

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 8 月 20 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24685034

研究課題名(和文) 光のアンダーソン局在による閉じ込め機能を有するナノ流体およびコンポジットの創製

研究課題名(英文) Development of nano fluidic and polymeric optical media that control light scattering by Anderson localization

研究代表者

有田 稔彦 (ARITA, Toshihiko)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：50423033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 19,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、屈折率の異なる各種(ナノ)微粒子の分散・凝集技術を従来技術よりも効率化することで、散乱制御による光制御機能を有する流体や樹脂固形物の作製を目指した。その過程で、従来法よりも驚異的な高効率で無機(ナノ)微粒子表面を、高分子により機能化する技術を発明した。この画期的成果をいち早く社会に還元し、日本の産業競争力向上へ資するため、他に代替材料のない代表的な高分子材料であるゴムの補強用フィラーとして試用したところ、大変強靱でエネルギーロスが少ないゴムを作製できることを見出した。多くの実用高分子材料はフィラーを含んでおり、今後、本機能化フィラーによる高分子材料の改善が期待される。

研究成果の概要(英文)：This study initially aimed to develop optical media that can control scattering of light, electromagnetic waves by controlling dispersion and assembly of (nano)particles that have different refractive indexes. In the course of the study, I have invented a promising new and effective technique to functionalize inorganic (nano)particles' surface by polymer chains. After the invention, I have decided to shift the aim of study from fabrication of optical media to reinforcement of rubbers, since rubber is one of the typical polymeric materials only which can show rubber elasticity. In addition, the shift would maximize the return to Japanese industrial competitiveness from the outcome. It was found that the polymer surface-functionalized silica filler prepared by the method invented could drastically strengthen and reduce exothermic heat with strain of rubbers. Most of conventional polymers include fillers inside so that the brand new fillers would be more important in near future.

研究分野：高分子物理化学

キーワード：高分子系複合材料 ナノ材料 複合材料・物性 高機能フィラー ゴム タイヤ RAFT重合

1. 研究開始当初の背景

アンダーソン局在 (AL) は 20 世紀を代表する物理学者の一人である P.W. Anderson により 1958 年に提唱された電磁波や電子の散乱に関する重要な理論で、その後、超伝導やフォトニック結晶の研究にも結びついた。特に、現在 Nature 誌やその関連雑誌、Science 誌を毎回にぎわすほどのホットトピックである、フォトニック結晶の研究では、トップダウン的手法により、赤外光の閉じ込めまでが可能となり、可視光領域のフォトニック結晶製造が現実味を帯びてきている。これが可能になると、光エネルギー利用、変換の分野で革命が起きるといっても過言でない。

本研究では、化学ならではのボトムアップ的な手法で光閉じ込め (制御) デバイスの創製を目指す。申請者は、有機表面修飾ナノ粒子の合成、精製実験の際に、本来色を持たない (ほのかなクリーム色) はずの CeO₂ ナノ粒子の高濃度溶液が黒色を呈することに気づいた。予備的に光透過特性を調べてみると、光の透過強度の対数が Lambert-Beer の法則に従わず、AL 的性質を示すことがわかった。より仔細にこの現象について調べ、理解することで、より高効率の光エネルギー変換デバイス作製が可能になると考えた。

本研究の成否を握るカギとなる技術は、言うまでもなく、無機ナノ粒子の分散・凝集制御技術である。光のアンダーソン局在を示す無機ナノ粒子分散体 (ナノ流体: ナノ粒子分散液および樹脂) を作製し、無機ナノ粒子特有の高安定性と、ソフト材料特有のハンドリングのよさ、易成型性を兼ね備えた新規光制御デバイスを作製するには、高度なナノ粒子のハンドリング技術 (= 分散・凝集制御技術) が必須になる。申請者はこれまで、ナノ粒子の分散・凝集制御に必要な技術を理論的側面と実験技術開発の両面から行ってきたが、ナノ粒子を利用したデバイス創生にはこれまでよりも数桁多い量の高分散性ナノ粒子が必要になることが目に見えて明らかであるため、そのためにこれまで以上に効率の高いナノ粒子のハンドリング技術の開発が必要になる。

