形成する変成シリコーンが架橋構造をとることで、繰返し冷熱衝撃環境下においても内部応力による変形に追従し、柔軟な相分離構造を維持するためと考える。応力-歪み曲線などで示される柔軟な力学的性質が、冷熱サイクルのような負荷に対する接着強さに大きく影響しており、高い接着耐久性の発現につながっていると考えられる。

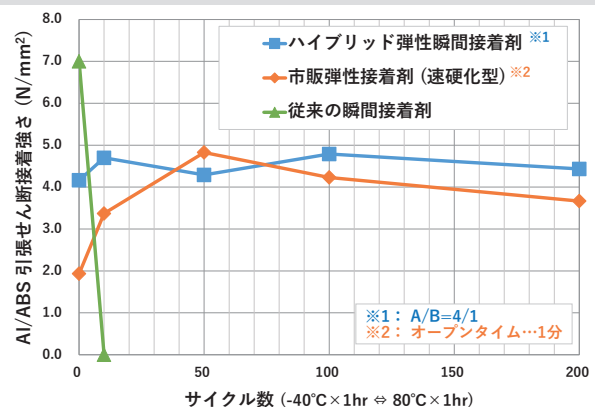


図6 接着強さの耐冷熱衝撃性

4 結 言

反応誘起相分離を利用したハイブリッド弾性瞬間接着剤を紹介した。本接着剤は、硬化が速い多量のシアノアクリレート成分と、硬化が遅い少量の変成シリコーン成分からなり、その硬化物は、硬いポリシアノアクリレートからなる島と、柔軟な架橋変成シリコーンからなる連続相を有する。

シアノアクリレートが多いため短時間で硬化するが、変成シリコーンが連続相となる海島型の相分離構造を形成するため、硬化物は柔軟である。

本製品は、柔らかくて粘り強い硬化物を形成し、幅広い環境下で優れた接着性を示すため、従来の瞬間接着剤では対応できなかった振動、衝撃、温度変化が生じる場面にも好適である。また、瞬間接着性を有するため、加工工程におけるオープンタイムや養生が不要であり、生産性向上に貢献できる。これらの特長により、自動車、電子材料などさまざまな分野で接着の高速化と耐久性向上に寄与することが期待される。

引用文献

- 井上隆, 日本ゴム協会誌, 62巻, p.555 (1989)
- 扇澤敏明, 色材協会誌, 80巻, p.343 (2007)
- 飯田優羽, 東亜合成グループ研究年報TREND, 16号, p.3 (2013)

●無溶剤 UV ハードコート

Solvent-free UV-curable Resin for Hard-coating

築地 純一
Junichi Tsukiji

Key Word : UV-curing hard-coating, solvent-free, low viscosity

1 緒言

ハードコートはプラスチック製品の表面に耐擦傷性・耐薬品性・耐候性・意匠性などを付与する表面保護剤である^{1,3)}。中でも UV で硬化させる「UV ハードコート」は、室温・短時間での硬化が可能のため省エネルギーかつ生産性に優れ、自動車のヘッドランプや内装、電化製品やモバイル端末筐体、防眩フィルムなど幅広い用途で使用されている^{1,3)}。

しかしながら、UV ハードコートは基本的に有機溶剤で希釈して使用され^{1,3)}、硬化前に溶剤を乾燥させる必要がある。そのため乾燥工程に要する時間やエネルギーコスト、排出される CO₂ の量が問題になる。

そのような中で当社は長年にわたり、乾燥工程が不要で低環境負荷かつ生産性に優れる無溶剤 UV ハードコートを開発・販売している。近年 UV ハードコートを無溶剤化する要求が強まっており、需要は今後さらに高まると見込まれるが、無溶剤品の開発では性能と低粘度の両立が課題である。

2 低粘度化の鍵となる材料「アロニックス® M-930」

一般に UV ハードコートはアクリル系オリゴマーや多官能アクリレートが樹脂成分の大半を占め¹⁾、要求される性能を担う。これら成分は、分子量の大きさや副生成物の影響で粘度が高く、最低でも数百 mPa・s 程度の粘度を示す。このような高粘度の液では、塗工や膜厚制御が困難になる。

こうした UV ハードコートを無溶剤化するため、低粘度な単官能アクリレートを「反応性希釈剤」として配合し低粘度化する手法が用いられるが、硬度や耐薬品性などの性能が損なわれることが多い。そのため、現状の UV ハードコートは非反応性の有機溶剤で希釈する製品が主流である。

このような背景のなか、当社は無溶剤ハードコートに最適な低粘度の3官能アクリレートモノマー「アロニックス M-930 (グリセリントリアクリレート、図1)」を開発した。本製品は従来製造が困難であったが、当社独自製法により世界で初めて工業化に成功した。粘度は約 30 mPa・s と、3官能モノマーとしては極めて低く、ハンドリング性に優れる⁴⁾。

3官能以上の多官能アクリレートは通常、多価アルコール

とアクリル酸の脱水エステル化反応によって製造されるが、マイケル付加による高分子量の副生成物の影響で粘度が高くなりやすい問題があった。当社は独自技術によりエステル交換反応を3官能以上のアクリレートへ適用することに成功し、マイケル付加を抑制して純度の高い低粘度品の製造が可能となった⁴⁾。

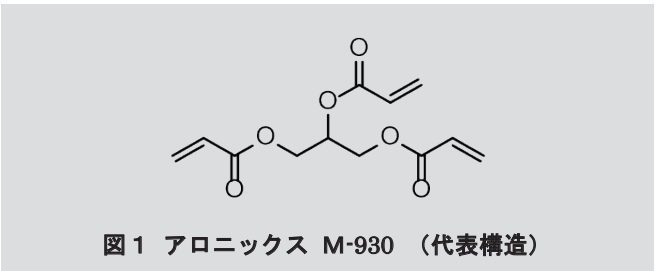


表1のようにアロニックス M-930 は他の汎用的な多官能アクリレートと比較しても低粘度であり、有機溶剤による希釈をせずに塗工や膜厚制御をすることが容易である。

表1 多官能アクリレートの粘度	
多官能アクリレート	粘度(mPa・s)
グリセリン トリアクリレート (アロニックス M-930)	30
トリメチロールプロパン トリアクリレート (TMPTA)	100
ペンタエリスリトール テトラアクリレート (PETA)	500
ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート (DPHA)	3000~7000

当社ではアロニックス M-930 を使用し、様々な市場ニーズに応じて高い UV 硬化性、低着色性、低粘度などの特徴を持たせた無溶剤 UV ハードコートの新製品を数多く開発してきた。本稿ではその代表例3種を紹介する。

3 高反応性グレード「アロニックス® UVX-6524」

「アロニックス UVX-6524」は、高い反応性を有する無溶剤 UV ハードコートの開発品である。主な物性を表2に示す。

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオR&Dセンター 製品研究所
New Products Research Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, Toagosei Co., Ltd.

表2 UVX-6524の物性

評価項目		物性値
粘度(mPa・s/25℃)		40
光学特性	全光線透過率(%)	90.6
	HAZE(%)	0.68
	b*	0.54
鉛筆硬度		3H
耐擦傷性		傷なし

塗工条件：パーコーター塗工（Dry 膜厚 10 μm）

硬化条件：ラミネートしてメタルハライドランプ照射

積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²

基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」

（膜厚 100 μm）

鉛筆硬度：JIS K5600（荷重 750 gf）

耐擦傷性：スチールウール#0000 で擦傷（荷重 500 gf×100 往復）

UVX-6524 は非常に高い UV 硬化性を有する点を特徴とする。UV 硬化用の光源は近年、省エネルギー等の観点から LED へと移行しつつあるが、従来の水銀灯と比べると出力が低く、照射波長が単波長であるため硬化しにくいという難点がある。特に空気中で硬化する場合、ラジカル重合を阻害する酸素の影響で表面のべたつきや硬度の低下といった硬化不良に陥りやすい。

本グレードが受ける酸素の影響を評価するため、Photo-DSC 測定を窒素中と空気中の二条件で行った。一般的な硬化性の UV ハードコートは、空気中では窒素中での UV 照射と比べて、重合に伴う発熱が抑えられ、窒素中の発熱量の 60% にまで低下した（図2（a））。一方 UVX-6524 は、空気中で UV 照射してもその挙動は窒素中のものと大きく変わらず、発熱量も窒素中の 90% 以上と高い水準であり（図2（b））、酸素の影響は極めて小さかった。

実際に空気中で硬化した塗膜の表面物性を評価した結果を表3に示す。他の一般的な硬化性のグレード（比較サンプル①、②）では、空気中で硬化させると、窒素中と比較して硬化性や鉛筆硬度が低下した。これは空気中での硬化において、空気と接触する表面が重合阻害の影響を受けたためである。一方、空気中で硬化した UVX-6524 は、窒素中で硬化したものと比較しても遜色なく、高い性能を示した（表3）。

このように、UVX-6524 は高い空気硬化性を有していた。空気中で UV 硬化しても性能を大きく損なわないため、導入に際して UV 照射ブースに窒素シール用の設備等を整える必要もなく、導入のハードルが低いグレードといえる。

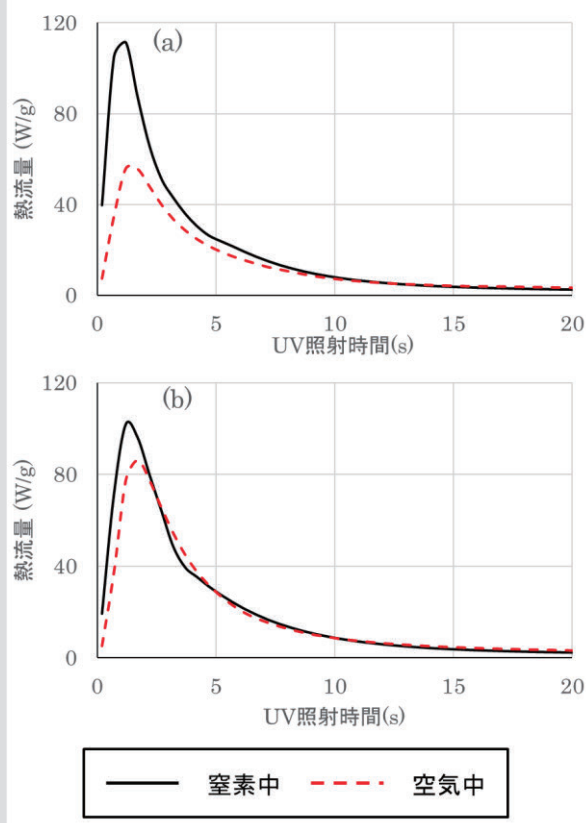


図2 一般的な硬化性の UV ハードコート (a) および UVX-6524 (b) の Photo-DSC 結果

表3 各雰囲気（窒素中・空気中）における UVX-6524 の硬化性と硬化物の鉛筆硬度

サンプル名	硬化に必要な積算光量(mJ/cm ²)		鉛筆硬度	
	窒素中	空気中	窒素中	空気中
UVX-6524	<1000	<1000	3H	3H
比較サンプル①	<1000	2000	3H	2H
比較サンプル②	<1000	>5000	3H	2H

塗工条件：パーコーター塗工（Dry 膜厚 10 μm）

硬化条件：LED（365nm）照射

積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²

基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」

（膜厚 100 μm）

鉛筆硬度：JIS K5600（荷重 750 gf）

（比較サンプルは、一般的な硬化性の UV ハードコート）

4 低着色性グレード「アロニックス® UVX-6664、8126」

UVX-6524 は極めて高い空気硬化性を有するが、硬化物が黄変しやすい問題があった。そのため外観を重視する光学フィルム用途に適用するには改善が必要である。

検討の結果、UVX-6524 に添加している光開始剤が黄変の原因と判明した。そこで使用する開始剤の変更や量の調整による改良を行い、低着色性グレード「アロニックス UVX-6664」「アロニックス UVX-8126」を開発した。その物性を表 4 に示す。

表 4 UVX-6664、8126 の物性

サンプル	b*		硬化に必要な 積算光量(mJ/cm ²)		鉛筆硬度	
	初期	100℃ ×48 h	窒素中	空气中	窒素中	空气中
UVX-6524	0.99	1.19	<1000	<1000	3H	3H
UVX-6664	0.39	0.39	<1000	>5000	3H	<6B
UVX-8126	0.52	0.60	<1000	2000	3H	3H

塗工条件：パーコーター塗工（Dry 膜厚 20 μm）
硬化条件：ラミネートして LED（365 μm）照射
積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²
基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」
（膜厚 100 μm）
鉛筆硬度：JIS K5600（荷重 750 gf）

黄変の指標として Lab 色空間の b*値を用いた評価を行うと、UVX-6524 の b*は初期から高い上に加熱試験による上昇も大きいため、硬化直後から着色があり黄変性も高かった。一方で、UVX-6664、8126 は初期および加熱後の b*が小さく、着色性・黄変性が低いといえる。

UVX-6664 は試験全体を通して b*が最も低く、低着色性の観点では優れているが、反応性は UVX-6524 と比較して大きく劣る。空気中の硬化では鉛筆硬度が 10 段階以上下がるため、硬度を重要視する用途ではラミネートや窒素中での硬化が望ましい。

UVX-8126 は UVX-6664 と比較すると多少着色は大きいものの、反応性は十分に高く、前項の通り空气中で十分に硬化することが可能である。このように各グレードの特長が異なるため、必要な性能に応じた使い分けを推奨している。

