

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 10 日現在

機関番号：84421

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010 ～ 2012

課題番号：22550144

研究課題名（和文） グリセリンを原料とするポリカーボネート合成

研究課題名（英文） Polycarbonate Synthesis from Glycerol

研究代表者

水野 卓巳（MIZUNO TAKUMI）

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・研究員

研究者番号：10416290

研究成果の概要（和文）：

バイオディーゼル燃料製造の避けることのできない副生物として、ここ数年、グリセリンの商業生産がかなり増大してきた。グリセリンの効果的な利用として、ポリカーボネート原料として使われるグリセロールカーボネート(4-ヒドロキシメチル-2-オキソ-1,3-ジオキソラン)のグリセリンからの新しい合成を検討した。グリセリンの、DMF 中、80 °C、1.0 MPa の一酸化炭素を用いた硫黄によって促進されるカルボニル化反応と臭化銅(II)による酸化反応を組み合わせることによって、グリセロールカーボネートを好収率で合成する簡便な方法を開発した。さらに、少し過剰量のグリセリンの、DMF 中、20 °C、0.1 MPa の条件下、一酸化炭素と炭酸カリウムを用いるセレン触媒によるカルボニル化反応と、その後、20 °C、0.1 MPa の条件下、酸素による酸化反応によって、グリセロールカーボネートが好収率で得られた。また、一酸化炭素と酸素、3:1 の混合気体中、20 °C、0.1 MPa の条件下で、グリセロールカーボネートの触媒的な合成が達成された。

研究成果の概要（英文）：

The commercial production of glycerol has increased considerably for several years, because of its rising inevitable formation as a by-product of biodiesel production. For the effective utilisation of glycerol, a new synthesis of glycerol carbonate (4-hydroxymethyl-2-oxo-1,3-dioxolane) which is used as raw material of polycarbonate from glycerol was explored. By combined sulfur-assisted carbonylation of glycerol under 1.0 MPa of carbon monoxide at 80 °C in DMF with oxidation by copper (II) bromide, a facile synthetic method for glycerol carbonate in good yield was developed. Also, by the selenium-catalyzed carbonylation of slightly excess of glycerol with carbon monoxide and potassium carbonate under 0.1 MPa at 20 °C in DMF, followed by the oxidation with molecular oxygen (0.1 MPa, 20 °C), glycerol carbonate was obtained in good yields. The catalytic synthesis of glycerol carbonate was also brought about in the mixed gas atmosphere (carbon monoxide:oxygen = 3:1, 0.1 MPa, 20 °C).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2012 年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：リサイクル化学

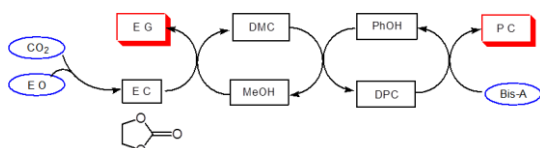
1. 研究開始当初の背景

グリセリンは、脂肪酸や石けんの製造工程で副生し、さらにエコ燃料使用拡大の中で、天然油脂を原料とするバイオディーゼル燃料(BDF)の生産の発展に伴って、新しい発生源が加わっている。したがって、副生するグリセリンが余り気味となり、産業廃棄物化することが懸念される事態となっている。

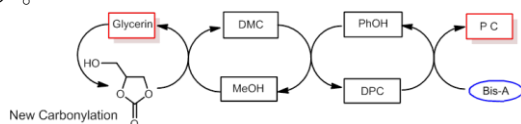
2. 研究の目的

本研究では、グリセリンを一酸化炭素によるカルボニル化反応によって、環状のカーボネートに変換し、需要の伸びているエンジニアリングプラスチック、ポリカーボネートの原料として利用する新しい戦略を立てている。

近年、ポリカーボネートを猛毒のホスゲンガスを用いずに、エチレンオキシド(EO)と二酸化炭素を原料として、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジフェニルカーボネート(DPC)を経て、ポリカーボネート(PC)を得る旭化成法と呼ばれる新規製造法が、台湾やロシアで実用化されている。