デバイス作製に過不足ない量のハンドリングのよいナノ粒子を確保できるようになれば、後は、高効率での光閉じ込め機能発現に必要な要素を、マクスウェル方程式により予測し、ナノ流体作製にフィードバックすることで開発を行う。また、ここで開発した無機ナノ粒子の分散・凝集制御技術の完成度によっては、早期に産業への技術移転活動を行い、光学以外の用途へもハンドリングのよいナノ粒子を大量供給できる道を開き、ナノ粒子を用いることで性能向上が見込める多くの高分子デバイスの改良へも取り組む。

2. 研究の目的

研究開始当初は、可視光をアンダーソン局在により閉じ込める溶液もしくは高分子コ

ンポジットを用いた光学デバイスを作製することを目的とし、ナノ粒子の高濃度分散液、樹脂の作製、ランダムレーザーデバイスの作製、アンダーソン局在による光閉じ込め溶液を用いたエネルギー集積デバイスの作製の順で研究を進める計画であった。ところが、最初のナノ粒子の高濃度分散液および樹脂の作製のテーマに取り組んでいた時に予想以上に効率よく、高分子で表面を機能化したナノ粒子を作製できる技術を発明することができた。そのため、当技術をいち早く工業へ技術移転し、ナノ微粒子を利用する多くの研究分野へ当技術の利点を共有することが、社会に対する研究成果の高い還元効果が見込めるため、意義が高いと考え、研究目的を光閉じ込め効果を有する光学デバイスに限定することなく、工業への技術移転を図り、大量に得られる高分散性のナノ粒子を用いた多くの汎用高分子の性能向上へ研究を展開する方向へ変更した。よって、実際に行った研究の目的は後述する通りである。

本研究の目的を端的に述べると、従来よりも数桁高い効率 (= 工業化へ適した高い効率) でナノ粒子の表面を改質し、多機能かつ高性能なナノ粒子を作製する技術を開発し、多くのフィルターを必要とする高分子材料の性能向上を果たすことを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 多機能かつ高性能な表面を持つナノ粒子を高効率に作製できる手法の開発

粒子径が小さいナノフィラーや表面を界面活性剤や高分子樹脂で被覆し、分散性を高めた高性能フィラーの研究は、ナノテクノロジーが盛んになるよりもずっと前から、ゴムや樹脂材料の高性能化のために行われてきたが、大量生産化や製造コストの問題で、改善、特に新規デザインが難しい研究分野であり、実用化に程遠い現状にある。このようにナノテクノロジーの分野にも BATEA (Best Available Technology Economically Achievable) の考え方で技術・製品デザインをすることが、より重要になっている。

申請者は高分子用高性能ナノフィラーの設計から考え直す必要があると考えている。特に、高分子 (樹脂) 中での安定分散を考える場合は、液中分散において成功している界面活性剤等による表面張力調整だけでは、高分子特有の (ガラス転移温度以上での) ミクロ分子運動等のため、分散力として不十分と言えるため、高分子鎖を利用した表面処理が有効である。ところが、高分子によるナノフィラーの表面処理は、単純に表面をコートすることですら、粒子の凝集を避けて行うことが容易ではない。ここでは、これまでに盛んに研究が行われている 2 つのナノ粒子の高分子による機能化例と、高分子鎖の吸着に対する分子量の影響とを考慮・参考にして、従来よりも数段効率の良い方法で、フィラー表面を機能化する方法を開発する (図 1 参照)。