5 極低粘度グレード「アロニックス® UVX-8144、8145」

用途や塗工方法によっては、UVX-6524 よりさらに低粘度な製品が求められるケースもある。こうした要求に対応する

ため、さらに低粘度なグレード「アロニックス UVX-8144」「アロニックス UVX-8145」を開発した。その物性を表 5 に示す。UVX-8144 は、ハードコート性能を損なうことなく、26 mPa・s まで粘度を下げたグレードである。また、UVX-8145 は鉛筆硬度や耐擦傷性はやや落ちるが、20 mPa・s まで低粘度化したグレードである。

表 5 UVX-8144,8145 の物性

サンプル名	粘度(mPa ・s/25℃)	鉛筆硬度		耐擦傷性	
		窒素中	空气中	窒素中	空气中
UVX-6524	40	3H	3H	傷なし	傷なし
UVX-8144	26	3H	3H	傷なし	傷なし
UVX-8145	19	2H	2H	傷あり	傷あり

塗工条件：パーコーター塗工（Dry 膜厚 20 μm）
硬化条件：ラミネートして LED（365 μm）照射
積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²
基材：東洋紡製「コスモシャイン A-4360」
（膜厚 100 μm）
鉛筆硬度：JIS K5600（荷重 750 gf）
耐擦傷性：スチールウール#0000 で擦傷（荷重 500 gf×10 往復）

6 低粘度化による密着性向上効果

UV ハードコートは、主な構成成分である多官能モノマーの官能基当量が小さいため硬化収縮が大きい。そのため硬化時に基材から塗膜が浮いてしまう現象や、密着性が乏しいことが多い。

そのような中、当社の無溶剤 UV ハードコートは、顧客が使用する各種基材への密着性において高い評価を得られている。このように密着性が高い要因を、アンカー効果に着目して調査した。

UVX-6524 の増粘品を作成し、粘度が密着性へ与える影響を調べたところ、実際に粘度の上昇に伴って密着性は大きく低下していった（表 6）。

またポリカーボネート（PC）板にやすり掛けをして、液が入り込む大きな凹凸を表面に作ったところ、高粘度サンプルの密着性も高くなった。一連の試験結果より、当社の無溶剤 UV ハードコートは、基材表面の微細な凹凸に入り込んでアンカー効果を発揮することで、各種基材への密着性が向上したものと推定する。

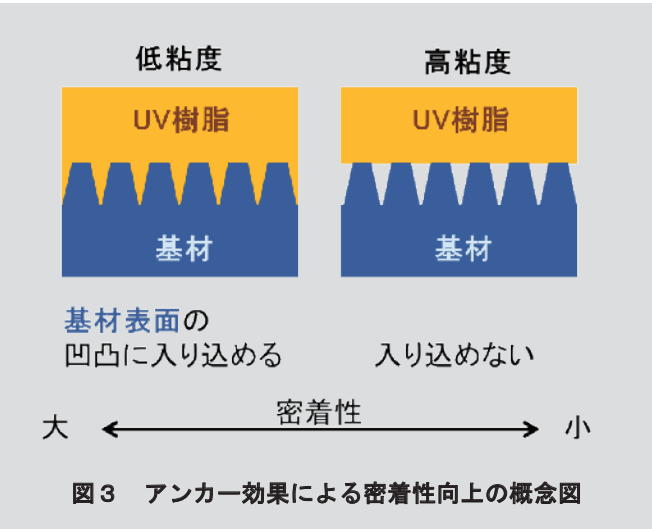


表6 UVX-6524 およびその増粘サンプルの
各基材への密着性

実験番号	粘度 (mPa・s)	基盤目試験(X/100)			
		PC板	PC板 (やすり 掛け)	アルミ板	PET フィルム
UVX-6524	40	100	100	64	100
増粘 サンプル①	103	0	100	16	0
増粘 サンプル②	718	0	100	0	0

塗工条件：パーコーター塗工（Dry 膜厚 10 μm）
硬化条件：ラミネートしてLED（365 μm）照射
積算光量 1000 mJ/cm²、照度 250 mW/cm²
PC 板：三菱ガス化学製「ユーピロン NF 2000」（2 mm 厚）
アルミ板：0.1 mm 厚
PET フィルム：東レ製「ルミラー50T60」（50 μm 厚）
基盤目試験：カッターナイフで 1 mm 幅の正方形のマスが縦横
に 10×10 マス出来るよう塗膜に傷を付け、傷の上からテープ
を貼り剥離させた後、基材から剥離せずに残った塗膜のマス数
を記録

7 結言

今後の UV ハードコート市場の年成長率は数%と、緩やかに推移すると見込まれている¹⁾。しかしながら現在上市されている製品のほとんどは有機溶剤で希釈されているため、無溶剤 UV ハードコートへの潜在的なニーズは非常に大きいと考えられる。

本稿記載の通り、当社は独自のモノマーを使用することで、高い密着性を始めとした高付加価値を持つ無溶剤 UV ハードコートの開発に成功した（表 7）。高い硬化性を有する

「アロニックス UVX-6524」をはじめ、市場や用途に応じた改良品を多数保有しており、顧客からは密着性や鉛筆硬度、耐擦傷性で高い評価を得ている。今後も従来の溶剤型製品の代替だけに留まらず、新たな市場の開拓をも目指し、より高性能な無溶剤 UV ハードコートの開発を進める。

表 7 無溶剤ハードコート 製品一覧

グレード名	低粘度	低着色	硬化性	鉛筆 硬度	推奨用途例
UVX-6524	○	△	◎	○	硬化しにくい環境での使用 (LED光源や 空気中での硬化)
UVX-6664	○	◎	△	○	着色抑制 (光学フィルム等)
UVX-8126	○	○	○	○	着色・硬化性の いずれも重要視
UVX-8144	◎	△	○	○	膜厚の均一性を重要視 エアスプレー塗装
UVX-8145	◎	△	○	△	

引用文献

1) 富士経済『2023 年 光機能材料・製品市場の全貌』pp.1～170（2023）
2) 大津理人，工藤伸一，*J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 86[9], 340-344（2013）
3) 舞幹子，緑川俊文，*J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 85[11], 453-458（2012）
4) 橋本直樹，大塚素生，東亜合成グループ研究年報，22, 8（2019）

●新規多臭気ガス吸着剤「ケスモン® NS-60」 Novel multi-odor gas adsorbent 「KESMON® NS-60」

早川 真由、山田 喜直
Mayu Hayakawa, Yoshinao Yamada

Keywords : Metal organic frameworks (MOF), Gas adsorption, Deodorant, Suppression of outgassing

1 はじめに

近年、生活空間での快適性や衛生意識の高まりに伴い、消臭加工を施した製品が普及している。繊維や樹脂、紙製品などに消臭機能を付与する技術が進み、壁紙やカーテンなどの住宅内装、衣料品や寝具、マスク、介護用品、自動車内装など幅広く展開されている。これらは生活臭や体臭を低減するだけでなく、衛生環境や心理的快適さの確保にも貢献している。一方、消臭加工製品は素材や加工法によって性能に差があり、効果や安全性を消費者が判断しにくいという課題がある。そのため日本では第三者機関による認証マーク制度が整備され、繊維業界では一般社団法人繊維評価技術協議会 (SEK) が制定している SEK マーク¹⁾が代表的である。SEK マークはアンモニアや酢酸、アルデヒドなどの生活臭成分を対象に試験し、一定の性能を満たした繊維製品に付与される。

また近年、新たな消臭ニーズとしてリサイクル樹脂の臭気低減があげられる。リサイクル樹脂は、使用済みのプラスチック製品や廃プラスチックを回収・再加工して再利用可能にした樹脂のことであるが、リサイクル樹脂は製造・使用の際に不純物由来の臭気が発生することが問題視されている。リサイクル源が多様多様であるために発生する臭気もさまざまな種類のガスが混ざった複合臭であり、従来の特定の臭気成分にのみ効果を示すような吸着剤では対応しきれないケースがある。さらに、欧州の自動車業界では今後、新車生産時にリサイクル樹脂の一部使用が義務付けられる²⁾ことから、日本でもリサイクル樹脂の導入が進みつつある。加えて、金属・ガラス・ゴムなどもリサイクル材料として活用する動きが広がっており、いずれも材料由来の複合臭の発生が課題となっている。このような背景から、今後は複合臭に対して高い吸着性能を示す多臭気吸着剤の需要が増大すると予測される。

2 既存消臭剤

これまでに実用化されている代表的な消臭剤としては活性炭やゼオライトが挙げられる。活性炭は比表面積が大きく、多様な臭気を吸着できることから、汎用的な消臭剤として広く利用されてきた。しかし、物理吸着型の消臭剤であるため、環境条件の変化によって一度捕捉したガス分子を再放出する

傾向があり、持続的な消臭性能を維持することが困難である。さらに、活性炭は黒色粉体であるため、外観が重視される製品に応用する際には意匠性を損なうという制約も存在する。また、ゼオライトは多孔質で規則的な細孔構造を有し、極性ガスに対して優れた消臭性能を示す。しかし、ゼオライトは親水性の強い材料であるため、高湿度環境下では水分子が優先的に細孔を占有し、消臭効果が著しく低下することが知られている。

一方、塩基性ガスや硫黄系ガス、酸性ガスなどの特定の臭気と化学反応することで高い消臭効果を示す化学吸着型の消臭剤がある。化学吸着型は特定の臭気ガスに対しては極めて高い消臭効果を示すが、1つの消臭剤で複数種類のガスを吸着することは難しく、複数の臭気の混合から成る複合臭に対しては、複数グレードを組み合わねばならない課題がある。そこで当社では、従来材料の弱点を補い、より幅広い臭気ガス成分に対して安定した性能を示す新規多臭気ガス吸着剤「ケスモン NS-60」を開発したので紹介する。

3 新規多臭気ガス吸着剤「ケスモン NS-60」

「ケスモン NS-60」は MOF (Metal Organic Frameworks、金属有機構造体) から成る新規多臭気ガス吸着剤である。MOF は金属と有機配位子から成る規則的な結晶構造と高い比表面積を持ち、近年注目されている多孔性材料である (図 1)³⁾。金属種や有機配位子の組み合わせを変えることで細孔径や表面特性を制御できるため、用途に応じた設計が可能であり、その高い自由度が大きな魅力となっている。現在、MOF は吸着や分離、触媒反応など幅広い分野で応用が検討されており、機能性材料として大きな可能性を有している。

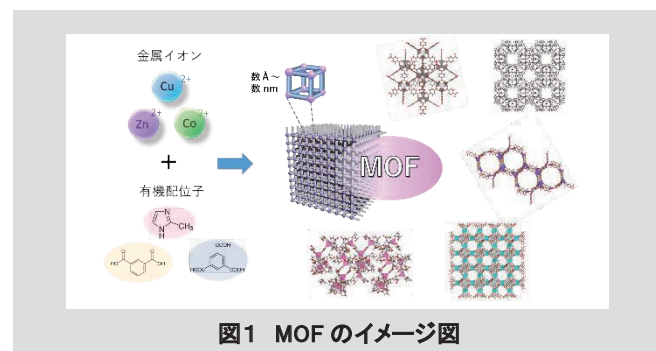


図1 MOF のイメージ図

東亜合成株式会社 名古屋クリエーション R&D センター 製品研究所

New Products Research Laboratory, Nagoya Creatio R&D Center, Toagosei Co., Ltd.

「ケスモン NS-60」の消臭メカニズムは、主に物理吸着と一部の化学吸着の二つの要因に基づく。物理吸着により「ケスモン NS-60」の細孔内に多様な臭気成分を取り込み、高い消臭効果を示す。さらに、アンモニア、酢酸、イソ吉草酸など一部の臭気成分に対しては、化学的相互作用によっても吸着が進行するため、活性炭などの物理吸着型消臭剤と比較して再放出が起りにくい。加えて、「ケスモン NS-60」は優れた耐水性及び耐熱性を有しており、湿度や温度変化の大きい環境下においても安定した消臭性能を発揮する。

3. 1 「ケスモン NS-60」の特徴

「ケスモン NS-60」は白色粉末のため、色調外観を損なうことなく繊維などへの後加工や樹脂への成形加工ができる(図2)。「ケスモン NS-60」の各物性を表1に示す。安定した結晶構造であるため350℃の耐熱性を持ち、ポリプロピレン、ポリエステルなど汎用樹脂に対して練り込み加工することができる。

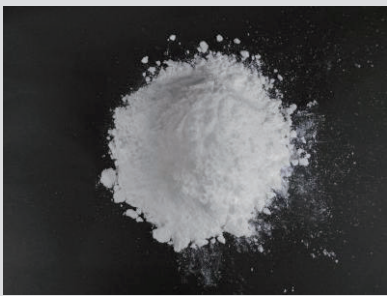


図2 「ケスモン NS-60」

表1 「ケスモン NS-60」の代表物性

外観	白色粉末
平均粒径 D50	約20 μm
耐熱温度	350℃
緩めかさ比重	0.14
比表面積	800～1100m ² /g

3. 2 「ケスモン NS-60」の消臭性能

「ケスモン NS-60」は、さまざまな種類の臭気成分に対して消臭性能を示す。まずは「ケスモン NS-60」の粉体を用いてアンモニア、酢酸、アセトアルデヒドなど、消臭ニーズの高い8種類のガスに対する消臭性能を評価した。試験は、粉体を試験用袋に封入し、所定濃度に調整したガスを注入して密閉した後、室温で静置し、一定時間ごとにガス検知管で袋内の残存ガス濃度を測定して経時変化を評価することで実施した。結果を図3に示す。短時間で残存ガス濃度が低いほど、

