

平成 29 年度セルロースナノファイバー
製品製造工程の低炭素化対策の立案事業
委託業務

(非加熱プロセスによる樹脂混練用 CNF の製造
－CNF 脱水・溶媒置換法の確立－)

報告書

平成 30 年 3 月

愛媛大学 紙産業イノベーションセンター

リサイクル適性の表示：印刷用の紙にリサイクルできます
この印刷物は、グリーン購入法に基づく基本方針における「印刷」に係る判断の基準にしたがい、印刷用の紙へのリサイクルに適した材料〔Aランク〕のみを用いて作製しています。

平成 29 年度セルロースナノファイバー
製品製造工程の低炭素化対策の立案事業
委託業務報告書

非加熱プロセスによる樹脂混練用 CNF の製造
－CNF 脱水・溶媒置換法の確立－

平成 30 年 3 月

愛媛大学 紙産業イノベーションセンター

平成 29 年度セルロースナノファイバー製品製造工程の低炭素化対策の立案事業委託業務（非加熱プロセスによる樹脂混練用 CNF の製造－CNF 脱水・溶媒置換法の確立）

日本語サマリ

1. 事業の目的

CNF は、植物等を原料として軽量でありながら高い強度や弾性を持つ素材として様々な基盤素材への活用が期待されており、精力的な開発が進められている。特に、高強度材料（自動車部品、家電製品筐体）や高機能材料（住宅建材、内装材）への活用は、エネルギー消費を削減することから地球温暖化対策への多大なる貢献が期待されている。しかしながら CNF は、製品への適用初期段階にあり、今後 CNF の適用範囲が拡大していく段階で様々な課題が発生することが想定される。

本業務では、CNF 製品製造工程の低炭素化対策の立案に向けて、現状製法による製品と同等以上の性能を確保しつつ、製造時の CO₂ 排出量の総量が従来より少ない脱水 CNF および CNF 複合樹脂製品の開発を行うことを目的とした。

2. 事業成果

平成 27 年度は、樹脂混練に適した CNF の脱水と溶媒置換を両立させる方法としての曇点抽出を行った。曇点抽出剤としては、室温付近の融点、水への不溶性および CNF との水素結合性を有する 1-ドデカノールを選択した。室温付近に融点をもつ抽出剤の利用は、曇点抽出操作の核となる固液相変化時のエネルギー利用を低減できる。曇点抽出試験の結果、ドデカノールの添加は特に希薄な CNF 溶液の回収に有効であった。さらに、CNF をワイヤーでろ別するために、バッチ式脱水装置を利用するワイヤーマッシュ径やワイヤーの枚数などの条件を検討した。その結果、1%CNF 水分散液の場合、300 メッシュ 3 枚の条件下で、CNF が $8.8 \pm 0.6\%$ まで濃縮され、脱水率に換算して 90% が得られた。PMMA と CNF の混練および強度・透明性評価については、基礎的な混練条件の探索を 2 本ロール法、2 軸押し出し法、キャスト法で実施し、CNF 含有率 1% 条件下、曲げ強度 83.5 N mm^{-2} (PMMA のみのブランク 72.4 N mm^{-2} に対して約 15% 増加)、全光線透過率 83% の試作品を得た。

平成 28 年度は、脱水試験に関しては、まずラボベース装置を利用した脱水用ワイヤー条件の検討を行った。3 層以上積層した 300 メッシュのワイヤーを用いて、初期のサクシオン圧を緩和に印加することで CNF 固形分濃度を 1% から 9% 以上（脱水率 90% 以上）に脱水することが出来た。プロトタイプ連続的脱水装置の試作のために、予備実験として実験抄紙機で脱水実験を行った。ワイヤー種、サクシオン圧、サクシオン回数、両面サクシオンなどの条件検討の結果、

90%脱水条件を確立した。ラボベース脱水と、実験抄紙機での予備試験結果を基に CNF の連続的な供給と脱水機構を有するプロトタイプ連続脱水装置の設計を行い、28 年 11 月末に試作機の完成および設置が完了した。28 年度末までに、試作機の立ち上げ、付帯設備の導入、安全設備の実証を行い、固形分率 9%までの脱水が可能であった。続いて、樹脂混練実験では、平成 27 年度に引き続き CNF の混練適性の把握のために各種混練技法による添加剤使用下での混練を実施した。その結果、PMMA 中の CNF 分散性向上に添加剤が寄与することが判明した。さらに、CNF の分散性向上を目指して高せん断力加工機による試作を行ったところ、高せん断力は CNF の分散性に良好な効果をもたらすことが明らかとなった。最終的には全光線透過率 92%の CNF 混練 PMMA (1%配合) が得られた。

平成 29 年度は、平成 28 年度に試作したプロトタイプ連続的脱水装置を用いて、連続脱水試験を実施した。CNF の状態や装置の運転条件を至適化することで、一回の脱水操作で 2%から 6.5%への脱水が可能であった。5%CNF を用いて再度の脱水操作を試みたところ、9%の固形分率が得られた。本装置による一連の脱水で 9%までの固形分濃縮が可能であり、当初目標である連続脱水による 90%脱水を確立することが出来た。CNF の樹脂混練に関しては、CNF 分散性向上に向けた樹脂への添加剤の選定と高せん断加工の効果について評価を実施した。本年度は、セルロース材料の選定により曲げ強度の向上が得られることを見出した。

低炭素化に関する立案のための新規技術による CO₂ 削減効果をシミュレーションした。ポリカーボネート (PC) は透明材料として汎用されているが、製造や廃棄に高い CO₂ 排出 (11 kg-CO₂/kg) を伴う。PMMA は 3 kg-CO₂/kg と CO₂ 排出原単位が少なく、PMMA による PC の代替は大きな CO₂ 削減効果をもたらす。平成 29 年度までの脱水及び樹脂混練の実験結果に基づく積算電力量を考慮したシミュレーションを行った。その結果、5%CNF 混練 PMMA 1kg 製造に係る CO₂ 排出量は、7.38 (CNF5%配合時) となり、5%CNF 混練 PMMA は PC と比べて 34%の CO₂ 発生を削減できることが明らかとなった。自動車中のエンジニアリングプラスチックの使用量と PC の構成比から推算した自動車中 PC 部材量 (6 kg) に基づき、CNF-PMMA 代替の CO₂ 削減効果についてシミュレーションした。その結果、CO₂ 削減量として、2020 年 4,386、2025 年 52,632、2030 年 105,264 [tCO₂/年]となることが確認された。さらに、日本で使用される PC 全体に対する CO₂ 削減効果もシミュレーションしたところ、2020 年 94,595、2025 年 283,785、2030 年 567,572 [tCO₂/年] の削減効果の試算を得た。

Production of cellulose nanofibers for use with polymerized resin by non-heating process –development of a water removal and solvent exchange technique for cellulose nanofibers

1. Purpose of this project

Cellulose nanofibers (CNFs) are obtained from plants. CNFs show excellent potential for use as basic industrial resources because they have high mechanical and elastic strength, which can be attributed to their large specific surface and porosity. Also, CNFs are carbon-neutral compounds, and thus they are possible candidates for reduction of carbon dioxide (CO₂) emissions during waste combustion processes. Currently, many researchers and companies are working to develop applications of CNFs for automobiles, households, and electrical components.

In this project, we proposed a plan to reduce CO₂ emissions through the development of strategies for the effective removal of water from a CNF slurry and for new polymeric materials with blended CNFs.

2. Results of this project

In 2015, the first year of this project, we tested a laboratory-based batch system for water removal from CNFs to achieve an efficiency of over 90% for water removal from a 1% CNF solution. The system was based on cloud point extraction and multilayered wire filtration. As a result, 1-dodecanol was selected as the cloud point extraction reagent, because it has an affinity for CNF and a moderate melting point of 29 °C that assists flocculation of CNF under a low heating energy load. In the experiment establishing the multilayered wire filtration method, it was found that the number of layers and the mesh size of the wire affect the efficiency of CNF collection. To summarize the water removal test, we accomplished the target 90% water removal efficiency for a 1% CNF dispersion using cloud point extraction and multilayered wire filtration techniques. Next, the collected CNF was mixed with poly (methyl methacrylate) (PMMA) resin in order to prepare high-transparency, high-strength plastics. We tested three mixing techniques, including a two-roller mill machine, a twin-screw extruder, and casting to prepare CNF-blended PMMA. The resulting CNF-blended PMMA had a bending strength of 83 N mm⁻² and a total light transmittance of 83%.

In 2016, we conducted experiments using cloud point extraction and multilayered wire filtration techniques to optimize the number of layers and the mesh size of the wire affecting the efficiency of CNF collection. As a result, we achieved the targeted 90% water removal efficiency for a 1% CNF

dispersion. Next, pilot tests were performed using a pilot papermaking machine at the Ehime Institute of Industrial Technology Paper Technology Center to design a prototype multi-layered wire filtration machine. From the results, the CNF content was varied from 2% to 10 %. We developed a prototype machine for the removal of water from CNF based on the results of the test. The prototype machine was installed at Ehime University in Nov. 2016. For the project to develop transparent CNF-blended PMMA, we tested several mixing techniques, including a two roller mixing mill machine, twin-screw extruder, high shear mixer, and casting to prepare CNF-blended PMMA. From the results, applying high shear mixing resulted in a positive effect on the dispersibility of CNFs in PMMA. The resulting CNF-blended PMMA showed a total light transmittance of 92%. Furthermore, additives were found for the effective dispersion of CNFs and for the brown coloration of PMMA after high shear mixing.

In 2017, we modified the prototyped CNF collection machine developed in 2016 to improve its CNF collection efficiency. The resulting CNF was accumulated from 2% to 9 % CNF content. Next, we continued mixing tests with the twin-screw extruder and the high shear mixer to improve the transparency and material strength of CNF-blended PMMA. It was found that the selection of cellulose affected the bending strength of the CNF-blended PMMA.

The CO₂ emissions for the production of the CNF-blended PMMA developed in this project were estimated and compared to those when using conventional techniques. Polycarbonate (PC) is widely utilized as a transparent plastic material, however, the CO₂ emissions for manufacturing and disposal of PC are higher (11 kg CO₂/kg) than those of PMMA (3 kg CO₂/kg). Therefore, material substitution from PC to PMMA could have a large impact on CO₂ reduction. We simulated the CO₂ reduction effect of 5% CNF-blended PMMA based on the amount of electricity used in the experimental processes of water removal and blending of CNF with PMMA. The CO₂ emissions for 5% CNF-blended PMMA were 7.38 kg CO₂/kg, which is a 34 % reduction compared to PC. We estimated the total CO₂ reduction amount based on simulated CO₂ emissions data when PC as a transparent material for automobiles is substituted with 5% CNF-blended PMMA. The CO₂ reductions are estimated at 4,386 t for 2020, 52,632 t for 2025, and 105,264 t for 2030. Furthermore, CO₂ reduction based on the total amounts of PC used in Japan was also estimated, because CNF-blended PMMA has a good potential for substitution of transparent plastic in other industrial products such as displays and clear panels. In this case, the CO₂ reduction effects would be 94,595 t for 2020, 283,785 t for 2025, and 567,572 t for 2030.

[目次]

1. 業務の目的.....	1
2. 業務の内容.....	1
(1) 曇点抽出法の確立.....	2
(2) 多層ワイヤー脱水装置の開発.....	5
(3) 脱水および溶媒置換 CNF の樹脂混練.....	9
① CNF の樹脂混練適性の評価.....	11
② 混練条件の検討.....	12
③ CNF 混練樹脂の透明性試験と強度評価.....	12
(4) 製造工程の低炭素化対策の立案.....	29
(5) CNF の利活用に関する現況の調査の実施.....	53
(6) 協議・打合せ.....	91
(7) 情報発信の実績.....	95
総括.....	98

平成29年度セルロースナノファイバー製品製造工程の低炭素化対策の立案事業委託業務（非加熱プロセスによる樹脂混練用 CNF の製造－CNF 脱水・溶媒置換法の確立）報告書

1. 業務の目的

セルロースナノファイバー（以下 CNF）は、植物等を原料とし、高い比表面積と空孔率を有していることから、軽量でありながら高い強度や弾性を持つ素材として、様々な基盤素材への活用が期待され、精力的な開発が進められている。特に、高強度材料（自動車部品、家電製品筐体）や高機能材料（住宅建材、内装材）への活用は、エネルギー消費を削減することから、地球温暖化対策への多大なる貢献が期待されている。しかしながら CNF は、製品への適用初期段階にあるため、今後 CNF の適用範囲が拡大していく段階には様々な課題が発生することが想定される。

本業務では、CNF の早期社会実装に向けて、従来材料に対する CO₂ 削減効果を評価するため、現状製法によって作製された製品と同等以上の性能を確保しつつ、製造時の CO₂ 排出量の総量（CNF 複合樹脂製造時や製品の成形加工時、また素材使用量などを考慮する）が従来材料より少ない CNF 複合樹脂製品を実現するとともに、CNF 複合樹脂の製造工程の低炭素化対策の立案を行うことを目的とする。

2. 業務の内容

本業務では、脱水装置で 1%CNF 分散液の 90%脱水を目指して条件検討した。また、繊維の状態解析のために回収した CNF の各種分析を実施した。

本年度は、ラボベース脱水処理装置で 1%CNF 分散液の水分を 90%除去する条件の確立を目指した。さらに、脱水プロトタイプ装置の試作を行うとともに、CNF の樹脂混練条件の探索を行った。また、部材・製品を成形し、各段階での CO₂ 排出量を評価した。

(1) 曇点抽出法の確立

CNF 脱水効率の向上のための曇点抽出法に関する試験検討を行った。当初の目標は、「CNF 表面に高級アルコールを付着させることにより、フロックを形成させてワイヤー脱水に適した状態にする。さらに、曇点抽出により脱水率 90%を達成する。」であった。本項目の事業目標の達成のため、①曇点抽出剤の選択、②抽出条件の検討、③抽出された CNF の存在形態の評価、の 3つの項目を設定した。検討の結果、室温付近に融点を有する 1-ドデカノールを曇点抽出剤として選定するとともに、ドデカノールを添加した場合に回収の容易なフロックを形成することを確認した。ラボベースの脱水装置で曇点抽出試料の脱水を試みたところ、最終的に、事業目標である 90%以上の脱水率を達成した。

以下に成果の概要を記載する。

曇点抽出法とは、室温付近で固化する溶液を水溶媒に混合して攪拌し、水溶媒中の溶質をその微小有機分散固体へ移行させるとともに、ろ過回収が容易なフロックとして形成させる方法である。水溶媒からフロック形成させる意義としては、CNF 水分散液の場合と比較して粘性が増して網によるろ別が容易となること、プレスによる脱水が可能な点にある。この曇点抽出において、抽出剤の混合を考慮すれば、液体での添加が望ましく、一方、フロック形成には固化が必要であり、この融解-固化のための温度制御が必要となる。ただ、この温度制御に過大な熱エネルギーを使わないためには、抽出剤としては、融点が室温付近にあること、水にある程度不溶であること、この 2点を満たす試薬を選定する必要がある。融点が室温付近にあれば、曇点抽出で必要な液体-固体の相変化に伴う温度制御を温和な条件で行うことが出来る。すなわち、融解-固化に要するエネルギーコストを低減できる。また、今回の曇点抽出での CNF 回収については、抽出剤の微小固体表面への CNF の吸着により行われるものであり、抽出剤が水に不溶であれば、抽出剤の実効濃度が低下しないことと、CNF 脱水相への損失が抑制できることになる。以上の観点から、室温付近に融点を持つ 1-ドデカノール (表 1-1) を候補として選定して、実験検討を試みた。

曇点抽出操作条件として、CNF 水分散液 1.7%を一定温度 (30、40、50°C) に加温し、ドデカノール (和光純薬工業製、特級) を添加した。ホモジナイザー (メーカー) で 5 分間攪拌した。その後、ドデカノール添加 CNF を氷水で急冷した。ドデカノール-CNf 試料をワイヤー上に展開し、減圧下で脱水した。脱水は、金網 (ワイヤー) は東邦金網製で 100, 200, 300 メッシュのものを直径 110 mm の円状に切り出して利用した。ワイヤーを 85 mm のろ過面積を持つガラス製フィルターホルダーのろうと (下部分) 上に載せ、ワイヤー上に CNF 数十 g を展開した。この CNF の上部からもう一組のワイヤーで上

部から挟み込むようにした後、フィルターホルダーの上部分でワイヤーを保持し、クランプでろうとに固定した。真空ポンプ（ダイヤフラムポンプ）で減圧下脱水した。減圧度は 300 メッシュ 3 枚（上網側）+3 枚（下網側）の条件で 300-400 mbar 程度であった。ワイヤーを通過したろ液中の固形分量を CNF の回収効率の指標（CNF 捕捉率）として利用した。CNF 捕捉率の算出方法は次のとおりである。

$$\text{CNF 捕捉率} \% = (\text{脱水後のろ過試料中 CNF 固形分濃度} \times \text{脱水後試料量} / \text{脱水前の CNF 固形分濃度} \times \text{脱水前の試料量}) \times 100$$

ドデカノール添加量に対する CNF の阻止率については、CNF0.5%に対してドデカノール添加量を変化させた場合、ドデカノールを添加することで捕捉率が向上することが分かった。ドデカノールを添加しない場合、捕捉率は $54.5 \pm 5.8\%$ 程度で、半分近くが捕捉されずろ液中に移行している。一方、0.3 倍を添加した際には $90.9 \pm 18.2\%$ と捕捉率が向上した。

表 1-1 アルカンモノアルコールの融点、沸点、密度、水溶性一覧

炭素数	化合物和名	化合物英語名	Cas No.	融点 °C	沸点 °C	密度 / g ml ⁻¹	水溶性
C1	メタノール	methanol	67-56-1	-97.5	64.51	0.79	易溶
C2	エタノール	ethanol	67-14-5	-114.1	78.3	0.79	易溶
C3	ノルマルプロパノール	1-propanol	71-23-8	-126.2	97.2	0.8	易溶
	イソプロパノール	2-propanol	67-63-0	-90	82	0.79	易溶
C4	1-ブタノール	1-Butanol	71-36-3	-90	118	0.81	易溶
	tert-ブチルアルコール	2-methyl-2-propanol	75-65-0	25	82	0.78-0.8	易溶
	2-ブタノール	2-butanol	78-92-2	-115	100	0.81	易溶
C5	1-ペンタノール	1-pentanol	71-41-0	-79	137	0.82	微溶(2.7 g 100mL)
	イソペンタノール	3-methyl-1-butanol	123-51-3	-117	132	0.81	微溶(2.7 g 100mL)
C6	1-ヘキサノール	1-hexanol	111-27-3	-45	157	0.82	難溶(0.59 g 100 mL, 20°C)
	2-ヘキサノール	2-hexanol	626-93-7	-23	139	-	-
C7	1-ヘプタノール	1-heptanol	111-70-6	-34	177	0.82	難溶(0.1 g 100 mL, 20°C)
	4-ヘプタノール	4-heptanol	589-55-9	-45	156	0.81	-
C8	1-オクタノール	1-octanol	111-87-5	-16	194	0.83	不溶(0.03 g 100 mL, 20°C)
	2-エチル-1-ヘキサノール	2-ethyl-1-hexanol	104-76-7	-70	157	-	難溶(0.1 g 100 mL, 20°C)
C9	1-ノナノール	1-nonanol	143-08-8	-5	214	0.83	不溶(0.01 g 100 mL, 20°C)
	2-ノナノール	2-nonanol	628-99-9	-36	193	-	-
	3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール	3,5,5-trimethyl hexanol	3452-97-9	-70	193	0.82	不溶
C10	1-デカノール	1-decanol	112-30-1	7	233	0.83	不溶
C11	1-ウンデカノール	1-undecanol	112-41-5	14-17	250	0.83	不溶
C12	1-ドデカノール	1-dodecanol"	112-53-8	24	264	0.83	不溶(0.4 mg 100 mL, 20°C)
C13	1-トリデカノール	1-tridecanol	112-70-9	30	250	-	不溶
	イソトリデカノール	iso-tridecanol	27458-92-0	-30	254	-	不溶
C14	1-テトラデカノール	1-Tetradecanol	112-70-1	37	296	0.82	不溶
C15	1-ペンタデカノール	1-pentadecanol	629-76-5	41	269	0.84	不溶
C16	1-ヘキサデカノール	1-hexadecanol	36653-82-4	49	324	0.81	不溶
C18	1-オクタデシルアルコール	1-octadecyl alcohol	112-92-5	58	351	0.81	不溶
C20	オクチルドデカノール	1-octyldodecanol	5333-42-6	-20	364	-	不溶

データ出典：試薬製造各社（和光純薬、関東化学、キシダ化学、三菱化学、花王、KH ネオケム、シグマアルドリッチ、アクロス）製品データシートから。

- についてはデータ欠損。

(2) 多層ワイヤー脱水装置の開発

【緒言】

CNF は製造時に水に分散した形で調製されることから、通常は 95%以上含水した状態で供試される。CNF は微細かつ繊維内外に多数の水分子を包含しており、従来技術ではろ別、沈殿分離等の固液分離が困難である。通常は、加熱蒸発を選択しがちであるが、加熱蒸発は固形分濃度を上げるために多大な燃料が必要であり、典型的な多エネルギー消費プロセスである。また、CNF に含まれる水分は混練時の加熱操作において激しく蒸発して樹脂温度を下げる要因となり、樹脂粘度を上げるためにさらなる加熱が必要となる。更に、疎水性の高い樹脂やポリマーとの混練においても分散性を妨げる要因となる。このように、CNF の脱水は加工時の燃料消費の減量、運搬時や樹脂製品加工時のエネルギーコストの低減などの低炭素化に資するとともに、樹脂混練性向上を図ることができる。

ワイヤー脱水は抄紙工程でも使われるように、大量の紙料の脱水、シート化に重要な工程である。ただ、パルプに比べてより微細な CNF については従来のワイヤー脱水工程では、メッシュを通過して捕捉することが困難である。遠心ろ過等についても、試料処理量や強力な遠心システムの採用等、コスト面で問題となる。一般的に、このような微細な物質を脱水するには、対象より小さな孔径（網目）をもつワイヤーを利用する必要がある。しかし、目の細かいワイヤーによる脱水は、高い圧力損失のためろ過に非常に時間がかかること、減圧に強力なポンプが必要など、製造の高速化とランニングコストに問題点がある。効果的な脱水・減容プロセス技術の開発は、輸送や乾燥コストの低減のみならず、紙やパルプの利用性の向上や新規なシート製品の創成に直結する。そこで、CNF や微細繊維の「濃縮（小容量化）」ならびに「脱水」をほぼ同時に実施可能な方法として、多層のワイヤーを利用した脱水プロセスの構築を行った。

平成 27 年度は、CNF をワイヤーでろ別するために、バッチ式脱水装置を利用するワイヤーメッシュ径やワイヤーの枚数などの条件を検討した。その結果、1%CNF 水分散液の場合、300 メッシュ 3 枚の条件下で、CNF が $8.8 \pm 0.6\%$ まで濃縮された。脱水率に換算して 90%であった。

平成 28 年度は、ラボベース装置を利用した脱水用ワイヤー条件の検討を行った。3 層以上積層した 300 メッシュのワイヤーを用いて、初期のサクシオン圧を穏和に印加することで CNF 固形分濃度を 1% から 9% 以上（脱水率 90% 以上）に脱水することが出来た。プロトタイプ連続的脱水装置の試作のために、予備実験として実験抄紙機で脱水実験を行った。ワイヤー種、サクシオン圧、サクシオン回数、両面サクシオンなどの条件検討の結果、90% 脱水条件を確立した。予備試験結果を基に CNF の連続的な供給と脱水機構を有するプロトタイプ連続脱水装置の設計と試作を行い、平成 28 年 11 月末に試作機の完成および設置が完了した。平成 28 年度末までに、試作機の立ち上げ、付帯設備の導入、安全設備の実証を行った。

前年度の試験結果を受けて、平成 29 年度は、平成 28 年度に試作したプロトタイプ連続的脱水装置を用いて、連続脱水試験を実施した。

プロトタイプ脱水装置の試作

平成 29 年度は、CNF 試料の送液機構と試料回収機構の改良を実施した。CNF 試料の送液機構の改良とは、以下の 3 項目である。①ヘッドボックスからワイヤー上に CNF が均一に展開しないことや、目詰まり等の発生を抑制するための措置である。②試料回収機構については、サクシオンにより減圧脱水された CNF を上部のワイヤーの末端でドクターで掻き取る仕組みになっているが、掻き取った CNF を素早く保持するための機構を取り入れた。さらに、③平成 28 年度の試験での圧力が脱水効率に強く影響する結果を受けて、圧力調整を手動から自動にできるインバータを設置した。

本装置は、モノーポンプの周波数を変化させることで CNF の送り出し量を増減させることが出来る。今回、ヘッドボックスの改良を行い、モノーポンプの周波数と送り出し量の関係について調査した。図 2-1 にモノーポンプ周波数と CNF 2% 試料ワイヤー上送り出し量との関係を示す。周波数に対してワイヤー上に送り出される CNF の量は極めて良い相関を有していることがわかった。試料の送液の安定性が増したことで、試料のワイヤーへの展開量と脱水効率の相関について試験を実施できる環境が整ったことになる。そこで、抄速を 4 m min^{-1} に一定として、CNF 送り出し量を変化させた場合の脱水率について検討を行った。結果を

図 2-2 に示す。15Hz で 6.5%の固形分濃度が得られ、試料の展開量が少ないと脱水率が高くなる傾向が見られた。ワイヤ上の CNF に及ぼされる減圧の効果はワイヤの近傍に限定されるために、CNF 厚が薄い場合に相対的に脱水率が高くなるものと思われる。モノーポンプは 15Hz 以下では CNF 試料が非常に不安定になり、ワイヤ上での液切れ等が発生するため、今後の実験ではモノーポンプ周波数の設定値を 15 Hz とした。

本装置を二台直列で使用すればさらに高度の脱水が連続的に出来ることになる。1 パスで 6.5%まで脱水できた結果を踏まえ、2 パス目のモデル試験として、5%CNF の脱水度について調査した (図 2-3) 。その結果、抄速 8 m min^{-1} 時に固形分濃度が 9%となった。CNF 厚はモノーポンプ一定条件下 (すなわち CNF 展開量が一定) では、抄速が速くなると CNF 厚みは相対的に薄くなる。先ほどの CNF 送り込み量と脱水度の関係と同様に、高抄速条件ではワイヤ近傍の脱水可能な CNF 量が相対的に多くなるのが固形分濃度の向上につながったものと思われる。