この旭化成法の中間原料であるエチレンカーボネート(EC)をグリセリンのカルボニル化反応で得られるグリセリン由来の環状カーボネートに換えれば、グリセリンを原料とした、ポリカーボネート合成が可能になる。

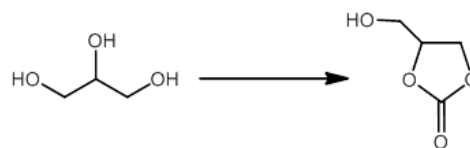


3. 研究の方法

本研究開発において、我々は、独自に開発を進めている一酸化炭素と硫黄を利用したカルボニル化反応をグリセリンに応用して、一酸化炭素によるカルボニル化反応と酸化剤による酸化反応を組み合わせ、容易にグリセリンを環状カーボネートに変換する新しい合成反応を開発することを目指している。この新規カルボニル化反応によって、グリセリンを環状カーボネートとし、これを原料としたポリカーボネート製造の道が拓かれる。

さらに、硫黄よりも高活性のセレン触媒を用いて、グリセリンの一酸化炭素と酸素の混合気体によるカルボニル化反応を達成することによって、触媒量のセレンを用いても、

環状カーボネートが合成できるルートが開発される。



また、旭化成 PC プロセスでは、エチレングリコールが副生するが、副生したエチレングリコールを本カルボニル化反応でエチレンカーボネートに変換することも可能と考えられ、副生エチレングリコールの有効利用にも、本反応系は利用できる。

本研究開発は、グリセリンにポリカーボネートの原料という新しい用途の提案を行うと共に、旭化成ポリカーボネート法においても、副生するエチレングリコールを再びポリカーボネートの原料にもどす新しいルートを提案するものである。

4. 研究成果


(1) 一酸化炭素・硫黄を利用したグリセリンからのグリセロールカーボネート合成

約 20 年前より、我々の研究グループは、一酸化炭素と硫黄によって促進されるアミン類やアルコール類のカルボニル化反応について広範に研究を進めている。またその研究において、硫黄によって促進される一酸化炭素によるアルコール類あるいはジオール類のカルボニル化反応と酸化剤として塩化銅(II)を用いた酸化反応を組み合わせ、高収率でカーボネート類を合成する方法を開発した。しかし、本反応は 3.0 MPa の高圧の条件下、反応を行う必要があり、実用化には改良の余地を有していた。

まず、このカルボニル化反応の条件に類似した条件 (2.0 MPa) で、グリセリンからのグリセロールカーボネート合成を試みた。グリセリンと 3.0 当量の硫黄、5.0 当量のトリエチルアミン、溶媒 THF をオートクレーブに入れ、一酸化炭素を圧入して、2.0 MPa、80 °C で 5 時間反応させた。カルボニル化反応後、オートクレーブを開け、1.5 当量の塩化銅(II)を加えて、生成したチオール炭酸塩の酸化反応を空气中で 16 時間行った。反応後、グリセロールカーボネートが 69% の収率で単離された。この反応条件では、選択的に反応が進行し、生成が予想される 6 員環の異性体 (5-hydroxy-2-oxo-1,3-dioxane) はまったく得られなかった。

次に、グリセロールカーボネートの収率の向上を目指して溶媒を THF に固定して、反応温度、一酸化炭素の圧力、使用する塩基などの効果を調べた。長いカルボニル化反応の反応時間や硫黄とトリエチルアミンの量の削減は、収率を低下させた。また、反応温度に

については、80-100 °C の範囲で好収率でグリセロールカーボネートを与えた。さらに、一酸化炭素の圧力を 1.0 MPa に下げると収率が低下し、より強い塩基 1-メチルピロリジンや DBU(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene) を用いた場合、タール化した生成物が得られるのみであった。