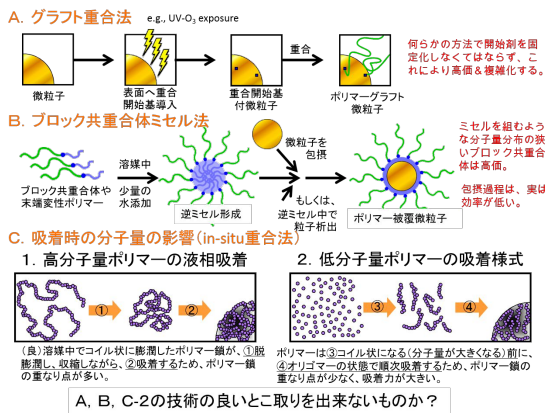


図1 粒子共存重合法の参考にした技術

(2) 粒子共存重合法の工業への技術移転を含む高分子表面機能化ナノ粒子の大量生産化

本研究は、当初からナノ粒子を用いた(光学)デバイス作製を目指したものであった。ボトムアップ手法によりデバイス作製を行うということは、ナノサイズの粒子をアセンブルして、少なくとも目に見える・手にとれる大きさのデバイスを試行錯誤で作り上げる。と、いうことである。そのためには、アセンブリ可能な高性能な(ハンドリングのよい)ナノ粒子を大量に確保する必要があるということである。この点が多く研究者が直面する、ナノ粒子を用いた研究を行ううえでの最難関の課題であるともいえる。上の項目で従来にないほど高効率にナノ粒子の表面を高分子により被覆・機能化する技術を発明したので、この技術を工業へと技術移転をして、ナノ粒子が必要なほかの多くの研究分野に、本研究による高性能ナノフィラーを提供できる体制を整える。

具体的には、研究用試薬ではなく、工業用原料を用いて粒子共存重合法が行えるかどうかの試験に始まるプロセス最適化を行い、実際の中規模プラントで実行可能かどうか検討する。また、粒子共存重合を工業化する意思がある企業を(学会発表などを通して)探すことも必要となる。

(3) 粒子共存重合法による高分子表面機能化フィラーを利用した汎用高分子の性能向上

安定してデバイス作製を検討できるに十分な量の高分子表面機能化ナノフィラーを作製できるようになっても、その性能をいかに発揮できる用途が無ければ、研究分野として発展性が低く、社会に研究成果を還元するには遠くなってしまふ。

粒子共存重合法による高分子表面機能化ナノフィラーの性能の高さを示すことと、本研究の成果を社会に還元する道筋を強固にすべく、フィラーを必要とする汎用高分子材料の性能を、本高分子表面機能化フィラーを用いて向上可能であることを示す。他に代替材料がない、典型的な高分子材料であるゴムの力学特性を向上できれば、社会的インパクトが高いだけでなく、ほかの多くの高分子材料

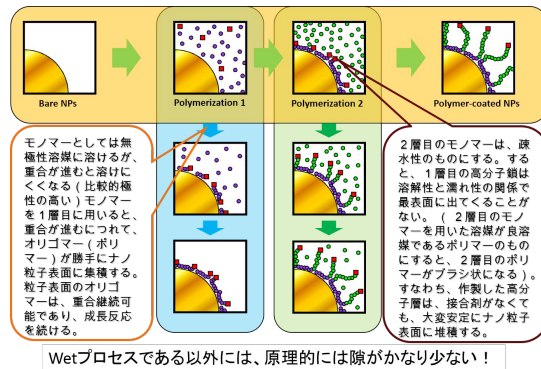


図2 粒子共存重合法の概念図(反応機構)

にも本フィラーを応用可能であると示すに等しい効果が得られるため、ゴムの補強を最重要検討課題として、研究開発を行い、実例を示すことで、高分子表面機能化フィラーの進歩性を証明する。

4. 研究成果

(1) 多機能かつ高性能な表面を持つナノ粒子を高効率に作製できる手法の開発

既に図1に参考にした技術を取り上げた。これら、図1A, B, C2の3つの技術の良いところだけを取り上げ、新しく考えた粒子共存重合法の概念図を図2に示した。粒子共存重合法の実験操作はわずか1ポットの重合操作で、途中で1度外殻を形成する2層目のモノマーを加える作業を行うのみである(図3参照)。また、フィラーの種類を選ぶことなく高分子により機能化できるほか、重合時のフィラー濃度が大変高く、さらに、高分子による被覆とフィラー粒子の凝集塊解砕が同時に行われるため、図1A, Bに示すナノ粒子の表面機能化法に比べて少なくとも5桁ほど高い処理能力を持つことが分かった。以下、詳しくそのような結論に至った経緯を、支持する実験結果と共に説明する。