消臭スピードが速く、消臭容量が大きい消臭剤であることを示し、「ケスモン NS-60」は、各種ガスに対して活性炭以上の消臭性能を示していることが分かる。

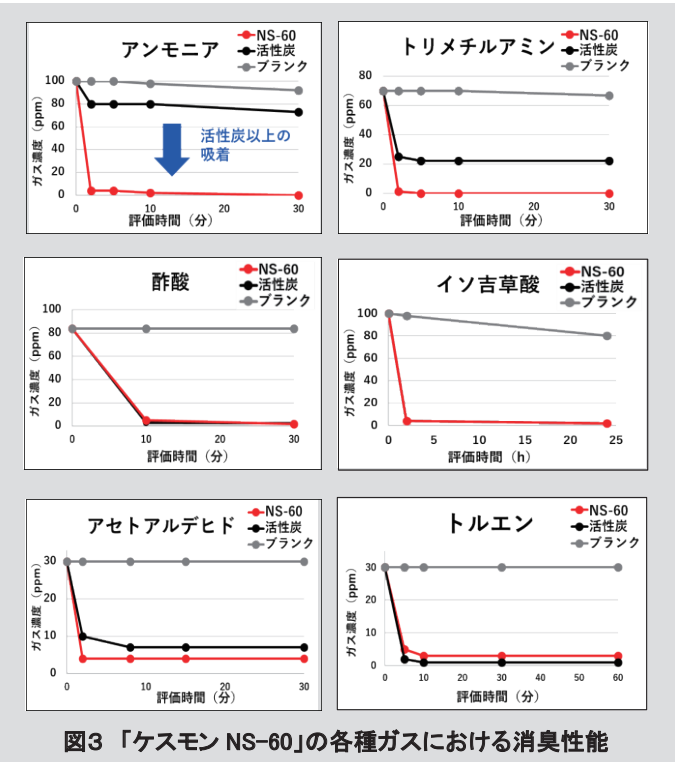


図3 「ケスモン NS-60」の各種ガスにおける消臭性能

また、人がおいをかいで評価する官能評価法によっても消臭性能を評価した。シックハウス症候群の原因物質でありVOC(揮発性有機化合物)⁴⁾の1つであるテトラデカンと、加齢臭の主成分である2-ノネナールに対して評価した。試験は、粉体を入れた三角フラスコにテトラデカン又はノネナールの溶液を注入し、密閉した状態で2時間静置することで、フラスコ内に各化合物のガスを揮発させた。静置後、6名の評価者が三角フラスコ内の気相部分を嗅覚により評価し、6段階臭気強度表示法(表2)に基づき判定した結果を図4に示す。「ケスモン NS-60」は臭気強度3のテトラデカンと臭気強度3.5のノネナールを臭気強度1未満まで低減させており、VOCや加齢臭に対しても高い消臭効果を発揮することを示した。

表2 6段階臭気強度表示法

臭気強度	判定
0	無臭
1	やっと感知できるにおい
2	弱いにおい
3	楽に感知できるにおい
4	強いにおい
5	強烈なにおい

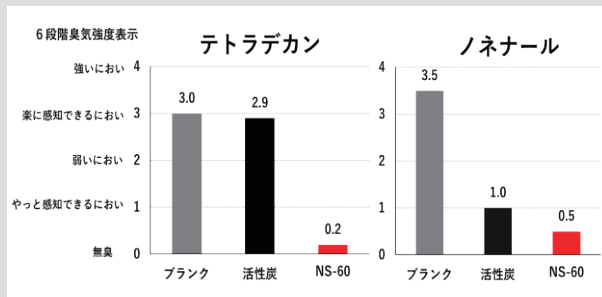


図4 ノネナール及びテトラデカンへの消臭性能

これらの結果から、「ケスモン NS-60」は、多臭気ガスに対する吸着剤としての特性を有しており、室内空間や生活用品への幅広い応用可能性を示した。

3.3 加工品の消臭性能

3.3.1 「ケスモン NS-60」後加工不織布の消臭性能

「ケスモン NS-60」の後加工品の消臭性能を評価するため、「ケスモン NS-60」後加工不織布を作製し、その消臭性能を評価した。まず、「ケスモン NS-60」を水に分散させ、バインダーを加えて均一な塗工液を調製した。得られた塗工液を基材となる PET 不織布に均一に塗布し、十分に乾燥させることで、「ケスモン NS-60」が 1 g/m^2 又は 2 g/m^2 の展着量で不織布上に展着加工された後加工不織布を作製した。作製した不織布に対して、SEK の消臭加工マークの認証基準¹⁾に準拠して消臭性能を評価した。「ケスモン NS-60」後加工不織布を $10\times 10\text{ cm}$ の試験片に裁断し試験袋に入れて密閉し、規定濃度に調製した酢酸ガス又はアンモニアガスを 3 L 注入した。 25°C において2時間静置後、試験袋内の残存ガス濃度を検知管により測定した。空試験として同様の条件で不織布を入れない試験袋を準備し、残存ガス濃度を測定した。得られた濃度の数値から、式1により臭気減少率(%)を算出した。

$$\text{臭気減少率 (\%)} = (S_b - S_m) / S_b \times 100 \cdots (\text{式1})$$

S_b : 空試験の残存ガス濃度

S_m : 試験片を入れた試験袋の残存ガス濃度

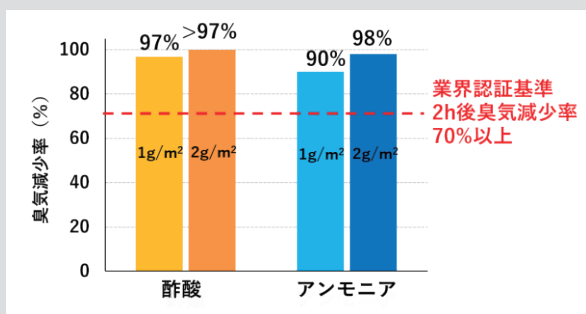


図5 「ケスモン NS-60」後加工不織布の消臭性能

「ケスモン NS-60」は、不織布に後加工した状態でも酢酸ガス及びアンモニアガスに対して高い消臭効果を発揮することが分かった(図5)。SEK の消臭加工マークを取得できる認証基準¹⁾は臭気減少率 70%以上であるが、「ケスモン NS-60」後加工不織布は展着量が増えるごとに臭気減少率が高くなっており、いずれの加工不織布も酢酸ガス及びアンモニアガスにおいて SEK マークの認証基準を満たした。

3.3.2 「ケスモン NS-60」練り込み樹脂の消臭性能

樹脂練り込み体として「ケスモン NS-60」練り込み繊維の消臭性能を評価した。樹脂には消臭加工繊維製品に広く使われている PET 樹脂を選定した。「ケスモン NS-60」粉末は繊維径 $10\text{ }\mu\text{m}$ の繊維に練り込めるよう平均粒径 $4\text{ }\mu\text{m}$ 程度に粉砕して使用した。まず PET 樹脂ペレットと「ケスモン NS-60」粉末を混合し、2軸押出機に入れ、樹脂を溶融させ、スクリーンで混練しながら押出成形することで、「ケスモン NS-60」配合マスターバッチを作製した。さらに、得られたマスターバッチを用いて「ケスモン NS-60」の配合濃度が 2 wt\% になるように、加熱溶融紡糸装置を用いて「ケスモン NS-60」練り込み PET 繊維(糸及びわた)を作製した(図6)。



図6 「ケスモン NS-60」加工糸及びわた

作製した「ケスモン NS-60」練り込み繊維の表面の SEM (走査型電子顕微鏡) 画像を図7に示す。SEM 画像から、PET 繊維表面に「ケスモン NS-60」が存在していることが分かる。

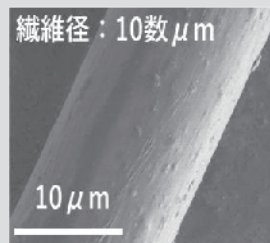


図7 「ケスモン NS-60」練り込み繊維 SEM 画像

「ケスモン NS-60」練り込み繊維について、SEK の消臭加工マーク認証基準¹⁾に準拠して消臭性能を評価した。試験袋に

消臭繊維 2.4 g を投入し、規定濃度に調製した酢酸ガス又はアンモニアガスを 3 L 注入し密閉した。その後、25℃において 2 時間静置し、試験袋内の残存ガス濃度を測定した。空試験として同様の条件で「ケスモン NS-60」練り込み繊維を入れない試験袋を準備し、残存ガス濃度を測定した。空試験と「ケスモン NS-60」練り込み繊維を入れた試験袋の濃度の差をもとに、式 1 により臭気減少率 (%) を算出した。試験結果を図 8 に示す。「ケスモン NS-60」を練り込み加工した PET 繊維は、酢酸ガスとアンモニアガスに対していずれも臭気減少率 70% 以上を示し、SEK の消臭加工マークの認証基準を満たした。このように「ケスモン NS-60」は樹脂に練り込み加工後も高い消臭効果を発揮した。

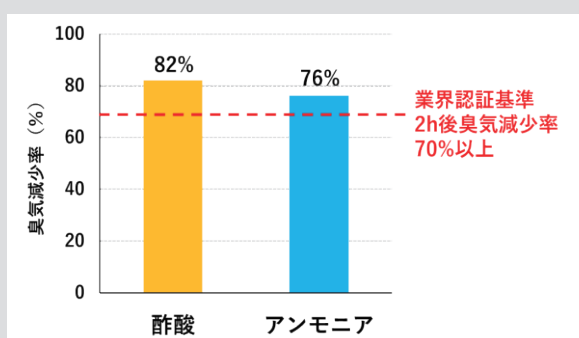


図8 「ケスモン NS-60」練り込み繊維の消臭性能

3. 4 「ケスモン NS-60」の複合臭に対する消臭性能

リサイクル PP 樹脂から発生する複合臭に対する「ケスモン NS-60」の性能を評価した。リサイクル PP 樹脂を一定重量に計量し、官能評価用の試験袋に入れた。さらに「ケスモン NS-60」を樹脂重量に対して 2 wt% となるよう添加し、密封した状態で 80℃で 2 時間加熱することで臭気成分を袋内に揮発させた。加熱後、試料を室温に戻し、袋内に発生した臭気に対して官能評価を行った。また、比較として汎用消臭剤であるゼオライトを用いて同様にサンプルを調製して評価した。臭気の強度判定には表 2 の 6 段階臭気強度表示法を用い、評価は 6 人で行った。消臭剤を添加した袋と無添加の袋

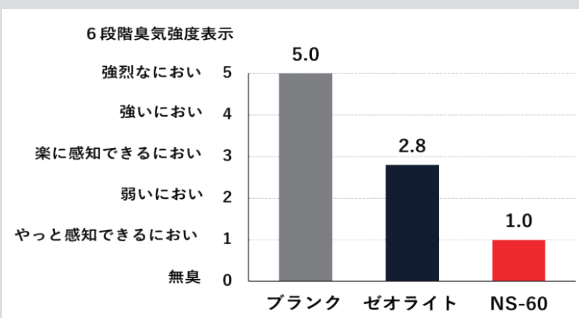


図9 「ケスモン NS-60」のリサイクル樹脂臭への消臭効果

(ブランク) の結果を比較することで消臭効果を評価した試験結果を図 9 に示す。

消臭剤無添加で臭気強度が 5 のリサイクル樹脂由来の複合臭に対して、ゼオライトを添加したサンプルでは臭気強度 3 程度までしか低減できなかったが、「ケスモン NS-60」を添加したサンプルではリサイクル材料由来の複合臭を、臭気強度 1 まで低減させることができた。この結果から「ケスモン NS-60」が実際のリサイクル樹脂から発生する特有の複合臭低減に有効であることが示された。

4 おわりに

各種臭気成分に対して従来の活性炭やゼオライトといった消臭剤よりも高い消臭効果を発現する新規多臭気ガス吸着剤「ケスモン NS-60」を新たに開発した。本材料を繊維などに後加工、若しくは各種樹脂に対して練り込むことで高い消臭効果を付与できる。「ケスモン NS-60」を今後、より多くのエンドユーザーに利用して頂き、少しでも多くの人々に快適な生活空間を提供するとともに、リサイクル材料を通じた SDGs にも貢献できれば幸いである。

引用文献

- 1) 一般社団法人 繊維評価技術協議会, 製品認証マーク SEK 認証基準, “SEK マーク繊維製品認証基準(2025 年 4 月 1 日改訂版)” (2025).
<https://www.sengikyo.or.jp/sek/?eid=00004>, (参照 2025-10-31)
- 2) 三井化学株式会社, 素素 soso 素材の素材まで考える。Powerd by BePLAYER RePLAYER, “【ELV 規則案の最新動向】”, (2025).
<https://jp.mitsuichemicals.com/jp/sustainability/bep-layer-replayer/soso/archive/column/common/2025-0930-01>, (参照 2025-10-31)
- 3) K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276 (2011).
- 4) 一般社団法人 日本自動車工業会, “車室内 VOC 低減に対する自主取り組み” (2005).
https://www.jama.or.jp/operation/ecology/hazardous_substances/voc.html, (参照 2025-10-31)

●全固体ナトリウムイオン電池向け酸化物系固体電解質の開発 Development of Oxide-Based Solid Electrolytes for All-Solid-State Sodium-Ion Batteries

名取 孝章
Takaaki Natori

Keyword : Sodium-ion battery, Solid electrolyte, Inorganic material, NASICON, Sintering