Temperature, °C	Pressure, MPa	Base	Isolated yield, % ^a
80	2.0	Et ₃ N	69
80	2.0	Et ₃ N	55 ^b
80	2.0	Et ₃ N	34 ^c
120	2.0	Et ₃ N	33
100	2.0	Et ₃ N	72
60	2.0	Et ₃ N	48
40	2.0	Et ₃ N	32
80	1.0	Et ₃ N	38
100	1.0	Et ₃ N	64
80	2.0	 -N-Me	0 ^d
80	2.0	DBU	0 ^d

^aReaction conditions: Glycerin (10 mmol), S (30 mmol), Base (50 mmol), THF (20 mL), CuCl₂ (15 mmol), carbonylation for 5 h and oxidation for 16 h.

^bCarbonylation for 22 h and oxidation for 6 h. ^cS (15 mmol), Base (30 mmol).

^dTar was formed.

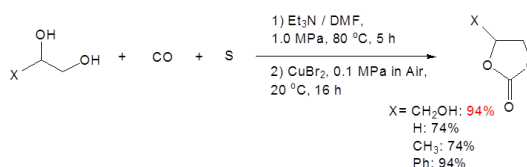
このように、顕著な収率の改善が見られなかったため、次に、溶媒の効果や酸化剤について検討を進めた。最近、アミンやアルコール類の一酸化炭素と硫黄を用いるカルボニル化反応において、DMF や DMSO などの非プロトン性の極性溶媒が著しく反応を加速させることを見出している。そこで、反応溶媒を DMF に変更して、グリセロールカーボネートの収率向上に努めた。DMF を溶媒として使用した場合、反応性の向上が認められ、特に一酸化炭素によるカルボニル化反応において、1.0 MPa の比較的低压条件でも収率が良好であった。次に、空气中 (0.1 MPa) で行うチオール炭酸塩の酸化反応の酸化剤について検討した。

Temperature, °C	Pressure, MPa	Oxidizer	Isolated yield, % ^a
100	2.0	CuCl ₂	79
80	2.0	CuCl ₂	76
100	1.0	CuCl ₂	79
80	1.0	CuCl ₂	87
80	1.0	CuBr ₂	94
80	1.0	ZnBr ₂	0
80	1.0	ZnI ₂	11
80	1.0	H ₂ O ₂	0

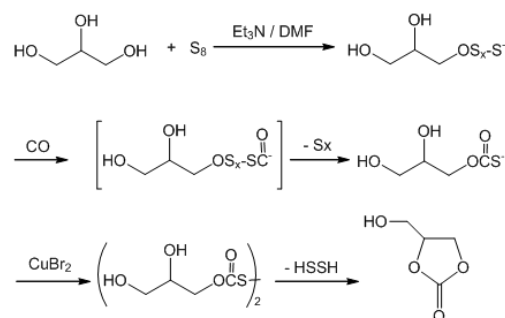
^aReaction conditions: Glycerin (10 mmol), S (30 mmol), Et₃N (50 mmol), DMF (20 mL), Oxidizer (15 mmol), carbonylation for 5 h and oxidation for 16 h.

その結果、臭化銅(II)が最も良い収率(94%)でグリセロールカーボネートを与えた。また、工業的に使いやすい酸化剤、過酸化水素では、まったくグリセロールカーボネートが、生成

しなかった。見出された DMF 溶媒を用いて、1.0 MPa の加圧下、一酸化炭素・硫黄によるカルボニル化反応を行い、酸化剤として臭化銅(II)を利用する反応条件で、グリセロールカーボネートを含むいくつかの環状カーボネートを合成した。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、スチレンカーボネートが比較的温和な条件下、良好な収率で合成可能であった。