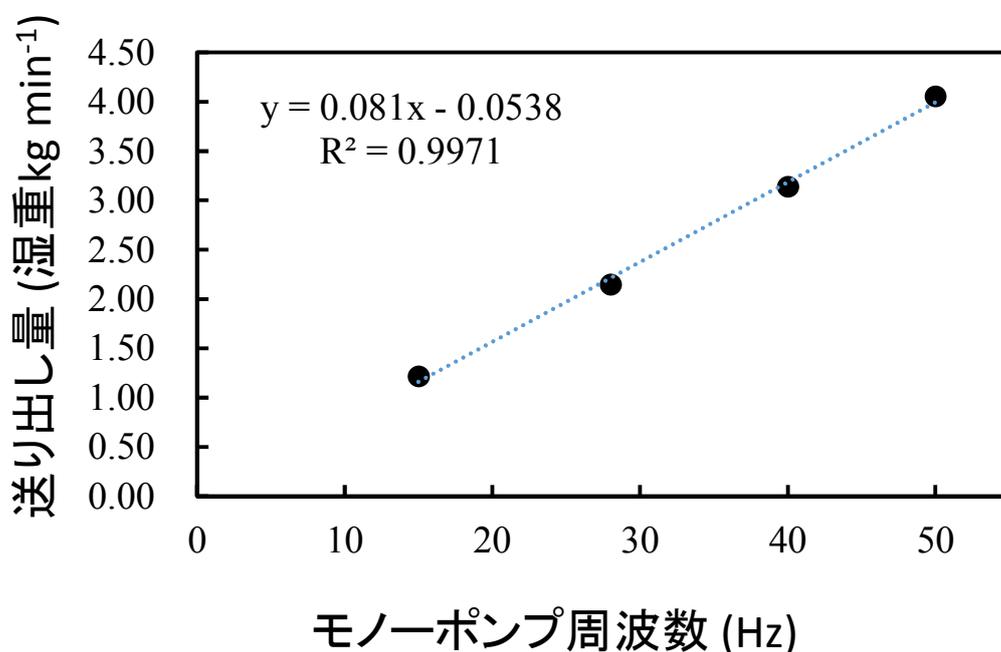


図 2-1 プロトタイプ脱水装置におけるモノーポンプ周波数と CNF 2% 試料ワイヤ上送り出し量との関係

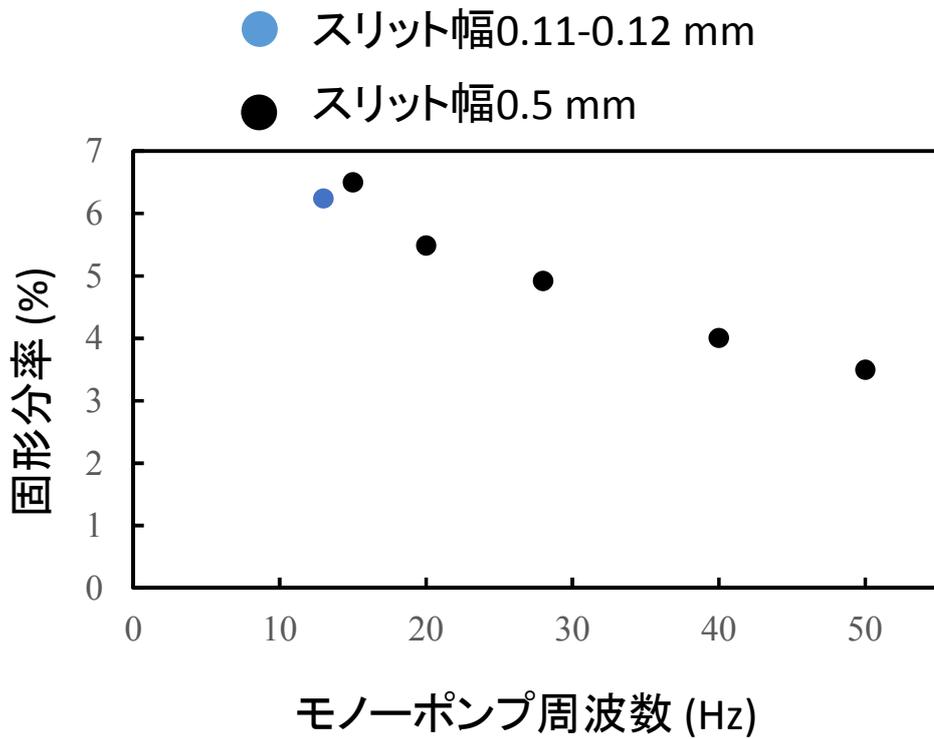


図 2-2 プロトタイプ脱水装置による 2%CNF 脱水試験結果
抄速 4 m min^{-1}

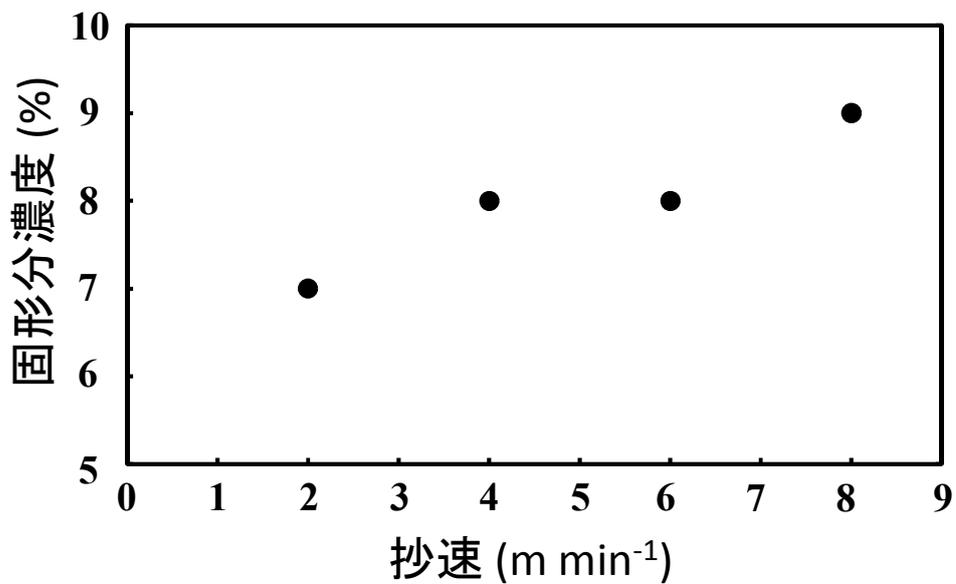


図 2-3 プロトタイプ脱水装置による 5%CNF 脱水試験結果
モノポンプ設定値 15 Hz

(3) 脱水および溶媒置換 CNF の樹脂混練

【緒言】

PMMA は硬度に優れ、耐候性と透明性を兼備した材料として、照明材、光学材料、雑貨等幅広く利用されている。しかしながら、物理的強度などではポリカーボネート等の他の透明性ポリマーに対して低く、製品（自動車ガラス、ランプ）への利用が限定されているのが現状である。用途拡大に向けて PMMA の最大の特長である透明性を維持しつつ物理的強度を増大できる方法が求められている。これまでも、CNF と樹脂の複合利用で透明材料を構築した例はあるが、浸漬法による複合化でありシート状のものは得られるものの、従来技術は PMMA 強化達成後の最大用途と目される照明材、ランプカバー等の三次元形状の成形材料製造には適していない。

そこで、本事業で開発する脱水・溶媒置換 CNF を樹脂混練材料として利用する。曇点抽出で回収した CNF は疎水性アルコールで被覆されているため、単純な CNF と比較して PMMA への良好な分散、すなわち透明性の維持と強度向上が期待できる。

昨年までの結果として、2 本ロール法、2 軸押出法、キャスト法による混練を実施したところ、CNF をそのまま混練した場合には、CNF 含有量 1% の条件下においても PMMA 内に CNF が局在するなど均一分散せず、全光線透過率が低い結果となった。そこで、分散剤として各種化合物を添加した CNF の混練を行ったところ、ある分散剤が PMMA 内での CNF 分散性向上に寄与することを見出した。さらに、CNF の分散性に及ぼす混練時のせん断力の効果を把握するために、高せん断加工装置による混練を実施した。高せん断加工は分散性向上に寄与するものの、試料が高温になるため、CNF の熱分解による褐変が問題となった。そこで、CNF に助剤を添加した試料について混練を試みたところ、褐変が抑制されることが判明した。このように、CNF への添加剤と助剤添加と 2 軸押出法および高せん断加工法を組み合わせた混練方法により全光線透過率 92% を達成している。

今年度は、平成 28 年度に引き続き CNF と透明樹脂の樹脂混練条件の探索を行い、脱水および溶媒置換した CNF を透明樹脂と混練し透明性を確保した材料

を調製する事を目的とした。また、CNF を混練した透明樹脂の強度や透明性を評価し、CNF と PMMA の混練に対して、透明性および強度を指標に、CNF の種類および濃度や、CNF への表面修飾剤や添加剤に関する検討を行った。

【材料および方法】

材料：

CNF を含むセルロース系試料は、下記の A~E の 5 種を使用した。

- A: 市販 CNF 短繊維 FMa (機械的解繊)
- B: 市販 CNF 短繊維 AMa (機械的解繊)
- C: 市販 CNF 長繊維 BMa (機械的解繊)
- D: 市販 CNF 長繊維 IMa (機械的解繊)
- E: コットンパウダー

添加剤については下記(a)~(g)の 6 種を用いた。

- (a) 試薬-1
- (b) 試薬-2
- (c) 試薬-3
- (d) 試薬-4
- (e) 試薬-5
- (f) 試薬-6

混練する樹脂については、主に 80°C で乾燥した PMMA ペレットを用いて、屈折率の効果について調べる為、下記 4 種のメチルメタクリレート・スチレン共重合体 (以下 MS 樹脂) を用いた。

- (a) MS-750
- (b) MS-600
- (c) MS-300
- (d) MS-200

方法

CNF を含む各種セルロース試料と各種添加剤を混ぜた後、シリンダー温度 200°C の 2 軸押出機に PMMA 樹脂、または PMMA 樹脂及び MS 樹脂を供給しながら、各セルロース試料を終濃度が 5~10% (w/w) になるように投入して混練を実施し、ペレットを作製した。作製したペレットを約 160°C の加熱 2 本ロールで熔融混練した後、200°C で熱プレスし、プレスシートを作製した。CNF を投入せずに PMMA のみを 2 軸押出混練したペレットについても同様にプレスシートを作製した。さらに、強度試験を行う為、作成したペレットを用いて下記の条件で射出成形し、テストピースを作製した。

- ・成形条件 シリンダー温度：230°C 金型温度：80°C
- ・テストピース形状 ダンベル型 (測定部厚み：4 mm 測定部幅：10 mm)

CNF 混練 PMMA プレスシートの概観を観察すると共に全光線透過率を測定した。テストピースを (ダンベル試験片) を用いて、3 点曲げ強度試験を実施した。

【結果および考察】

① CNF の樹脂混練適性の評価

作成したプレスシートの調製条件、概観、全光線透過率およびテストピースの曲げ強度を表 3-1 に、各種混練プレートの概観を図 3-1 に示す。CNF の繊維長と混練樹脂の概観や物性に与える影響を調べた結果 (表 3-1 No. 1~4)、分散剤として(a)試薬-1 を添加すると、樹脂中の CNF 濃度が 1%であれば、CNF の種類に関係無く分散性が向上し、全光線透過率は 85%以上あった。曲げ強度を比較しても (No. 2 のデータは無いが、No. 7 とほぼ同等である)、ほぼ差は無く、PMMA 単体に比べてわずかに低下する程度であった。なお、昨年度の結果では、試料 No. 7 の条件で、高せん断加工する事によって、全光線透過率 92%を達成している (平成 28 年度報告書)。CNF 混練樹脂の強度向上を目指し、CNF 濃度を 5%にした場合 (表 3-1 No. 9)、分散性は良好だったものの、全体的に白濁し、全光線透過率および曲げ強度も低下した。さらに、(a)試薬-1 の添加率を下げると、それに伴って全光線透過率も低下し、樹脂中の凝集物が増加した。そこで、添加剤について種類および濃度を検討したが (表 3-1 No. 10~14)、いずれも全

光線透過率および曲げ強度が増加する事は無く、分散剤としては(a)試薬-1 が最も良好である事がわかった。次に、透明性向上を目的として、CNF と樹脂の屈折率を近づける事を考え、PMMA 樹脂と屈折率の異なる MS 樹脂を混合した(表 3-1 No. 15~17) 結果、CNF 濃度が 5%であっても、MS750 樹脂を混ぜる事で、透明感が高く、全光線透過率も増加した。また、PMMA 樹脂を MS300 樹脂に変える事でも、透明感が高く、全光線透過率も増加した。しかし、いずれも(a)試薬-1 が必要であった。

強度向上の為に CNF を含めセルロース試料を再検討した結果、コットンパウダーと(e) 試薬-5 を PMMA と二軸混練する事で、曲げ強度が増加した(表 3-1 No. 19)。コットンパウダーの場合、添加剤がなくとも分散性は良好であったが、シート全体は白濁し、全光線透過率は低下した。コットンパウダーを用いる事で、透明性は低下するものの、曲げ強度が増加する事が確認された。

② 混練条件の検討

透明性の向上を目的として、高せん断加工を実施した結果を表 3-2 に、各種混練プレートの概観を図 3-2 に示す。セルロースの屈折率(1.57)と樹脂の屈折率を合わせる為、PMMA の代わりに SMM を用いて高せん断加工処理を行った結果、CNF1% (w/w) 品(表 3-2 No. 1)は、高せん断加工により、全光線透過率および透明感が高くなった。一方、CNF5% (w/w) 品(表 3-2 No. 2, 3)は、高せん断加工処理の効果が殆ど確認できず、全光線透過率および透明感は低下した。コットンパウダーの場合(表 3-2 No. 4)、分散性は良好で、市販 CNF より全光線透過率は増加したが、着色が確認された。SMM 樹脂が PMMA 樹脂より着色しやすく、高せん断加工時間を長くする事で、全体的に黄色に着色した。CNF と樹脂の屈折率を近づける事で、透明性が上がるが、CNF の濃度を上げると全光線透過率が大きく低下する事がわかった。

③ CNF 混練樹脂の透明性試験と強度評価

(ア) CNF 混練樹脂の透明性試験

透明性および強度の向上を目的として、高せん断加工を実施した結果を表 3-3、各種混練プレートの概観を図 3-3 に示す。PMMA と各種セルロース試料の高

せん断加工処理を行った結果（表 3-3）、CNF1%（w/w）品は（表 3-3 No. 1）、高せん断加工により、全光線透過率はわずかに低下したが、透明感は二軸押出とほぼ同様であった。CNF の濃度を 5%に増加させた場合（表 3-3 No. 2）、全光線透過率および強度が低下した。分散性を上げる為、混練時間を長くすると、さらに黄変し、全光線透過率が低下したが、透明感は向上した（表 3-3 No. 3,4）。黄変防止策として(e) 試薬-5 を添加したところ、混練時間を長くすると、黄変し、全光線透過率が低下した（表 3-3 No. 5~8）が、透明感は向上した。後で解析したところ、CNF そのものが熱分解し、結晶性を消失している可能性が示唆された。混練時に発生する摩擦熱を抑え、着色および熱分解を抑制する事を目指し、高せん断加工装置の帰還穴径を大きくしたが、効果は無く、全光線透過率および透明感は、わずかに低下した（表 3-3 No. 10,11）。コットンパウダーは、混練時間を長くすることで全光線透過率が減少し、透明感の向上も確認できなかったが、二軸押出と同様、曲げ強度は PMMA より増加した（表 3-3 No. 12）。サンシャインウェザーメータを用いて 400 時間の耐候性試験を行ったところ、コットンパウダーを添加した試験片は、元の PMMA 試験片に比べて約 1.1 倍の弾性率であった。これまでに試した添加剤を配合した結果、凝集物が多数確認されると共に、着色が濃く、全光線透過率も低くなり、強度も低下した（表 3-3 No. 14）。以上のように、分散性を高める為、高せん断加工時間を長くすれば、全光線透過率は低下するものの、透明感は増し、ある波長領域の透過性は増加する傾向が確認された。強度に関しては処理条件の影響は小さく、セルロース試料そのものの影響が強く、コットンパウダーの混練結果が最も高く、PMMA 樹脂単体を上回る結果が得られた。昨年度までに全光線透過率 92%を達成しており、今年度の結果で曲げ強度について PMMA を上回る結果が得られた。これらの知見を組み合わせ、高せん断加工条件をさらに検討する事で、透明性および強度を両立する CNF 複合透明樹脂を調製する事が可能になると考えられる。

表 3-1 二軸押出法により作成した各種セルロース試料混練 PMMA の物性

No.	セルロース試料の種類	濃度 (% w/w)	樹脂の種類	添加剤 および濃度 (% w/w)	厚み (mm)	全光線透過率 (%)	曲げ強度 (N mm ²⁻¹)
1	A: 市販 CNF 短繊維 FMa	1	PMMA	(a) 試薬1,10%	0.79	86.0	101
2	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	1	PMMA	(a) 試薬1,10%	0.72	88.3	
3	C: 市販 CNF 長繊維 BMa	1	PMMA	(a) 試薬1,10%	0.75	86.5	102
4	D: 市販 CNF 長繊維 IMa	1	PMMA	(a) 試薬1,10%	0.78	85.4	102
5	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬1,2.5%	0.77	82.1	95
6	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬1,5%	0.75	78.5	86
7	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	1	PMMA	(a) 試薬1,10% (b) 試薬2,1.5%	0.75	86.9	102
8	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬1,5% (b) 試薬2,1.5%	0.74	80.7	89
9	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬1,10% (b) 試薬2,1.5%	0.74	76.4	91
10	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(c) 試薬3,0.5%	0.74	62.5	105
11	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(c) 試薬3,2.5%	0.74	74.1	103
12	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬1,2% (c) 試薬3,0.5%	0.75	67.0	96
13	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬1,2% (c) 試薬3,2.5%	0.76	72.6	99
14	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(d) 試薬4,2.5%	0.74	77.3	108
15	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA+MS 750	(a) 試薬1,10%	0.71	82.4	105
16	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA+MS 600	(a) 試薬1,10%	0.73	51.8	
17	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	MS300	(a) 試薬1,10%	0.73	81.1	
18	E: コットンパウダー	5	PMMA		0.75	75.9	111
19	E: コットンパウダー	5	PMMA	(e) 試薬5,0.5%	0.75	73.4	121
20			PMMA		0.75	91.9	115

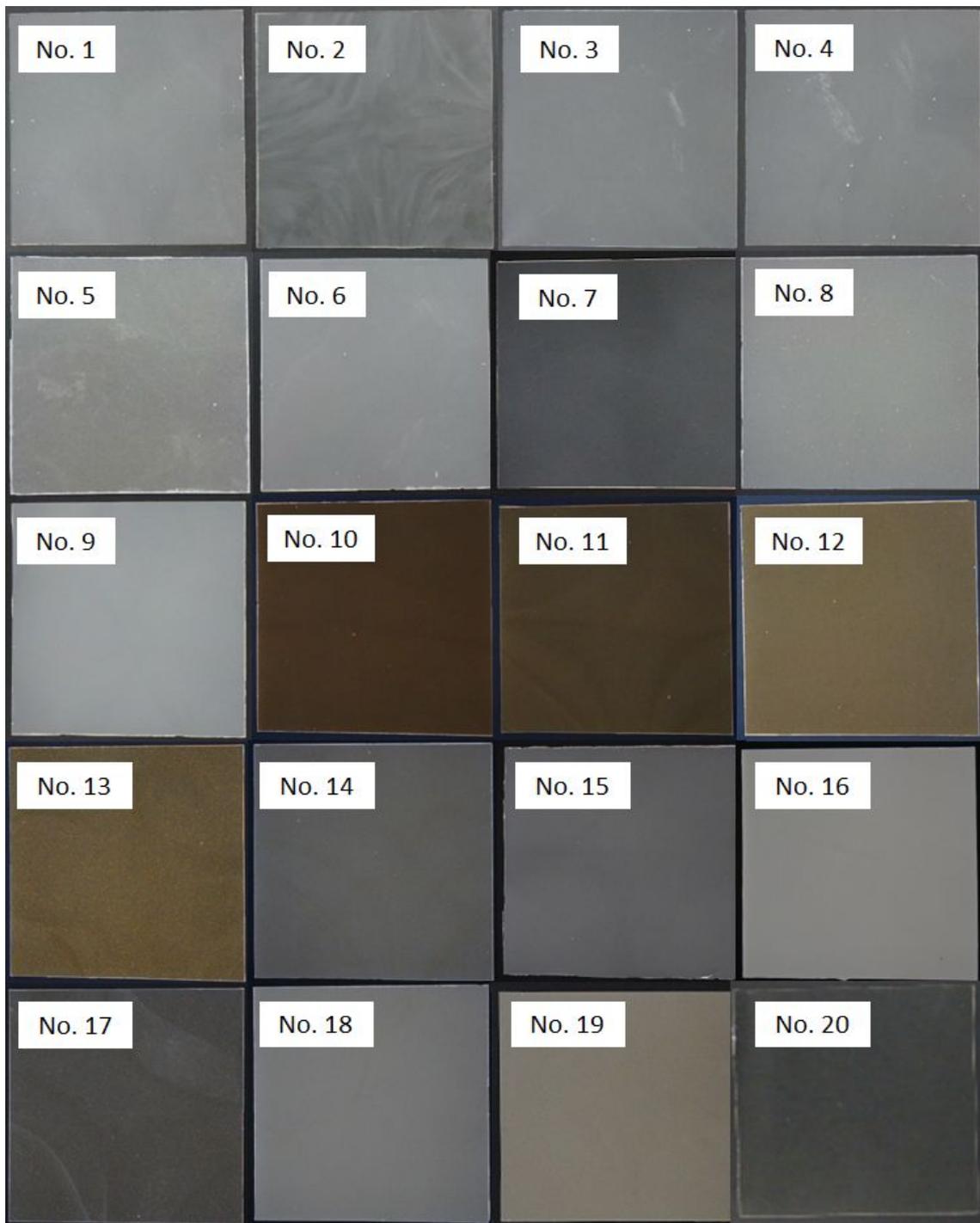


図 3-1 各種プレスシートの概観 (左上の数字は表 3-1 と対応)

表 3-2 高せん断加工法により作成した各種 CNF 混練 SMM の特徴

No.	セルロース試料の種類	濃度 (% w/w)	添加剤 および 濃度 (% w/w)	高せん断 加工条件 回転数 (rpm) ・処理時間 (s) [帰還穴径]	厚み (mm)	全光線 透過率 (%)
1	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	1	(a) 試薬 -1, 10% (b) 試薬 -2, 1.5%	2,000 rpm ・ 5 s [φ2.5]	0.72	86.3
2	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬 -1, 10% (b) 試薬 -2, 1.5%	2,000 rpm ・ 5 s [φ2.5]	0.70	50.3
3	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬 -1, 10%	2,000 rpm ・ 5 s [φ2.5]	0.71	48.8
4	E: コットン ンパウダー	5		2,000 rpm ・ 5 s [φ2.5]	0.72	64.9
5				2,000 rpm ・ 5 s [φ2.5]	0.73	89.9

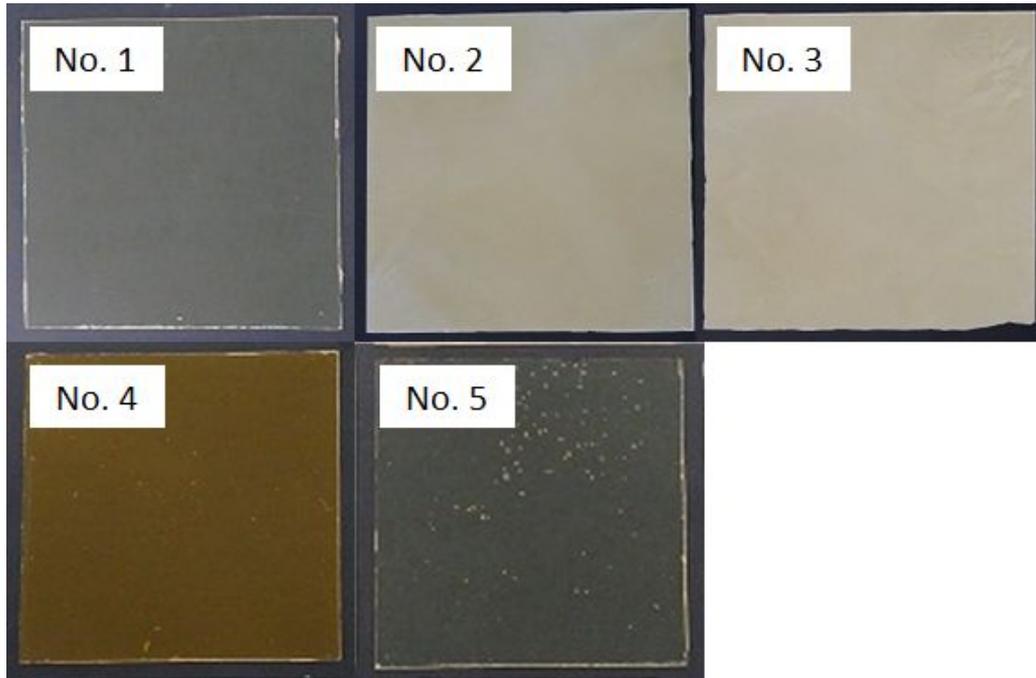


図 3-2 各種プレスシートの概観 (左上の数字は表 3-2 と対応)

表 3-3 高せん断加工法により作成した各種 CNF 混練 PMMA の特徴

No.	セルロース試料の種類	濃度 (%w/w)	添加剤および濃度 (% w/w)	高せん断加工条件 回転数 (rpm) ・処理時間 (s) [帰還穴径]	厚み (mm)	全光線透過率 (%)	曲げ強度 (N mm ⁻²)
1	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	1	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5%	3,000 rpm ・ 5 s [φ3.5]	0.73	86.2	100
2	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5%	3,000 rpm ・ 5 s [φ3.5]	0.71	70.5	88
3	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5%	3,000 rpm ・ 20 s [φ3.5]	0.72	59.2	
4	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5%	3,000 rpm ・ 60 s [φ3.5]	0.68	33.2	
5	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (c) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 5 s [φ2.5]	0.65	72.6	
6	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (c) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 13 s [φ2.5]	0.70	38.3	97
7	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (c) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 20 s [φ2.5]	0.63	40.9	
8	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (c) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 60 s [φ2.5]	0.61	19.6	
9	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (c) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 5 s [φ3.5]	0.65	70.4	
10	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (c) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 20 s [φ3.5]	0.64	30.9	
11	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (c) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 60 s [φ3.5]	0.62	14.3	
12	E: コットンパウダー	5	(e) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 5 s [φ3.5]	0.74	50.8	120
13	E: コットンパウダー	5	(e) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 13 s [φ3.5]	0.70	39.7	
14	C: 市販 CNF 長繊維 BMa	5	(a) 試薬-1, 5% (e) 試薬-5, 0.5% (f) 試薬-6, 0.4% (g) 試薬-7, 0.5% (h) 試薬-8, 2% (i) 試薬-9, 1%	3,000 rpm ・ 13 s [φ3.5]	0.72	20.9	104
15				3,000 rpm ・ 5 s [φ3.5]	0.74	91.9	

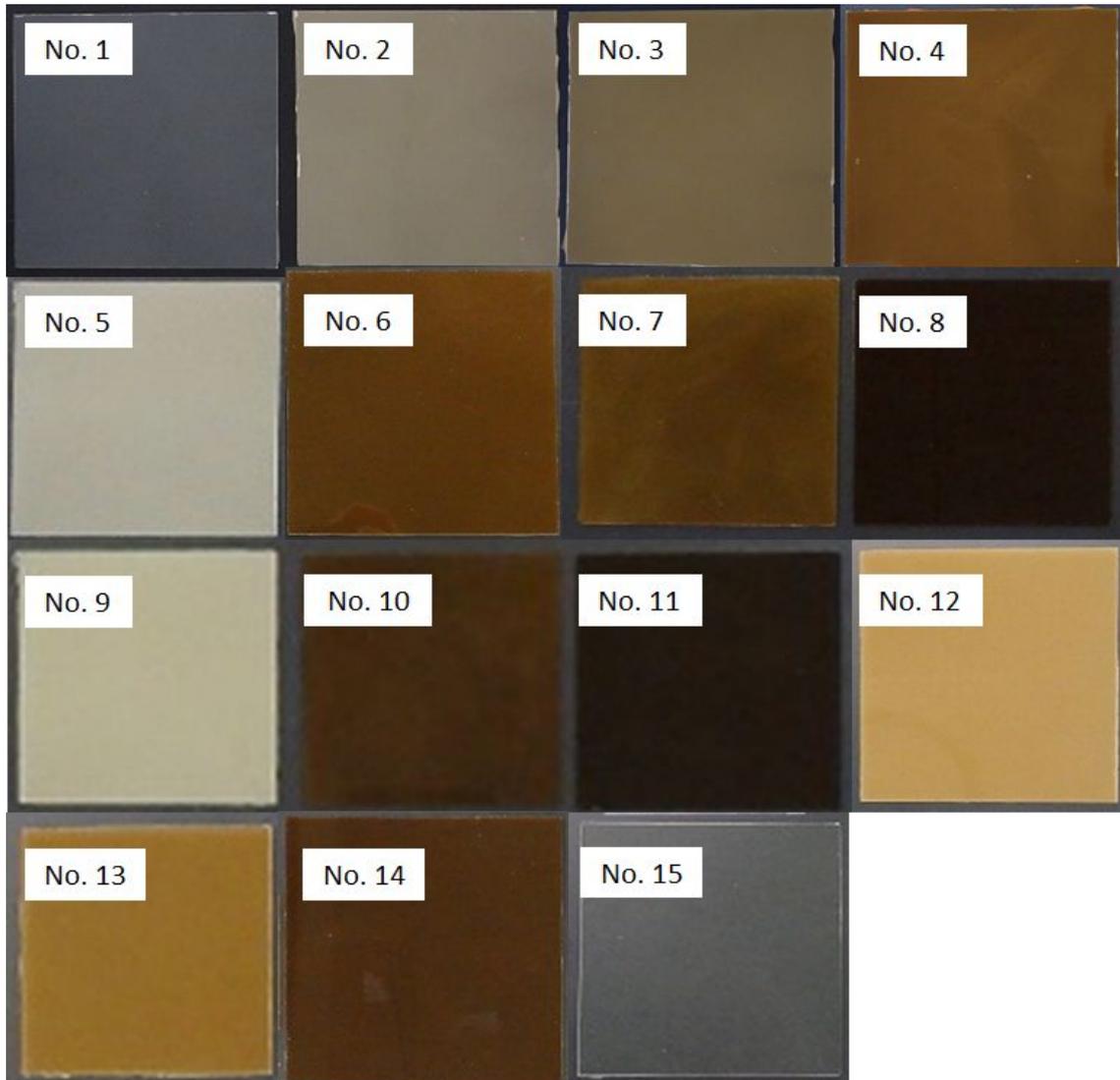


図 3-3 各種プレスシートの概観 (左上の数字は表 3-3 と対応)