1 緒言

電気自動車（EV）や再生可能エネルギーの普及により、リチウムイオン電池（LIB）市場は急速に拡大している。LIBは高いエネルギー密度を持ち幅広い用途で利用されているが、市場拡大に伴い、リチウム資源の偏在による供給リスクへの懸念が高まりつつある。そこで、LIBに代わる新たな二次電池として、リチウムの代わりに資源量が豊富で安価なナトリウムを用いたナトリウムイオン電池（SIB）の実用化が進んでいる。

また近年、電池の安全性や高出力・高容量化を追求する中で、全固体電池が注目されている。全固体電池は、液系電池の電解質として用いられている有機電解液を、固体電解質に置き換えた電池（図1）である。高温や低温での電解質の安定性が高く、発火のリスクや漏洩のリスクを低減でき、安全性の向上が期待できる。加えて、電池の高出力化や急速充放電といった特性向上も期待できる¹⁾。しかし、これらの特長を実現するためには、安定性が高く、かつ、イオンが効率よく移動できる固体電解質の開発が不可欠である。このような背景から、全固体電池の実用化に向けて、硫化物、酸化物や高分子といった様々な固体電解質が検討されている。その中でも酸化物系固体電解質は、大気中で安定であり、安全性が高いという特長がある。

そこで当社では、無機酸化物であるリン酸ジルコニウムに着目し、全固体SIB向けの固体電解質の開発を進めてきた。その開発内容について報告する。

2 高イオン伝導性固体電解質の開発

2.1 リン酸ジルコニウム

リン酸ジルコニウムは、ジルコニウムのリン酸塩化合物であり、当社では消臭剤や抗菌剤などの様々な用途に展開している。リン酸ジルコニウムには層状の2次元構造を有するもの（図2（a））やNASICON型と呼ばれる3次元構造を有するもの（図2（b））がある。その中でも、NASICON型のリン酸ジルコニウムはナトリウムイオン伝導性に優れることが報告されており²⁾、SIB向けの固体電解質として有望である。そのため、NASICON型リン酸ジルコニウムに着目し、その組成および結晶構造を最適化することにより、高イオン伝導性を有する酸化物系固体電解質（N-IE-101）を開発した（図3）。そのイオン伝導性およびその他の電気化学特性評価の結果について以下に紹介する。

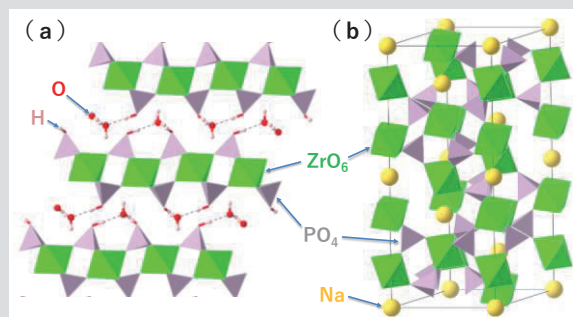


図2 (a) $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および (b) $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ の結晶構造

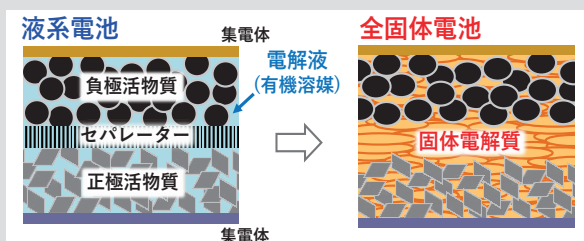


図1 液系電池と全固体電池の概略図



粉末



焼結体

図3 N-IE-101 粉末および焼結体の外観

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオ R&D センター モビリティ研究所
Mobility Products Research Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, TOAGOSEI CO., LTD.

2.2 イオン伝導性の評価

交流インピーダンス測定によって、N-IE-101 のイオン伝導率を算出した。N-IE-101 粉末を金型に充填し、一軸プレスによりコイン状に圧粉したのち、焼成炉で 1300℃、4 h 焼成することで焼結体を得た。その焼結体の表面に電極として金を蒸着し、交流インピーダンス測定に用いた。温度制御には恒温槽を用いて測定を実施した。また、イオン伝導率 σ は、Cole-Cole プロットにおける円弧の右側の終端の値を焼結体の抵抗 R とし、式 (1) を用いて算出した。

$$\sigma = (t/A) \times (1/R) \quad \dots (1)$$

σ : イオン伝導率 (S/cm)

t : 焼結体の厚さ (cm)

A : 電極 (金蒸着面) の面積 (cm²)

R : 焼結体の抵抗 (Ω)

図 4 にイオン伝導率の測定結果を示す。N-IE-101 のイオン伝導率は、25℃で、実用レベルである 1×10^{-3} S/cm を上回る 6×10^{-3} S/cm という高い値を示した。

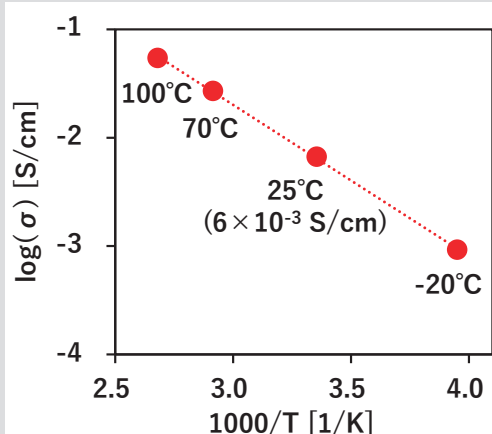


図 4 N-IE-101 のイオン伝導率

2.3 電子伝導性の評価

電池において、正極と負極の間の電解質層 (セパレーター層) は、短絡あるいは自己放電しないよう、電子が流れないことが必要である。そのため、電解質層に用いる固体電解質の電子伝導性は低いほうが好ましい。そこで、N-IE-101 の電子伝導率を直流分極測定により算出した結果を以下に示す。2.2 と同様の手順で両面に金蒸着した焼結体を作製し、直流分極測定に用いた。図 5 に 25℃、電圧 1 V 印加条件で 2 h 測定した直流分極測定の結果を示す。定常電流値から式 (2) を用いて電子伝導率 σ_e を算出すると、 2×10^{-10} S/cm であり、十分に低いことを確認した。

$$\sigma_e = (t/A) \times (I/V) \quad \dots (2)$$

σ_e : 電子伝導率 (S/cm)

t : 焼結体の厚さ (cm)

A : 電極 (金蒸着面) の面積 (cm²)

I : 定常電流 (A)

V : 電圧 (V)

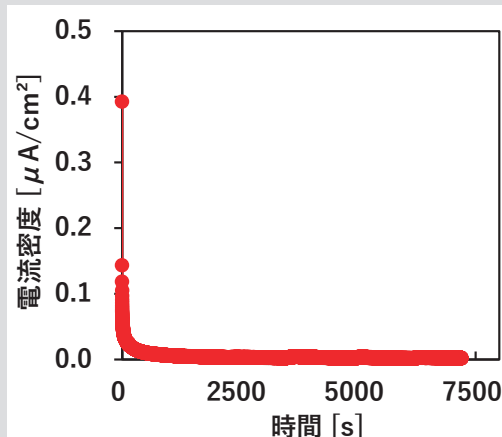


図 5 N-IE-101 の直流分極測定結果

2.4 電位窓の評価

電解質の電位窓が広いほど、分解せずに安定して使用できる電圧範囲が広がるため、適用できる電極材料の選択肢が増えて好ましい。そこで、N-IE-101 の電位窓をサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定によって評価した。2.2 と同様の手順で焼結体を作製したのち、片方の焼結体表面に電極として金を蒸着し、もう片方の表面に金属ナトリウムを圧着させ、CV 評価に用いた。図 6 に 25℃、1 mV/s の条件で、-0.1 V vs. Na⁺/Na から 5.0 V の範囲を走査した結果を示す。0 V を中心とする酸化還元電流はナトリウム金属の溶解析出に起因し、0.3 V を中心とする小さな酸化ピークは、Au-Na 合金の分解に起因する³⁾。前述した箇所以外に酸化還元電流が確認されないことから、N-IE-101 は少なくとも 0 から 5.0 V の電圧範囲で安定であるとわかった。

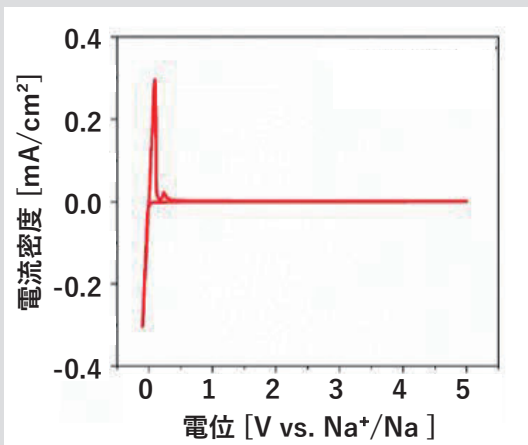


図6 N-IE-101のサイクリックボルタモグラム

3 焼結温度の低減

3.1 焼結温度の低減

酸化物系固体電解質は、硬くてもろいことから、電池製造時の固体電解質同士や固体電解質・電極間の界面形成に課題がある。課題解決手段の一つとして、焼結により良好な界面を形成する方法が検討されている。しかしながら、その焼結工程の温度が高いと、電極材料の熱分解や固体電解質・電極界面での副反応による抵抗増大が懸念される⁴⁾。それらを抑制するために、N-IE-101の焼結温度の低減を検討した。適切な焼結助剤と組み合わせることで、イオン伝導性を保ちつつ、焼結温度の低減を図った^{5,6)}。評価結果を以下に紹介する。

3.2 イオン伝導性の評価

交流インピーダンス測定によって、焼結体のイオン伝導率を算出した。N-IE-101と焼結助剤を混合した粉末(N-IE-101-A)を金型に充填し、一軸プレスによりコイン状に圧粉したのち、焼成炉で800℃、12 h焼成することで焼結体を得た。その焼結体の表面に電極として金を蒸着し、2.2と同様の手法で交流インピーダンス測定を行った。図7イオン伝導率の測定結果を示す。N-IE-101-Aのイオン伝導率は、25℃で、 3×10^{-3} S/cmという高い値を示した。なお、N-IE-101のみを同条件で焼結した場合、イオン伝導率は 3×10^{-6} S/cmと低い値であった。焼結助剤を添加することで800℃でも焼結が進み、電解質粒子同士の良好な界面形成が進んだことで、高いイオン伝導率となったと考える。また、電子伝導率は 2×10^{-9} S/cmと焼結助剤を添加しても十分に低い値であった。さらに電位窓も、焼結助剤を添加することで悪化することなく、0から5.0 Vの範囲で安定であった。

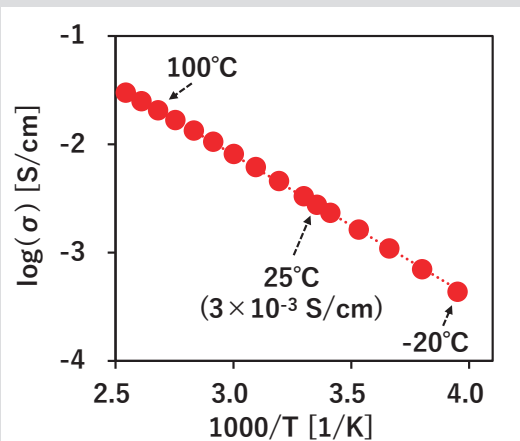


図7 N-IE-101-Aのイオン伝導率

3.3 ハーフセルの評価

N-IE-101-Aを電解質層に用いたハーフセルを作製し、充放電試験を行った。N-IE-101-Aの粉末を金型に充填し、一軸プレスによりコイン状に圧粉したのち、焼成炉で900℃、12 h焼成することで焼結体を得た。正極活物質の前駆体としてNVP ($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)ガラス前駆体をエタノール中に分散させ、正極活物質前駆体スラリーを作製した。作製した正極活物質前駆体スラリーを、作製した焼結体の片面にスピコートすることで正極活物質前駆体層を形成した。その後、正極活物質前駆体層が表向きになるように焼結体を白金板上に設置し、水素を5%含んだアルゴン雰囲気中、750℃で0.5 h焼成することで、焼結体上にNVP正極活物質層を形成した。その正極活物質の表面に電極として金を蒸着し、焼結体裏面に金属ナトリウムを圧着させ、測定用セルに封止することで、ハーフセルを作製した。作製したハーフセルのサイクル特性は、25℃、0.1 C (Cレートは電池容量(Ah)に対する充放電電流値(A)の比率(A/Ah)を表し、0.1 Cは10 hで充電/放電が完了する電流値)で80回(サイクル)充放電することで評価した。また、レート特性は、0.05 C、0.1 C、0.2 C、0.5 C、1.0 Cに相当する電流密度で、それぞれ5サイクル充放電を繰り返し、各サイクルの充放電容量を測定することで評価した。サイクル特性およびレート特性の評価結果をそれぞれ図8および図9に示す。図8において、初回充電容量に対して放電容量が低下したが、これは正極活物質の不可逆容量によるものであると考えられる。2サイクル目以降は、90%以上のクーロン効率を示し、80サイクル目でも良好な充放電を示した。また図9より、0.05 Cから1.0 Cまで充放電速度を上げるにつれて容量は低下する傾向にあるが、1.0 Cでも一定の充放電容量を維持した。さらに、最後に0.05 Cに戻したところ、初期の0.05 Cと同等の充放電容量を示した。このことから、充放電速度を上げて開発品の劣化は少ないと考えられる。