次に、一酸化炭素・硫黄を用いてグリセリンのカルボニル化反応と生成したチオール炭酸塩の酸化反応によるグリセロールカーボネートの合成に関する反応経路について示す。まず、硫黄(S₈)の S-S 結合が塩基によって開裂しチオレートアニオンが生成し、一酸化炭素と反応してチオール炭酸塩に変換する。チオール炭酸塩は、臭化銅(II)によって酸化され、ジスルフィドを経て、グリセロールカーボネートが合成されるものと考えられる。実際、アルコールの一酸化炭素・硫黄によるカルボニル化反応によって合成したチオール炭酸塩を塩化銅(II)で酸化し、得られたジスルフィドを単離することも可能である。さらに単離したジスルフィドをカーボネートに変換することにも成功している。



(2) セレン触媒を利用した一酸化炭素とグリセリンからのグリセロールカーボネート合成

前述のように、グリセリンの、DMF 中、一酸化炭素・硫黄を用いる加圧加温下でのカルボニル化反応と、臭化銅(II)による酸化反応を組み合わせることによって、高収率でグリセロールカーボネートが得られることが明らかとなった。しかしながら、オートクレーブを必要とする反応条件を温和にすることが課題として残された。

園田らは、1970 年ごろから常温常圧の温和

な条件下、一酸化炭素とセレン触媒によるカルボニル化反応を用いて、過剰量のアルコオキシドとアルコール類からカーボネート類を得るカルボニル化反応を報告している。そこで、硫黄の代わりにセレン触媒を用いて、常温常圧の温和な条件下、グリセリンの一酸化炭素によるカルボニル化反応と酸素による酸化反応によって、グリセロールカーボネートを合成する新しい方法を開発した。

まず、化学量論量のセレン触媒を用いて、グリセリンよりグリセロールカーボネートを合成する方法を検討した。最初に、DMF中、グリセリンを 1.0 当量のセレンと 1.0 当量の炭酸カリウム存在下、0.1 MPa の一酸化炭素雰囲気下、20 °C で 4 時間カルボニル化反応を行い、その後、生成したセレン酸塩を酸素で、20 °C、2 時間酸化反応を行ったところ、22%の低い収率ながら、グリセロールカーボネートが生成した。報告されたセレン触媒によるアルコール類のカルボニル化反応においては、20-40 当量という大過剰のアルコオキシドとアルコールを用いてカルボニル化反応が実施されている。そこで、グリセロールカーボネートの収率の改善のため、セレン量を減少させ、過剰量(2-10 当量)のグリセリンと炭酸カリウムを用いたカルボニル化反応を検討した。その結果、3-5 当量のグリセリンと炭酸カリウムを使用した場合、83-84%の高収率でグリセロールカーボネートが合成できることが分かった。さらに、グリセリンに対して、過剰のセレン触媒と炭酸カリウムを用いて反応を行い、効果を検証したが、2.0 当量のセレンと 5.0 当量の炭酸カリウムを使用した時、58%の良好な収率でグリセロールカーボネートが生成した。また、硫黄によって促進されるカルボニル化反応と同様に、副生が予想される 6 員環の異性体(5-hydroxy-2-oxo-1,3-dioxane)はまったく生成しなかった。

次に、使用する塩基と溶媒の効果について検討した。以前の報告においては、大過剰のアルコオキシドとアルコールを用いてカルボニル化反応が行われているため、水素化ナトリウムを用いて、系内でナトリウムアルコオキシドを生成させてカルボニル化反応を行った。しかしながら、グリセロールカーボネートの収率は低下した。したがって、本反応系では、厄介な系内でのアルコオキシドの生成は必要ないことが判明した。また、1-ペンタノールと炭酸カリウムを用いて、同様な反応条件下、一酸化炭素とセレン触媒によるカルボニル化反応と酸素による酸化反応を行ったが、対応するカーボネートはまったく生成せず、グリセリンやジオール類の場合においてのみ、この炭酸カリウムを用いる反応条件が適応できるものと考えられる。さらに、トリエチルアミンや 1-メチルピロリジンを用いた場合、あるいは THF 溶媒を使用した場合には反応が進行しなかった。また、強塩基 DBU を存在下では、タール状の混合物が得られるのみであった。