(イ) CNF 混練樹脂の強度評価

a. CNF 透明樹脂混練品の分散性評価-光学顕微鏡観察

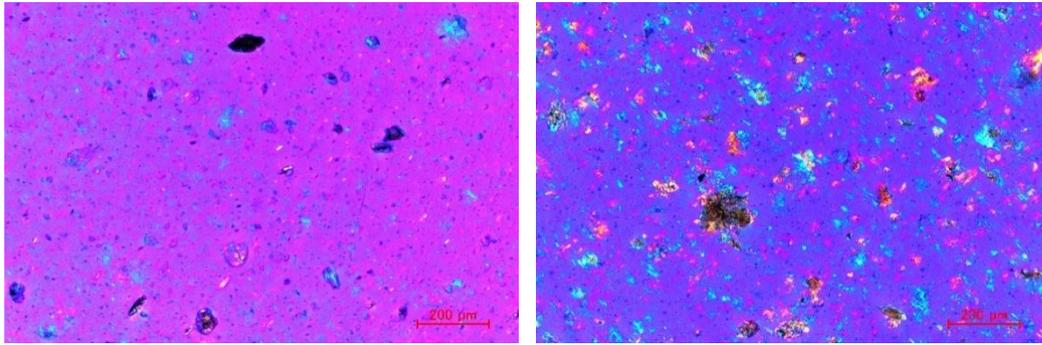
CNF を透明樹脂に混練した際、CNF の分散性を評価することが重要である。そこで、試作した CNF 混練樹脂を偏光顕微鏡および位相差顕微鏡（ニコン、ECLIPSE LV100ND）により観察した。観察した試料の一覧を表 3-4 に、偏光顕微鏡観察結果を図 3-4 に、位相差顕微鏡観察結果を図 3-5 に示す。なお、試作の際に明らかに凝集したものや、強く着色したものについてはデータを省略した。表 3-4 No. 1 から No.8 は観察の際に鋭敏色板を用いた。

偏光顕微鏡観察により、試作当初は CNF 凝集体が多数存在しており分散が不十分であったが、徐々に凝集体の大きさが小さくなっていき、特に添加剤(a)試薬-1 を添加することで凝集体が小さくなることが確認された。また、高せん断成形加工装置を用いて試作した混練樹脂は、混練条件によっては CNF がほとんど確認できないほどに分散が進んでいることが確認された。一般に光学顕微鏡の空間分解能は 400 nm 程度（油浸 100 倍対物レンズ（開口数 1.30）利用の場合）であり、CNF のサイズはこれ以下になっていると思われる。

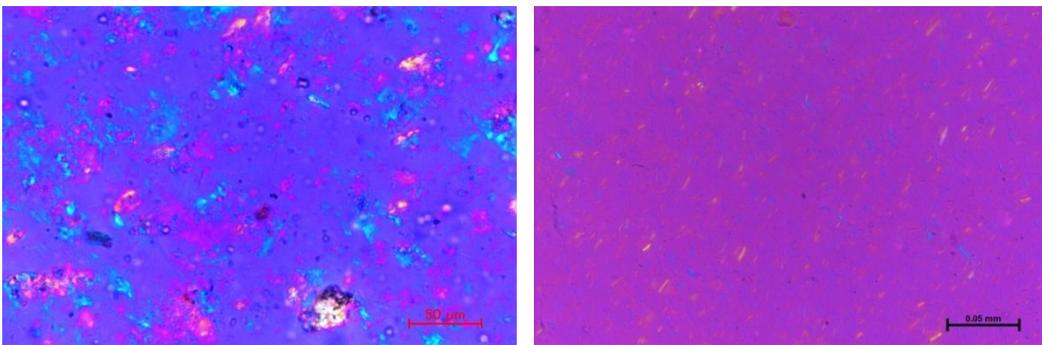
位相差顕微鏡を用いた観察では、SMM 樹脂に CNF を混練した場合、繊維形状が判別できなくなっている。位相差顕微鏡は屈折率の差を可視化する観察法と言えるが、SMM とセルロースの屈折率は接近しているため判別できなくなったものと思われる。一方、添加剤(a)試薬-1 と SMM の屈折率の差は大きいいため、粒子状に見えている物は添加剤(a)試薬-1 の分散体と思われる。添加剤(a)試薬-1 分散体の大きさは最大で数 μm 以下であり、CNF と近い値となっている。

表 3-4 光学顕微鏡により観察を行った CNF 混練樹脂一覧

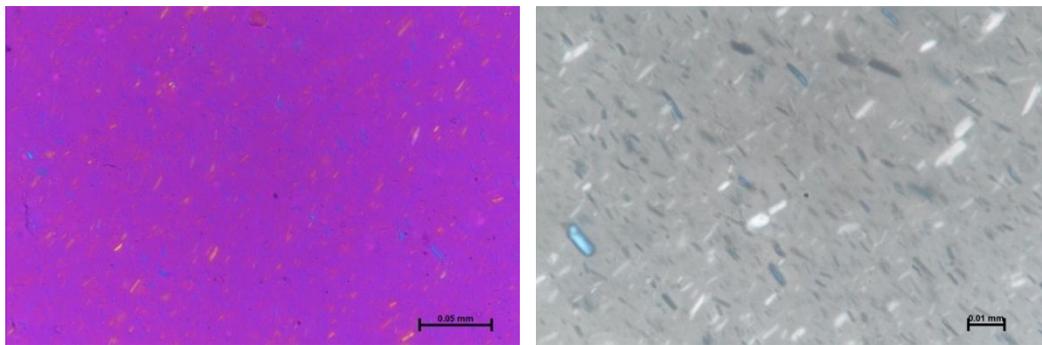
No.	セルロース試料の種類	濃度 (% w/w)	樹脂の種類	添加剤および濃度 (% w/w)	高せん断加工条件 回転数 (rpm) ・処理時間 (s) [帰還穴径]
1	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	1	SMM	(a) 試薬-1, 10%	無
2	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	1	SMM	無	無
3	A: 市販 CNF 短繊維 FMa	1	PMMA		無
4	C: 市販 CNF 長繊維 BMa	1	PMMA	(a) 試薬-1, 10%	無
5	D: 市販 CNF 長繊維 IMa	1	PMMA		無
6		1	PMMA		無
7		5	PMMA		無
8		1	SMM		無
9	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	1	SMM	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5%	2,000 rpm ・ 5 s [ϕ 3.5]
10		1	SMM		1,500 rpm ・ 20 s [ϕ 3.5]
11		5	PMMA		3,000 rpm ・ 20 s [ϕ 3.5]
12		5	PMMA		3,000 rpm ・ 60 s [ϕ 3.5]
13	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬-1, 10% (e) 試薬-5, 0.5%	無
14	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (e) 試薬-5, 0.5%	無
15	C: 市販 CNF 長繊維 BMa	5	PMMA	(a) 試薬-1, 5% (e) 試薬-5, 0.5% (f) 試薬-6, 0.4% (g) 試薬-7, 0.5% (h) 試薬-8, 2% (i) 試薬-9, 1%	無
16					3,000 rpm ・ 5 s [ϕ 2.5]
17					3,000 rpm ・ 10 s [ϕ 2.5]
18					3,000 rpm ・ 13 s [ϕ 2.5]
19					3,000 rpm ・ 15 s [ϕ 2.5]
20	B: 市販 CNF 短繊維 AMa	5	PMMA	(a) 試薬-1, 10% (b) 試薬-2, 1.5% (e) 試薬-5, 0.5%	3,000 rpm ・ 20 s [ϕ 2.5]
21					3,000 rpm ・ 60 s [ϕ 2.5]
22					3,000 rpm ・ 5 s [ϕ 3.5]
23					3,000 rpm ・ 20 s [ϕ 3.5]
24					3,000 rpm ・ 60 s [ϕ 3.5]
25					3,000 rpm ・ 5 s [ϕ 3.5]
26	C: 市販 CNF 長繊維 BMa	5	PMMA	(a) 試薬-1, 5% (e) 試薬-5, 0.5% (f) 試薬-6, 0.4% (g) 試薬-7, 0.5% (h) 試薬-8, 2% (i) 試薬-9, 1%	3,000 rpm ・ 13 s [ϕ 3.5]
27					3,000 rpm ・ 20 s [ϕ 3.5]
28					3,000 rpm ・ 60 s [ϕ 3.5]



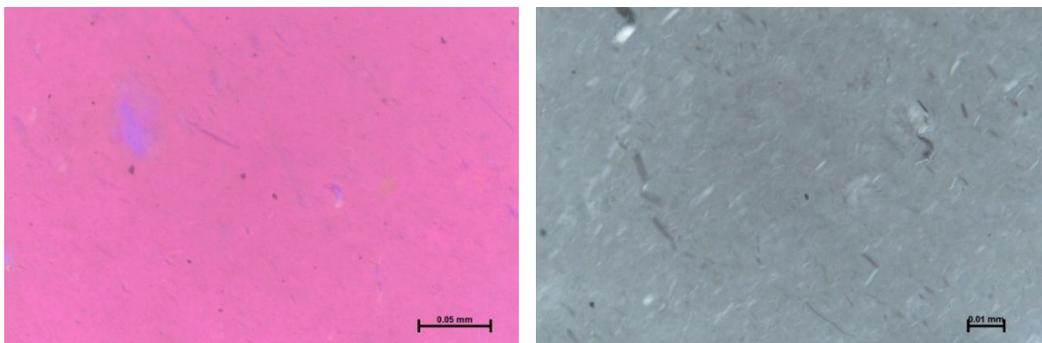
☒ 3-4 No. 1



☒ 3-4 No. 2



☒ 3-4 No. 3



☒ 3-4 No. 4

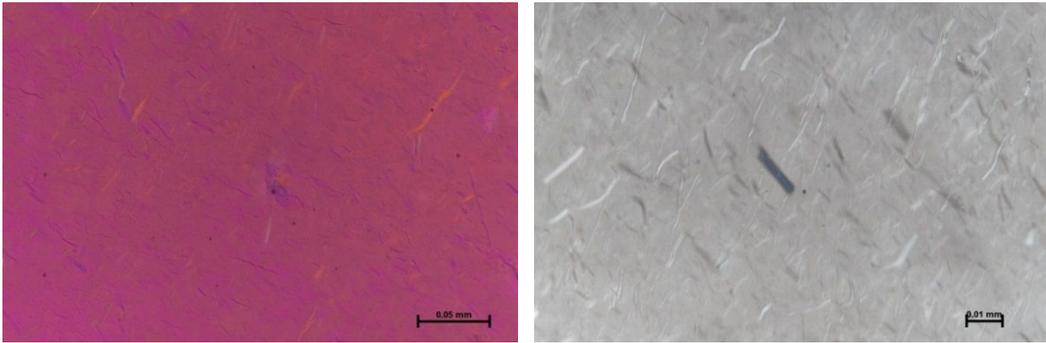


图 3-4 No. 5

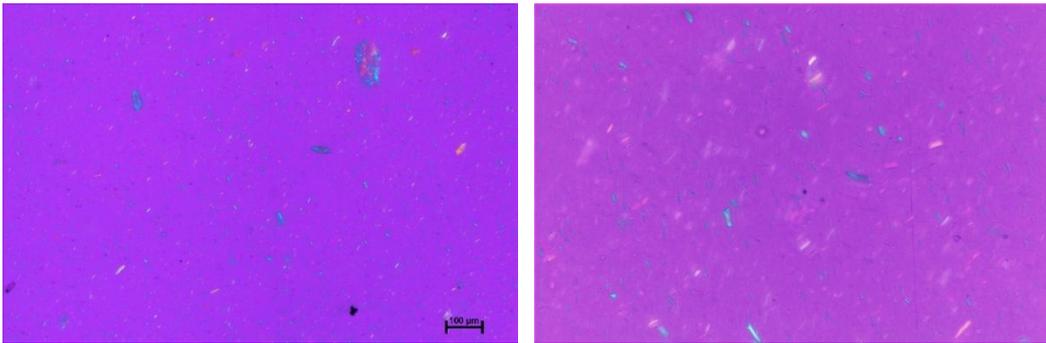


图 3-4 No. 6

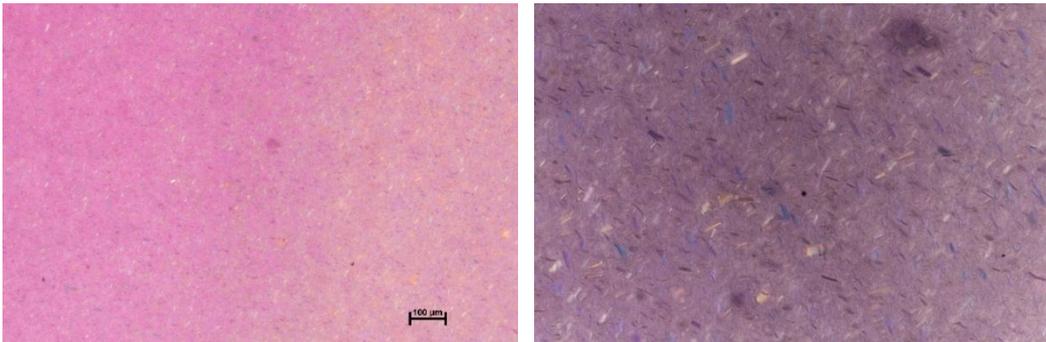


图 3-4 No. 7

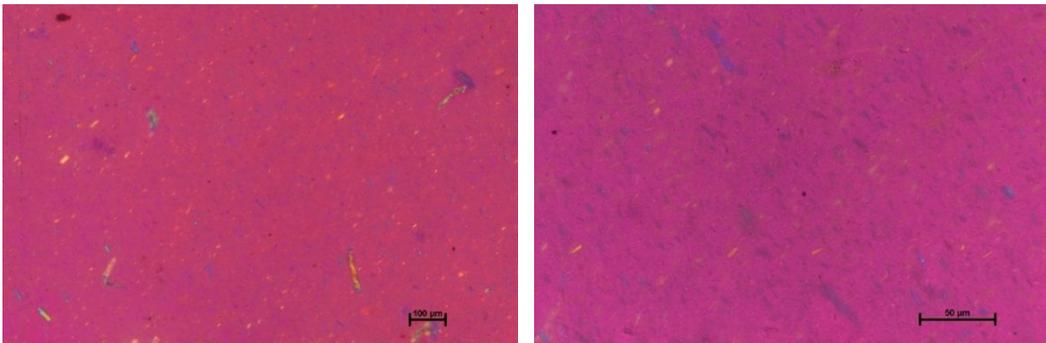
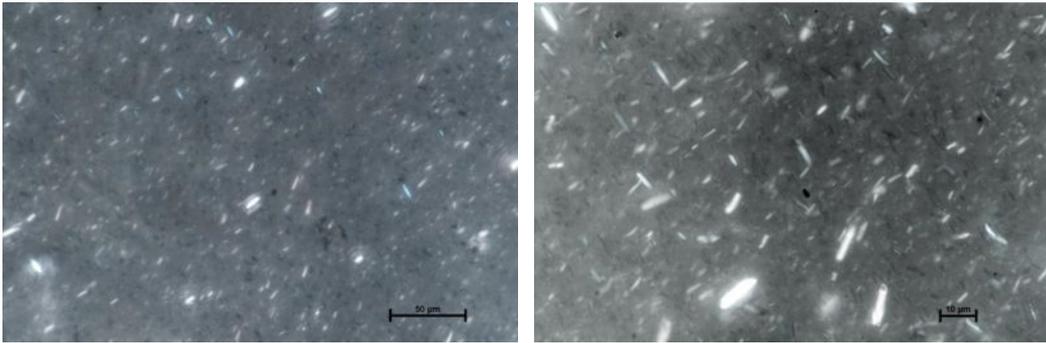
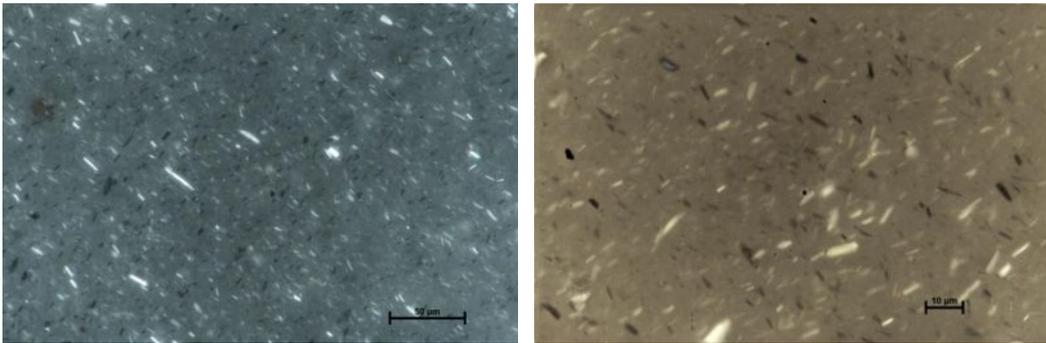


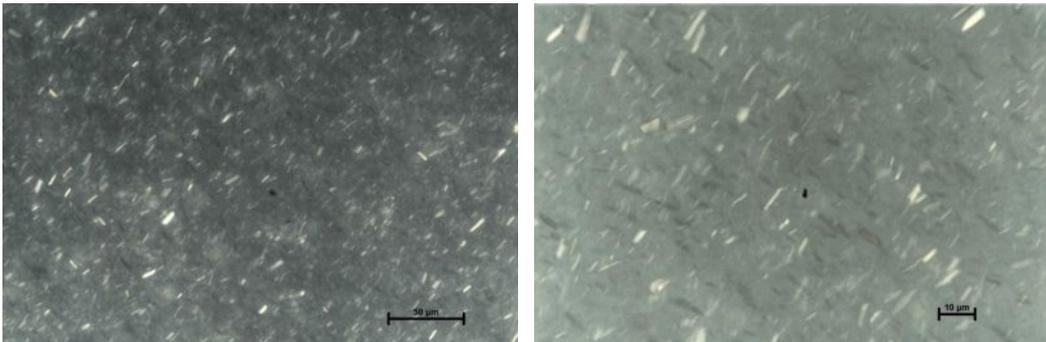
图 3-4 No. 8



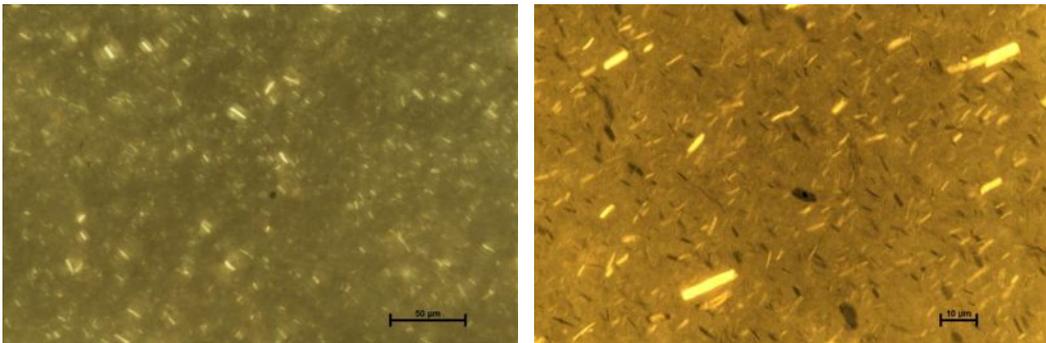
☒ 3-4 No. 9



☒ 3-4 No. 10



☒ 3-4 No. 11



☒ 3-4 No. 12

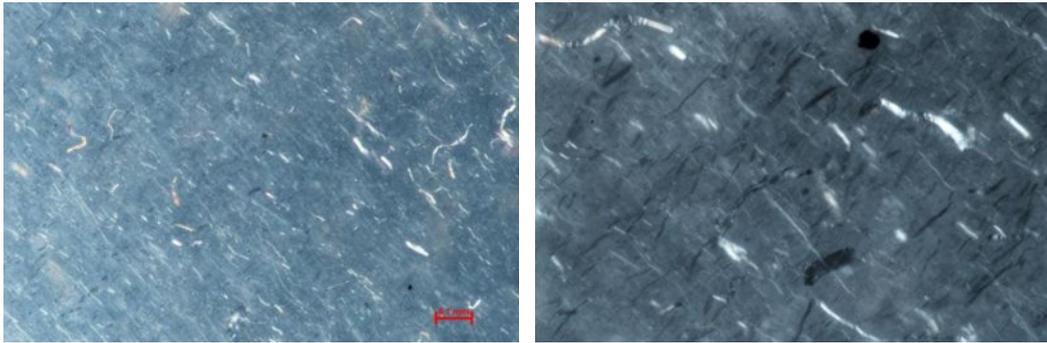


図 3-4 No. 13

図 3-4 透明樹脂混練 CNF の偏光顕微鏡像

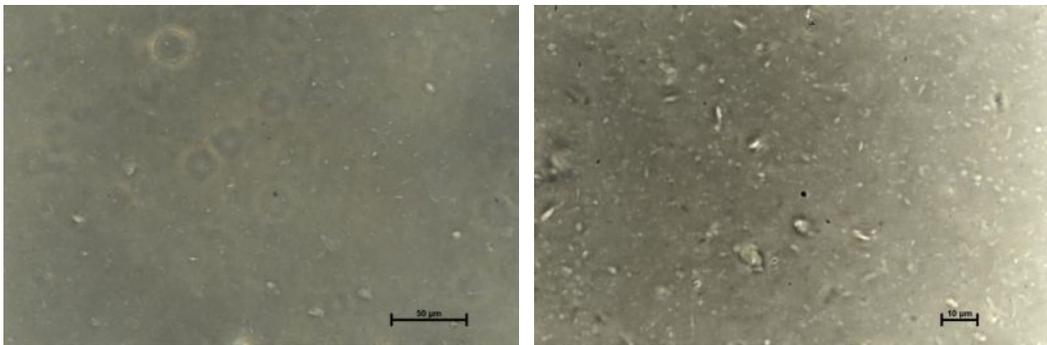


図 3-4 No. 10

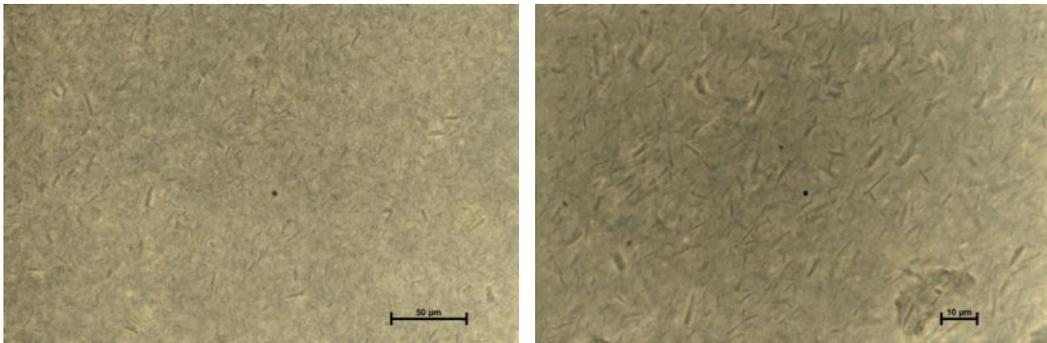
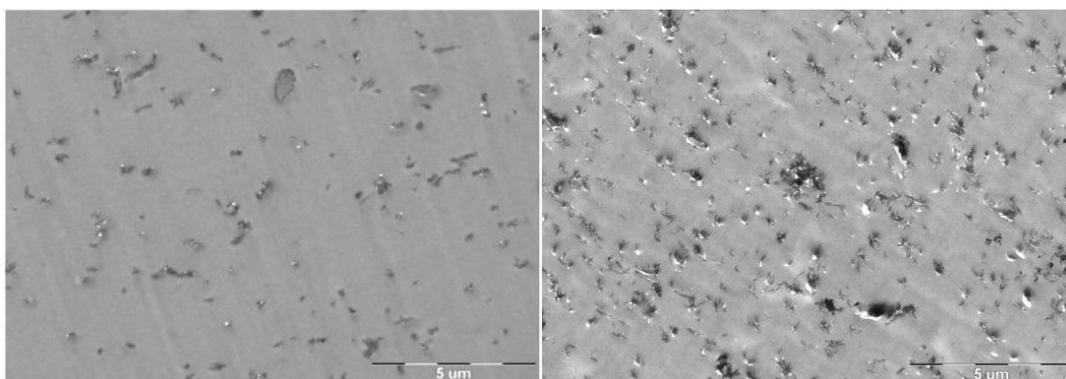


図 3-4 No. 12

図 3-5 透明樹脂混練 CNF の位相差顕微鏡像

b. CNF 透明樹脂混練品の分散性評価-透過型電子顕微鏡観察

図 3-4 No. 7 および No. 12 (No. 7 の高せん断加工後の試料に当る) について、透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。その観察結果を図 3-6 に示す。CNF と分散剤 (添加剤(a)試薬-1) が同一ヶ所に分布していると思われる様子が観察された。この結果は昨年度の報告書に示した走査型プローブ顕微鏡観察画像と同様であり、分散剤は樹脂中に広く分散するのではなく CNF と樹脂の界面に存在しているものと推定される。高せん断装置で混練する前後で比較すると、CNF-添加剤(a)試薬-1 の混合物の大きさに大きな変化はない。偏光顕微鏡観察結果と併せて考察すると、高せん断処理によって CNF は微小化するが添加剤 (a)試薬-1 の液滴は微小化していないと思われる。



(a) 表 3-4 No. 7 に相当

(b) 表 3-4 No. 12 に相当

図 3-6 PMMA 混練 CNF の透過型電子顕微鏡像

c. CNF 混練樹脂破断面の電子顕微鏡観察

CNF と樹脂の密着性が不十分な場合、樹脂と CNF の界面に空隙が発生することが考えられる。そこで、CNF 混練樹脂の強度試験を実施した際に生じる破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) (日本電子 (株) IT-300) で観察した。そのうち、表 3-4 No. 6 について観察した結果を図 3-7 に示す。明らかな空隙等は見られず、この傾向はいずれの混練樹脂でも同様であった。耐衝撃性は CNF 混練により低下する傾向があるため、SEM では確認できないレベルでの界面剥離が発生している可能性は否定できない。

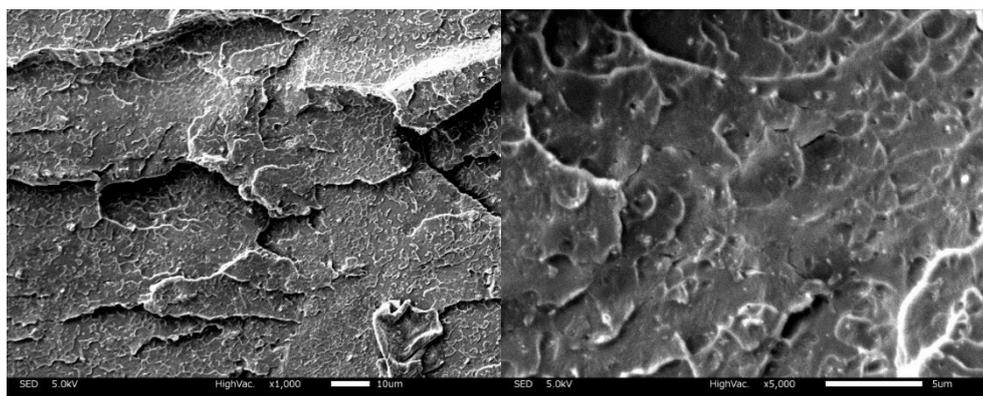


図 3-7 CNF 混練樹脂（表 3-4 No. 6 に相当）の強度試験破断面の SEM 観察結果

d. CNF 混練樹脂の分光特性

CNF 混練樹脂の可視光分光特性について、分光光度計（日本分光（株）V-570）により分析した。分析には積分球を用い、全光線透過率および散乱光透過率を得た。高せん断加工前の試料（表 3-4 No. 7）および高せん断加工後の試料（表 3-4 No. 11, 12）の可視分光スペクトルを図 3-8 に示す。高せん断加工を行うことで試料が褐変するため、表 3-4 No. 11, 12 では全光線透過率は低下するが、散乱光透過率はさらに大幅に低下する。高せん断加工を実施し、加工時間を長くするほど、特に長波長域でヘイズ値が大きく低下することが明らかとなった。

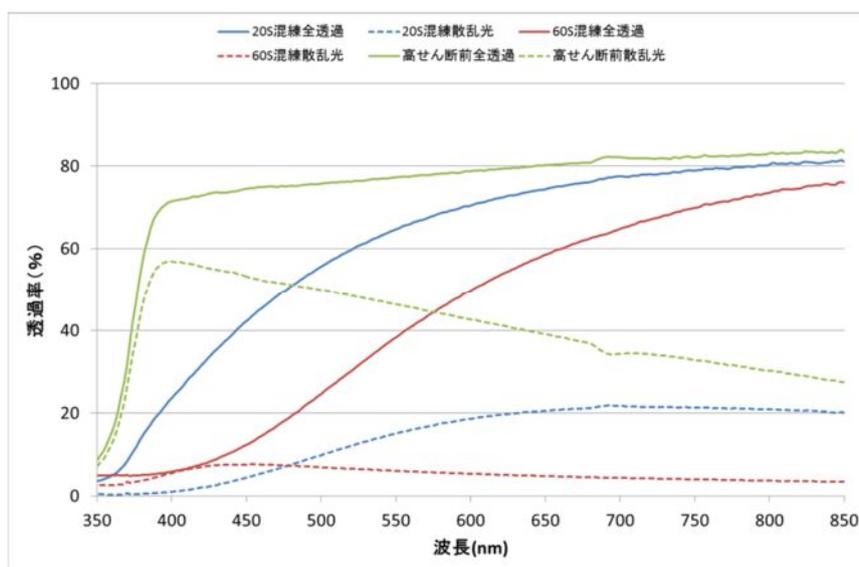


図 3-8 CNF 混練樹脂の分光特性

e. X線回折による樹脂中 CNF の構造解析

高せん断加工を行った CNF 混練樹脂について、X線回折（（株）リガク UltimaIV）によりセルロースの結晶構造解析を行った。結果を図 3-9 に示す。CNF は樹脂に埋没しているためセルロース由来のピークは弱いですが、 $2\theta = 23^\circ$ 付近にセルロース I 型に帰属されるピークがわずかに観察された。しかし、高せん断処理の時間を延長するにつれこのピークは小さくなり、60 秒高せん断処理を行った表 3-4 No. 21 ではセルロースのピークは全く見られなくなった。これは、セルロースが長時間の高せん断処理により破壊されていることを示唆している。