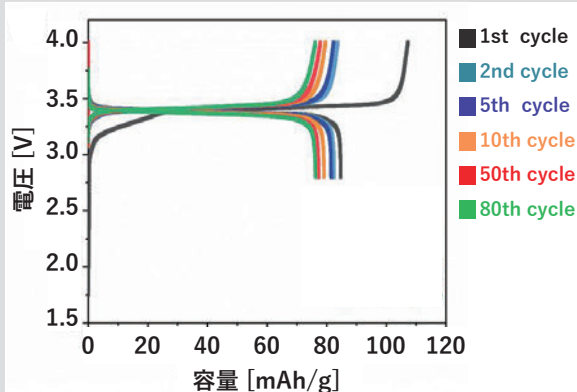


図8 ハーフセルのサイクル特性評価結果

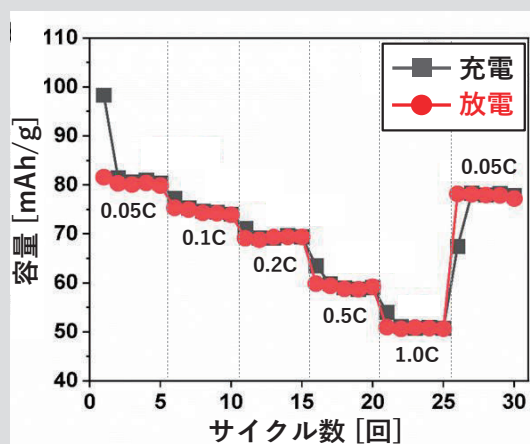


図9 ハーフセルのレート特性評価結果

4 まとめ

全固体 SIB 向けに開発した固体電解質 N-IE-101 は、25℃ で 6×10^{-3} S/cm という高い伝導性を示し、0 から 5.0 V の範囲で安定であることがわかった。また、適切な焼結助剤と組み合わせることで、イオン伝導性を保ちつつ、1300℃ から 800℃ まで焼結温度を低減させることができた。さらに、N-IE-101-A を電解質層に適用した全固体 SIB は二次電池として動作することを確認できた。以上のことから、本開発品は全固体 SIB に適用可能であることがわかった。

今後、電池製造時における焼成コスト低減や取扱い易さの向上を目指して、さらなる焼結温度の低減などの改良を図っていく。また本開発品は、全固体 SIB 以外にも現行の液系 SIB 向けに電極添加材やセパレーターのコーティング材などとしても有望であると考えており、用途展開も図っていく。

5 謝辞

本研究は、国立大学法人九州大学 林克郎教授との共同研究として実施した。各評価にあたり、多大なるご協力、ご助言を頂いた同氏に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) R. Kanno, *Electrochemistry*, **91**(10), 102001 (2023)
- 2) J. B. Goodenough, H. Y.-P. Hong and J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.*, **11**(2), 203-220 (1976).
- 3) B. Xun, J. Wang, Y. Sato, S. Jia, S. Ohno, H. Akamatsu, K. Hayashi, *Adv. Energy Mater.*, **15**(4), 2402891 (2024)
- 4) G. Hasegawa, K. Hayashi, *APL Energy*, **1**, 020902 (2023).
- 5) 名取孝章, 仲野朋子, 林克郎, “高イオン伝導性と低温焼結性を両立した全固体ナトリウムイオン電池用酸化物系固体電解質の開発”, 第 66 回電池討論会予稿集, 3G03 (2025).
- 6) B. Xun, J. Wang, Y. Sato, H. Akamatsu, K. Hayashi, *J. Mater. Chem. A*, **13**, 1766-1771 (2025).

●災害用トイレ排水システムの構築 Construction of a Disaster Toilet Drainage System

藺田 哲平
Teppei Sonoda

Key Word : disaster toilet, emergency toilet

1 はじめに

近年、大地震やゲリラ豪雨を始めとした異常気象が増加しており、災害へのレジリエンス性強化が注目されている。本件マンホールトイレもその一環であり、「被災時のトイレ確保」は最重要事項の一つとして、その普及が進んでいる。

また、国土交通省発行の「マンホールトイレ整備・運用のためのガイドライン」にも記載されているように、避難者の健康維持には「快適なトイレ空間確保」が必須であり、それを可能にした当社の取り組みを紹介する。

2 開発コンセプト

マンホールトイレの普及には、「多様な設置環境への対応力」が不可欠であり、同時に「快適なトイレ空間」の実現が求められる。

これらの課題を達成するべく、当社では「衛生面」「安全面」「運用面」「施工時の利便性」「省スペース性」の5つの観点を製品コンセプトに設定し、独自のマンホールトイレシステムの構築に取り組んできた（図1参照）。

上記コンセプトおよび当該システムの中核となる「管内洗浄装置：水門マス」について、その製品特長および製品開発の経緯を「3」に示す。

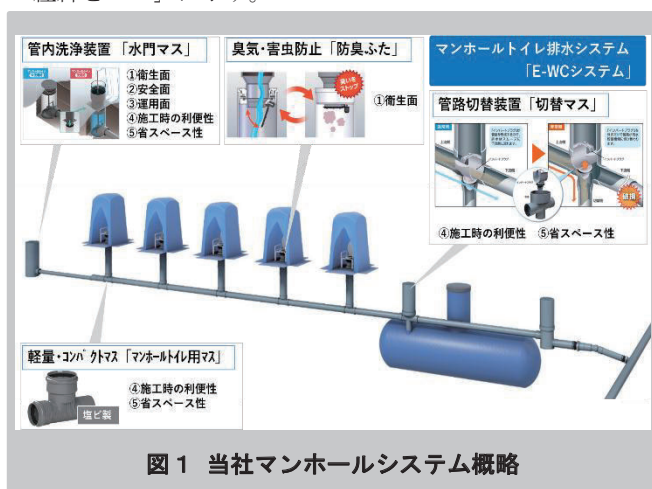


図1 当社マンホールシステム概略

3 管内洗浄装置「水門マス」の開発経緯

マンホールトイレ設置時には、便器やテントの選定が重視される一方、排泄後の洗浄方法が十分に考慮されていない場合が多い。特に、少量の水による継続的な「垂れ流し洗浄（例：バケツ洗浄）」では洗浄力が不足し、管路内に排泄物が堆積し便器から溢れ出すことで衛生面に重大なリスクを生じる可能性がある。システムの適切な維持運用には避難者による管内洗浄への「共助」が不可欠であるが、それと同時に、避難者の負担を最小限に抑えることも重要である。そこで、管内洗浄力を効率的に最大化する方法を、以下のプロセスにて構築した。

3.1 洗浄方式および水量の決定

避難所における貴重な水資源を効果的に活用する意味でも、汚物の搬送性能向上は必要不可欠な要素である。また有事には電源確保が困難なことも想定されるため、当社では無電力で効果的な洗浄効果を生むシステムの開発を目指し、貯め流し洗浄方式を採用した（図2参照）。

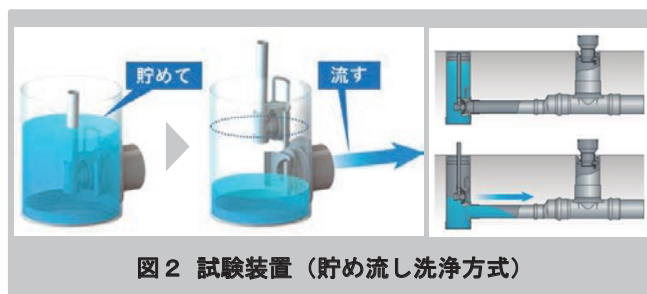


図2 試験装置（貯め流し洗浄方式）

「貯め流し洗浄方式」の性能確認のため、ゲート部付き円筒体を貯水部とし、側面に排出部を設けた試験装置でモデル検証を実施した。試験条件は「全長65 mの配管（一般的な戸建住宅の配管長×安全率3倍）、最大10基のトイレ、各基で10回分の排泄物を用いる」という非常に大規模な条件下で実験を行った（図3参照）。その結果、従来の垂れ流し洗浄方式に比べて汚物搬送性能が大幅に向上し、貯め流し洗浄方式の有効性とシステムの妥当性が明確に確認された。

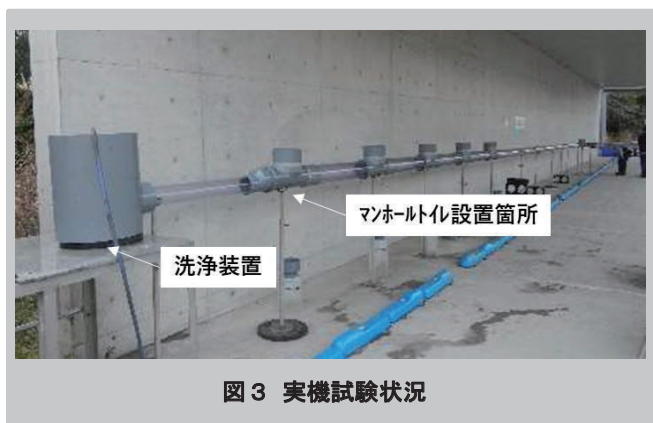


図3 実機試験状況

製品化には汚物搬送性能だけでなく、「施工性」や「コスト」なども考慮が必要である。施工時の埋設深さや設置時の周辺スペース、使用時の安全性を考慮し、水量確保の方法に応じて「平面方向に水量を確保するWIDEタイプ（Wタイプ）」と「深さ方向に水量を確保するVERTICALタイプ（Vタイプ）」の2種類を基本形状とし、検討を行った（図4参照）。

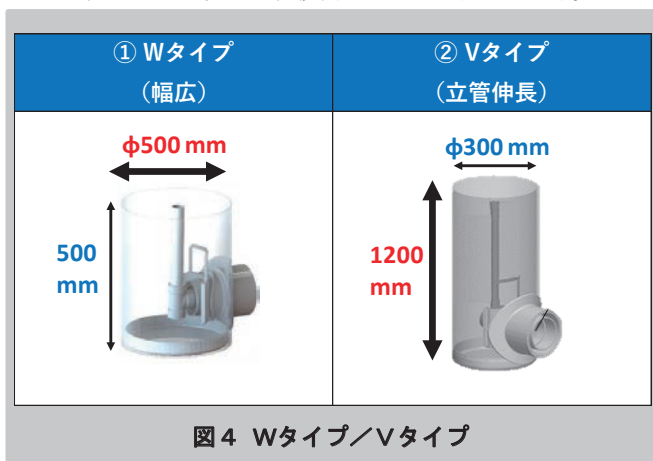


図4 Wタイプ/Vタイプ

通常、各モデルの構想と実機検証の比較検討を行うことが開発プロセスの基本だが、前述の通り、試験規模や必要工数が非常に大きいため、効率化が求められた。そこで、汚物搬送性能に強く関係する「洗浄水量」と「流速」に着目し、これらと「排水可能汚物量」との関連性を回帰分析によって明らかにすることで実験の効率化を図った。実験では、製品単体の下流側に5 mの配管を設置し、2種類の試験装置を用いて、30、50、60、80 Lの4つの洗浄水量パターンで流速を測定した。その結果、洗浄水量が増加するほど流速も大きくなり、特に水の高さによる圧力が得られるVタイプでは、より高い流速が確認された。一方、「排水可能汚物量」の検証は規模や工数が膨大となるため、効率化の観点から最小規模の30 Lのみで実施し、得られたデータから「洗浄水量・流速・排水可能汚物量」の関係を示す回帰式を導出した。この回帰式に基づいて汚物搬送性能を算出した結果、VタイプはWタイプと比較して125～200%の性能向上が期待できることが示唆された（図5参照）。

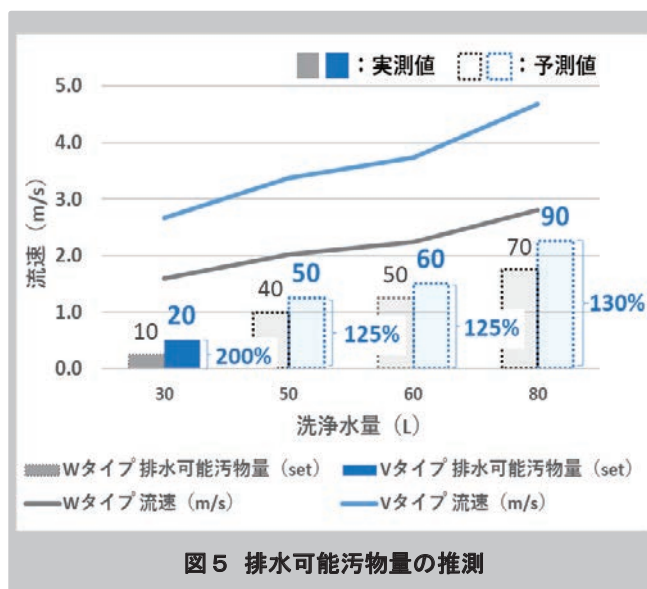


図5 排水可能汚物量の推測

次に、回帰式の妥当性を確認するため、実験配管を用いてWおよびVタイプの実機検証を行った。その結果、推測値に近い排水性能が得られ、Vタイプでは約10 Lの節水が可能となり、本プロセスの有効性と基本寸法の確立が示された（図6参照）。