この結果より、5.0 当量のジオール類と炭酸カリウムを用いて、DMF 中、0.1 MPa の一酸化炭素雰囲気下、20 °C、4 時間のカルボニル化反応と、20 °C、2 時間の酸素酸化反応を行い、いくつかの環状カーボネートを得た。エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートは低収率に留まったが、グリセロールカーボネートとスチレンカーボネートは、高収率で合成可能であった。

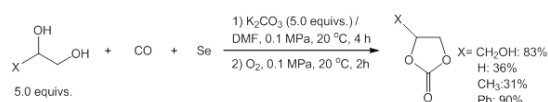
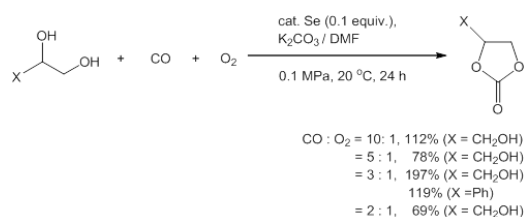


TABLE Influence of various conditions on synthesis of glycerol carbonate

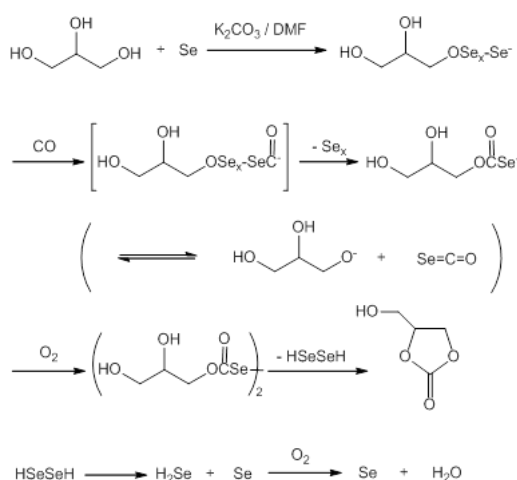
Entry	Base, mmol	Se, mmol	Solvent	Isolated yield, % ^a
1	K ₂ CO ₃ , 10	10	DMF	22
2	K ₂ CO ₃ , 10	5	DMF	55
3	K ₂ CO ₃ , 10	3	DMF	84
4	K ₂ CO ₃ , 10	2	DMF	83
5	K ₂ CO ₃ , 10	1	DMF	61
6	K ₂ CO ₃ , 20	10	DMF	43
7	K ₂ CO ₃ , 20	20	DMF	45 ^b
8	K ₂ CO ₃ , 50	20	DMF	58 ^b
9	NaH, 10	3	DMF	40
10	Triethylamine, 10	3	DMF	NR
11	1-Methylpyrrolidine, 10	3	DMF	NR
12	DBU, 10	3	DMF	- ^c
13	K ₂ CO ₃ , 10	3	THF	NR

^aYields based on selenium. ^bYields based on glycerol. ^cTar was formed.

次に、触媒量のセレンといろいろな比率の一酸化炭素と酸素の混合気体を用いて、グリセリンよりグリセロールカーボネートを触媒反応で合成することを検討した。グリセリンと同じ当量の炭酸カリウムを用いて、10 mol%のセレン触媒を用いて、0.1 MPa、20 °C で 24 時間、触媒反応を行った。その結果、一酸化炭素と酸素が 3:1 の場合、グリセロールカーボネートの収率が、セレン基準で 197%となった。また、スチレンカーボネートの収率は 119%となり、いずれも触媒的に反応が進行した。



最後に、常温常圧の温和な条件下、一酸化炭素とセレン触媒を用いたグリセリンのカルボニル化反応と生成したセレンール炭酸塩の酸素酸化反応によるグリセロールカーボネート合成の反応経路について示す。最初に、セレンの Se-Se 結合が塩基によって開裂し、セレンレートアニオンが生成する。セレンレートアニオンは、一酸化炭素と反応してカルボニル化を受け、セレンール炭酸塩に変換される。この際、セレンール炭酸塩は、グリセリンのアニオンとセレン化カルボニルとの間に平衡が存在するため、高収率でグリセロールカーボネートを合成するためには、過剰量のグリセリンと炭酸カリウムが必要なものと考えられる。