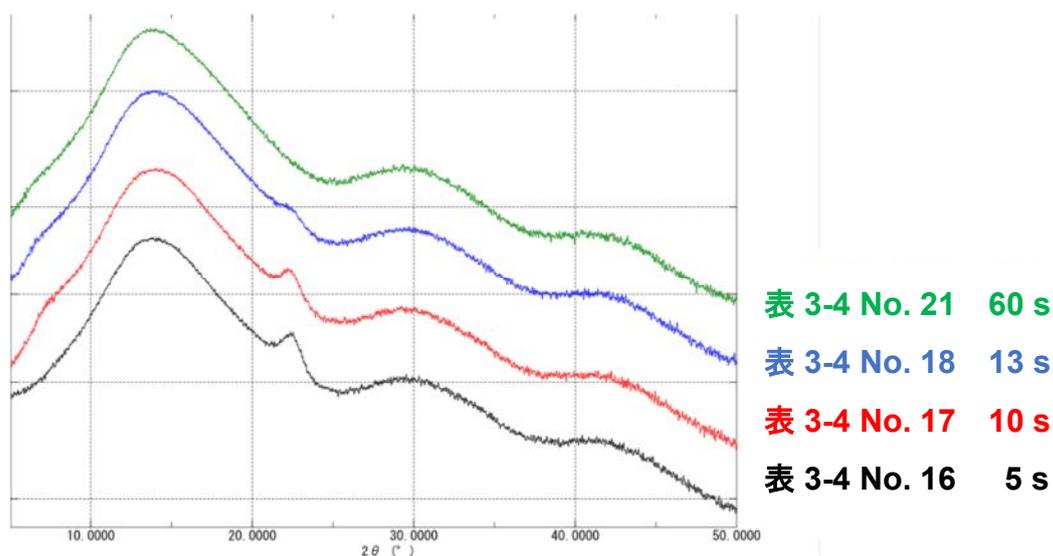


図 3-9 CNF 混練樹脂の X 線回折スペクトル

(4) 製造工程の低炭素化対策の立案

【緒言】

従来の CNF 及び透明樹脂の製造工程と現在開発中の技術で製造された透明樹脂を自動車部品に適用した場合の CO₂ 排出量の総量を推計し、製造工程による CO₂ 削減効果の評価と低炭素対策の立案に向けた課題を整理する必要がある。

今年度は、前年度までに行った評価に加え、以下の評価を行った。

① CNF 製品製造工程の CO₂ 排出量の評価

「セルロースナノファイバーを用いた自動車部品に関する LCA ガイドライン」に従い、前年度までに行った新規技術条件による CO₂ 排出量評価を基に、バックグラウンドデータ、および評価範囲の修正を伴う再評価を行う。さらに、今年度新たに得られた新規技術の検討条件を用いた評価を併せて行う。

② 新規技術による既存製品代替効果の評価

ポリカーボネート（以下、PC）、建築用および自動車用の板ガラス、大型水槽の 3 種類を代替対象とし、新規技術により製造した CNF 添加 PMMA を用いて、既存の製品を代替した際の CO₂ 削減効果进行评估する。

③ 新規技術による自動車用樹脂部品代替効果の評価

新規技術により製造した CNF 添加 PMMA を用いて、既存の自動車用樹脂部品を代替した際の GHG 排出量削減効果について評価する。

以下に上記評価結果を記す。

① CNF 製品製造工程の CO₂ 排出量の評価

①-1 目的

従来よりも消費エネルギーの少ない新規技術手法で製造された CNF 添加 PMMA について、CO₂ 排出量の評価を行うことを目的とした。

前年度までに新規技術条件による CO₂ 排出量評価が行われたが、今年度はそれを基に、「セルロースナノファイバーを用いた自動車部品に関する LCA ガイドライン」に従い、バックグラウンドデータ、および評価範囲の修正を伴う再評価を行った。さらに、今年度新たに得られた新規技術の検討条件を用いた評価を併せて行った。

①-2 方法

①-2-1 評価項目

- A. 「前年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る CO₂ 排出量
- B. 「今年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る CO₂ 排出量
- C. 「今年度」新規技術条件 α による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る CO₂ 排出量

①-2-2 評価範囲と評価条件

評価範囲（システム境界）を図 4-1 に示した。

評価プロセスは、CNF 素材の製造プロセス、その他原材料の製造プロセス、CNF 部材の製造プロセス、CNF 部材を導入した自動車の走行プロセス、CNF 部材の廃棄プロセスである。なお、自動車の走行プロセスについては、第 3 章にまとめたため、この章では、原材料調達、製品製造、廃棄の 3 つの段階についての結果を示す。また、CNF 素材、および CNF 部品の製造サイトについて、現時点で具体的な想定ができないこと、および代替対象の製品との大きな違いは想定されないことから、流通プロセスやサイト間輸送については対象外とした。

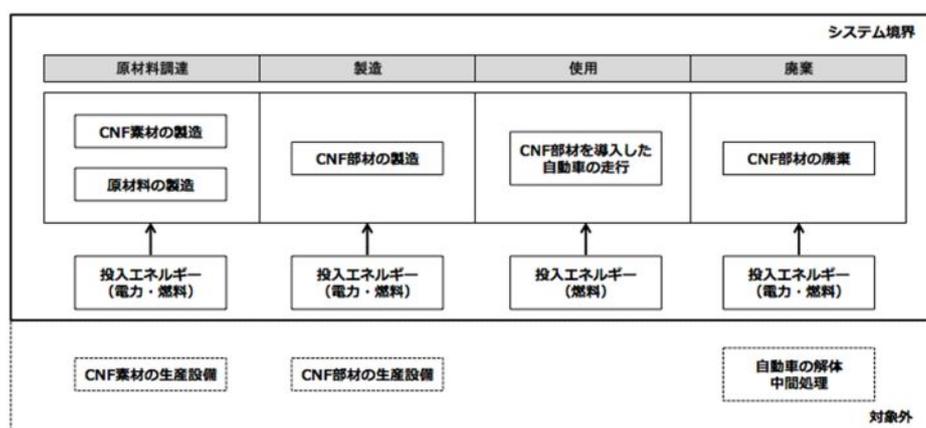


図 4-1 CNF-PMMA の評価範囲（システム境界）と対象プロセス

A. 「前年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る

CO₂ 排出量

木材原料となるパルプを解繊して CNF 水分散液を調整した後、非加熱の脱水処理を行った上で、プラスチック原料となる PMMA と混練して CNF-PMMA ペレットを製造する工程と、製品として使用されたのちに廃棄される工程を評価範囲とする。

ここで言う新規技術とは、パルプを解繊して得られる CNF 水分散液を、加熱をせずに脱水する技術であり、消費される電力負荷の加算により評価を行う。なお、この脱水工程でロスを伴う場合は、これを考慮した評価とする。

投入物は、パルプと PMMA、および水である。同工程から副製品の製造はない。ロス分は産業廃棄物処理として評価する。

条件 A の詳細は以下のとおりである。

脱水工程データ：28 年度実測データ

混練工程生産速度：3 kg/hr.

混練時 CNF 水分散液濃度：5%

製品含有 CNF 濃度：2%、または 5%

B. 「今年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る

CO₂ 排出量

A と同様の評価範囲とした。

条件 B の詳細は以下のとおりである。

脱水工程データ：29 年度実測データ

混練工程生産速度：5 kg/hr.

混練時 CNF 水分散液濃度：5%、および 10%

製品含有 CNF 濃度：5%（混練時 5%）、または 10%（混練時 10%）

C. 「今年度」新規技術条件 α による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る
CO₂ 排出量

A, B と同様の評価範囲とした。

条件 C の詳細は以下のとおりである。

脱水工程データ：29 年度実測データ

混練工程生産速度：5 kg/hr.、高せん断加工機使用

混練時 CNF 水分散液濃度：5%、および 10%

製品含有 CNF 濃度：5%（混練時 5%）、または 10%（混練時 10%）

①-2-3 データ収集

以下のプロセスについて、データ収集を行った。

A. 「前年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る
CO₂ 排出量

- ・ CNF 水分散液製造工程の原材料使用量、生産量、ロス発生量、およびエネルギー消費量

パルプを水に浸漬し、グラインダーで解繊する製法で実際に生産を行い、実測によりデータを得た。固形分濃度 2% のパルプ水分散液 30 L をグラインダーに投入し、6 時間の連続運転により生産を行った。収率は 80%、グラインダーの使用電力は 4 kW であった。電力消費量については、使用電力に使用時間を乗じて算出した。

- ・ CNF 水分散液の脱水工程の原材料使用量、生産量、ロス発生量、およびエネルギー消費量

プロトタイプ試作機ベースで処理を行った場合のデータを実測した。2% CNF 水分散液 36 kg を、真空ポンプを利用したワイヤー減圧脱水により CNF が 5% 濃度になるまで脱水した際の消費電力量を測定した。消費電力量は本脱水機の過半の電力を消費するブロワの電力値をベースに算出した。ブロワの消費電力が 25.7 kW、所要時間 1 時間、収率は 90% であった。

- ・ CNF-PMMA 製造工程の原材料使用量、生産量、発生量、および

エネルギー消費量

CNF 水分散液と PMMA のペレットを 2 軸押出成形機に投入して混練することで、CNF-PMMA を実際に生産し、実測データを得た。生産速度は 3 kg/hr. であり、電力消費量は、生産前と生産後の積算電力量の差から求めた。収率は 99% であった。なお、混練の際には添加剤として試薬 X を CNF の 2 倍量添加した。

B. 「今年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る

CO₂ 排出量

- CNF 水分散液製造工程の原材料使用量、生産量、ロス発生量、およびエネルギー消費量

A. と同様の検討により実測データを得た。処理時間の向上が実現できたため、消費電力量が A の 1/6 となった。

- CNF 水分散液の脱水工程の原材料使用量、生産量、ロス発生量、およびエネルギー消費量

新試作機ベースでの脱水工程におけるデータを実測した。2%CNF 水分散液 1 kg を、真空ポンプを利用したワイヤー減圧脱水により CNF が 6.5% 濃度になるまで脱水した際の消費電力量を算出した。収率は 100% であり、消費電力は 16 kW、脱水速度は 1 kg/min. であった。なお、10%CNF 水分散液の調整は、5%CNF 水分散液の 2 倍の電力消費量と仮定した。

- CNF-PMMA 製造工程の原材料使用量、生産量、ロス発生量、およびエネルギー消費量

CNF 水分散液と PMMA のペレットを 2 軸押出成形機に投入して混練することで、CNF-PMMA を実際に生産し、データを実測した。生産速度は 5 kg/hr.、収率は 99%、消費電力値は 4.5 kW であった。なお、混練に際して添加剤として試薬 X を CNF の 2 倍量添加した。

また、5% CNF 水分散液を用いて製品中の CNF 含有量 5% の CNF-PMMA を調整する場合と、10%CNF 水分散液を用いて CNF 含有量 10% の CNF-

PMMA を調整する場合とで、消費電力量は同じと仮定した。

C. 「今年度」新規技術条件 α による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る CO₂ 排出量

- ・ CNF 水分散液製造工程の原材料使用量、生産量、ロス発生量、およびエネルギー消費量

B. のデータをそのまま使用した。

- ・ CNF 水分散液の脱水工程の原材料使用量、生産量、ロス発生量、およびエネルギー消費量

B. のデータをそのまま使用した。

- ・ CNF-PMMA 製造工程の原材料使用量、生産量、発生量、およびエネルギー消費量

B. と同様の検討によりデータを実測したが、高せん断加工機を使用したため、消費電力値は 5.3 kW であった。

①-2-4 原単位

各工程に投入される原材料およびエネルギーの負荷については、その上流側を含めた単位あたりのライフサイクル GHG (greenhouse gas) 排出量原単位として、データベース「IDEA v2」の値を使用した。

プラスチック類の焼却処理の際に当該プラスチックの燃焼により発生する CO₂ 量は、ポリカーボネートの分子式を C₁₆H₂₆O₃、メタクリル酸メチルを C₅H₈O₂ として算出した。

電力の GHG 原単位には、0.551kg-CO₂/kWh を用いた。

地球温暖化係数には、IPCC 第 5 次報告書に記載された 100 年係数 (AR5, GWP100) を用いた。

①-3 結果

A. 「前年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る CO₂ 排出量

CNF-PMMA 1 kg のインベントリ分析結果を表 A-1～A-2 にまとめた。各表は以下の分析条件の結果を示したものである。

A-1. 脱水工程 28 年度データ、生産速度 3 kg/hr.、CNF5%→CNF2%、
添加剤 4%

A-2. 脱水工程 28 年度データ、生産速度 3 kg/hr.、CNF5%→CNF5%、
添加剤 10%

A-1 では、CNF 部品の製造までに 5.39 kg- CO₂e/kg の GHG が排出され、廃棄処理で 3.20 kg- CO₂e/kg が排出されることが示された。廃棄処理の負荷は、製造と廃棄を合わせた全体の 37%にあたる。A-2 では、CNF 部品の製造までに 6.77 kg- CO₂e/kg、廃棄処理で 3.13 kg- CO₂e/kg の GHG が排出されることが示された。廃棄処理の負荷は、製造と廃棄を合わせた全体の 32%であった。

A-2 は製品中の CNF 濃度が 5%と、A-1（同 2%）より高いため、CNF の調整に係る負荷の影響が大きくなった。

表 4-1 A-1 脱水工程 28 年度データ、生産速度 3kg/hr.、CNF5%→CNF2%、
添加剤 4%

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2013)	GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]				
水	1.225	kg	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	パルプ	0.02
生産電力	1.000	kWh	系統電力	0.55
廃水	0.245	kg	工業排水処理サービス	0.00
廃棄木粉	0.005	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造				0.58
[CNF 脱水]				
CNF2%水	2.778	kg		1.62
水	2.778	kg	純水, イオン交換膜法	0.01
生産電力	1.983	kWh	系統電力	1.09
廃水	4.550	kg	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.006	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF5%水 1 kg 製造				2.73
[混練]				
CNF5%水	0.389	kg		1.06
PMMA	0.952	kg	メタクリル樹脂	3.11
生産電力	2.023	kWh	系統電力	1.11
添加剤	0.039	kg	試薬 A	0.06
廃木粉・プラスチック	0.010	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
プラスチック炭素	0.010	kg	C ₅ H ₈ O ₂	0.02
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造				5.39
[廃棄]				
CNF5%水	1.000	kg		5.39
廃木粉・プラスチック	1.000	kg	焼却処理(産廃)サービス	1.04
プラスチック炭素	0.980	kg	C ₅ H ₈ O ₂	2.16
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造・廃棄				8.58

表 4-2 A-2 脱水工程 28 年度データ、生産速度 3 kg/hr.、CNF5%→CNF5%、
添加剤 10%

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2013)	GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]				
水	1.225	kg	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	パルプ	0.02
生産電力	1.000	kWh	系統電力	0.55
廃水	0.245	kg	工業排水処理サービス	0.00
廃棄木粉	0.005	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造				0.58
[CNF 脱水]				
CNF2%水	2.778	kg		1.62
水	2.778	kg	純水, イオン交換膜法	0.01
生産電力	1.983	kWh	系統電力	1.09
廃水	4.550	kg	工業排水処理サービス	0.01
廃棄木粉	0.006	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF5%水 1 kg 製造				2.73
[混練]				
CNF5%水	0.918	kg		2.51
PMMA	0.872	kg	メタクリル樹脂	2.85
生産電力	2.230	kWh	系統電力	1.23
添加剤	0.092	kg	試薬 A	0.15
廃木粉・プラスチック	0.010	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
プラスチック炭素	0.009	kg	C ₂ O ₂ H ₈	0.02
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造				6.77
[廃棄]				
CNF5%水	1.000	kg		6.77
廃木粉・プラスチック	1.000	kg	焼却処理(産廃)サービス	1.04
プラスチック炭素	0.950	kg	C ₅ H ₈ O ₂	2.09
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造・廃棄				9.90

B. 「今年度」新規技術条件による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る CO₂ 排出量

CNF-PMMA 1kg のインベントリ分析結果を表 B-1～B-2 にまとめた。各表は以下の分析条件の結果を示したものである。

B-1. 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF5%→CNF5%、
添加剤 10%

B-2. 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF10%→CNF10%、
添加剤 20%

B-1 では、CNF 部品の製造までに 4.08 kg- CO₂e/kg の GHG が排出され、廃棄処理で 3.13 kg- CO₂e/kg が排出されることが示された。廃棄処理の負荷は、製造と廃棄を合わせた全体の 43%にあたる。B-2 では、CNF 部品の製造までに 4.76 kg- CO₂e/kg、廃棄処理で 3.02 kg- CO₂e/kg の GHG が排出されることが示された。廃棄処理の負荷は、製造と廃棄を合わせた全体の 39%であった。

CNF 製造工程、および脱水工程の負荷が、A と比較して減少しているため、廃棄処理の負荷の割合が相対的に上がっている。B-2 では、混練用 CNF 水分散液 1 kg あたりの脱水工程の電力消費量が B-1 の約 4 倍となっているため、製造の負荷の影響がやや大きくなった。なお、混練工程の消費電力量は B-1 と B-2 で同等と仮定したため、B-2 の製造工程の負荷について過小または過大評価の可能性も残る。

表 4-3 B-1 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF5%→CNF5%、
添加剤 10%

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2013)	GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]				
水	1.225	kg	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	パルプ	0.02
生産電力	0.167	kWh	系統電力	0.09
廃水	0.245	kg	工業排水処理サービス	0.00
廃棄木粉	0.005	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造				0.12
[CNF 脱水]				
CNF2%水	2.500	kg		0.31
生産電力	0.525	kWh	系統電力	0.29
廃水	1.500	kg	工業排水処理サービス	0.00
(合計) CNF10%水 1 kg 製造				0.60
[混練]				
CNF10%水	0.918	kg		0.55
PMMA	0.872	kg	メタクリル樹脂	2.85
生産電力	0.900	kWh	系統電力	0.50
添加剤	0.092	kg	試薬 A	0.15
廃木粉・プラスチック	0.010	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
プラスチック炭素	0.009	kg	C ₂ O ₂ H ₈	0.02
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造				4.08
[廃棄]				
CNF5%水	1.000	kg		4.08
廃木粉・プラスチック	1.000	kg	焼却処理(産廃)サービス	1.04
プラスチック炭素	0.950	kg	C ₅ H ₈ O ₂	2.09
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造・廃棄				7.21

表 4-4 B-2 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF10%→CNF10%、
添加剤 20%

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2013)	GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]				
水	1.225	kg	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	パルプ	0.02
生産電力	0.167	kWh	系統電力	0.09
廃水	0.245	kg	工業排水処理サービス	0.00
廃棄木粉	0.005	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造				0.12
[CNF 脱水]				
CNF2%水	5.000	kg		0.62
生産電力	2.050	kWh	系統電力	1.13
廃水	4.000	kg	工業排水処理サービス	0.01
(合計) CNF10%水 1 kg 製造				1.76
[混練]				
CNF10%水	0.842	kg		1.48
PMMA	0.758	kg	メタクリル樹脂	2.48
生産電力	0.900	kWh	系統電力	0.50
添加剤	0.168	kg	試薬 A	0.28
廃木粉・プラスチック	0.010	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
プラスチック炭素	0.008	kg	C ₂ O ₂ H ₈	0.02
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造				4.76
[廃棄]				
CNF5%水	1.000	kg		4.76
廃木粉・プラスチック	1.000	kg	焼却処理(産廃)サービス	1.04
プラスチック炭素	0.900	kg	C ₅ H ₈ O ₂	1.98
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造・廃棄				7.78

C. 「今年度」新規技術条件 α による CNF-PMMA 製造・廃棄に係る CO₂ 排出量

CNF-PMMA 1 kg のインベントリ分析結果を表 C-1～C-2、および図 2 にまとめた。各表は以下の分析条件の結果を示したものである。

C-1. 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF5%→CNF5%、
添加剤 10%
高せん断加工機使用

C-2. 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF10%→CNF10%、
添加剤 20%
高せん断加工機使用

C-1 では、CNF 部品の製造までに 4.17 kg- CO₂e/kg、廃棄処理で 3.13 kg- CO₂e/kg が排出されることが示された。廃棄処理の負荷は、製造と廃棄を合わせた全体の 43%にあたる。C-2 では、CNF 部品の製造までに 4.85 kg- CO₂e/kg、廃棄処理で 3.02 kg- CO₂e/kg の GHG が排出されることが示された。廃棄処理の負荷は、製造と廃棄を合わせた全体の 38%であった。

高せん断加工機を使用することで、混練時の消費電力が若干増加したが、全体への影響はそれほど大きくはなかった。

表 4-5 C-1 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF5%→CNF5%、
 添加剤 10%
 高せん断加工機使用

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2013)	GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]				
水	1.225	kg	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	パルプ	0.02
生産電力	0.167	kWh	系統電力	0.09
廃水	0.245	kg	工業排水処理サービス	0.00
廃棄木粉	0.005	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造				0.12
[CNF 脱水]				
CNF2%水	2.500	kg		0.31
生産電力	0.525	kWh	系統電力	0.29
廃水	1.500	kg	工業排水処理サービス	0.00
(合計) CNF10%水 1 kg 製造				0.60
[混練]				
CNF10%水	0.918	kg		0.55
PMMA	0.872	kg	メタクリル樹脂	2.85
生産電力	1.060	kWh	系統電力	0.58
添加剤	0.092	kg	試薬 A	0.15
廃木粉・プラスチック	0.010	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
プラスチック炭素	0.009	kg	C ₂ O ₂ H ₈	0.02
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造				4.17
[廃棄]				
CNF5%水	1.000	kg		4.17
廃木粉・プラスチック	1.000	kg	焼却処理(産廃)サービス	1.04
プラスチック炭素	0.950	kg	C ₅ H ₈ O ₂	2.09
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造・廃棄				7.30

表 4-6 C-2 脱水工程 29 年度データ、生産速度 5 kg/hr.、CNF10%→CNF10%、
添加剤 20%

高せん断加工機使用

	投入量		GHG 原単位 (100 年指数, IPCC, 2013)	GHG 排出量 kg-CO ₂ e
[CNF 製造]				
水	1.225	kg	純水, イオン交換膜法	0.00
パルプ	0.025	kg	パルプ	0.02
生産電力	0.167	kWh	系統電力	0.09
廃水	0.245	kg	工業排水処理サービス	0.00
廃棄木粉	0.005	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
(合計) CNF2%水 1 kg 製造				0.12
[CNF 脱水]				
CNF2%水	5.000	kg		0.62
生産電力	2.050	kWh	系統電力	1.13
廃水	4.000	kg	工業排水処理サービス	0.01
(合計) CNF10%水 1 kg 製造				1.76
[混練]				
CNF10%水	0.842	kg		1.48
PMMA	0.758	kg	メタクリル樹脂	2.48
生産電力	1.060	kWh	系統電力	0.58
添加剤	0.168	kg	試薬 A	0.28
廃木粉・プラスチック	0.010	kg	焼却処理(産廃)サービス	0.01
プラスチック炭素	0.008	kg	C ₂ O ₂ H ₈	0.02
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造				4.85
[廃棄]				
CNF5%水	1.000	kg		4.85
廃木粉・プラスチック	1.000	kg	焼却処理(産廃)サービス	1.04
プラスチック炭素	0.900	kg	C ₅ H ₈ O ₂	1.98
(合計) CNF-PMMA ペレット 1 kg 製造・廃棄				7.87

①-4 まとめ

新規技術手法で製造された CNF 添加 PMMA 製品について、原材料調達プロセス、製造プロセス、および廃棄処理プロセスの CO₂ 排出量の評価を行った。結果を表 4-7、および図 4-2 にまとめた。新規技術の検討条件として、CNF 製造工程、脱水工程、混練工程の 28 年度の実測データ、および 29 年度の実測データについてそれぞれ評価した。29 年度のデータは、28 年度と比較して

いずれの工程も効率が上がっているため、GHG 排出量はより低い値となった。

表 4-7 CNF-PMMA の GHG 排出量評価結果

表番号	CNF 混練濃度	CNF 製品含有率	データ条件	混練工程 生産速度	GHG 排出量 (原材料～製造) kg-CO _{2e} /kg-CNF-PMMA	GHG 排出量 (原材料～製造～廃棄) kg-CO _{2e} /kg-CNF-PMMA
A-1	CNF5%	CNF2%	28 年度データ	3 kg/hr.	5.39	8.59
A-2	CNF5%	CNF5%		3 kg/hr.	6.77	9.90
B-1	CNF5%	CNF5%	29 年度データ	5 kg/hr.	4.08	7.21
B-2	CNF10%	CNF10%		5 kg/hr.	4.76	7.78
C-1	CNF5%	CNF5%	29 年度データ 高せん断 加工機	5 kg/hr.	4.17	7.30
C-2	CNF10%	CNF10%		5 kg/hr.	4.85	7.87

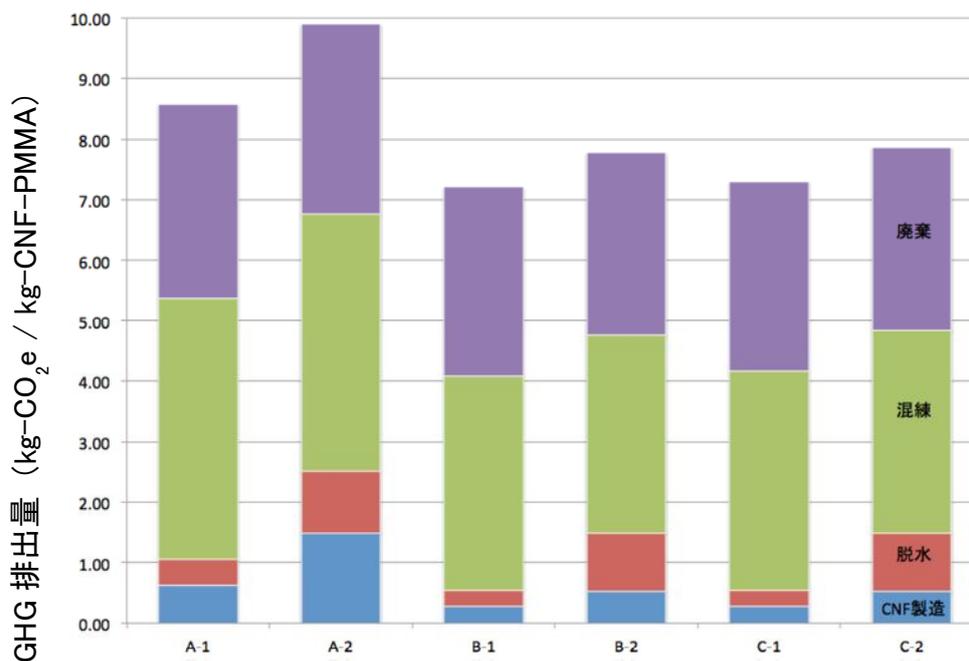


図 4-2 CNF-PMMA 1kg 製造に係る GHG 排出量

② CNF 製品による代替効果の評価

②-1 目的

新規技術により製造した CNF 添加 PMMA を用いて、既存の製品を代替した際の CO₂ 削減効果の評価することを目的とした。代替対象は、PC、建築用および自動車用の板ガラス、大型水槽の 3 種類とした。

②-2 方法

②-2-1 評価範囲と評価条件

評価範囲は、原材料製造工程、CNF 製品あるいは既存製品を製造する工程、および廃棄する工程とする。流通段階、および使用段階については、代替による変化はないと仮定し、評価に含めない。

評価対象とする CNF-PMMA には、表 4-1 に示した条件のうち B-1, B-2, C-1, C-2 を用いた。

②-2-2 データ収集

以下のプロセスについて、データ収集を行った。

A. PC

- ・日本における用途別 PC 需要量

PC の世界需要量は、2011 年の実績値が 320 万トン、2017 年の予測値が 429 万トンである。日本の需要量は 2011 年の実績値が 36 万トン（世界需要量の 11.36%）であることから、2017 年の予測値を 429 万トンの 11.36%、49 万トンとした。

（参照：EnplaNet.com <http://www.enplanet.com/Ja/>）

また、2011 年の用途別実績割合を用いて、2017 年の用途別予測需要量を設定した。

- ・PC の GHG 排出量原単位

IDEAv2 の IPCC2013、100 年指数による GHG 排出量に、産廃焼却処理の負荷と分子量 C₁₆H₂₆O₃ から算出した年少による排出量を加えて、PC の GHG 排出量原単位とした。