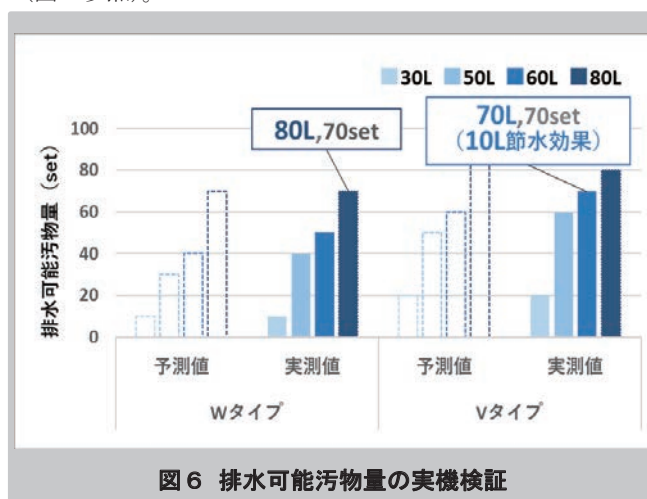


図6 排水可能汚物量の実機検証

詳細部分は当社ノウハウであるため、本稿での詳細記述を省くが、2025年現在も洗浄機能の効率化・機能改良等、継続的な検討を進めており、上記考え方は開発工期の短縮に大きく寄与している。また、得られた検証結果を回帰モデルに再反映することで更なる精度向上に繋がる期待もあり、本件（大規模検証に対する理論式確立）は、非常に効果的な取り組みであったと振り返られる。

3.3 洗浄装置 水門マスの形状検討

導き出した洗浄方式・水量を確保しつつ、「多様な設置環境への対応力」および「快適なトイレ空間」の条件を満たす製品形状を以下にて検討した。前述のVタイプの製品寸法は「 $\phi 300 \times 1,200$ mm」であり、地中深く設置することで、下流側の配管設計の自由度が制限される。洗浄水量と設置スぺ

ースはトレードオフの関係にあり、製品設計上の大きな課題となっていたが、施工時と使用時に求められる性能の違いに着目し、水門マスの容積を追加できる拡張構造を考案した（施工時要求性能＝スペース重視、使用時要求性能＝洗浄性能重視）。この工夫により、省スペースで設置しつつ、有事の際には容積を拡張して管内の洗浄効果を高める「洗浄装置：水門マス」を完成させた（図7参照）。



4. 快適なトイレ空間を追求したその他機能製品

以下では、当社マンホールトイレシステムにおける、水門マス以外の特長的な構成部品を紹介する。これらの製品も「多様な設置環境への対応力」および「快適なトイレ空間」の実現に不可欠であり、市場において高い評価を得ている。

4.1 臭気・害虫対策【衛生面】

マンホールトイレは従来、「排泄空間の確保」のみを最低限の機能として認識されてきたが、不衛生さが原因で利用されず、健康被害が発生した事例も報告されている。こうした課題を踏まえ、緊急施設としての役割を超え、日常のトイレ環境に近づける必要性が高まっている。特に要望の多かった下水管からの「防臭・防虫対策」として、トイレ排出口と管路点検口の間にフラップ弁を備えた「防臭ふた」を開発し、マンホールトイレの衛生面を大幅に向上させる成果を得た（図8参照）。



4.2 製品サイズのコンパクト化【省スペース性・安全性】

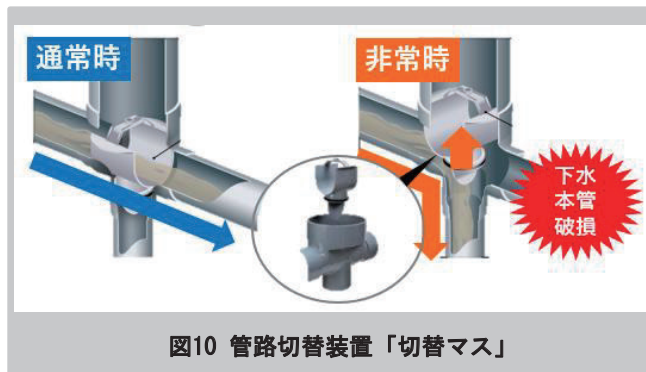
マンホールトイレは、当初は既存のマンホールを活用して設置されていたが、東日本大震災以降その重要性が認識され、新設公共施設や既存施設の改修時にも積極的に導入されてい

る。限られた敷地での設計が課題となる中、当社は塩ビ製小口径マスの開発知見を応用し、トイレ機能を維持しつつサイズを最小化した専用マスを開発した。これにより、従来の設備配管と同等のコンパクト性を実現し、敷地スペースの効率的活用が可能となった。さらに、点検口の最小化によって利用者の転落リスクを軽減し、安全性向上にも貢献している（図9参照）。



4.3 配管設計の自由度【フレキシブル性】

マンホールトイレの設置案件が増加する中、環境に応じた配管設計の最適化や、下水道本管の被害状況に応じ災害貯留槽へ排水先を切り替えるなど、排水先の確保が求められている。設置環境や運用面を含めた多様なニーズに対応するため、当社は管路切替装置を提供するなど製品ラインナップを充実させるとともに、下流側の配管経路に依存しない安心なマンホールトイレシステムを構築した（図10参照）。



5 今後の展望

2024年度末時点で全国自治体が管理するマンホールトイレは49千基に達し、避難所を中心に設置が進むと予測される。2024年度の能登半島地震以降、地震対策への意識が高まり、民間物件での設置検討も加速している。当社が構築したマンホールトイレシステム「E-WCシステム」は、その特長が公共・民間物件で高く評価され、幅広い場面で採用されている。本システムは被災者の負担軽減を目的としており、今後もマンホールトイレに限らず、災害時の支援に繋がるシステム開発を継続していく方針である。

参考文献

- [1] 国土交通省 水管理・国土保全局 下水道部
マンホールトイレ整備・運用のためのガイドライン
-2025年版-
<https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/content/001964877.pdf> (参照 2025-10-27)
- [2] 内閣府 (防災担当), 「避難所におけるトイレの確保・管理ガイドライン」
https://www.bousai.go.jp/taisaku/hinanjo/pdf/2412_hinanjo_toilet_guideline.pdf (参照 2025-9-18)
- [3] 国土交通省住宅局, 一時避難場所整備緊急促進事業ガイドブック【第4版】
<https://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/house/content/001887711.pdf> (参照 2025-9-18)
- [4] 国土交通省住宅局, 災害時拠点強靱化緊急促進事業ガイドブック (第8版)
<https://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/house/content/001601506.pdf> (参照 2025-9-18)
- [5] 国土交通省, 都道府県別・政令市別 マンホールトイレ管理基数 (2024年度末)
<https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/sewerage/content/001964862.pdf> (参照 2025-10-27)

●におい嗅ぎ GC/MS 分析による製品中の臭気成分分析

Analysis of odor compounds in products using gas chromatography-olfactometry/mass spectrometry

平林 未希
Miki Hirabayashi

Key Word : GC/MS, GC-Olfactometry (GC-O)

1 はじめに

臭気分析は、製品の品質向上や顧客満足度の向上を目的として、当社において重要な役割を担っている。具体的には、製品トラブルへの対応や、製品開発過程で副次的に発生する臭気の原因究明、さらには消臭剤の研究・開発に関連した分析など、多岐にわたるニーズが存在する。

「におい」の特性については、以下の点が挙げられる。

① におい成分の種類によって検知閾値が大きく異なる

検知閾値とは、においを検知できる最小濃度を意味する。例えば、二酸化硫黄の検知閾値は 0.87 vol ppm であるのに対し、メチルメルカプタンは 7.0×10^{-5} vol ppm と、同じ硫黄化合物でもその値は大きく異なる¹⁾。複数の成分が同じ濃度で存在していても、ある成分は強くにおいを感じられる一方で、別の成分は殆どにおいを感じない場合がある。

② におい成分の濃度によってにおいの質が変化する

同じにおい成分でも、低濃度では心地よい香りとなる一方、高濃度では不快な臭気となる場合がある。例えば、デカナールは低濃度では柑橘系の香りとして感じられるが、高濃度では油脂臭として感じられることが知られている²⁾。

③ におい成分同士の相互作用が働く

複数のにおい成分が混在すると、複合臭が生じ、個々の成分だけでは説明できない独特なにおいとなることがある。また、あるにおい成分が強く感じられることで、他の成分のにおいがマスキングされ、感じにくくなる場合がある。これらの特性が、臭気分析を複雑なものにしている。

当社では、臭気分析のファーストチョイスとして、ヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析計 (HS-GC/MS) を用いている。ヘッドスペースバイアルに被験試料を封入し、揮発成分を GC に導入する。カラム分離した成分を MS 検出で化合物同定し、GC/MS 用臭気分析ライブラリを活用して臭気原因の特定を行う。

しかし、上述したとおり、においの検知閾値は化合物ごとに大きく異なるため、GC/MS クロマトグラムのピーク強度

がにおいの強度と一致するわけではない。また、臭気分析ライブラリに登録されていないにおい成分も多く、HS-GC/MS 分析のみでは臭気の原因究明が困難な場合が多い。こうした場合に有効な手法が、におい嗅ぎ GC (GC-Olfactometry : GC-O) である。MS や FID などの機器分析と併用し、「ヒトの嗅覚」を検出器として官能評価を行う³⁾。

本報では、当社の臭気分析について、臭気分析ライブラリの活用事例と、におい嗅ぎ GC/MS 分析事例を紹介する。

2 分析の原理

におい嗅ぎ GC/MS は、GC のキャピラリーカラム出口を二方向に分岐し、一方を MS へ、もう一方をにおい嗅ぎポートへ導入することで、測定者が直接においを嗅ぐことのできる構成となっている (図 1)。MS 検出で化合物を同定すると同時に、測定者はにおいの質や強度を確認し、におい嗅ぎシグナルとして記録する (図 2)。食品や化粧品の香気分析や、環境中の臭気分析など、広い分野で利用されている。

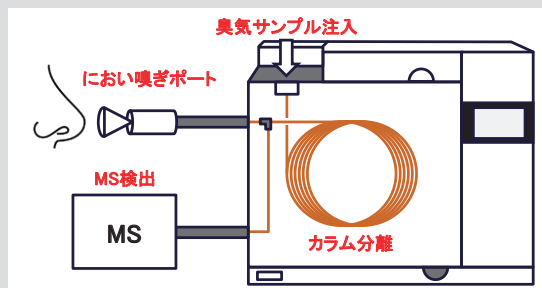


図 1 おい嗅ぎ GC/MS 装置概要

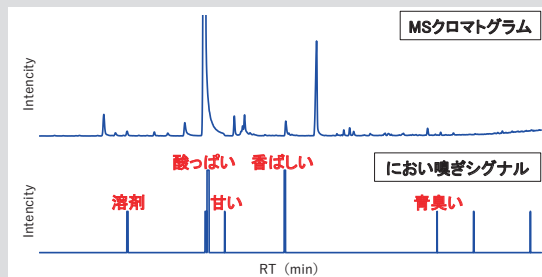


図 2 おい嗅ぎ GC/MS 分析例

東亜合成株式会社 名古屋クリエイシオ R&D センター 基盤コア技術研究所

Fundamental Core Technology Laboratory, Nagoya Criatio R&D Center, TOAGOSEI CO., LTD.

におい嗅ぎ GC/MS 分析を行うためには、何らかの方法でにおい成分を捕集し、分析装置に導入する必要がある。多くのにおい成分は検知閾値が非常に低いため、MS で検出可能な濃度まで濃縮操作を行うことが重要である。におい嗅ぎ GC/MS 分析と組み合わせて用いられる捕集・濃縮操作としては、ヘッドスペース法、固相吸着-加熱脱着法、固相マイクロ抽出法などが挙げられる。以下に、これらの方法について簡単に説明する。

ヘッドスペース法 (HS) は、ヘッドスペースバイアルに被験試料を封入し、加熱保持によって気相部に揮発成分を抽出する方法である。加熱による試料変性の懸念がある場合は、室温付近で保持する。気-液 (または気-固) 平衡となった気相部の一部を直接サンプリングする「スタティック HS 法」と、吸着剤を充填した捕集管に気相部を通気して揮発成分を捕集・濃縮し、加熱脱離によって濃縮した揮発成分を得る「ダイナミック HS 法」がある (図 3)。

固相吸着-加熱脱着法は、ダイナミック HS 法と同様に、捕集管を用いて揮発成分を濃縮する手法である。小型吸引ポンプの吸引口に捕集管を接続し、サンプルバックや環境中の空気を通気することで揮発成分を捕集する。サンプルの大きさや形状、量に制約が少ない点が特徴である。HS 法では感度が不足する場合や、低濃度の揮発成分を長時間かけて捕集・濃縮したい場合に有効な手法である。

固相マイクロ抽出 (Solid Phase Micro Extraction : SPME) は、SPME ファイバーに揮発成分を濃縮する手法である (図 3)。SPME はマイクロシリンジ型で、液相または固相 (両方組み合わせたものもある) がコーティングされたファイバーがシリンジ針内部に収納されており、GC 注入口に直接導入できる構造となっている。SPME ファイバーは様々な種類の固定相が市販されており、対象物質や用途に応じて選定する。