さらに生じたセレンール炭酸塩は、酸素酸化によってビスカルボノイルジセレニドを経て、グリセロールカーボネートとセレン化水素となる。セレン化水素はさらに酸化されてセレンに戻るため、触媒反応が成立するものと思われる。

(3) 結論

バイオディーゼル燃料製造の副生物であるグリセリンの有効利用を目指して、一酸化炭素と硫黄を用いるカルボニル化反応や一酸化炭素とセレン触媒を利用するカルボニル化反応と、酸化反応を組み合わせ、グリセロールカーボネートを合成する方法を開発した。グリセリンの効果的な利用として、グリセロールカーボネートは、溶媒やプラスチック原料として使われる重要な化合物であり、新しいグリセリンの有効な用途開発の一つと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Takumi Mizuno, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, New synthesis of glycerol carbonate

from glycerol using sulfur-assisted carbonylation with carbon monoxide, *Heteroatom Chem.*, 査読有, 21, 2010, 99-102

DOI:10.1002/hc.20583

- ② Takeo Nakai, Toshiyuki Iwai, Masatoshi Mihara, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Novel oxidation of toluenes catalyzed by reusable vanadyl (IV) sulfate under mild conditions with molecular oxygen, *Tetrahedron Lett.*, 査読有, 51, 2010, 2225-2227

DOI:10.1016/j.tetlet.2010.02.069

- ③ Takumi Mizuno, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, Facile synthesis of glycerol carbonate from glycerol using selenium-catalyzed carbonylation with carbon monoxide, *Heteroatom Chem.*, 査読有, 21, 2010, 541-545

DOI:10.1002/hc.20640

- ④ Takumi Mizuno, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, Efficient Solvent-Free Synthesis of Urea Derivatives Using Selenium-Catalyzed Carbonylation of Amines with Carbon Monoxide and Oxygen, *Synthesis*, 査読有, 2010, 4251-4255

DOI:10.1055/s-0030-1258299

- ⑤ Takumi Mizuno, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, Takatoshi Ito, Facile sulfur-assisted carbonylation of diaminoresorcinol with carbon monoxide, *Heteroatom Chem.*, 査読有, 23, 2012, 111-116

DOI:10.1002/hc.20746

- ⑥ 水野卓巳、二酸化炭素の医薬品原料としての活用、*工業材料*、査読無、3月号、2012、41-44

http://pub.nikkan.co.jp/magazine_series/detail/0006

- ⑦ 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、グリセリンを原料としたグリセロールカーボネート合成、*科学と工業*、査読有、86、2012、77-83

<http://osakaira.com/kagaku.html>

- ⑧ Takumi Mizuno, Takeo Nakai, Masatoshi Mihara, Is CO₂ fixation promoted through the formation of DBU bicarbonate salt?, *Heteroatom Chem.*, 査読有, 23, 2012, 276-280

DOI:10.1002/hc.21014

- ⑨ Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai, Kazuyuki Moriwaki, Yuko Takao, Takatoshi Ito, Takumi Mizuno, Toshinobu Ohno, Design of Fullerene Derivatives for Stabilizing LUMO Energy using Donor Groups Placed in Spatial Proximity to C₆₀ Cage, *J. Org. Chem.*, 査読有, 77, 2012, 9038-9043

DOI: 10.1021/jo3015159

- ⑩ 水野卓巳、二酸化炭素を用いた医薬品中間体の合成、*ファインケミカル*、査読無、42(1), 2013, 30-34

http://www.co.jp/products/list.php?category_id=62

[学会発表] (計 10 件)