B. 建築用および自動車用の板ガラス

- ・建築用、および自動車用の板ガラス需要量

2014 年の実績値、それぞれ 68 万トン、40 万トンを用いた（参照：板ガラス産業の市場構造に関する調査報告 平成 27 年 6 月 26 日 経済産業省）。

- ・板ガラスの GHG 排出量原単位

IDEAv2 により、板ガラスと一般廃棄物埋立処理の IPCC2013、100 年指

数による GHG 排出量を収集し、合算した。

- ・ ガラス、アクリル樹脂の比重

ガラスの比重は 2.5 g/cm³、アクリル樹脂の比重は 1.2 g/cm³ と設定した。

C. 大型水槽

- ・ 水槽に必要なアクリル樹脂のサイズ

美ら海水族館に設置された水槽のサイズ 8.2 m, 22.5 m, 60 cm (110.7 m³) をそのまま用いた。

- ・ アクリル樹脂の GHG 排出量原単位

IDEAv2 の IPCC2013、100 年指数による GHG 排出量を用いた。

- ・ アクリル樹脂の比重

アクリル樹脂の比重は、1.2 g/cm³ とした。

②-3 結果

A. PC

表 4-8 に、日本における用途別 PC 需要量予測値を示した。この数値を用いて、各用途のうち 10%が CNF-PMMA に代替された場合の、GHG 排出量の削減量を算出し、結果を図 4-3 に示した。

図 4-3 では、PC と等量の CNF-PMMA で代替する場合と、高強度化を想定して 5%の減量が可能になった場合との評価結果を示した。GHG 排出量原単位が比較的大きい C-2 で、減量化を考慮しない場合でも、需要量の 10%代替により年間 15 万トン強程度の削減が見込まれることから、PC 代替による効果は大きいと言える。

表 4-8 PC の用途別日本需要量予測

	2017 年用途別需要 予測量 (万トン)
電気電子・OA (筐体)	12
光メディア	10
シート・フィルム・包装	10
自動車・産業機器	5.4
医療・保安	1.9
その他	10
合計	49

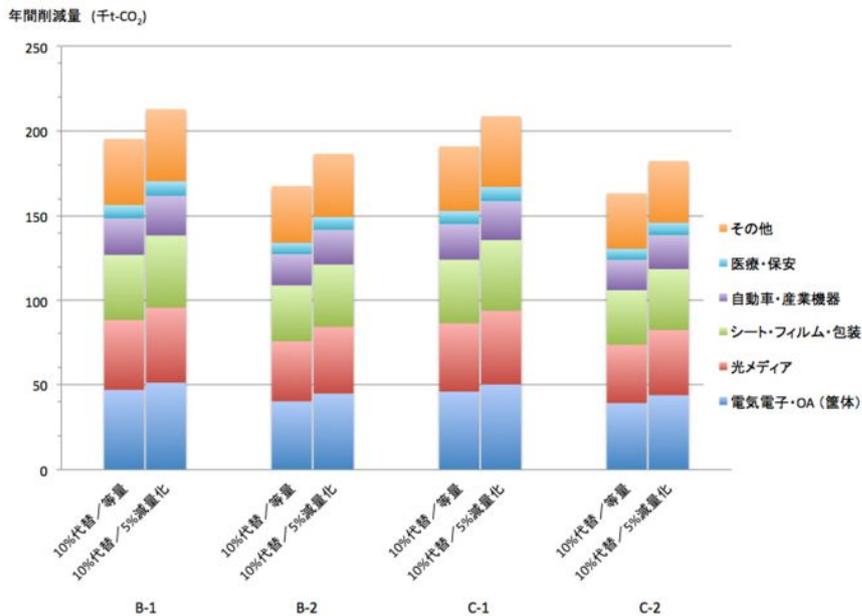


図 4-3 CNF-PMMA の PC 代替による年間削減量

B. 建築用および自動車用の板ガラス

図 4-4 に建築用、および自動車用板ガラスの年間需要量の 5%、または 10% が CNF-PMMA で代替された場合の GHG 排出量の削減量評価結果を示した。板ガラスの GHG 排出量原単位は比較的小さいため、厚みが同じ場合では代替効果はない。厚みを 1/2 にすることができれば、5%の代替でも 5 万トンほどの削減効果が見込めることが示された。

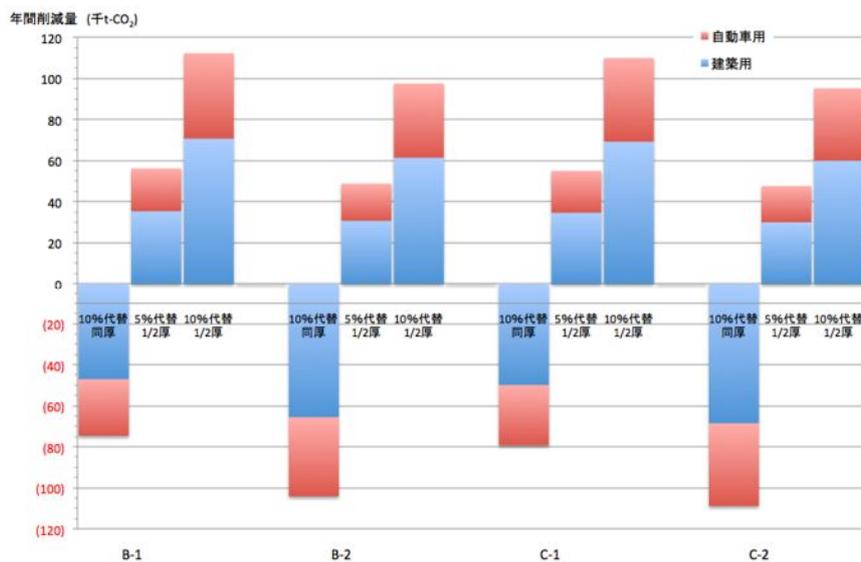


図 4-4 CNF-PMMA の板ガラス代替による年間削減量

C. 大型水槽

美ら海水族館と同じサイズの大型水槽を想定した場合に、アクリル樹脂から CNF-PMMA への代替による GHG 排出量削減効果について評価した結果を図 4-5 に示した。CNF-PMMA のベースとなる樹脂と、既存素材であるアクリル樹脂とで、GHG 排出量原単位に同じ値を用いたため、減量化できなければ効果は得られない。強度強化により厚みを減少させられると仮定し、どの程度まで薄くできれば効果が得られるかを検討した。その結果、厚みを約 4/5 以下にできれば、削減効果が現れることがわかった。

また、厚みが 1/2 になれば、300 トン以上の削減が見込まれることが示された。

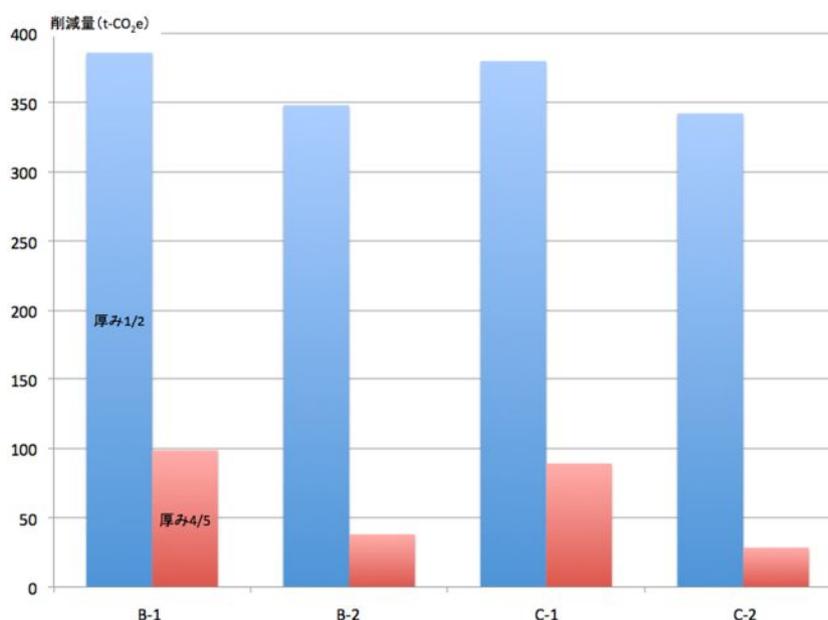


図 4-5 CNF-PMMA のアクリル樹脂大型水槽代替による削減量

②-4 まとめ

既存の素材のうち、PC、板ガラス、大型水槽用アクリル樹脂を CNF-PMMA で代替した場合の GHG 排出量削減効果について評価した。PC と板ガラスについては、日本における年間需要量から、それぞれ 10%程度の代替を想定し、大型水槽は、美ら海水族館と同じサイズの水槽 1 つを想定した。

PC は、GHG 排出量原単位が比較的大きいため、同じ量であっても十分に削減効果が見込まれる。一方で、板ガラスや水族館の水槽素材としては、GHG 排出量を削減するには高強度化による使用量の減少が必須となることが示された。

③ CNF 製品による自動車樹脂部品代替における CO₂ 排出量削減効果の評価

③-1 目的

新規技術により製造した CNF 添加 PMMA を用いて、既存の自動車用樹脂部品を代替した際の GHG 排出量削減効果について評価することを目的とした。

③-2 方法

③-2-1 評価範囲と評価条件

評価範囲は、自動車部品を製造する工程、自動車が走行する工程、および自動車を廃棄する工程とする。なお、今回は既存の樹脂部品の一部を新規素材で代替することの影響を評価することが目的であるため、自動車部品としては、対象とする PC 部品のみを考慮し、その他の部品については影響がないと想定して評価範囲に含めない。また、自動車の組立工程についても、新規素材に代替されることにより変化はないと想定し、評価範囲から除く。

走行工程に関しては、既存部品が新規部品に代替されることで見込まれる軽量化分を考慮し、走行時の燃費が変化することによる影響を評価する。走行工程と廃棄工程の負荷は、自動車 1 台に使用された対象部品のみを考慮し、重量配分により評価する。

機能単位は、乗用車 1 台の 10 年間の走行とする。

③-2-2 データ収集

以下のプロセスについて、データ収集を行った。

- ・ 自動車（軽・小型・普通乗用車）の 1 台あたりの平均重量
「乗用車（自家用・営業用）の大型化（重量化）の推移（平成 26 年度、環境省）」
- ・ 燃費平均値
「ガソリン乗用車の JC08 モード燃費平均値（平成 28 年度、国土交通省）」
- ・ 1 台あたりの対象材料の使用量
「EmplaNet.com（平成 30 年 1 月）」
- ・ 1 台あたりのライフサイクル走行距離
1 年あたり 10,000 km、ライフサイクルあたり 100,000 km とした。

③-2-3 原単位

ガソリンの製造および PC 製造に係る GHG 排出原単位については、データベース「IDEAv2」から収集した。ガソリンの使用に伴う CO₂ 排出量は、環境省の「温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度における算定方法・排

出係数一覧」から収集し、PCの廃棄に伴うCO₂排出量は、分子量C₁₆H₂₆O₃から算出した。

GHG排出量を算出する際の特性化係数には、IPCCの第5次報告書（2013年）の地球温暖化係数（100年値）を使用した。

③-3 結果

表4-9に、評価に用いたデータを示す。CNF-PMMA 1kg製造に係るGHG排出量は、第1章のB-1, B-2, C-1, C-2で算出した値を用いた。

評価は、自動車1台における代替対象材料の使用量6kgに対し、これがCNF-PMMAに代替された場合の重量変化を、0%の場合と-5%の場合で設定し、車両重量による燃費算定式（燃費(km/L) = -0.0122 × CNF部材を導入した自動車1台の重量(kg) + 31.852 : CNFを用いた自動車製品に関するLCAガイドライン）を用いてライフサイクルにおけるガソリン使用量を算出した。

表4-9 自動車のライフサイクルGHG排出量評価用データ

	データ	備考
燃費	21.6 km/L	ガソリン乗用車のJC08モード燃費平均値の推移（国土交通省H29.3）
車両重量平均値	1,359 kg/台	乗用車（自家用・営業用）の大型化（重量化）の推移（環境省）26年度
自動車1台に対する対象とする従来材料の使用量	6 kg	自動車1台あたりエンプラ使用量 32.1kg、エンプラ中PC構成比19% 参照：EnplaNet.com
強度アップによる部材軽量化	0%, 5%	
1台あたりの重量減少	0.0002%	5%軽量化の場合
1台あたり走行距離	100,000 km	10,000 km / 1年 × 10年
排出係数（GHG排出量：IPCC2013,100年係数）		
ガソリン	2.88 kg-CO ₂ e/L	IDEAv2 ガソリン（原料・製造） 環境省温室効果ガス排出量算定・報告・公表制度における排出係数 ガソリン（使用）
PC	11.22 kg-CO ₂ e/kg	IDEAv2 PC（原料・製造・使用） 化学式より算出（廃棄）

表 4-10、および図 4-6 に、自動車 1 台あたりのライフサイクル GHG 排出量の評価結果を示した。

CNF-PMMA の GHG 排出量原単位が最も小さい条件である B-1 で、部品あたりの削減率が 16%、さらに 5%の軽量化が実現すれば、削減率 20%が見込まれることが示された。また、CNF 含有率が 5%から 10%に増加すると、削減率はわずかに減少することが示された。

表 4-10 CNF-PMMA 自動車部品のライフサイクル GHG 排出量評価結果

	燃費 (Km/L)	ガソリン量 (L)	GHG 排出量 (kg-CO ₂ e/ kg-CNF-PMMA)					部品 1年あたり	部品あたり 削減率
			部品製造	部品走行	部品廃棄	部品全体	部品		
PC	15.27	6547.85	51.03	82.60	15.76	149.40	14.94		
CNF-PMMA(B-1) 軽量化 0%	15.27	6547.85	24.30	82.60	18.64	125.54	12.55		
削減量	0.00	0.00	26.74	0.00	-2.88	23.86	2.39	16%	
CNF-PMMA(B-1) 軽量化 5%	15.28	6546.29	23.08	78.47	17.71	119.26	11.93		
削減量	0.00	1.56	27.95	4.13	-1.94	30.14	3.01	20%	
CNF-PMMA(B-2) 軽量化 0%	15.27	6547.85	28.35	82.60	17.98	128.93	12.89		
削減量	0.00	0.00	22.69	0.00	-2.22	20.47	2.05	14%	
CNF-PMMA(B-2) 軽量化 5%	15.28	6546.29	26.93	78.47	17.08	122.48	12.25		
削減量	0.00	1.56	24.11	4.13	-1.32	26.91	2.69	18%	
CNF-PMMA(C-1) 軽量化 0%	15.27	6547.85	24.83	82.60	18.64	126.07	12.61		
削減量	0.00	0.00	26.20	0.00	-2.88	23.33	2.33	16%	
CNF-PMMA(C-1) 軽量化 5%	15.28	6546.29	23.59	78.47	17.71	119.77	11.98		
削減量	0.00	1.56	27.44	4.13	-1.94	29.63	2.96	20%	
CNF-PMMA(C-2) 軽量化 0%	15.27	6547.85	28.88	82.60	17.98	129.47	12.95		
削減量	0.00	0.00	22.15	0.00	-2.22	19.93	1.99	13%	
CNF-PMMA(C-2) 軽量化 5%	15.28	6546.29	27.44	78.47	17.08	122.99	12.30		
削減量	0.00	1.56	23.60	4.13	-1.32	26.41	2.64	18%	

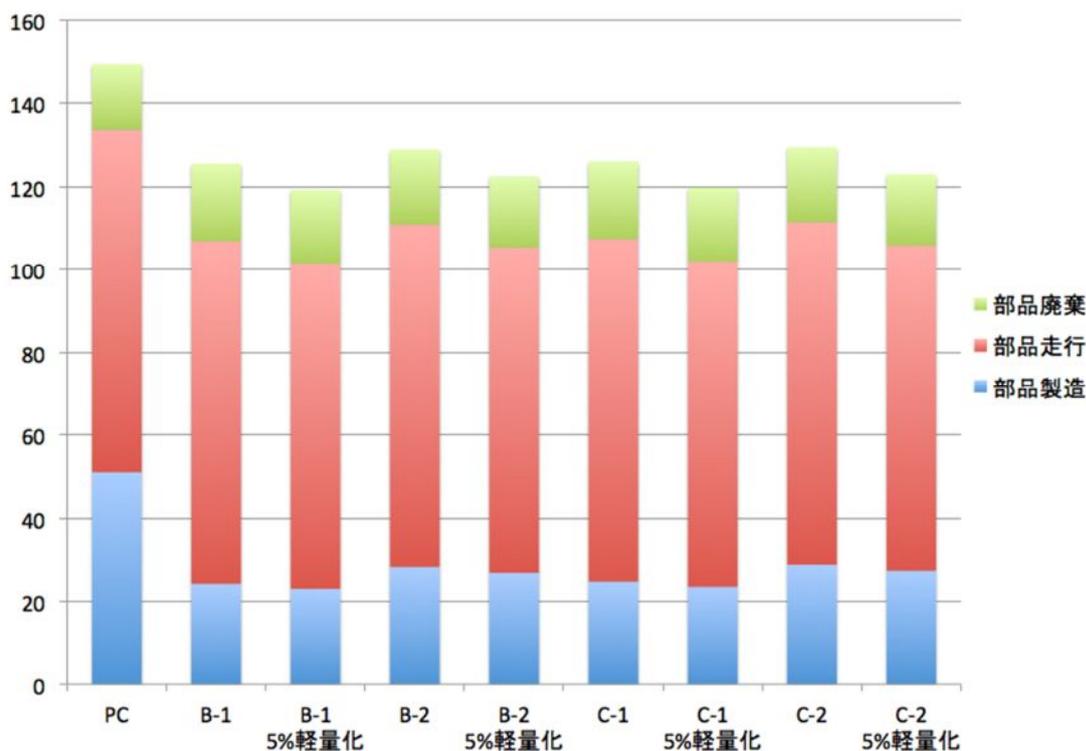


図 4-6 CNF-PMMA 自動車部品のライフサイクル GHG 排出量

③-4 まとめと今後

新規技術を用いて製造された CNF 添加 PMMA について、CO₂ 排出量の評価を行った。CNF-PMMA 製造においては、今年度新たに得られた製造条件により、より低い CO₂ 排出量が実現した。この値を用いて、既存の素材を当該 CNF-PMMA で代替することの効果の評価したところ、PC に関しては、需要量の 10% を代替することにより、年間 15~20 万トンの GHG を削減できることが示された。一方で、板ガラスや大型水槽用のアクリル樹脂については、CNF-PMMA の高強度化による使用量の低減率がカギを握ることが示唆された。自動車部品としては、PC 部品の代替に限ったため、削減効果は大きくはないが、部品あたりで見ると、13~20% の削減が見込めることが示唆された。

今後は、素材の機能面からの代替可能性、および高強度化による使用量削減についての検討が期待される。

(5) CNF の利活用に関する現況の調査の実施

【調査目的】

CNF の製造、応用に関する技術の進展は非常に速いため、現状の CNF の利活用における技術動向を調査し、その結果を速やかにフィードバックすることにより事業の円滑な推進を図ることを目的とした。

本調査では、CNF の製造において、CNF の脱水・混練技術における最新の技術動向の調査、および樹脂混練に関して助剤に関する技術動向を調査した。

【調査の背景】

CNFは、植物起因のセルロースをナノ化处理（機械的解繊やTEMPO触媒酸化など）した、繊維幅が数～数十nm、繊維長が数百nmの微小繊維であり、軽量、高弾性、高強度、低線熱膨張性を有するほか、繊維径が光の波長よりも短く素材そのものにほとんど可視光吸収が無いため、光散乱・吸収が抑制されるという性質を有している。このため、CNFによって、透過性の高い薄膜を得ることができるという特長を有している。

一般的に、CNFは、ナノ化处理（機械的解繊やTEMPO触媒酸化など）して製造されるが、CNFは非常に親水性が高いため、製造時における水分との分離が困難とされている。このため、製造されたCNFは、水溶液中に分散した状態で一般的に提供される。CNFを製造現場から加工工場に運搬するには、大量の水分とともにCNFを運搬しなければならず、多大な運送コストとエネルギーが必要となる。搬送先の製造現場では、搬送された水溶液状態のCNFから水分を除去して、CNFの水分量を減少させた上で加工する必要がある。以上のように、CNFは、優れた性質を有していることから様々な利活用が想定されているにも関わらず、上述したような水分除去が技術上の問題となっており、かかる問題を解決することができれば、これまで以上の速さで製品展開が見込まれる。

一方、照明材、光学材料、雑貨等の素材として、アクリルやPMMAが使用されている。このアクリルやPMMAは、硬度に優れ、耐候性と透明性を兼ね備えた材料である。しかし、物理的強度などではPC等の他の透明性ポリマーに対して低いので、使用する用途が限定されている。このため、上述した高強度等の特性を有するCNFとアクリル等の樹脂とを適切に混合することができれば、その透明性を維持しつつ物理的強度を増大できる可能性があるため、新たな機能を有する製品展開が見込まれる。

【現在の技術】

CNFの脱水に関して、CNFを加熱乾燥して脱水すれば、CNFの水分を減少

させることができる可能性はある。しかし、加熱乾燥のために多大なエネルギーを必要とするし、加熱乾燥の段階で CNF が変質してしまう可能性もある。一方、CNF の懸濁液を吸引濾過して CNF シートを製造する方法も検討されている。しかし、濾過に非常に時間がかかり脱水効率が悪い。

CNF の樹脂混練に関して、従来、浸漬法による複合化ではあるが、CNF とアクリルや PMMA 等のポリマー原料を複合利用することによって透明材料を構築した例がある。しかし、上述したポリマー原料は、高疎水性、高粘性のものも多い。このため、ポリマー原料と水を多く含む親水性の CNF を混合して均一分散させることは難しい。均一に分散させようとするれば、強い機械的剪断力を加えて混練しなければならず、多大なエネルギーが必要になる。CNF を疎水性に改質すれば均一分散はさせやすくなるが、改質のために試薬を使用しなければならず、改質に多大なコストが発生するなどの問題が存在するというのが実情である。

【調査結果】

① CNF の脱水に関する最新の技術調査（2015 年～2017 年 7 月）

①-1 特許出願に基づく技術動向

1) CNF の水分除去技術について

CNF の水分除去技術を把握するために、特許出願件数の動向を確認した。

検索エンジンには、JP-NET を使用し、2015 年 1 月 1 日～2017 年 7 月 1 日までの出願を対象として、以下の検索で絞り込みを行った。

絞込の結果、103 件の出願が検索された。

セルロースナノファイバーから水分を除去する技術 検索式	
1	VTC=セルロース<5W>ナノファイバ
2	VTC=セルロース<5W>マイクロファイバ
3	VTC=セルロース<5W>マイクロファイバ
4	VTC=セルロース<5W>マイクロファイバ
5	VTC=セルロース<5W>微細繊維
6	VTC=セルロース<5W>マイクロ繊維
7	VTC=セルロース<5W>マイクロ繊維
8	VTC=セルロース<5W>ナノ繊維
9	VTC=セルロースナノ<5W>粒子
10	VTC=ナノファイバ<5W>セルロース
11	VTC=マイクロファイバ<5W>セルロース
12	VTC=微細繊維<5W>セルロース
13	VTC=微小繊維<5W>セルロース
14	VTC=ナノ<5W>セルロース
15	VTC=マイクロ繊維<5W>セルロース
16	HTC=ナノセルロース+マイクロセルロース+マイクロセルロース+微細植物繊維
17	HTC=セルロース微小繊維+セルロースナノ繊維
18	HTC=微細セルロース繊維+微小セルロース繊維+微細セルロースファイバ+微細化セルロース繊維+微細化セルロースファイバ
19	HTC=セルロースナノファイバ+マイクロファイバ+セルロース
20	T=#1-#19
21	AD=20150101---20170701
22	PAD=20150101---20170701
23	T=#21+#22 // 2015年以降2017年1月1日までの出願
24	T=#20 // セルロースナノファイバ 全体
25	HTC=脱水+乾燥+水分除去+水分除去+水除去+水分蒸+水除去+水分を除去+水分を分離+水分を除去+水分の分離+水分の除去
26	HTC=液体を除去+液体を分離+液体を除去+液体の除去+液体の分離+液体の除去+液体除去+液体除去+液体分離
27	HTC=濃縮+蒸餾
28	T=#24+#26+#27 // 分析対象1:セルロースナノファイバーから水分を除去する技術

合計 103件 (山本、ス、公開優先)

VTC：近傍検索（タイトル～クレーム） VTX：近傍検索（全文）
 HTC：タイトル～クレーム T：結合コマンド
 AD：出願日 PAD：国際出願日
 HTX：全文

2) 水分除去技術に関する特許出願件数の動向について

2015年1月1日～2017年7月1日の出願件数は、103件であった。

上記調査範囲内において、水分除去技術に関する特許出願は、平成28年度の調査結果同様に増加傾向にあることから、研究開発が継続して行われている分野であると思われる。

図5-1では、2016年1月以降出願が減少傾向にあるが、この原因としては公開の時期が現原因であると思われる。調査範囲の末日が2017年7月1日であることから、その1年6カ月前の2016年1月以降に出願された技術に関しては調査時点で公開されていないものが多数含まれているものと考えられる。

一方、2015年12月までの出願（図5-1では2015年10月までの出願）については、公開がほぼ行われているものと考えられる。このため、平成28年度の調査結果と比較する場合には2015年までの出願と比較することが望ましい。

2015年の出願は75件であり、2014年までの直近出願では2012年が48件、2013年が58件、2014年が54件であることから、出願は継続して増加していることが確認できる。なお、2017年以降については、出願が検索されなかった。図5-1は、横軸は時系列を示し、縦軸は出願数を示している。例えば、時系列における2016年10月とは、2016年10月～2016年12月間に出願された件数を示している。

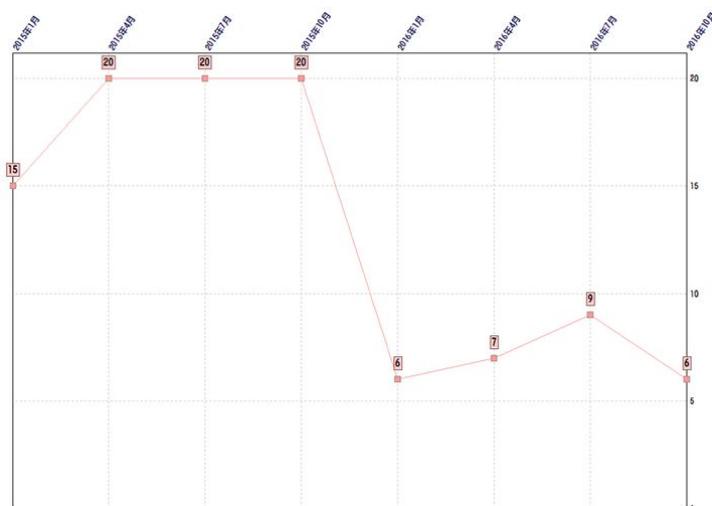


図5-1 水分除去技術に関する特許出願件数の動向

3) ナノファイバーのサイズ別技術について

繊維をサイズ別（ナノ、マイクロ）で区分した際の図 5-2 である。ナノレベルのサイズに関する技術開発が、引き続き行われていることが確認できる。

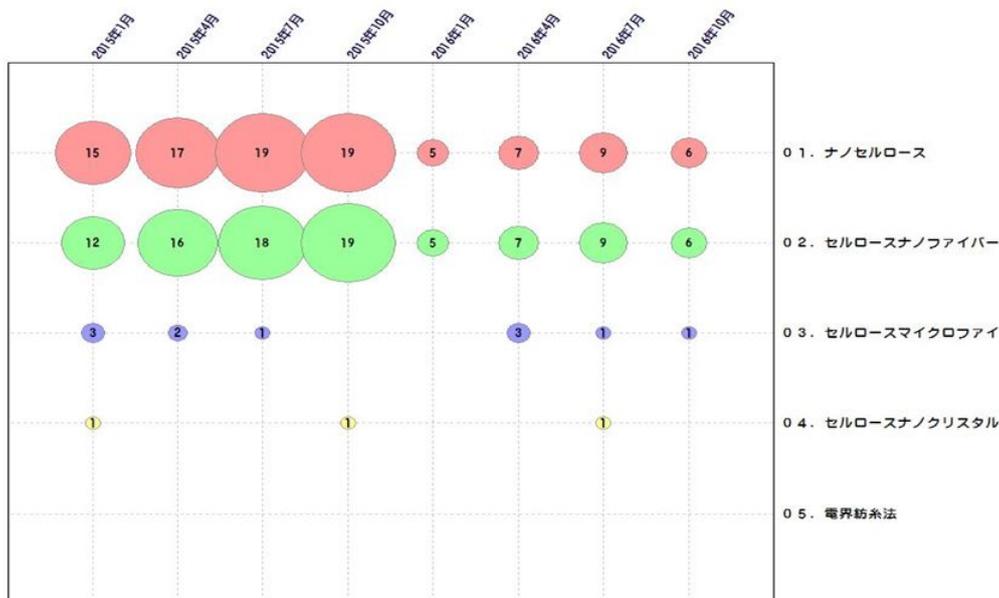


図 5-2 ナノファイバーのサイズ別技術

4) 製造工程における工程および水分除去について

図 5-3 は、工程で区分した際のものであり、図 5-4 は、水分除去工程における詳細カテゴリについて示したものである。図 5-3 に示すように、水分除去工程は、大きく機械的脱水工程（グラフの上枠）と乾燥技術を利用した乾燥脱水工程（グラフの下枠）とに分けることができる。水分を除去する技術としては、乾燥脱水工程に関する技術について開発が継続して行われていることが確認できる。