図3に示す写真は、粒子共存重合法により表面をポリ2-ヒドロキシエチルアクリレート(PHEA)とポリスチレン(PS)のブロック共重合体(PHEA-*b*-PS)で被覆機能化した各種フィラー粒子の重合操作後の写真である。写真に示す通り、いずれの粒子も大変高濃度(数g/10mL)での処理が出来ており、処理後の粒子の分散性も良好である。

粒子共存重合法が被覆操作と分散操作を同時に実行できる方法であることは、例えば、図3のチタン酸バリウム(BaTiO₃)の重合溶液を動的光散乱(DLS)による粒度分布測定可能な濃度まで単純に希釈した溶液の粒度分布データと、走査型電子顕微鏡像による1次粒子径とを見比べることで説明できた。重合前にはトルエンのような無極性溶媒中では大きな凝集塊を形成しているが、用いたBaTiO₃のように、球形に近く、直径も100nm近い大きさの粒子では、重合中に攪拌子によって加えられるせん断力によって容易に解砕し、解砕されたフィラーの表面を解砕・凝

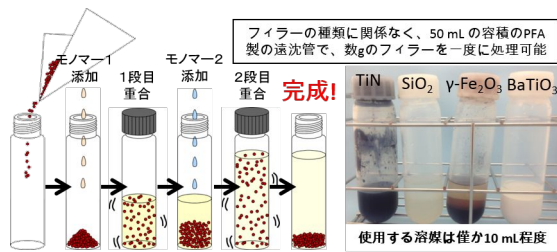


図3 粒子共存重合の実操作（左）と、重合後に得られる分散液（右）

集よりも早い時間スケールでオリゴマーになって溶解しなくなった PHEA が覆うため、再凝集しない単分散の高分子被覆チタン酸バリウムが得られたと説明できる。図4に青と緑の線で示した、 Al_2O_3 の場合は、粒形が不定形かつ、一次粒子径が 25nm と小さいため、完全に単分散にはできなかったが、大変小さな凝集塊の周囲を高分子が被覆機能化したものが、粒度分布が小さく得られた。いずれの場合も、未重合処理のもので見られた大きな凝集塊の存在は希少で、この点からも粒子共存重合法の効率の高さがわかる。

もう一つ付け加えておくべき、粒子共存重合法で得られる高分子表面機能化フィラーの特長は、付与したブロック共重合体が、強固にフィラー表面に付着している点である。この結合力の強さは、付与したブロック共重合体の良溶媒である両親媒性溶媒（例えば、DMSO や DMF）によって洗浄し強制的に粒子表面からブロック共重合体を取り除こうとしてもわずかに付与した量の 10% 程度、この剥離条件では、通常は 90% 以上のブロック共重合体が剥離する）しか取り除けなかったことで確認した。

以上のように、これまでにない画期的に高効率な高分子表面機能化フィラー作製法である粒子共存重合法を発明した。粒子共存重合法は、特許申請（国内、外国）を行った。

(2) 粒子共存重合法の工業への技術移転を含む高分子表面機能化ナノ粒子の大量生産化

粒子共存重合法の大規模合成の検討と工業へ技術移転

粒子共存重合法は、これまで見てきたように、制御ラジカル重合による、末端機能化ブロック共重合体により表面を機能化した粒子を、その機能性と性能の高さをほぼ犠牲にすることなく、できる限り高濃度（=高効率）に作製する画期的技術である。ここでは、この粒子共存重合法という成果の社会への還元効果を高めるため、スケールアップの検討と、工業への技術移転を行った。

まずは、実験室におけるスケールアップと、工業用原料（研究室用試薬とは純度など大きく異なり、同じように反応が進行するとは限らない）を用いた粒子共存重合法を検討したところ、さらにスケールアップ可能な手応えを得た。そこで、パイロットプラントでの粒子共存重合法を実施した。具体的な企業名を