- ① 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、バイオディーゼル製造から副生するグリセリンを利用する環状カーボネート合成、日本プロセス化学会 2010 サマーシンポジウム、2010 年 7 月 15 日、タワーホール船掘 (東京都江戸川区)
- ② 中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、New Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol Using Sulfur-Assisted Carbonylation with Carbon Monoxide and Pacificchem 2010、2010 年 12 月 19 日、コンベンションセンター (ホノルル、米国)
- ③ 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、Selenium-Catalyzed Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol with Carbon Monoxide and Oxygen、第 2 回プロセス化学国際シンポジウム、2011 年 8 月 11 日、京都国際会議場 (京都市)
- ④ 中井猛夫、岩井利之、三原正稔、伊藤貴敏、水野卓巳、Selective oxidation toluenes with hydrogen peroxide under metal free condition、第 2 回プロセス化学国際シンポジウム、2011 年 8 月 11 日、京都国際会議場 (京都市)
- ⑤ 岩井利之、中井猛夫、三原正稔、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、Pd-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Pyridine Carboxylic Acid Chlorides with Organozinc Reagents、第 2 回プロセス化学国際シンポジウム、2011 年 8 月 11 日、京都国際会議場 (京都市)
- ⑥ 三原正稔、中井猛夫、岩井利之、伊藤貴敏、大野敏信、水野卓巳、Solvent-Free Iron (III) Chloride-Catalyzed O-, S-, and N-Acylation under Mild Conditions、第 2 回プロセス化学国際シンポジウム、2011 年 8 月 11 日、京都国際会議場 (京都市)
- ⑦ 伊藤貴敏、岩井利之、中井猛夫、三原正稔、水野卓巳、大野敏信、石川 章、小林淳一、Organic Super Acid Catalyzed Friedel-Crafts Phosphination of 2-Hydroxybiphenyls with Phosphorus Trichloride、第 2 回プロセス化学国際シンポジウム、2011 年 8 月 11 日、京都国際会議場 (京都市)
- ⑧ 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、無溶媒条件下、一酸化炭素・酸素の混合気体を用いる、触媒量のセレンとジメチルエチレンジアミンのみからの環状尿素 DMI

合成、第 38 回有機典型元素化学討論会、2011 年 12 月 7 日、石川県立音楽堂邦楽ホール (金沢市)

- ⑨ 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、PBO fiber 原料 ジアミノレゾルシノールの一酸化炭素・硫黄によるカルボニル化反応、日本プロセス化学会 2012 サマーシンポジウム、2012 年 7 月 19 日、京都テルサ (京都市)

- ⑩ 水野卓巳、中井猛夫、三原正稔、DBU 炭酸塩は二酸化炭素と DBU を用いるキナゾリン合成の活性中間体か?、第 39 回有機典型元素化学討論会、2012 年 12 月 7 日、いわて県民情報交流センター (盛岡市)

[図書] (計 2 件)

- ① 水野卓巳、他、サイエンス&テクノロジー、二酸化炭素の有効利用技術、2010、370

- ② 水野卓巳、他、NTS、二酸化炭素の直接利用 最新技術、2013、350

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：フラーレン誘導体の製造方法

発明者：大野敏信、水野卓巳、高尾優子、森脇和之、松元 深、伊藤貴敏、岩井利之、吉川 暹 (京都大学)、住友化学、他

権利者：大野敏信、水野卓巳、高尾優子、森脇和之、松元 深、伊藤貴敏、岩井利之、吉川 暹 (京都大学)

種類：特許

番号：特願 2012-174755

出願年月日：2012 年 8 月 7 日

国内外の別：国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.omtri.or.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野卓巳 (MIZUNO TAKUMI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所
有機材料研究部長

研究者番号：10416290

(2) 研究分担者

三原正稔 (MIHARA MASATOSHI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所
有機材料研究部 研究主任

研究者番号：70416296

中井猛夫 (NAKAI TAKEO)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所
有機材料研究部 研究員

研究者番号：60443545