乾燥脱水工程に関する技術うち、加熱乾燥、凍結乾燥および真空乾燥に関する技術が増加傾向にある、比較的新しい技術である超臨界技術の出願が確認されなかった。この理由としては、超臨界技術はまだ研究段階の技術の可能性があると示唆された。

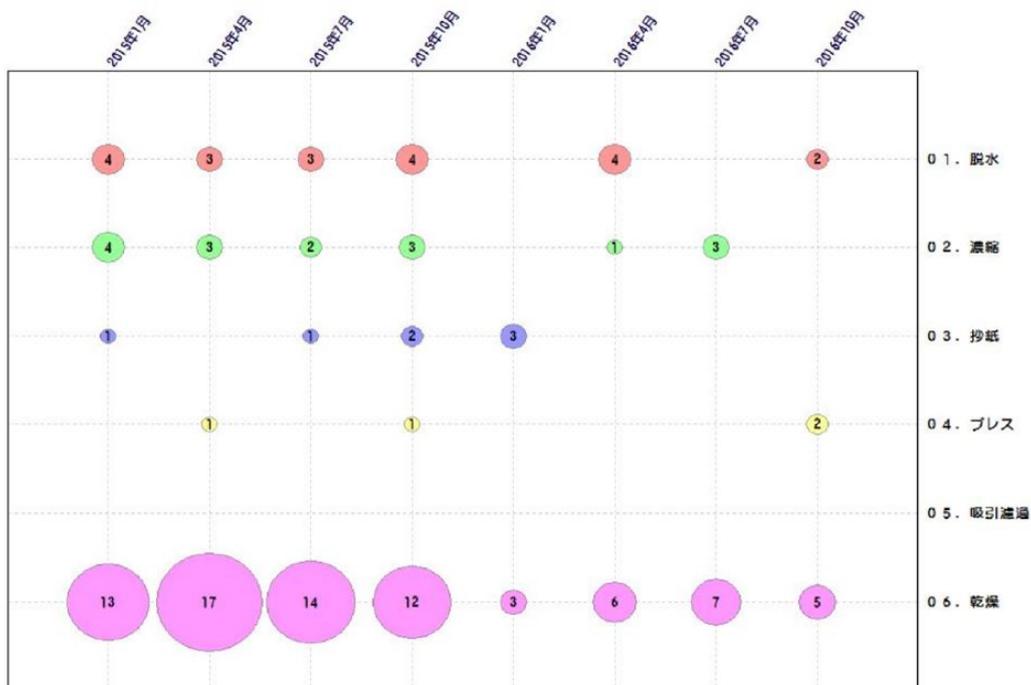


図 5-3 製造工程における工程

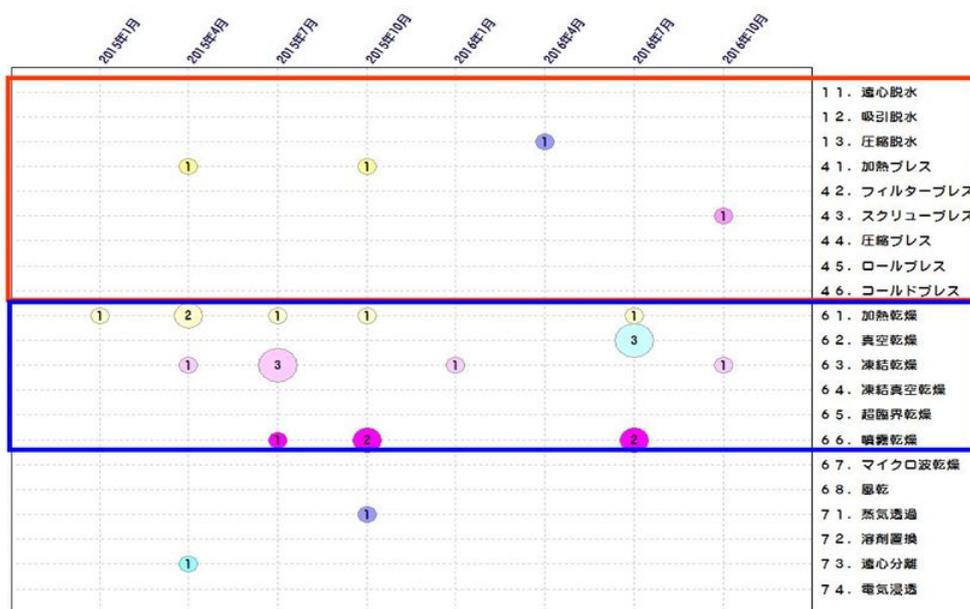


図 5-4 製造工程における水分除去

5) 使用器具について

水分除去工程に使用される主要器具を区分した図 5-5 である。

水分除去工程には、主要器具として、不織布、ワイヤーおよび金網を用い

た技術が増加傾向にあり、吸水フェルトや給水紙などの吸水紙関連を利用した技術が減少傾向にあることが確認できる。

上記給水紙関連の技術は、2014年までは上記不織布等の技術と同様に増加傾向にあったが、上記不織布等の技術が2015年以降も増加傾向にあるのに対して、当該技術が減少傾向にある。この理由としては、近年、上記不織布等の分野において技術的ブレイクスルーの技術の存在の可能性が示唆された。

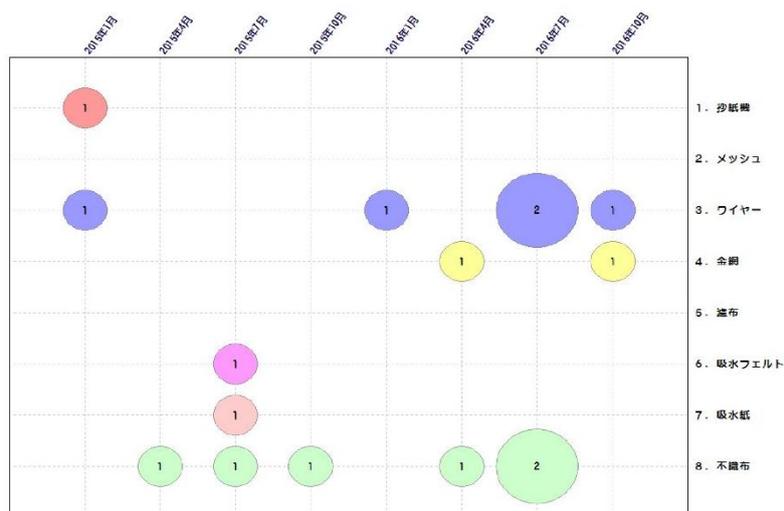


図 5-5 水分除去工程に使用される主要器具

6) 製造物（成果物）について

製造物（成果物）の区分を時系列で示した図 5-6 である。

製造物（成果物）として、CNF を利用した分散液、液状組成物などの液体状の製品（グラフ項目では液に相当する）に関する技術が増加していることが確認できる。

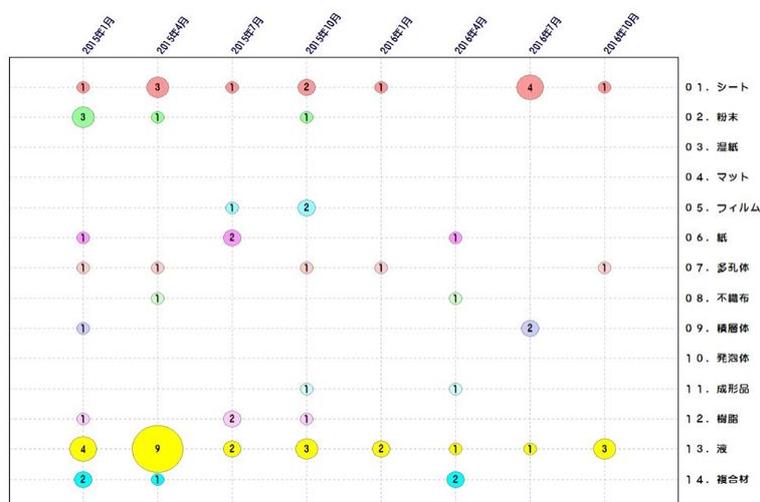


図 5-6 製造物（成果物）の区分に関する時系列

7) 製造物（成果物）の用途について

製造物（成果物）の用途を時系列で示した図 5-7, 8 である。製造物（成果物）の用途としては、塗料、化粧品、医薬品、包装材料に関する技術が増加していることが確認できる。

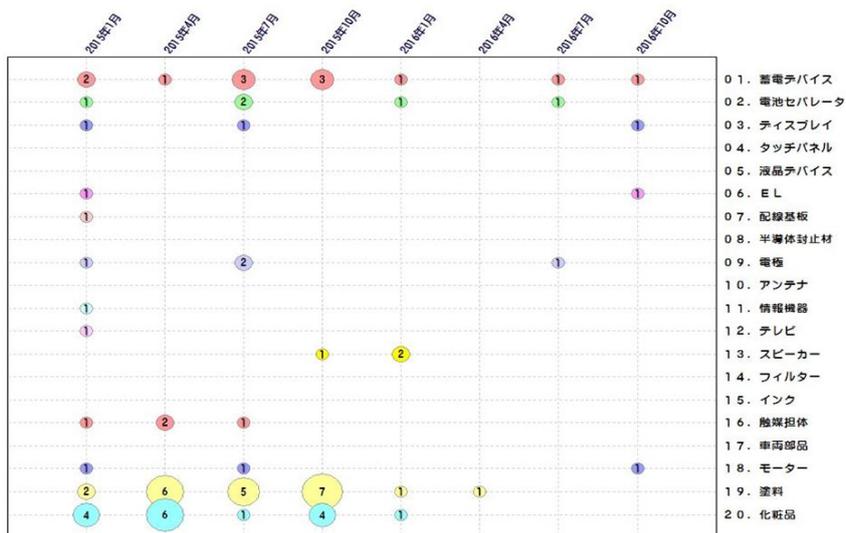


図 5-7 製造物（成果物）の用途に関する時系列-1

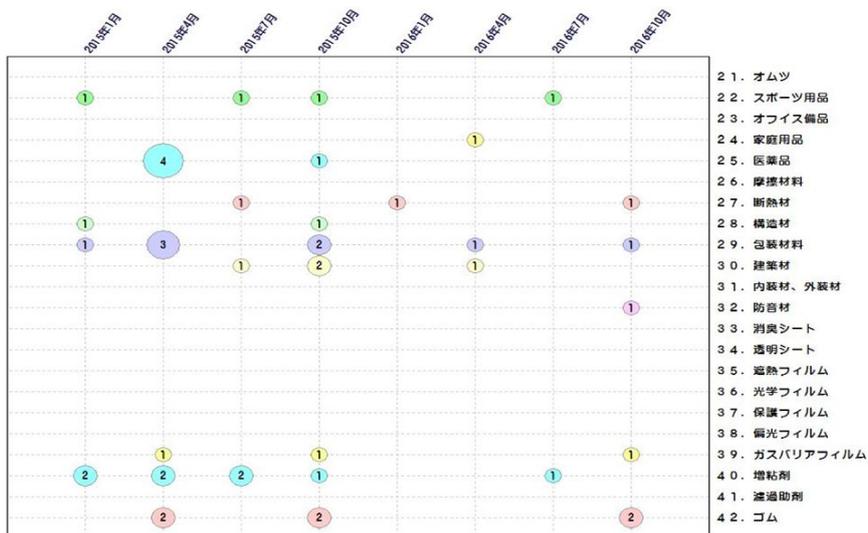


図 5-8 製造物（成果物）の用途に関する時系列-2

①-2 web 上の技術動向

1) 検索エンジンとして Google を使用して、検索式（セルローズナノファイバー×（シート+パウダー+粉末））で絞り込みを行った。

検索時点における収集件数は、280 件であった。

なお、Google の情報は、随時変更され、検索対象の順位も検索時点で入れ替わることが多く、情報も体系化されているものでもない。このため、今回の調査結果と前回調査の結果とを厳密に比較することは困難である。

2) 製造物（成果物）の用途について

web 上では、CNF を用いた製造物（成果物）の用途としては、オムツ、化粧品、包装材料が多い傾向にある。この傾向は、特許出願を対象とした際の製造物（成果物）の用途と似た傾向にあることが確認できる（図 5-9）。

企業・大学別のグラフからは、オムツに関しては日本製紙、化粧品に関しては王子ホールディングス、包装材料に関しては王子ホールディングス、日本製紙、中越パルプが注力していることが推察される（図 5-10）。

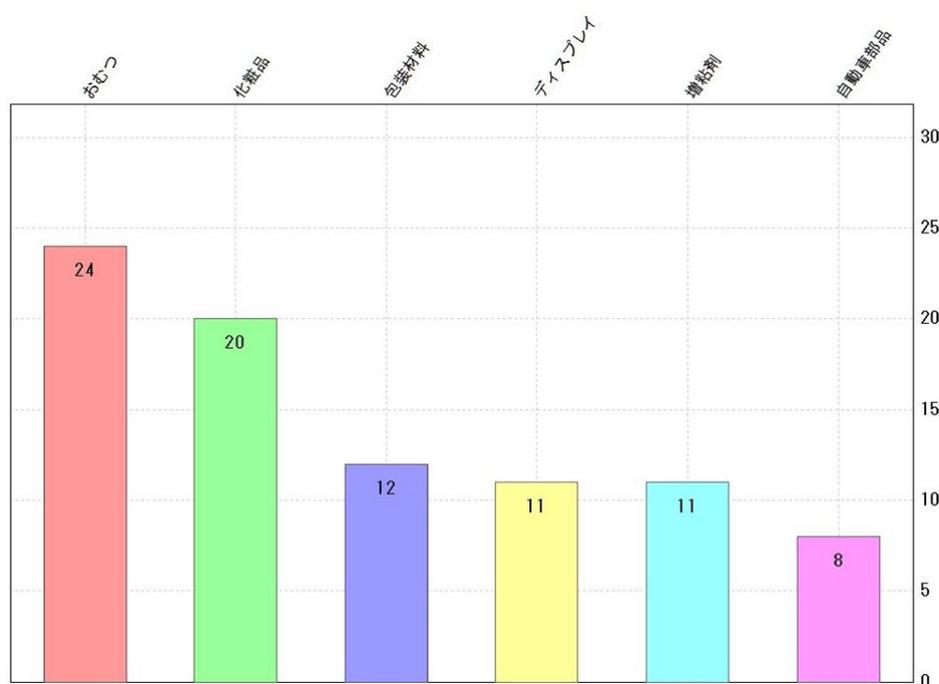


図 5-9 CNF を用いた製造物（成果物）の用途

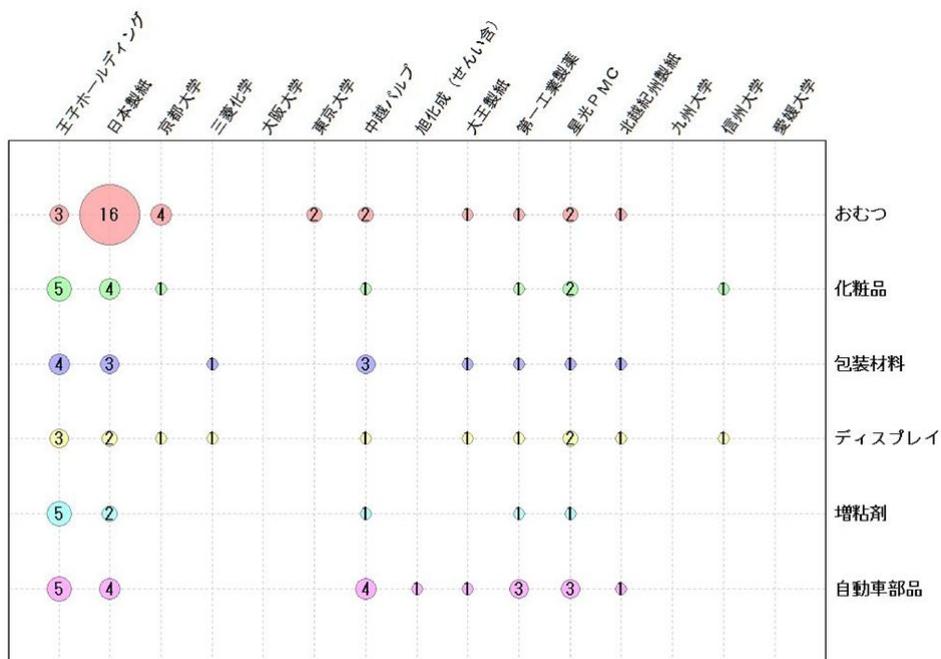


図 5-10 CNF を用いた製造物（成果物）の用途（企業・大学別）

3) 製造物（成果物）の機能について

製造物（成果物）としては、透明性を有する製品が最も多く、消臭、抗菌の順に確認された。なお、この傾向は前回の調整結果と同様の傾向であった。

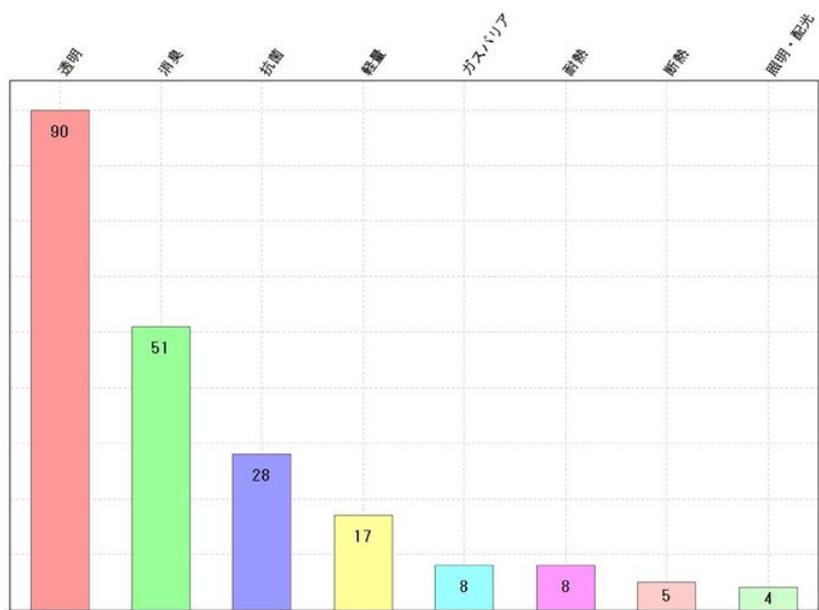


図 5-11 CNF を用いた製造物（成果物）の機能

4) 製造物（成果物）の機能と用途との関係について

以下の図 5-12 は、製造物（成果物）の機能を横軸とし、製造物（成果物）の用途を縦軸として示した。

オムツの分野では、消臭機能がもっとも関連性が高くなっていることから、CNF と消臭機能を有する物質とを関連させた技術の重要度が増加していることが推察される。

化粧品の分野では、透明の機能がもっとも関連性が高くなっていることから、化粧品の分野において、CNF の透明性の機能を利用した技術（増粘剤や分散剤など）が注目されていると推察される。

ディスプレイの分野では、透明性を有する関連製品の割合が高い傾向にあることが確認できる。つまり、かかる分野では、CNF の透明性の機能を活用した技術の重要度が増加していることが推察される。

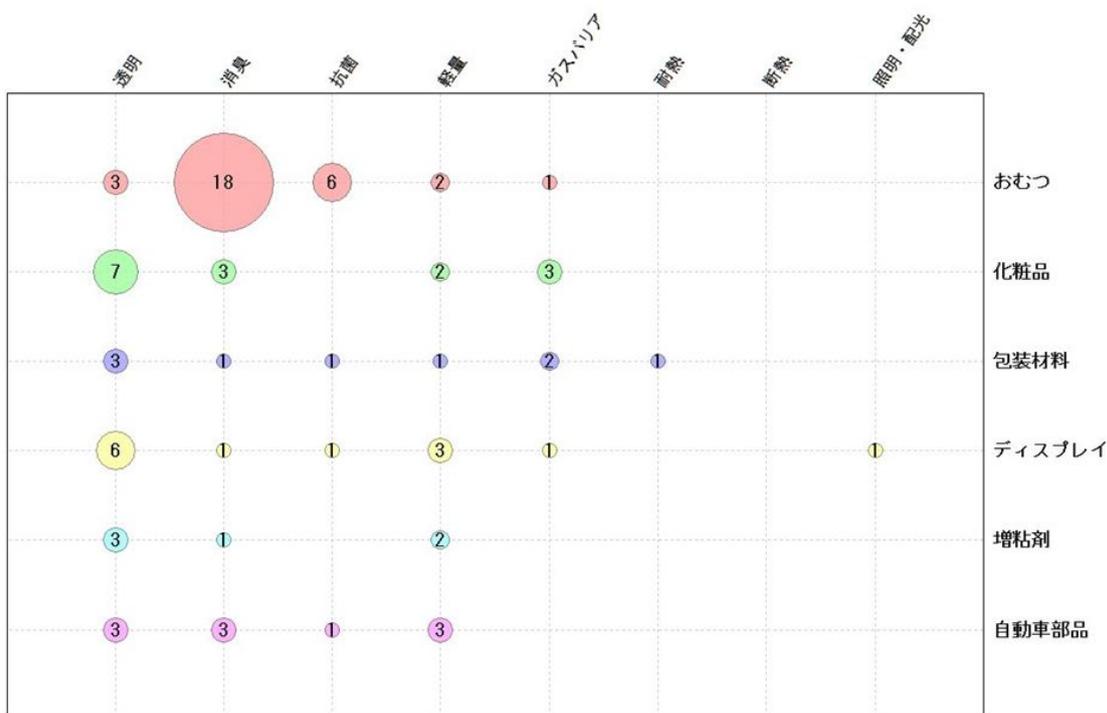


図 5-12 製造物（成果物）の機能と用途との関係

①-3 まとめ

1) 上記調査により、2015 年以降においても、CNF を含有した水溶液等から水分を除去する水分除去工程においては、乾燥脱水工程に関する技術開発が機械的脱水工程に比べて引き続き増加傾向にあることが確認された。

水分を除去する工程に使用される主要器具に関する技術については、不織布、ワイヤーおよび金網を利用した技術が増加している一方、これまで不織

布等と同様に増加していた吸水紙関連の技術が減少傾向にあることが確認された。理由の一つとして、不織布等の技術において、近年、何らかの革新的な技術提案の可能性が示唆された。

2) CNF を活用した関連製品としては、シート、紙、多孔体、樹脂、液などの形態に係る発明に関する出願は定期的に行われている。このうち、CNF を利用した液体状の製品に関する技術が他の関連製品技術に比べて注目されていることが確認された。

3) CNF を活用した近年の web 上の技術では、オムツ、化粧品、包装材料が多い傾向にある。この傾向は、特許出願を対象とした際の製造物（成果物）の用途と似た傾向にあることから、特許出願が研究主体の出願よりも製品主体の出願にシフトしてきている傾向にあると思われる。

② CNF の混練に関する最新の技術調査（2015 年～2017 年 7 月）

②-1 特許出願に基づく技術動向

1) CNF と樹脂の混練技術について

CNF と樹脂の混練技術を把握するために、特許出願件数の動向を確認した。

検索エンジンには、JP-NET を使用し、2015 年 1 月 1 日～2017 年 7 月 1 日までの出願を対象として、以下の検索で絞り込みを行った。

絞込の結果、67 件の出願が検索された。

セルロースナノファイバーを樹脂に混練する技術	
検索式	
1	VTC=セルロース<5W>ナノファイバ
2	VTC=セルロース<5W>マイクロファイバ
3	VTC=セルロース<3W>マイクロファイバ
4	VTC=セルロース<5W>マイクロフィブリル
5	VTC=セルロース<5W>微細繊維
6	VTC=セルロース<5W>ミクロ繊維
7	VTC=セルロース<5W>マイクロ繊維
8	VTC=セルロース<5W>ナノ繊維
9	VTC=セルロースナノ<5W>粒子
10	VTC=ナノフィブリル<5W>セルロース
11	VTC=マイクロフィブリル<5W>セルロース
12	VTC=微細繊維<5W>セルロース
13	VTC=微小繊維<5W>セルロース
14	VTC=ナノ<5W>セルロース
15	VTC=マイクロ繊維<5W>セルロース
16	HTC=ナノセルロース+マイクロセルロース+マイクロセルロース+微細植物繊維
17	HTC=セルロース微小繊維+セルロースナノ繊維
18	HTC=微細セルロース繊維+微小セルロース繊維+微細セルロースファイバ+微細化セルロース繊維+微細化セルロースファイバ
19	HTC=セルロースナノフィブリル+マイクロファイバ+セルロース
20	T=#1-#19
21	AD=20150101--20170701
22	PAD=20150101--20170701
23	T=#21+#22 // 2015年以降2017年1月1日までの出願
24	T=#20 // セルロースナノファイバ 全体
25	VTC=#24 & (樹脂 + プラスチック + プラスティック + レジン) & (混 + 複合 + 結合 + 含浸) // 一文中
26	VTC=#24 & (ビニル + ポリプロピレン + ポリアミド + フェノール + アクリル + メタクリル) & (混 + 複合 + 結合 + 含浸) // 一文中
27	T=#25+#26 // 分析対象2:セルロースナノファイバーを樹脂に混練する技術
合計 67件 (出願ベース・公開優先)	

「検索コマンド」

VTC：近傍検索（タイトル～クレーム） VTX：近傍検索（全文）
HTC：タイトル～クレーム T：結合コマンド
AD：出願日 PAD：国際出願日
HTX：全文

2) CNF と樹脂の混練技術に関する特許出願件数の動向について

2015年1月1日～2017年7月1日の出願件数は、67件であった。

上記調査範囲内において、混練技術に関する特許出願は、平成28年度の調査結果同様に増加傾向にあることから、研究開発が引き続き継続して行われている分野であると思われる。

図5-13では、2016年1月以降出願が減少傾向にあるが、これは公開の時期が原因であると思われる。調査範囲の末日が2017年7月1日であることから、その1年6カ月前の2016年1月以降に出願された技術に関しては調査時点で公開されていないものが多数含まれているものと考えられる。

一方、2015年12月までの出願（図5-13では2015年10月までの出願）については、公開がほぼ行われているものと考えられる。このため、平成28年度の調査結果と比較する場合には2015年までの出願と比較することが望ましい。

2015年の出願は43件であり、2014年までの直近出願では2012年が35件、2013年が30件、2014年が37件であることから、出願は継続して増加していることが確認できる。

なお、2017年以降については、出願が検索されなかった。

図5-13は、横軸は時系列を示し、縦軸は出願数を示している。例えば、時系列における2016年10月とは、2016年10月～2016年12月間に出願された件数を示している。