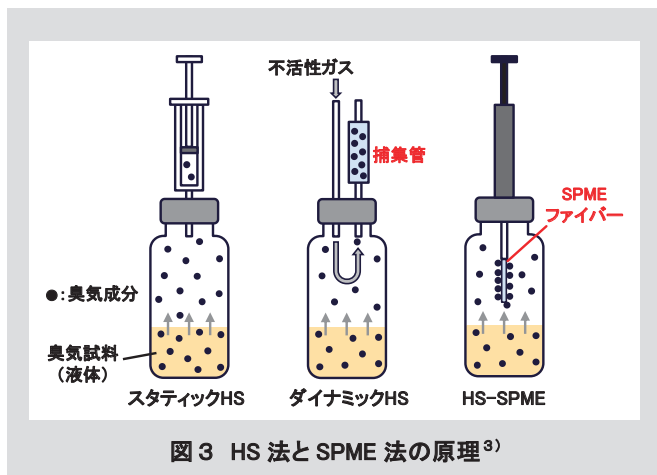


図 3 HS 法と SPME 法の原理³⁾

試料の形態や量、臭気成分の濃度などの条件に応じて、適切な捕集・濃縮操作を選択することが臭気分析において重要なポイントとなる。

3 分析事例

3.1 ポリアクリル酸製品の臭気分析

ポリアクリル酸製品の製造過程において、新規の潤滑油を使用したところ、製品に酸化した油のような臭気が生じた。これは通常品にはない臭気であり、新規潤滑油が臭気に関与している可能性が高いと考えられた。そこで、潤滑油成分の臭気への寄与を評価するため、HS-GC/MS 分析を行った。

3.1.1 被験試料

ポリアクリル酸製品の臭気品及び通常品を各3ロット、さらに潤滑油標品として新規潤滑油に配合されている界面活性剤 A と溶剤 B、従来品の潤滑油を供試した。臭気品のにおいは、わずかではあるが界面活性剤 A のにおいに類似していた。

3.1.2 HS-GC/MS 分析

HS-GC/MS 分析条件を以下に示す。

(HS) 装置：日本電子製 MS-62071 STRAP

サンプル加熱：90℃×15 分間

サンプリングモード：トラップモード

トラップ管：GL-Trap1 抽出回数：3 回

GC 注入（トラップ管加熱）：230℃×3 分間

サンプル量：1 g (ポリアクリル酸製品), 1 滴 (潤滑油)

(GC) 装置：Agilent 製 8890A 型 GC

カラム：CP-sil5CB (30 m×0.32 mm I.D. df=3.0 μm)

昇温条件：60℃ (3 min) →10℃/min→300℃ (5 min)

注入口温度：250℃

キャリアガス (SP 比)：He 1.5 mL/min (SP 比 1 : 20)

(MS) 装置：日本電子製 Jms-T2000 GC

質量分析範囲：m/z=29~600

GC-IF/イオン源温度：250℃/250℃

イオン化法：EI

イオン化エネルギー：70 eV

イオン化電流：300 μA

3.1.3 結果と考察

HS-GC/MS 分析結果を図 4 に示す。通常品及び臭気品からそれぞれ代表して1ロット分、潤滑油標品については界面活性剤 A のみを示した。ピーク数が多く、ロット間にも差異が見られたため、日本電子製 GC/TOFMS データ解析ソフトウェア「msFineAnalysis」の2検体比較分析機能を用いて、ロット差に左右されず再現性のあるピークを抽出した。抽出したピークのうち、通常品と臭気品の平均面積の強度比が大きいもの ($\log_2(B/A) > 4$, A : 通常品, B : 臭気品) についてピーク番号を振り、各ピークの化合物同定結果を表 1 にまとめた。また、各化合物について、アジレント・テクノロジー臭気分

析データベースを用いてにおいの質を調査し、その結果を記載した。ヘプタナール及びオクタナールについては、油脂臭を示すとの記載があり、酸化した油のような臭気の原因である可能性が示唆された。さらに、標品の測定結果から、これらの化合物は界面活性剤 A 由来であることが判明した。

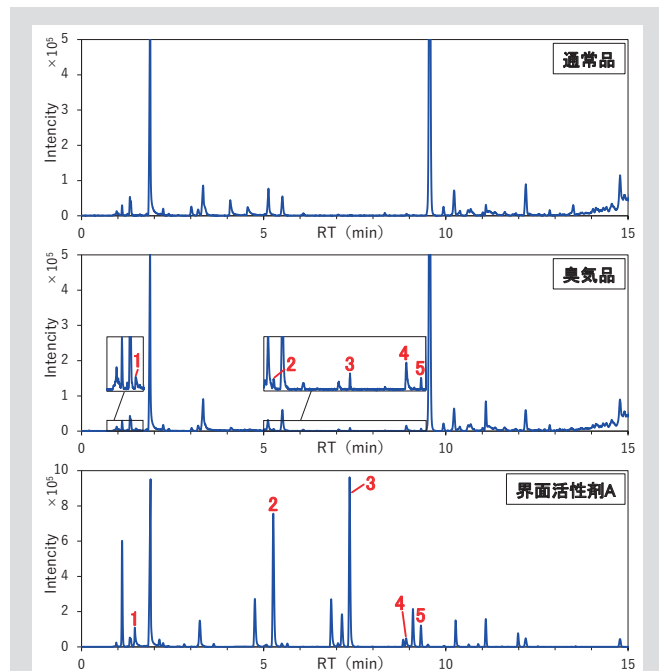


図4 ポリアクリル酸製品のHS-GC/MS分析結果

表1 臭気品に特徴的なピークの定性結果

ピーク番号	RT (min)	化合物名※1	においの質※2
1	1.47	ギ酸	-
2	5.29	ヘキサナール	青臭い, 豆乳
3	7.38	ヘプタナール	油脂, 蒸れ
4	8.92	ヘキサン酸	発酵, 腐敗臭
5	9.34	オクタナール	油脂, けもの, 柑橘

※1) NIST ライブラリサーチのベストヒット

※2) アジレント・テクノロジーGC/MS 用臭気分析データベースより引用

本例のように、汎用的な添加剤由来の異臭や、広く知られている天然成分や香料由来のにおいについては、臭気分析ライブラリを用いることで臭気成分を特定できる場合もある。

3.2 ポリアクリル酸エステル製品の臭気分析

ポリアクリル酸エステルの開発品において、フラスコ合成品（以下、小試品）では物性評価良好かつ臭気レベル合格であったが、スケールアップ後の実機製造品では臭気が強くなってしまった問題が発生した。この臭気は、残存モノマーなどの原料由来のものとは異なる独特なにおいであり、副生成物由来の臭気や、複数の臭気成分からなる複合臭が疑われた。そこで、におい嗅ぎ GC/MS 分析により臭気成分を同定し、臭気レベルの改善に役立てることを目的とした。

3.2.1 被験試料

臭気の強い実機製造品をにおい嗅ぎ GC/MS 分析に供した。また、小試品及び実機製造品の両方を HS-GC/MS 分析に供し、におい嗅ぎ GC/MS で同定した臭気成分について含有量の比較を行った。

3.2.2 におい嗅ぎ GC/MS 分析

におい嗅ぎ GC/MS 分析は、一般財団法人 東海技術センターに分析を委託した。分析条件を以下に示す。

(前処理：HS-SPME)

被検試料 1 g を 20 mL ヘッドスペースバイアルに入れて SPME で 80℃×40 分間吸着

SPME 用ファイバー：CAR/PDMS (Supelco)

(GC) 装置：Agilent 製 7890A 型 GC

カラム：DB-WAXetr (30 m×0.25 mmI.D. df=0.5 μm)

昇温条件：35℃ (3 min) →15℃/min→70℃→20℃/min
→200℃→30℃/min→250℃ (11.5 min)

注入口温度：250℃

キャリアガス (SP 比)：He 1.2 mL/min (SP 比 1 : 15)

(MS) 装置：Agilent 製 5975c MSD

質量分析範囲：m/z=33~500

イオン源温度：270℃

イオン化法：EI

※測定は複数回行い、再現性のある結果について言及されている。

3.2.3 HS-GC/MS 分析

サンプルの加熱条件は顧客使用条件に近い 80℃とし、その他の設定値については、3.1.2と同様の条件とした。

3.2.4 結果と考察

実機製造品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果を図5に示す。

測定者が記録したにおいの質と、近傍ピークのマススペクトルから臭気成分を同定した結果を表2に示す。

最も強く臭気を検出した成分は、アクリル酸エステル A (残存モノマー) であった。アクリル酸エステル A は臭気の質が異なるため主たる原因ではないと予想していたが、におい嗅ぎ GC 分析では実際にアクリル酸エステル A 由来の臭気を強く感じることができた。その他にも、添加剤 B や添加剤 C の分解物由来の臭気を検出され、被験試料の臭気はこれらの複合臭であることが明らかとなった。なお、におい検知したピークには化合物同定できないものもあり、MS で検出できないほど低濃度である場合や、ライブラリ未登録化合物である場合などの理由から未同定となった。

アクリル酸エステル A、添加剤 B 及び添加剤 C の分解物について、HS-GC/MS 分析により実機製造品と小試品の含有量

を比較した。小試品では、添加剤 B が未検出、アクリル酸エステル A 及び添加剤 C の分解物は実機製造品の約 20%（ピーク面積で比較）であった。これらの結果は、実機製造品と小試品の臭気強度の差を反映していると考えられる。また、脱溶処理の最適化によりアクリル酸エステル A 及び添加剤 B を低減した試作品では、狙い通り臭気を低減できた。

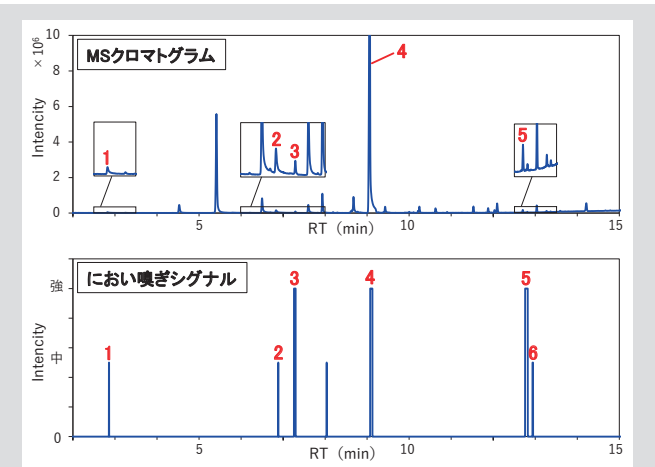


図 5 実機製造品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果

表 2 臭気ピークの定性結果

ピーク番号	におい検知時間(min)	においの質	近傍ピークのライブラリ 同定結果
1	2.8	腐敗臭	添加剤Cの分解物
2	6.8	溶剤	-
3	7.2	苦い, 溶剤	添加剤B
4	9.0	苦い, 溶剤	アクリル酸エステルA
5	12.7	香ばしい	-
6	12.9	苦い	-

本例のように、においの質が把握しづらい複合臭について、カラム分離した成分をリアルタイムで官能評価することで、においの情報をより深く把握することができる。

3. 3 プラスチック成型品の臭気分析

プラスチック成型品の特定ロットで、通常ロットにはない臭気が生じた。官能評価の結果では、通常品は殆ど無臭であるのに対し、臭気品には明確なにおいがあり、感じ方には個人差がみられた（表 3）。評価者の約半数が感じた不快な臭気成分は、検知閾値に近い濃度と予想される。臭気原因を特定するため、におい嗅ぎ GC/MS 分析を実施した。

表 3 プラスチック臭気品の官能評価結果

人数 (7人中)	官能評価結果
3人	汗臭いようなにおい(不快)
1人	汗臭いようなにおいと石鹸や柑橘系のようなにおいの複合臭
3人	石鹸や柑橘系のようなにおい(不快ではない)

3. 3. 1 被験試料

臭気品と通常品の両方をにおい嗅ぎ GC/MS 分析に供し、比較分析を行った。

3. 3. 2 におい嗅ぎ GC/MS 分析

におい嗅ぎ GC/MS 分析は、一般財団法人 東海技術センターに分析を委託した。分析条件を以下に示す。

(前処理：固相吸着・加熱脱着)

被検試料 2 cm×6.5 cm を 10 L テドラーバッグに入れ、窒素を約 4 L 封入 → 60℃の恒温槽に入れ、1 時間後に Tenax TA チューブで 1 L サンプルング

(TDU) 装置：Gerstel 製 TDU2

TDU-HIT 条件：260℃

CIS 条件：-40℃ (1.5 min) → 12℃/sec → 260℃ (54 min)

(GC) 装置：Agilent 製 7890B 型 GC

カラム：DB-HeavyWAX

(30 m×0.25 mmI.D. df = 0.5 μm)

昇温条件：35℃ (5 min) → 5℃/min → 70℃ → 8℃/min → 260℃ (10 min)

注入口温度：260℃

キャリアガス (SP)：He 1.2 mL/min (Lowsplit)

(MS) 装置：Agilent 製 7250GC/Q-TOF

質量分析範囲：m/z=33～600

イオン源温度：200℃

イオン化法：EI

3. 3. 3 結果と考察

臭気品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果を図 6 に示す。測定者が記録したにおいの質と、近傍ピークのマススペクトルから臭気成分を同定した結果を表 4 に示す。

臭気品のにおいの質に最も近い成分はリナロールという結果になった。リナロールは花や柑橘のような爽やかな香りを呈する香気成分であり、官能評価を行った被験者の半数が感じた柑橘系のにおいと矛盾しない。残りの半数が感じた汗臭いような不快臭については、前処理によって臭気を濃縮した測定条件下でもにおい検知に個人差があり、再現性のあるにおい嗅ぎシグナルは得られなかった。また、測定者が臭気を感じた場合でも、MS クロマトグラムでピークが得られず、化合物同定には至らなかった。

比較のために測定した通常品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果を図 7 及び表 5 に示す。通常品ではリナロールは検出されず、臭気品に特徴的な成分であることが分かった。また、臭気品の MS クロマトグラムで RT=14 min 付近にみられるピーク（図 6(*)）が、通常品では検出されなかった。このピークはシロキサン由来で、臭気には関与しないが、通常品と臭気品の差異を示す結果となった。