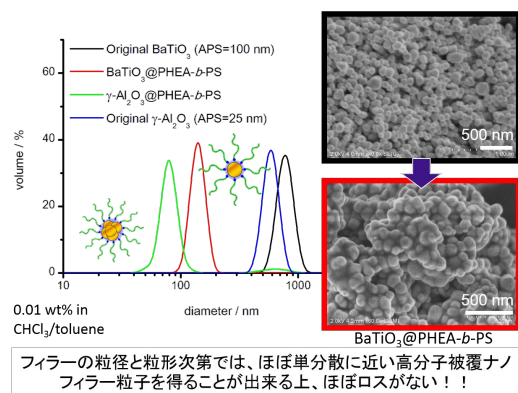


図4 粒子共存重合の前後のフィラー粒子のSEM像（右）と、重合溶媒中での粒度分布（左）黒：重合前、赤：重合後

挙げる事が出来ないのが残念であるが、3社以上の企業に粒子共存重合法の工業化に取り組んでもらっている。そういった努力をいただいたおかげで、パイロットプラント（工業的には中規模検討）での粒子共存重合法の実行まで検討が進んでおり、1バッチで40kg以上のシリカフィラーの表面機能化が出来るようになった。

工業利用へ適した RAFT 剤の開発

粒子共存重合法において、最大の弱点である制御ラジカル重合関連の試薬が高価であるという問題も解決した。制御ラジカル重合法の中でも最も汎用性が高く、かつ試薬の環境への影響が少ない可逆的付加開裂連鎖移動重合法（RAFT 重合法）は、粒子共存重合法と組み合わせるのに最適な制御ラジカル重合法であると考えている。ここでは、現在、国内価格が 10,000 円/g を下らない RAFT 剤（RAFT 重合触媒）の価格を工業原料として十分なレベル（数万円/kg）まで引き下げる研究開発を行った。RAFT 重合の反応機構や RAFT 剤の化合物としての性質等を考慮した結果、工業用途に適していると考えた、図5に構造式を示す化合物の合成・（RAFT 剤としての）試験を有機硫黄化合物（ゴム薬品）に強い企業と共同で行い、化審法申請が必要になる生産量（1t/年）になった際には、目標価格で入手できる目途を付けた。

RAFT 重合は豪州の CSIRO の発明で、国際特許により保護されており、工業生産に入った場合、どの程度特許が障害になるのかの検討も行った。この RAFT 重合に関する研究開発は、RAFT 重合を他の用途に利用したいと考えていた多くの研究者にとって大変インパクトの大きいものであり、粒子共存重合法以外でも、今後大きな共同研究ネットワークができる可能性が高い。

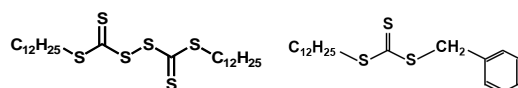


図5 工業用 RAFT 剤の候補、BisRAFT（左）と RAFT(C12)剤（右）の構造

(3) 粒子共存重合法による高分子表面機能化ナノフィラーを利用した汎用高分子材料の性能向上

ゴム（特にタイヤトレッド用）の新規補強法の開発

ここでは、粒子共存重合法でゴムの補強に欠かせないフィラーを作製し、特にゴム用途として最大であるタイヤ用ゴム（新規生産されるゴムの80%はタイヤ用途に消費されている）の補強に挑戦した。粒子共存重合法を、省燃費タイヤに欠かせない、シリカフィラーに対し適用し、高分子表面機能化ナノフィラーによるより性能の高い（特に、トレッドオフである省燃費性とブレーキ性能のバランスの良い）これまでにない画期的にゴムコンパウンド作製を試みた。その結果、粒子共存重合法で作製した高分子表面機能化シリカフィラーは、従来法を上回る高性能なゴムコンパウンド作製に有用であることが分かった。