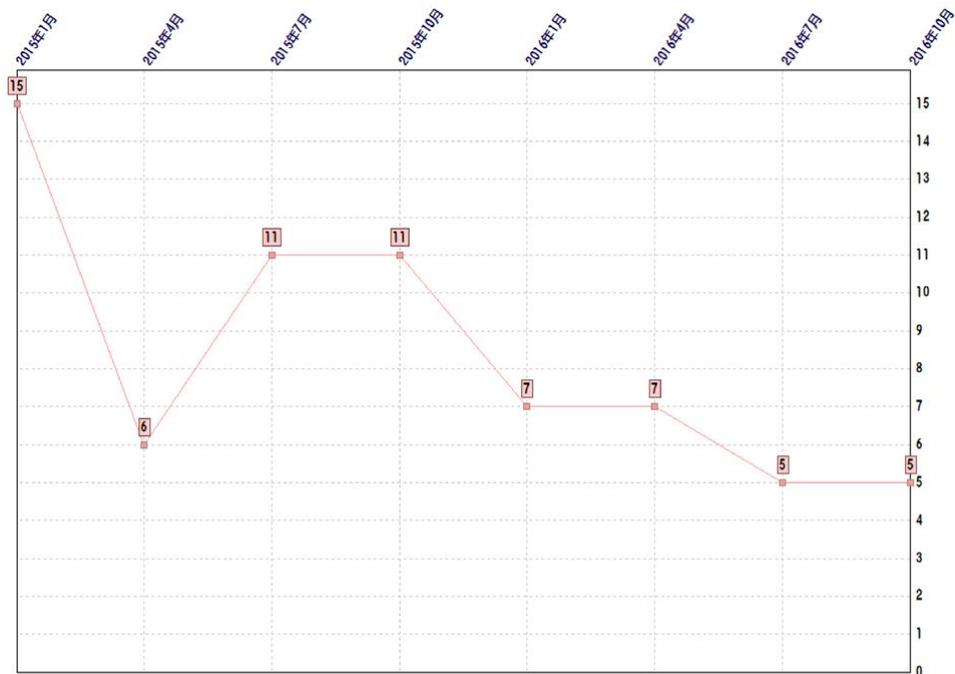


図 5-13 CNF と樹脂の混練技術に関する特許出願件数の動向

2) CNF のサイズ別技術について

繊維をサイズ別（ナノ、マイクロ）で区分した際の図 5-14 である。ナノレベルのサイズに関する技術開発が、引き続き行われていることが確認できる。

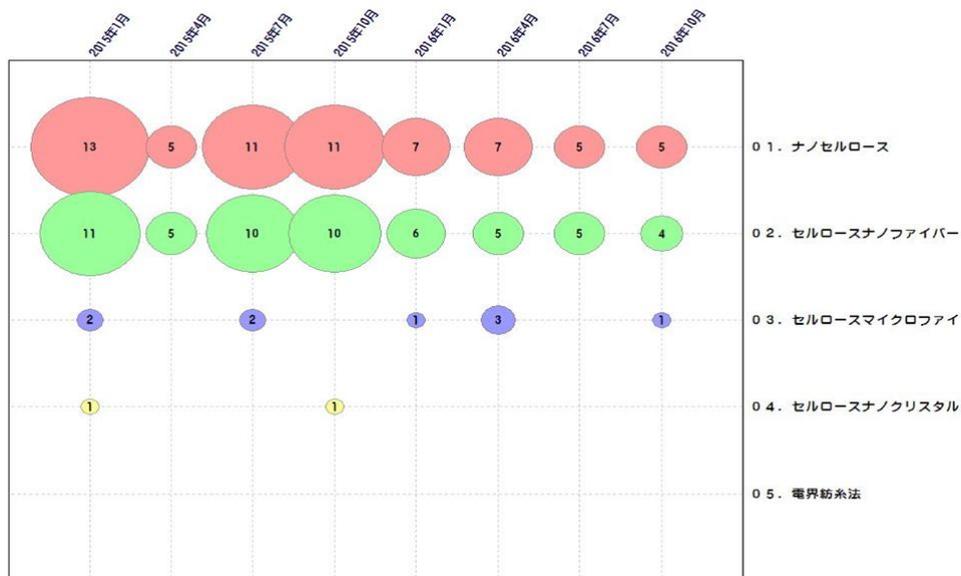


図 5-14 CNF のサイズ別技術

3) 混練工程で使用する技術（装置）について

混練工程で使用する技術（装置）の区分を時系列で示した図 5-15 である。混練機を用いた技術では二軸混練が、溶剤等に CNF を溶解等させた状態で混練する溶解混練技術では溶融混練および溶媒・溶剤に関する技術が増加していることが確認できる。

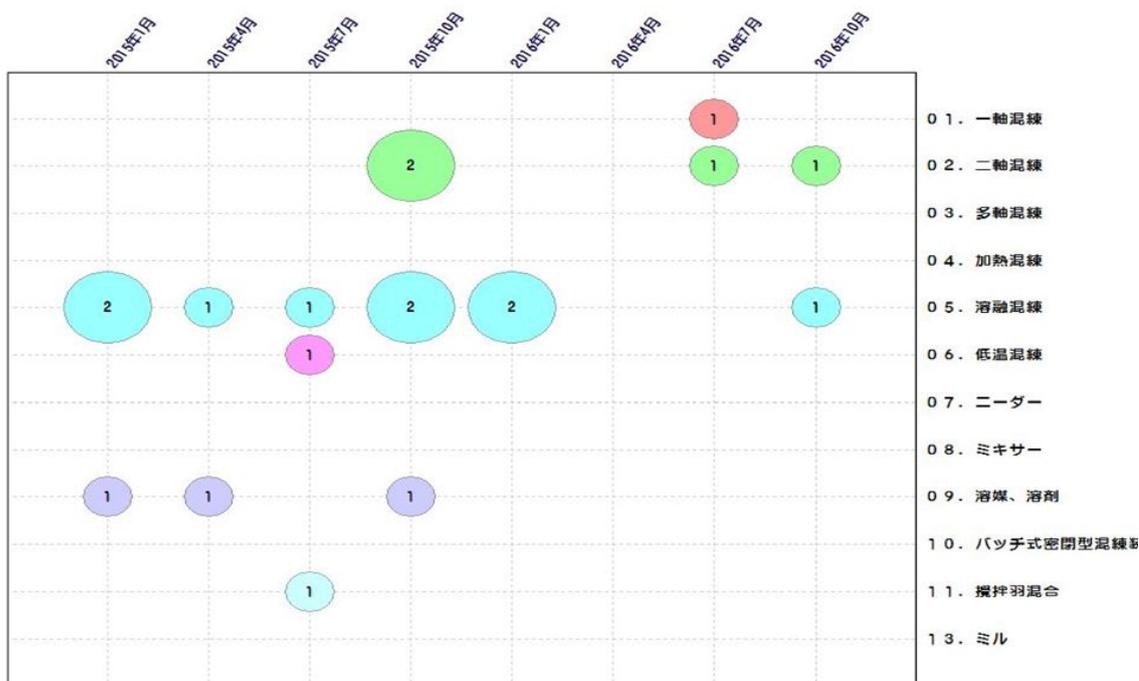


図 5-15 混練工程で使用する技術（装置）

4) 混練工程における課題について

混練工程における課題を区分して時系列で示した図 5-16 である。

継続して CNF の均一分散に関する課題を解決する技術が出願されていることが確認できる。

CNF を利用した製品開発において、CNF の均一分散は一種のボトルネックとなっており、CNF の利用における最重要課題となっている。この図 5-16 から、均一分散に関する技術が増加傾向にあることから、いまだ革新的な技術が提案されていないものと推測される。

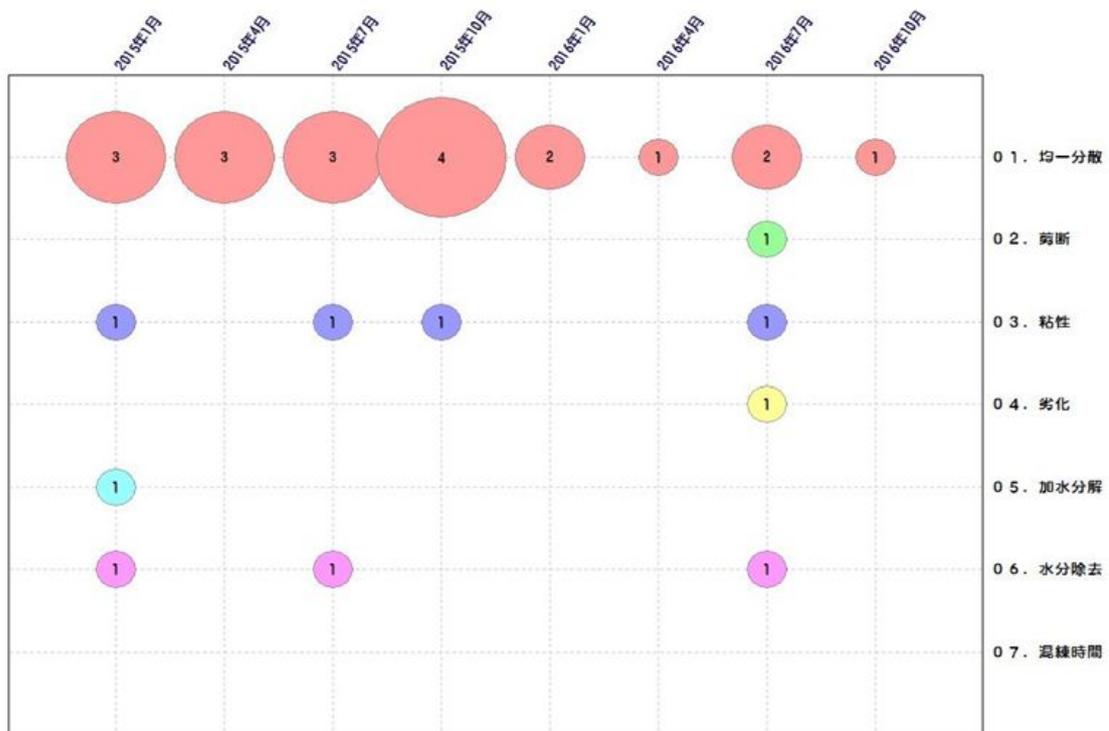


図 5-16 混練工程における課題（時系列）

5) 製造物（成果物）について

図 5-17 は、製造物（成果物）で区分したグラフであり、図 5-18 は、製造物（成果物）の特性で区分したグラフである。

図 5-17 から、2015 年以降の出願においても、製造物（成果物）として、CNF を混練した樹脂やその複合材料の開発が継続して行われていることが確認できる。

また、製造物（成果物）の特性で区分した図 5-18 から、2015 年以降の出願においても、透明性、強度性または経済性（コスト）を意識した製造物（成果物）の開発が継続的に行われていることが確認できる。つまり、直近の技術開発においても、CNF と樹脂を混練した樹脂やその複合材料の開発においては、透明性および強度性に加えてその経済性が重要視されていることが確認できる。

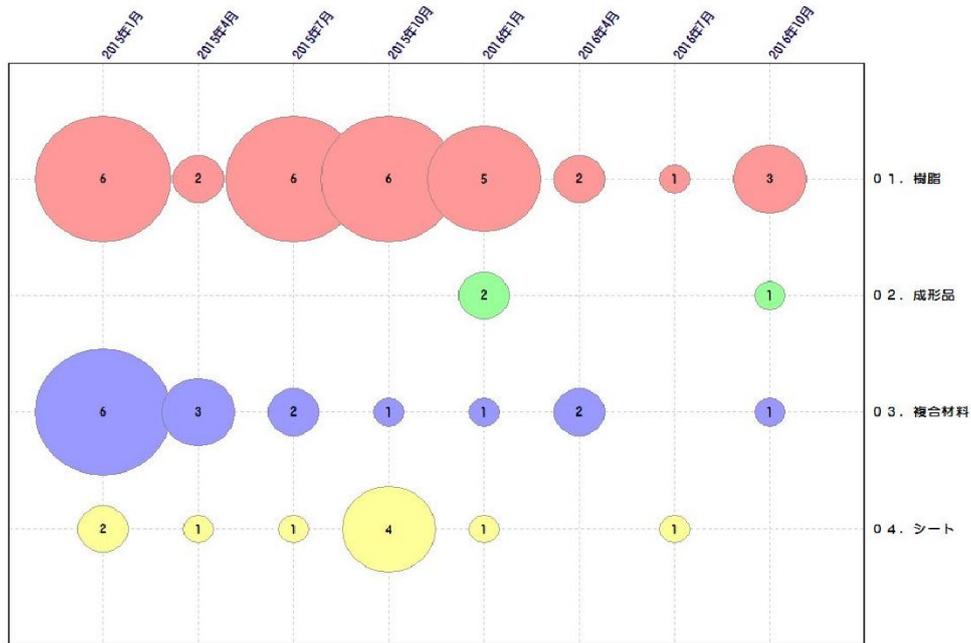


図 5-17 CNF を含む製造物（成果物）に関する時系列

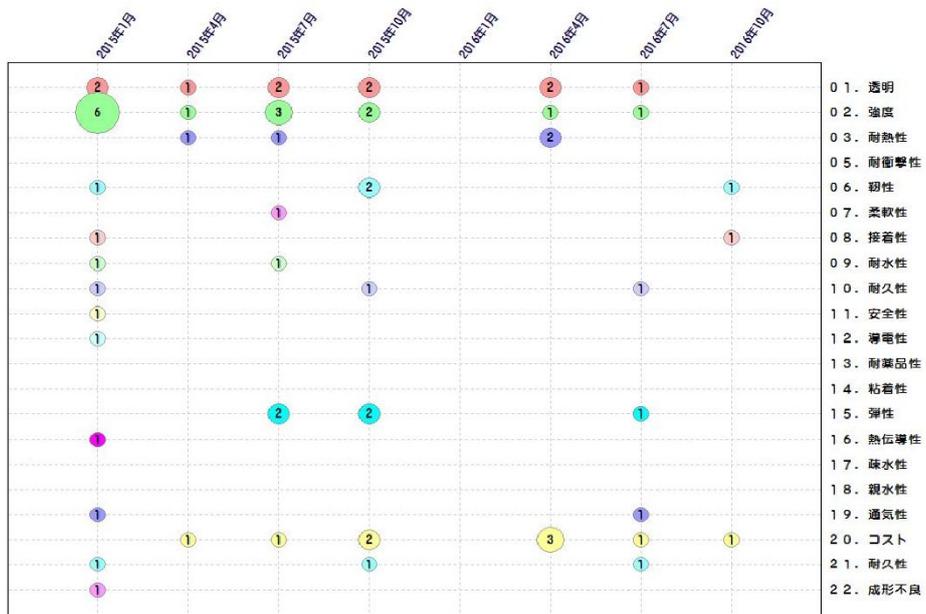


図 5-18 CNF を含む製造物（成果物）の特性

6) CNF と混練される樹脂について

CNF と混練される樹脂の種類を時系列で示した図 5-19 である。

2015 年以降の出願においても、耐候性や透明性を有するアクリルのほか、ポリオレフィンやエポキシ、ポリエステルなどの樹脂を使用する技術の重要度が増していることが確認できる。

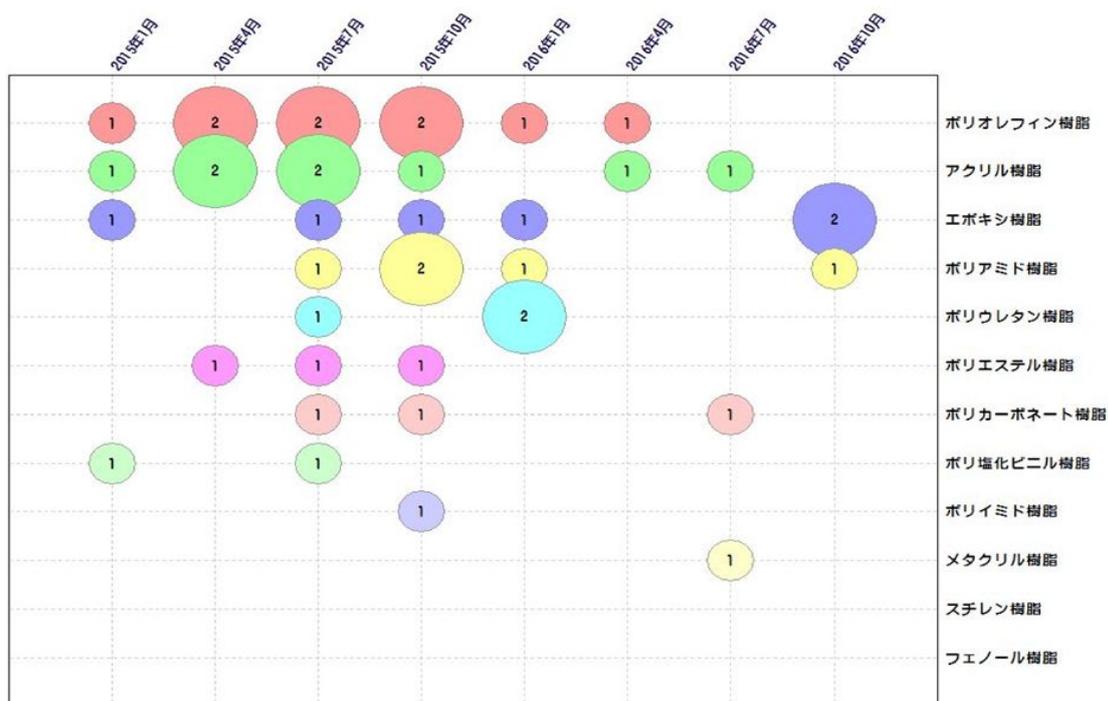


図 5-19 CNF と混練される樹脂の種類

7) 製造物（成果物）の用途について

製造物（成果物）の用途を時系列で示した図 5-20, 21 である。電池系その他、基板系、塗料、インク、化粧品、包装材料、増粘剤などの開発が重点的な用途となっているほか、2015 年以降では、スポーツ用品に関する技術の割合が増加している。スポーツ用品に関する技術については、オリンピックの影響があるものと推察される。



図 5-20 CNF の製造物（成果物）の用途-1（時系列）

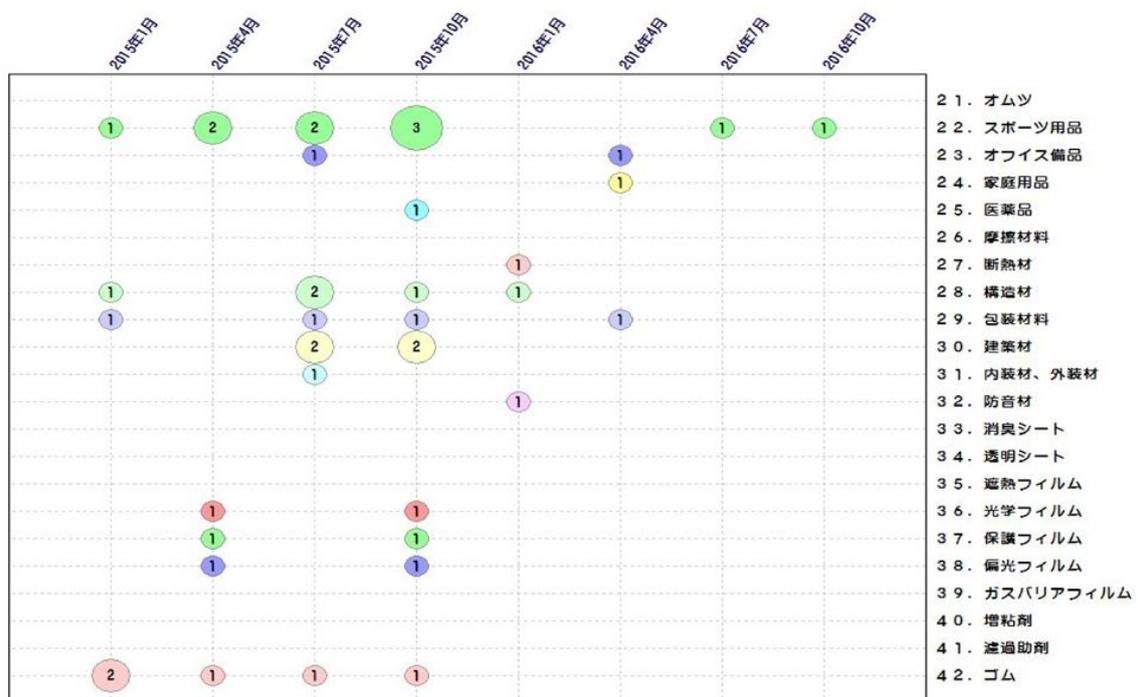


図 5-21 CNF の製造物（成果物）の用途-2（時系列）

②-2 web 上の技術動向

1) 検索エンジンとして Google を使用して、検索式（セルロースナノファイバー×（樹脂＋プラスチック））で絞り込みを行った。

検索時点における収集件数は、301 件であった。

2) 製造物（成果物）の用途について

web 上では、CNF と樹脂等を混合等することによって製造された製造物（成果物）の用途としては、自動車部品が他の用途（ディスプレイや包装材等）と比べて圧倒的に多い傾向にあることが確認できる。つまり、CNF の透明性を活用した技術開発が行われている一方、CNF の高強度かつ軽量という特性を活用した技術開発も活発に行われていることが確認できる（図 5-22）。

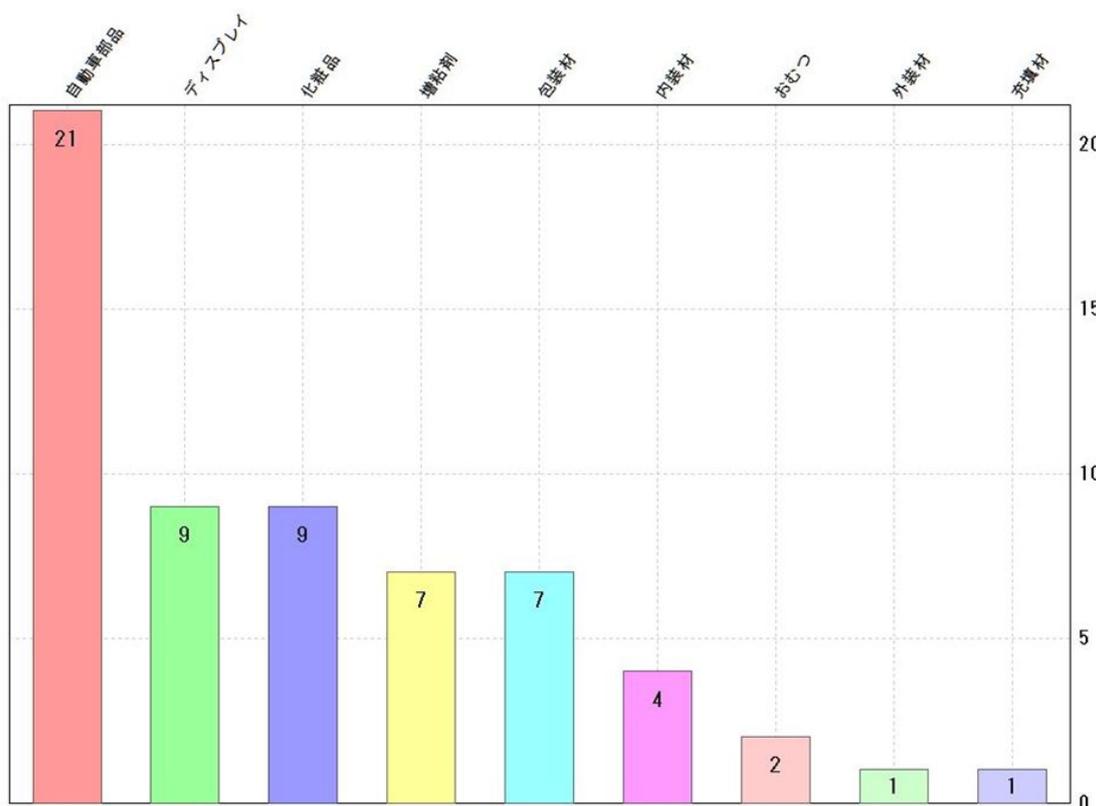


図 5-22 CNF の製造物（成果物）の用途

3) 製造物（成果物）の機能について

製造物（成果物）としては、軽量を目的とした製品が透明性を有する製品や高強度を有する製品と比べて多くなっていることが確認できる。つまり、

市場ニーズとしては、透明性や強度を有しつつ、軽量化を図れる技術の開発が求められているものと推察される。

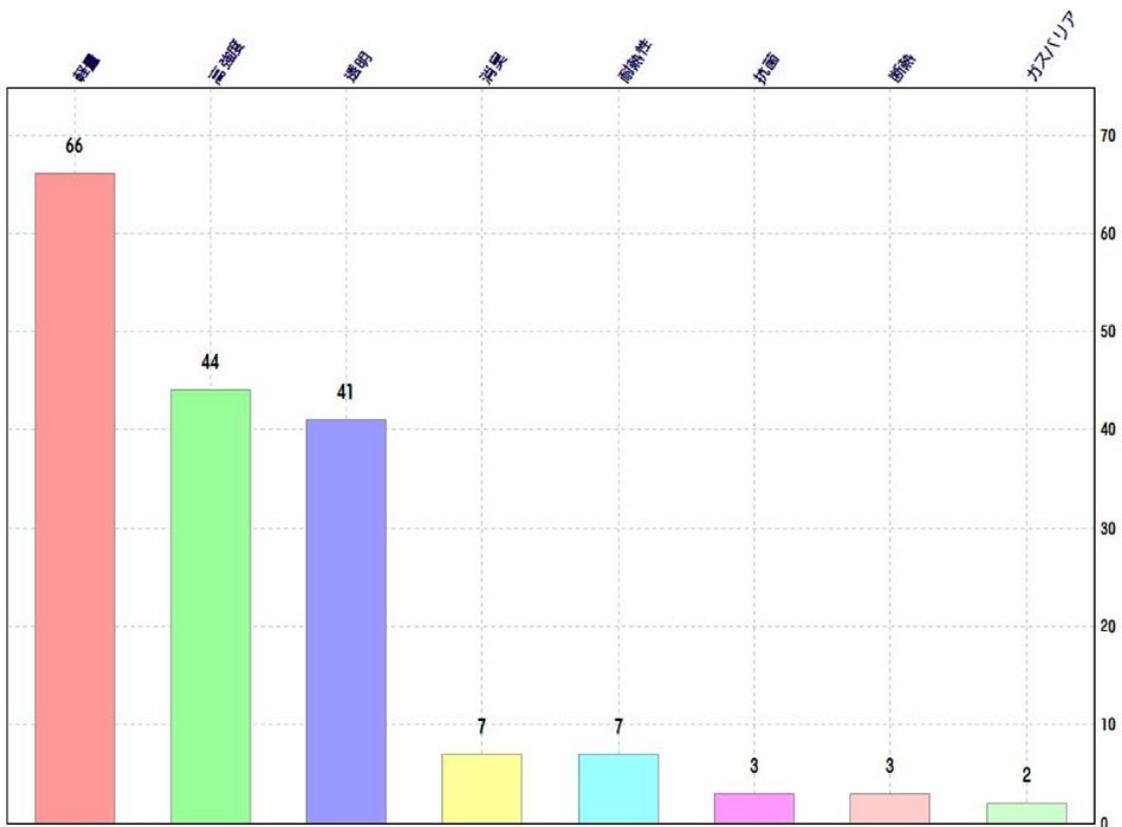


図 5-23 CNF の製造物（成果物）の機能

4) 製造物（成果物）の機能と用途との関係について

図 5-24 は、製造物（成果物）の機能を横軸とし、製造物（成果物）の用途を縦軸として示した。自動車部品以外にも主要な用途として期待されているディスプレイや内装材、包装材の分野においても、透明性に比べて強度を維持しつつ軽量化を図れる技術の開発が活発に行われていることが推察される。

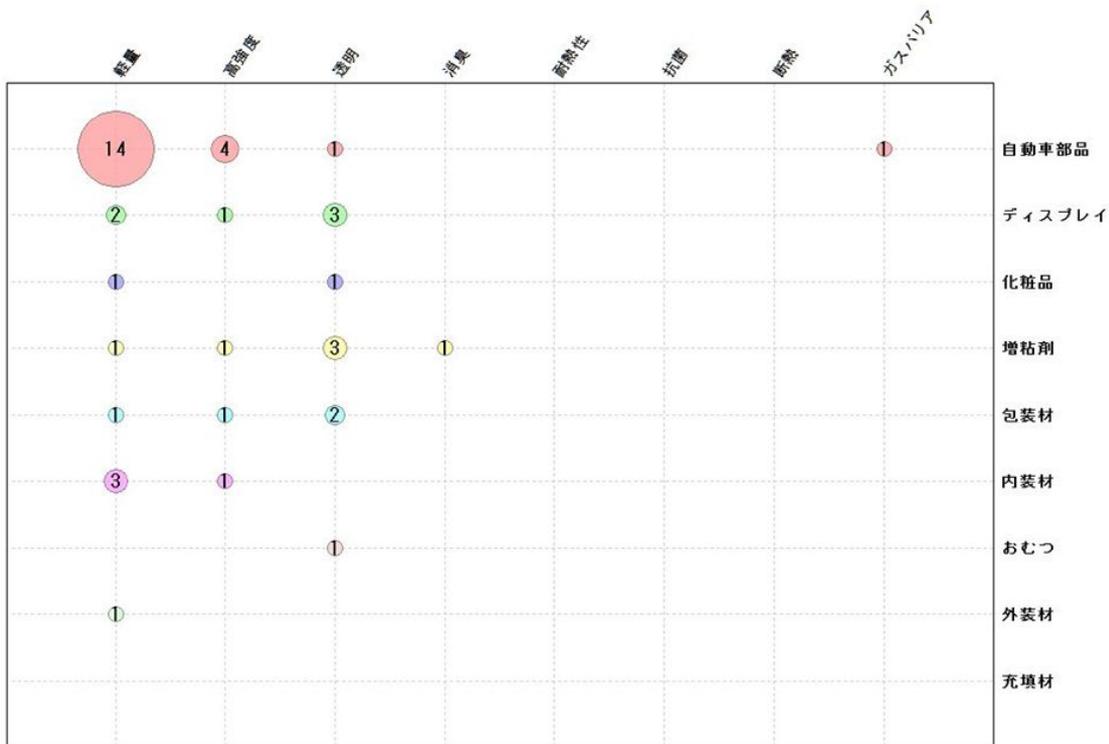


図 5-24 CNF の製造物（成果物）の機能と用途との関係

②-3 まとめ

- 1) 上記調査により、2015 年以降においても、CNF と樹脂を混練した樹脂やその複合材料としての用途として、透明性、強度性または経済性（コスト）を意識した基板系、塗料、インク、化粧品、包装材料、増粘剤に関する技術開発が継続して増加していることが確認できた。その中で、スポーツ用品に関する技術の割合が増加傾向にあることが確認できた。
- 2) CNF を利用した製品の開発も継続して増加傾向にあることから、今後さらに CNF の需要が増加してくるものと考ええる。一方、製品に対して CNF の特性を発揮させる上で最重要課題となっている CNF の均一性に関する技術については、いまだ革新的な技術が提案されていないと推察される。このため、かかる分野における革新的な技術の提案がなされた場合には、CNF の需要はさらに飛躍的に増加するものと考えられる。