○プラスチック臭気品

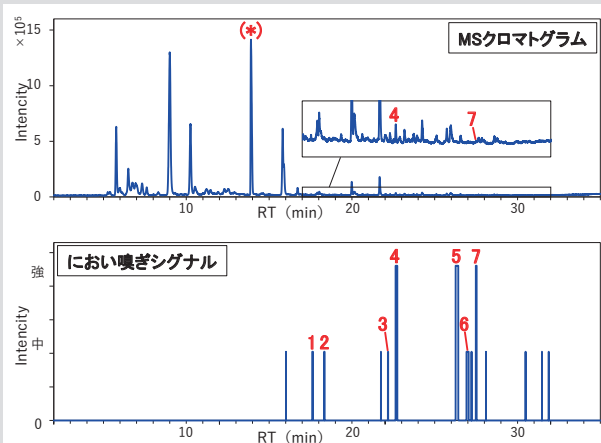


図6 プラスチック臭気品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果

表4 臭気ピークの定性結果

ピーク番号	におい検知時間(min)	においの質	近傍ピークのライブラリ同定結果
1	17.6	苦い, 塩ビ	-
2	18.3	青臭い	-
3	22.2	苦い	-
4	22.6	柑橘, 爽やか	リナロール
5	26.3	フローラル	-
6	26.9	芳香	-
7	27.5	フローラル	α -イソメチルイオン

○プラスチック通常品

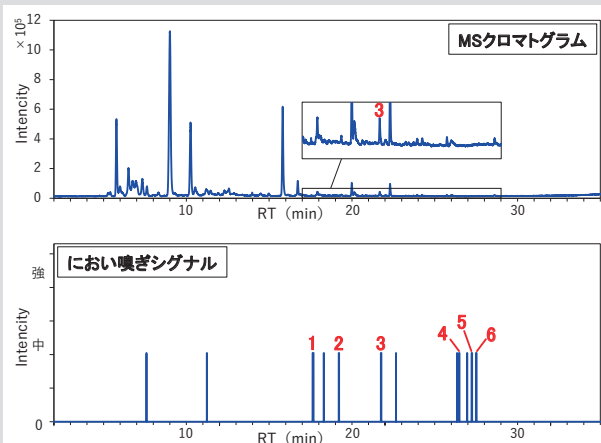


図7 プラスチック通常品のにおい嗅ぎ GC/MS 分析結果

表5 臭気ピークの定性結果

ピーク番号	におい検知時間(min)	においの質	近傍ピークのライブラリ同定結果
1	17.6	苦い, 塩ビ	-
2	19.2	塩ビ	-
3	21.8	苦い, 塩ビ	-
4	26.5	甘い	-
5	27.2	甘い	-
6	27.5	甘い	-

本例のように、においの感じ方に個人差がある場合、個人間でのにおいの感じ方のすり合わせや、濃縮処理をどこまで追求するか判断が難しい。今回の事例では、不快な臭気成分の同定には至らなかったが、臭気品に特徴的なリナロールやシロキサンの混入源について調査することで、原因の特定に繋がると考えられる。

4 まとめ

本報では、HS-GC/MS 分析及びにおい嗅ぎ GC/MS 分析を用いた臭気分析事例を紹介した。臭気分析は、におい成分の検出閾値や濃度依存性、成分間の相互作用など、複雑な要因が関与するため、単純な機器分析のみでは十分な原因究明が困難である場合が多い。適切な捕集・濃縮操作、臭気分析ライブラリの活用、におい嗅ぎ GC/MS 分析による化合物同定と官能評価を組み合わせることで、より詳細な臭気分析が可能となる。

また、複合臭やにおいの感じ方の個人差など、臭気分析の難しさを改めて認識する事例となった。におい嗅ぎ GC/MS 分析については外部機関の協力を得ているが、当社においても前処理方法の検討や自社ライブラリの拡充を進め、臭気分析の精度向上を図りたいと考えている。

顧客満足度の向上及び製品開発への貢献を目指し、今後も臭気分析技術のさらなる深化に取り組む所存である。

引用文献

- 1) 永田好男, 竹内教文. 三点比較式臭袋法による臭気物質の閾値測定結果. 日本環境センター所報. 1990, no.17, p.77-89.
- 2) 斉藤幸子, 井濃内順, 綾部早穂, 吉井文子, 中野詩織. 嗅覚概論 においの評価の基礎. 公益社団法人におい・かおり環境協会, 2014, p.34.
- 3) 長谷川登志夫, 藤原隆司, 蔵屋英介. 実践 ニオイの解析・分析技術 香気成分のプロファイリングから商品開発への応用まで. 株式会社エヌ・ティー・エス, 2019, p.152, 83-92.

技術文書発表一覧表（2024年10月～2025年09月）

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
雑誌・書籍発表		
反応誘起相分離を利用したハイブリッド弾性瞬間接着剤の開発 Multicomponentization of a super-Na ionic conductor chloride NaTaCl ₆ , enhancing ionic conductivity and electronic resistivity	安藤 勝, 石崎 謙一 Keisuke Makino, Naoto Tanibata (Nagoya Institute of Technology), Takaaki Natori, Tomoko Nakano (Toagosei), Hayami Takeda, Masanobu Nakayama (Nagoya Institute of Technology)	日本接着学会誌, 61(2), 34-38 (2025). J. Mater. Chem. A, 13(28), 22924-22930 (2025).
Effects of Electron Beam and Atomic Oxygen Irradiation on Hypervelocity- Impact tested / Polyimide Coated Carbon Fiber-reinforced Plates	Masahiro Nishida, Daichi Kimura, Kyouko Ashida (Nagoya Institute of Technology), Naomasa Furuta, Yoshiaki Iwase (Toagosei), Yuichi Ishida (JAXA)	Composites Part B, 288, 111877 (2025).
Two-Step LED Photopolymerization for Synthesizing a Blend of Block Copolymers and Homopolymers Using Two Distinct Wavelengths 暗部硬化性UV硬化接着剤 A novel composite of aluminum nitride and silsesquioxane organic-inorganic hybrid polymer	Yasuyuki Sanai, Kouzou Kubota, Yuki Ito, Yuji Imada, Shinobu Kagami 大房 一樹 Yoshiaki Iwase (Toagosei), Sawao Honda, Ryosuke Kubota, Yuji Iwamoto (Nagoya Institute of Technology)	ACS Appl. Polym. Mater., 7(4), 2687-2695 (2025). WEBJournal, 2025年3月号, 27-29. J. Am. Ceram. Soc., 108, e70118 (2025).
Wound Healing Enhancement and Physical Characterization of Bioadhesive Poly(Acrylic Acid)/Polyvinylpyrrolidone Complex Gels	Ayaka Oouchi, Kenichi Nakamura (Toagosei), Tomoko Ito, Yoshiyuki Koyama (Obara Hospital Research Institute), Yasuhiro Katahira, Hideaki Hasegawa, Izuru Mizoguchi, Takayuki Yoshimoto (Tokyo Medical University)	Gels, 11(4), 300 (2025).
ハイソリッドアクリルウレタン系タイル張り仕上げ外壁用改修工法 クリアウオールを経年調査と再改修方法	杉浦 哲也	建材機関紙 あしば

題 名	発 表 者	発表書誌、学会など
学会発表・講演会など		
すぐ使える粘弾性測定を用いた材料物性評価	高木 晃	(株)R&D支援センター
東亜合成でのセルロースナノファイバー開発 ～使いやすいCNFをめざして～	高田 じゅん	化学工業日報主催展示会 セルロースナノファイバーの最前線2025
疎水変性CNFとUV硬化性モノマー複合化による可撓性の高いハードコート材の開発	齋藤 涼	化学工業日報主催展示会 セルロースナノファイバーの最前線2025
疎水化CNFの調製とUV硬化性モノマーとの複合化による屈曲性の高いハードコート材の開発	齋藤 涼	技術情報協会主催セミナー セルロースナノファイバーの樹脂との複合化技術とその応用
アクリルポリマーの重合処方	柴田 晃嗣	高分子合成若手研究会 第5回定例会告 第50回固体イオニクス討論会
高伝導性と低温焼結性を両立したナシコン型セラミック電解質の特性と電極活物質との複合化 (英題: High-Conductivity, Low-Temperature Sintered NASICON-Type Ceramic Electrolytes and Its Composite Integration with Electrode Active Materials)	Bowei Xun, Jian Wang (九大), Yukio Sato (熊本大), George Hasegawa (名大), Hirofumi Akamatsu (九大), Katsuro Hayashi (九大), Takaaki Natori, Tomoko Nakano (東亜合成)	
UV硬化における酸素阻害の影響の可視化と対策	佐内 康之	技術情報協会主催セミナー UV硬化接着剤の材料設計と深部硬化
疎水化CNFを活用した高機能光硬化モノマーと接着剤の開発	高田 じゅん	NEDO事業 炭素循環社会に貢献するセルロースナノファイバー関連技術開発 成果報告会
動的粘弾性測定と温度時間換算則、WLF式	高田 じゅん	技術情報協会主催セミナー 動的粘弾性のチャート読み方とその活用ノウハウ
東亜合成のSiプレカーサー開発	住田 正直	日本学術振興会R025先進薄膜界面機能創成委員会 2024年度フォーラム
Heat Resistant Pressure Sensitive Adhesive for Polypropylene	近藤 貴弘, 山下実都喜	CREA-ITRI Joint Symposium
曲げ破壊強度を高めたナノセルロース複合化 ハードコート材の開発	齋藤 涼	セルロース学会第32回年次大会
反応誘起相分離を利用したハイブリッド弾性瞬間接着剤の開発	安藤 勝	2025年度接着学会西部支部・第1回講演会
Li(FSA)(SN)2とアクリルモノマーのUV硬化による自立膜型分子結晶-ポリマー複合電解質の作製	杉山 桜, 鈴木 悠馬 (静岡大学), 後藤 傑士, 平岡 秀樹 (東亜合成), 守谷 誠 (静岡大学)	2025電気化学秋季大会
吸入性粉じんの飛散性確認およびアクリルゴム系塗膜防水材使用時における結晶質シリカのばく露濃度測定	吉川 速人	2025年度日本建築学会大会 学術講演会
LIB負極用バインダーの開発	内山 萌衣	第66回電池討論会
高イオン伝導性と低温焼結性を両立した全固体ナトリウムイオン電池用酸化物系固体電解質の開発	名取 孝章, 仲野 朋子	第66回電池討論会
異種元素ドーブしたNASICON型固体電解質 Na _{3.4} +xZr _{2-x} MxSi _{2.4} P _{0.6} O ₁₂ のイオン伝導性とその傾向	佐藤 克海, 名取 孝章, 仲野 朋子	第66回電池討論会

MEMO

〈編集後記〉

東亜合成グループ研究年報(TREND)第29号をお届けいたします。本年も紙面とWebで発行いたしました。

皆さんの2025年を代表する出来事は何だったでしょうか？ オータニさんや北口さんの大活躍？ ミャクミャク？ 熊被害？ 与野党政局？ 色々ありましたが、個人的には「夏が暑過ぎる・秋が短か過ぎる」のを一番強く感じました。 子供の頃は気温が30℃を超える事がニュースになっていた事を思えば確実に温暖化が進んでいるんだなと実感します。

東亜合成グループは昨年、「Leap Forward to the Next 2025」と銘打った中期経営計画を策定しました。 これにおいて研究開発と設備投資に一層の経営資源を投入し、特異な研究開発力のさらなる強化と生産基盤の強化を実現します。

私たちはどのような状況であっても、企業理念「素材と機能の可能性を追求し、化学の力で新しい幸せをあなたへ届けます。」に基づき、研究開発活動に励んで参ります。

東亜合成のホームページに掲載されております過去分の記事も含め、東亜合成グループ研究年報(TREND)の掲載記事に対するご意見、ご質問などございましたら、お気軽にご連絡くださいますようお願い申し上げます。

この東亜合成グループ研究年報“TREND”に関するお問い合わせ、ご感想は東亜合成株式会社名古屋クリエিশオR&Dセンターあてにご連絡下さい。

東亜合成株式会社	
名古屋クリエিশオR&Dセンター	センター長 松崎 英男
	基盤コア技術研究所
	兼 製品研究所 所長 桐戸 洋一
	モビリティ研究所 所長 石原 稔久
川崎フロンティエンスR&Dセンター	センター長 河合 道弘
	次世代材料研究所 所長 後藤 彰宏
先端科学研究所	所長 吉田 徹彦
生産技術革新センター	センター長 若山 敏之
アロン化成株式会社	
技術本部	本部長 片山 隆

編集委員長
石原 稔久
編集委員
若山 敏行
後藤 彰宏
岩瀬 賢明
橋本 直樹
斎藤 直彦
石崎 謙一
西川 明輝
事務局
渡辺 誠

東亜合成グループ研究年報 TREND 第29号 (2026)

発行 2026年1月1日

発行者 東亜合成株式会社 <http://www.toagosei.co.jp/develop/index.html>
名古屋クリエিশオR&Dセンター
〒455-0026 名古屋市港区昭和町8番地
TEL 052-611-9901 FAX 052-611-1693
川崎フロンティエンスR&Dセンター
〒210-0821 川崎市川崎区殿町3-25-40 RGBⅢ A棟3階
TEL 044-379-0030
先端科学研究所
〒300-2611 つくば市大久保2番地
TEL 029-865-2600 FAX 029-865-2610



発行：東亞合成株式会社