ゴム用ホワイトカーボン（シリカ）を、粒子共存可逆的付加開裂連鎖移動重合法(RAFTwP)でブロック共重合体高分子被覆処理した後、乾燥させ、例えば、表1に示す配合でゴムマトリックス中に混練後、所定の加硫剤系を添加し、シート加硫を行った。その後、試験片を作製し、ゴムの物理試験を実施した。その結果、RAFTwPでポリ2-ヒドロキシエチルアクリレート(PHEA)-ポリイソブレン(IR)ブロック共重合体(PHEA-*b*-IR)を表面に付与したシリカナノフィラーを用いた天然ゴムは、ほぼすべての力学物性において、シランカップリング剤を用いた従来通りの配合で作製したゴムよりも同等以上の結果を示した。

これらは、RAFTwPによりシリカナノ粒子表面に付与されたPHEA-*b*-IRが、シリカのゴム

表1 各種加硫天然ゴムの組成と物性

	Rb1A	Rb1B	Rb2A	Rb2B
天然ゴム (phr)	100	100	100	100
シリカ (phr)	50		100	-
機能化シリカ(phr)	-	50	-	100
カップリング剤 (phr)	4	-	10	-
M50 (MPa)	1.1	1.1	1.6	1.8
M100 (MPa)	1.8	1.8	2.3	2.4
M200 (MPa)	4.1	5.6	6.6	7.3
M300 (MPa)	7.8	9.7	10.3	11
M400 (MPa)	12.4	15.9	16.7	18.9
TB (MPa)	28.7	36.4	35.5	39.8
EB (cm)	688	766	555	670
tan δ (0°C)	0.211	0.223	0.198	0.206
tan δ (20°C)	0.176	0.180	0.167	0.120
tan δ (40°C)	0.159	0.134	0.149	0.103
tan δ (60°C)	0.143	0.113	0.131	0.086
反発弾性(0°C)	45.8	48	46.7	50.3
反発弾性(20°C)	60	60.3	60.7	65.4
反発弾性(40°C)	65.5	68.7	67.1	70.3
反発弾性 (60°C)	68.6	70.1	72.8	76.7
ランボーン摩耗指数	100	124	128	124

phr: parts per hundred (parts of) rubber.

マトリックス中における分散性と、シリカと天然ゴムとの間の相溶性とを同時に向上させ、また、天然物中の微量不純物の影響を遮蔽している結果と考えられる。タイヤ用ゴムとして用いた場合の、省燃費性とウェットグリップ性能の評価は、歪に対する発熱量の大小の周波数依存性で評価するが、粒子共存重合法でPHEA-*b*-IRを付与したシリカで補強したゴムは、高度に相対的性質を両立（トレッドオフ解消）し、大変良好な結果を得た。

本手法はスチレンブタジエンゴム(SBR)に対しても有用である。そのため、今後は力学特性向上に最適なブロック共重合体デザインや、ゴム・ポリマーとの配合調整等により、より高性能なゴム組成物の実現が期待できる。

ゴム以外の高分子材料への展開

ゴム以外の高分子材料の改善に粒子共存重合法による機能化フィラーが有効であると考えられることは、先にも説明した。特許出願や企業との共同研究契約等との関連で、ゴムにおける成功例のように具体的に内容を説明することが出来ないことが残念ではあるが、現在までに、塗料関連と、イオン電導膜関連で、研究開発に着手しており、良好な結果を得ている。

(4) その他：新規フィラー材料の探索による粒子共存重合法と、高分子表面機能化ナノフィラーの発展

これまで開発してきた方法は、無機物由来の高性能化フィラーを作製し、高分子の性能向上を図るもので、ゴムの補強などにおいて一定以上の効果が得られており、好ましいのであるが、より高性能な高分子材料を作製するとなると、無機系フィラーにはどうしても克服不可能な点がある。それは、質量(比重)の問題である。無機系フィラーを用いるとどうしても重さが増してしまう欠点があり、それを克服するためには軽い材料を用いる必要がある。

そこで申請者は、近年単離されるようになったセルロースナノ結晶に注目した。機械的強度に優れ、かつ化学的に安定で軽量のセルロースナノ結晶は、リソースが膨大にあるバイオマスから単離される材料で、フィラーとして申し分のない性能を持つ。しかし、ナノセルロースは、多くはナノファイバーの状態を得られ、加工性に劣るため、「繊維」としての利用の域を出ていない。セルロースナノ結晶を高性能「フィラー」として加工する技術を開発することで、セルロースの利用領域を広げ、より効率的なバイオマスの利用を推進することを目的に、フィラーとして最適な形状のセルロースナノ結晶を得る技術を開発した。

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 11 件)

Toshihiko Arita, Efficient production of block copolymer-coated ceramics nanoparticles by sequential reversible addition-fragmentation chain transfer polymerizations with particles (SqRAFTwP), Chem. Lett., 査読有, 42 巻, 2013 年, 801-803
DOI: 10.1246/cl.130272

T. Arita, M. Kanahara, K. Motoyoshi, K. Koike, T. Higuchi, H. Yabu, Localization of polymer-grafted maghemite nanoparticles in a hemisphere of Janus polymer particle prepared by self-organized precipitation (SORP) method, J. Mater. Chem. C, 査読有, 1 巻, 2013 年, 207-212
DOI: 10.1039/c2tc00350c

〔学会発表〕(計 40 件)

T. Arita, T. Okamatsu, Nobel method for reinforcement of rubbers for energy-saving tires: a functional silica nanofiller prepared by sequential controlled radical polymerization with particles (SqCRPwP), 4th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2015), 2015 年 3 月 9 日、Melia' Sitges Hotel Congress Centre, Sitges, Spain.

有田稔彦, 大川恭嗣, 可逆的付加開裂連鎖移動(RAFT)重合の工業化へ向けた、トリチオ炭酸ジスルフィドを用いたラジカル重合のリビング性の確認, 第 23 回ポリマー材料フォーラム, 2014 年 11 月 6-7 日、新奈良公会堂 奈良市

有田稔彦, 高分子機能化ナノフィラーの実用化に向けた粒子共存逐次リビングラジカル重合法の開発, 第 70 回繊維学会年次大会, 2014 年 6 月 11-13 日、タワーホール船堀, 東京都

Toshihiko Arita, Controlled dispersion of a ceramics nanoparticle in nonpolar solvents by tuning solution-state property of alkanolic acid SAM on the particle, 4th International Symposium for Young Organic Chemists 2013, 招待講演, 2013 年 3 月 8 日、(独)物質材料研究機構, つくば市.

T. Arita, K. Moriya, Development of polymer-grafted nanoparticles from synthesis to application for polymer-nanoparticle composites, 2012 Energy Materials and Nanotechnology (EMN) Fall

Meeting, 招待講演,
2012 年 12 月 1 日、Red Rock Casino Resort and Spa, Las Vegas, NV, USA.

〔図書〕(計 2 件)

高見誠一, 富樫貴成, 北條大介, 有田稔彦, 青木宣明, 阿尻雅文, 日本セラミックス協会, "ナノ粒子の配列複合化と機能化", セラミックス, Vol. 47, 2012, 613-615 ページ.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 7 件)

名称: 有機無機複合粒子、それを含有する分散液及び有機無機複合粒子の製造方法

発明者: 有田稔彦

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2013/71725

出願年月日: 2013 年 8 月 9 日

国内外の別: 外国

名称: 表面修飾バイオファイバー、その製造方法、並びに表面修飾バイオファイバーを含有する分散液及び樹脂組成物

発明者: 有田稔彦

権利者: 東北大学

種類: 特許

番号: 特願 2014-019376

出願年月日: 2014 年 2 月 4 日

国内外の別: 国内

名称: タイヤ用ゴム組成物及びこれを用いる空気入りタイヤ

発明者: 有田稔彦, 岡松隆裕

権利者: (株)東北テクノアーチ、横浜ゴム(株)

種類: 特許

番号: PCT/JP2014/072051

出願年月日: 2014 年 3 月 6 日

国内外の別: 外国

取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

取得年月日:

国内外の別:

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有田 稔彦 (ARITA, TOSHIHIKO)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 50423033