③ CNF と樹脂を混練する際に添加される助剤に関する技術調査

特許出願に基づいて、CNF と樹脂を混練する際に添加される助剤に関する技術動向を調査した。

助剤は、以下の 2 区分に分類して各区分に関する技術動向について調査し

た。

- ・ CNF と樹脂の混練向上のために添加する助剤：添加剤
- ・ CNF の表面を処理するために添加する助剤：処理剤

③-1 検索式について

1) 検索方法

検索エンジンには、JP-NET を使用し、1955 年以降 2017 年 7 月 1 日までの出願を対象として、下記ア) 式で母集団となる出願を検索とした。

ついで、この母集団の出願を対象として、「背景技術を除く全文」に対して下記イ) 式またはウ) 式を用いて添加剤および処理剤に関する出願の絞りを行った。

ア) 母集団の検索式は以下の通りであり、この検索を用いて検索された出願件数は、330 件であった。

添加する助剤に関する技術	
検索式	
1	VTC=セルロース<5W>ナノファイバ
2	VTC=セルロース<5W>マイクロファイバ
3	VTC=セルロース<3W>マイクロファイバ
4	VTC=セルロース<5W>マイクロフィブリル
5	VTC=セルロース<5W>微細繊維
6	VTC=セルロース<5W>マイクロ繊維
7	VTC=セルロース<5W>マイクロ繊維
8	VTC=セルロース<5W>ナノ繊維
9	VTC=セルロースナノ<5W>粒子
10	VTC=ナノフィブリル<5W>セルロース
11	VTC=マイクロフィブリル<5W>セルロース
12	VTC=微細繊維<5W>セルロース
13	VTC=微小繊維<5W>セルロース
14	VTC=ナノ<5W>セルロース
15	VTC=マイクロ繊維<5W>セルロース
16	HTC=ナノセルロース+マイクロセルロース+マイクロセルロース+微細植物繊維
17	HTC=セルロース微小繊維+セルロースナノ繊維
18	HTC=微細セルロース繊維+微小セルロース繊維+微細セルロースファイバ+微細化セルロース繊維+微細化セルロースファイバ
19	HTC=セルロースナノフィブリル+マイクロファイバ+セルロース
20	T=#1-#19
21	AD=1995*--20170701
22	PAD=1995*--20170701
23	T=#21+#22 // 1995年以降2017年1月1日までの出願
24	T=#20 // セルロースナノファイバ 全体
25	VTC=#24 & (樹脂 + プラスチック + プラスティック + レジン) & (混 + 複合 + 結合 + 含浸) // 一文中
26	VTC=#24 & (ビニル + ポリプロピレン + ポリアミド + フェノール + アクリル + メタクリル) & (混 + 複合 + 結合 + 含浸) // 一文中
27	T=#25+#26 // 分析対象3:セルロースナノファイバを樹脂に混練する技術
合計 330件 (出願ベース・公開優先)	

「検索コマンド」

- VTC：近傍検索（タイトル～クレーム） VTX：近傍検索（全文）
 HTC：タイトル～クレーム T：結合コマンド
 AD：出願日 PAD：国際出願日
 HTX：全文

イ) 「添加剤」の絞込検索式

検索結果は、70 件であった。

- [1] (容易+均一) <近傍 10 文字> (混合+混練)
- [2] (混合+混練) <近傍 20 文字> (向上+容易に+容易さ+しやすい)

ウ) 「処理剤」の絞込検索式

検索結果は、39 件であった。

- [3] (セルロースナノファイバー) <一文中> (改質+表面処理+表面修飾)
- [4] (改質+表面処理+表面修飾) <一文中> (セルロースナノファイバー)

③-2 添加剤の種類について

1) 添加剤の種類は、上記イ) 式を用いて検索された 70 件の出願のうち、上記イ) 式の①式および②式を含む一文中に含まれる添加剤に関連すると想定されるものを添加剤の種類として抽出した (以下の表)。

なお、抽出条件は安全上のため、ある程度のノイズを含む状態で行った。例えば、副次的機能として添加剤の機能を有していると想定されるものも含むように抽出を行った。このようなものは以下の表では斜体として示している。

分散剤	相溶化剤	増粘剤
フィラー	軟質化剤	可塑剤
流動調整剤	修飾剤	離形剤
結晶核剤	レベリング剤	各種樹脂
紙力剤	界面活性剤	熱可塑性樹脂
樹脂改質剤	加硫促進剤	縮合剤
酸化防止剤	共酸化剤	カチオン活性剤
紫外線分散剤	消泡剤	紫外線吸収剤
消臭剤	難燃剤	難燃助剤
着色剤	導電剤	pH調整剤
帯電防止剤		

2) 添加剤に関する出願の時系列

添加剤の種類を時系列で示した図 5-25 である。2007 年ごろを境に添加剤に関する技術の開発が活発に行われてきたことが確認できる。種類としては、熱可塑性樹脂、界面活性剤、分散剤、フィラー、可塑剤、酸化防止剤、レベリング剤、強酸化剤、相溶化剤に関する技術の増加が確認できる。

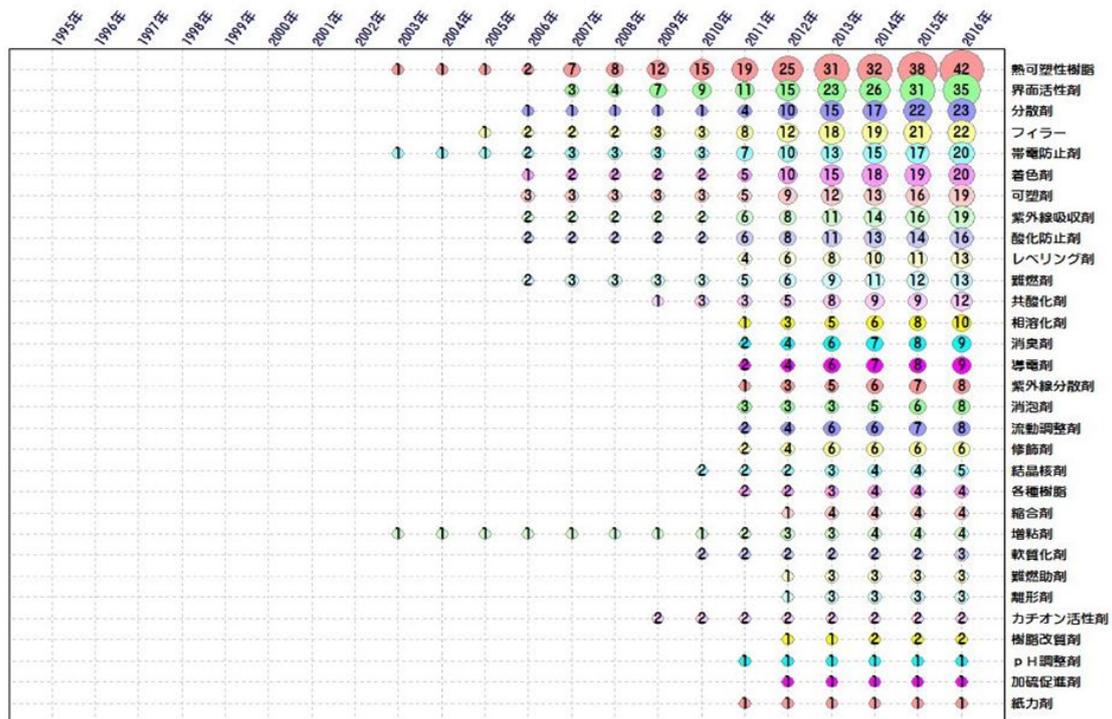


図 5-25 添加剤の種類（時系列）

③-3 処理剤の種類について

1) 処理剤の種類は、上記イ) 式を用いて検索された 39 件の出願のうち、上記ウ) 式の[3]式および[4]式の一文中に含まれる処理剤に関連すると想定されるものを処理剤の種類として抽出した（以下の表）。

抽出した処理剤の種類は以下の通りであった。

改質用添加剤
表面改質剤
表面処理剤
化学修飾剤
界面活性剤
シランカップリング剤

2) 処理剤に関する出願の時系列

処理剤の種類を時系列で示した図 5-26 である。

2011 年以降、処理剤に関する技術開発が増加傾向にあることが確認できる。特に界面活性剤に関する出願の割合が高い傾向にあることが確認できる。

また、処理剤に関する出願動向は、混練技術に関する平成 28 年度の調査結果と本年度の調査結果の出願動向とを比較すると、少ない傾向にある。ま

た、添加剤に関する出願動向と比べてもその数は低い傾向にあることが確認できる。これらの理由としては、処理剤が CNF を改質等する技術であり、添加剤の開発技術に比べて技術的課題やコストが多大に発生することが要因の一つではないかと推察される。

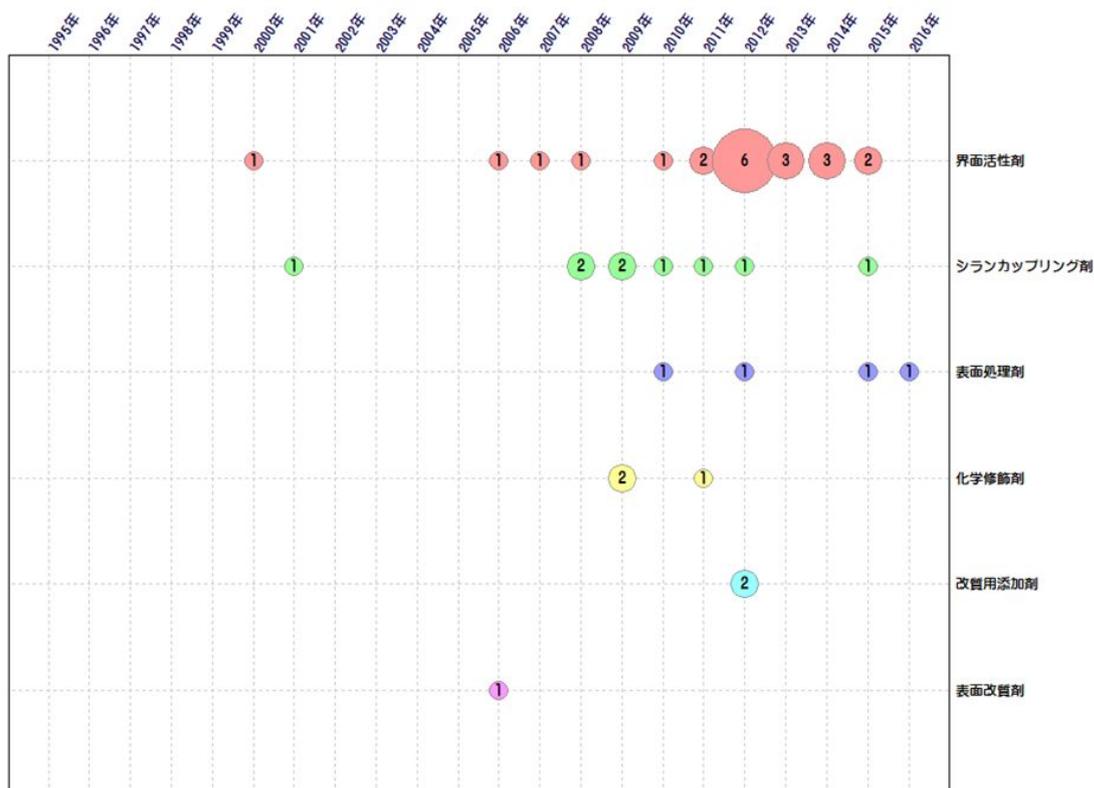


図 5-26 処理剤に関する出願の時系列

③-4 高分子の種類について

高分子の種類は、提供された資料に基づいて以下のものとした。

ポリエーテル	ポリビニルアルコール
ポリアルキレングリコール	ポリエチレングリコール
マレイン酸	アクリルグラフトポリマー
脂肪酸エステル	金属石けん
ステアリン酸塩	脂肪族アルコール
脂肪族アミン	脂肪族カルボン酸
高級アルコール	高級アミン
高級カルボン酸	

3) 添加剤と高分子の関係について

3-1) 高分子について

ア) 高分子の時系列

図 5-30 は、「添加剤」の絞込検索 70 件の出願に対して、「背景技術を除く全文」を対象として、高分子の種類ごとに出願の頻度を時系列で示したものである。2006 年までは 3 種類（脂肪族カルボン酸、ポリビニルアルコールおよび金属石鹸）であったものが、2006 年以降マレイン酸やポリエーテルなどの高分子に関する記載が増加していることが確認できる。特に、脂肪酸カルボン酸、マレイン酸、脂肪族アミン、ポリエチレングリコール、ポリエーテル、ポリビニルアルコールに関する事項を記載した出願が増加傾向にあることが確認できる。

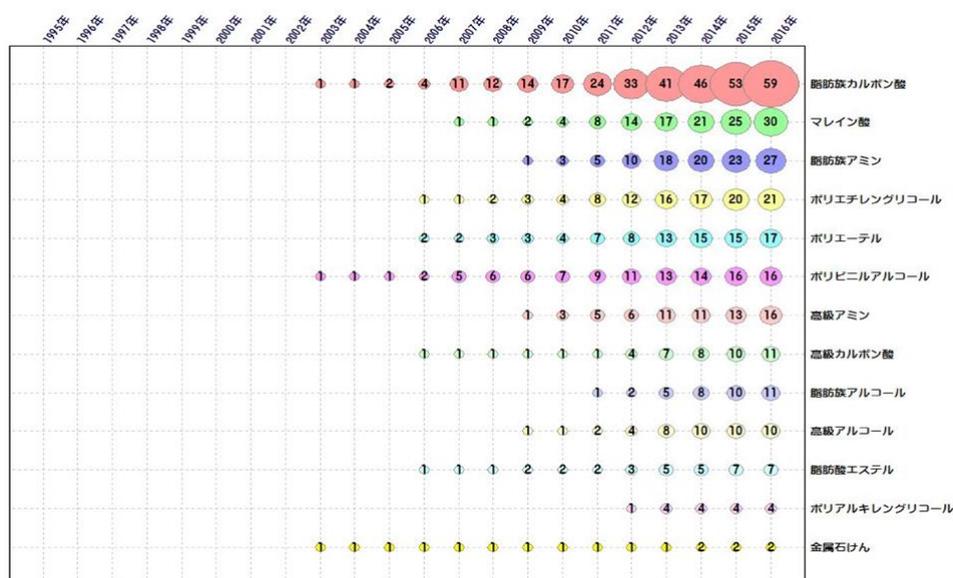


図 5-30 高分子の種類ごとに出願の頻度

イ) 高分子と混練段階における課題の関係について

図 5-31 は、混練段階における各区分と高分子の種類との関係を出願の頻度で示したグラフである。混練機および溶解混練技術のいずれについても使用される傾向にあることが確認できる。

図 5-32 は、混練段階における課題の各区分と高分子の種類との関係を出願の頻度で示したグラフである。均一分散、粘性、水分除去という課題を解決する技術に関して使用される傾向にあること、特に、均一分散の課題が重要視されていることが確認できる。

高分子の当該分野における動向（図 5-31, 32）は、添加剤の同分野における動向（図 5-31, 32）と類似する傾向にあることから、当該分野においては、

高分子に関する技術と添加剤に関する技術は、互いにある程度の関係性を有していると推察することができる。

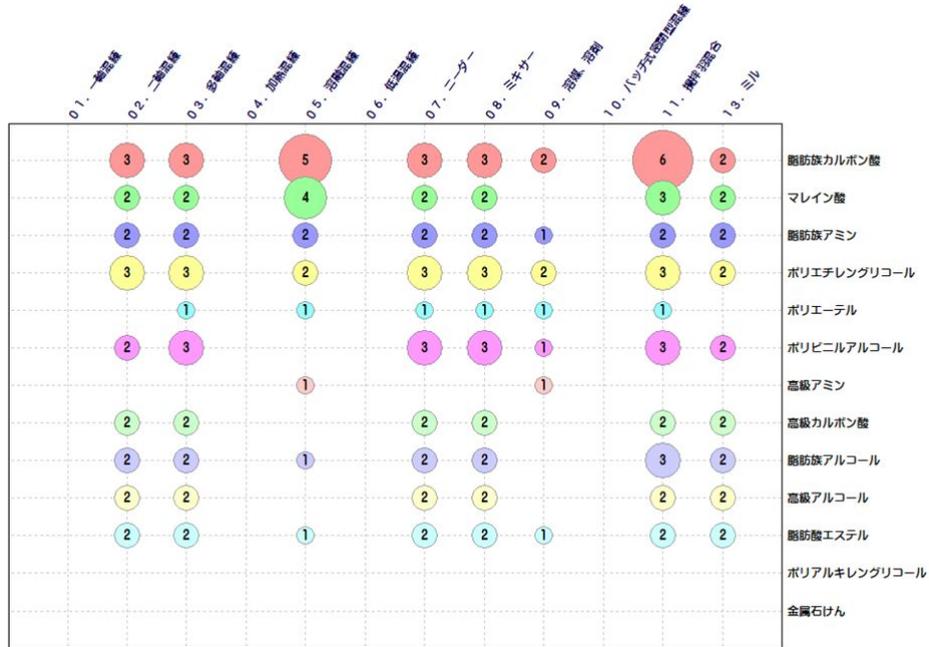


図 5-31 混練段階における技術の各区分と高分子の種類との関係

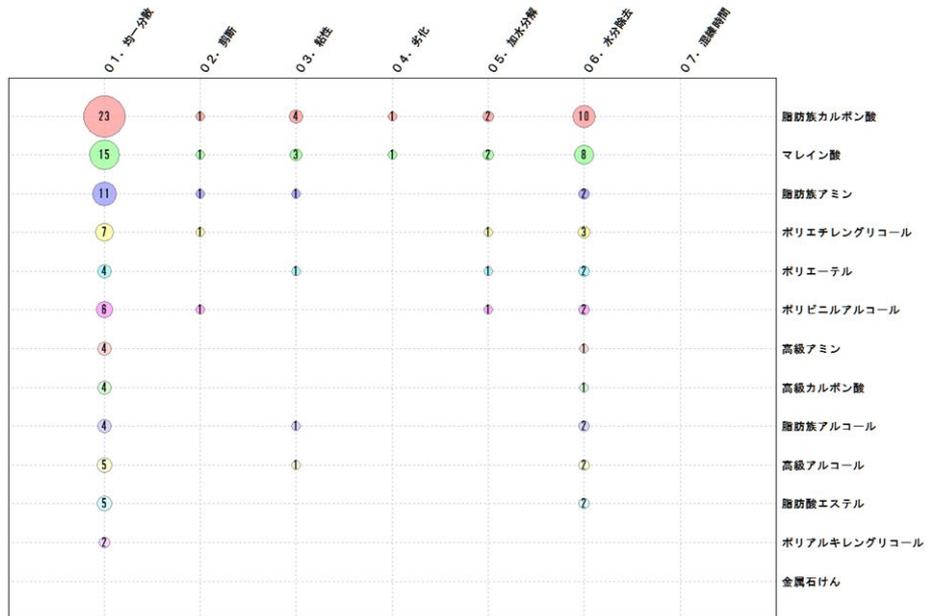


図 5-32 混練段階における課題の各区分と高分子の種類との関係

ウ) 高分子と製造物（成果物）の関係について

図 5-33 は、製造物（成果物）の区分と高分子の種類を出願の頻度で示し

たグラフである。添加剤の技術と同様に、製造物（成果物）として、樹脂とシートの開発に高分子が多く用いられていることが確認できる。

図 5-34 は、製造物（成果物）の特性の区分と高分子の種類を出願の頻度で示したグラフである。添加剤の技術と同様に、製造物（成果物）の特性との関係では、強度、弾性または経済性（コスト）を意識した製造物（成果物）の開発に添加剤が多く用いられていることが確認できる。



図 5-33 CNF を含む製造物（成果物）の区分と高分子の種類

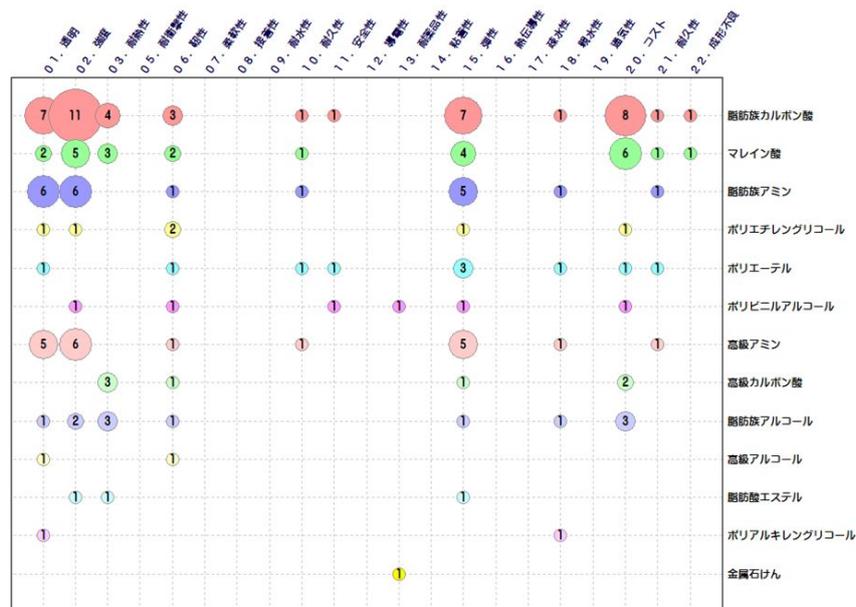


図 5-34 CNF を含む製造物（成果物）の特性の区分と高分子の種類

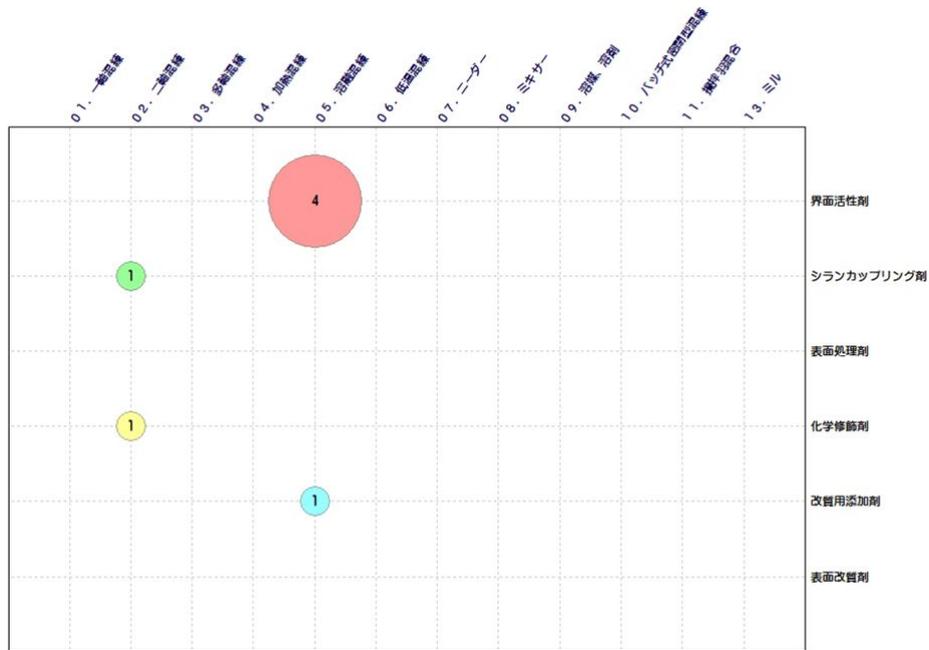


図 5-36 処理剤と混練工程で使用する技術（装置）との関係

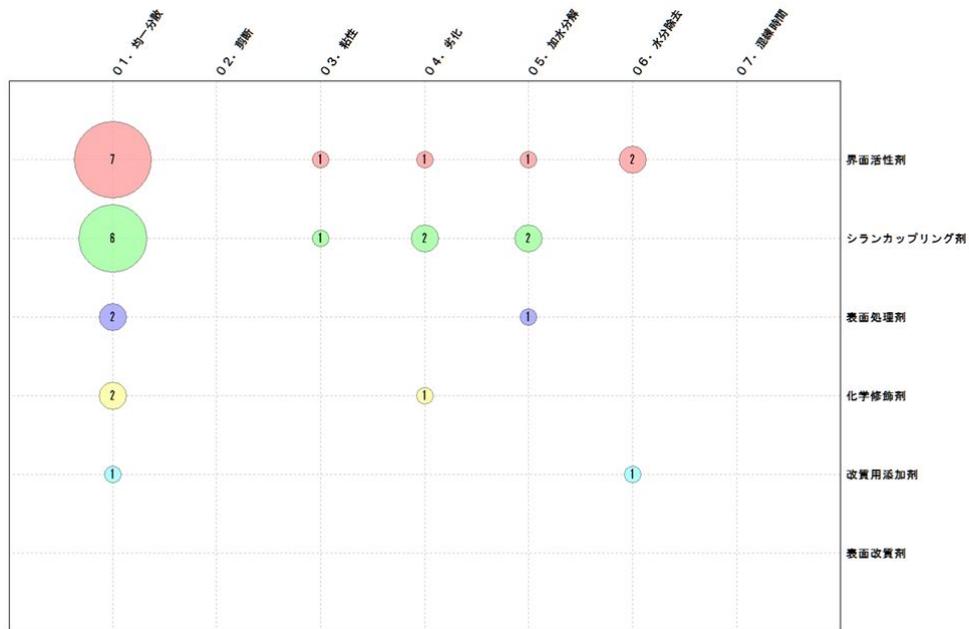


図 5-37 処理剤と混練段階における課題との関係

2) 製造物（成果物）と処理剤との関係について

図 5-38 は、製造物（成果物）の区分と処理剤の種類を出願の頻度で示したグラフである。製造物（成果物）として、樹脂の開発に処理剤が用いられていることが確認できる。

図 5-39 は、製造物（成果物）の特性の区分と処理剤の種類を出願の頻度で示したグラフである。製造物（成果物）の特性との関係では、透明性および強度を意識した製造物（成果物）の開発に処理剤の技術が使用されていることが確認できる。



図 5-38 CNF を含む製造物（成果物）の区分と処理剤の種類

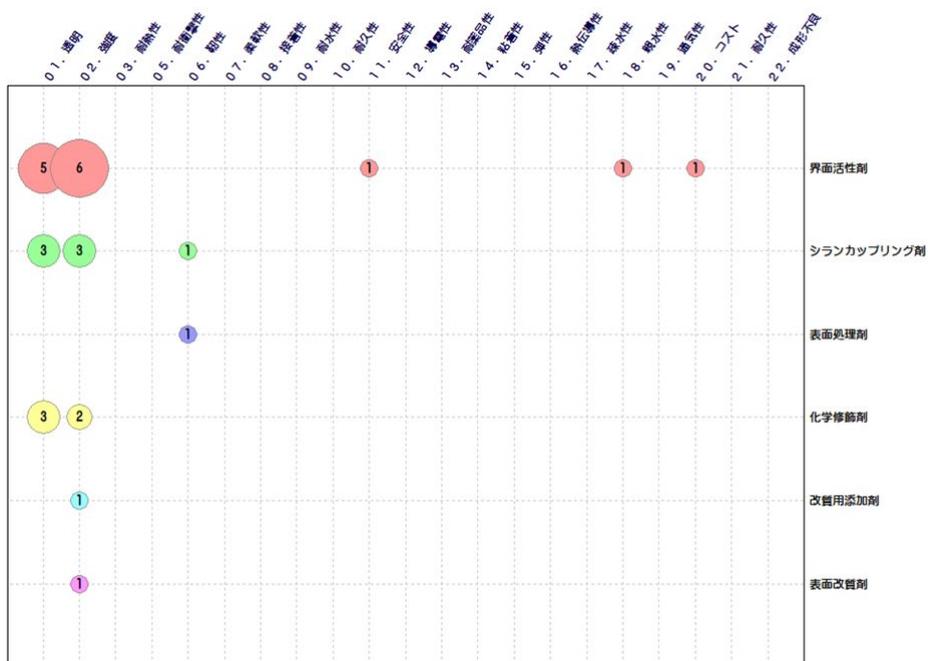


図 5-39 CNF を含む製造物（成果物）の特性の区分と処理剤の種類

3) 処理剤と高分子の関係について

3-1) 高分子について

ア) 高分子の時系列

図 5-40 は、「処理剤」の絞込検索 39 件の出願に対して、「背景技術を除く全文」を対象として、高分子名ごとに出願の頻度を時系列で示したものである。2006 年以降、高分子に関する事項を記載した出願が増加していること、特に、脂肪酸カルボン酸、ポリビニルアルコール、脂肪族アミン、マレイン酸、高級アミン、ポリエーテル、ポリエチレングリコールに関する事項を記載した出願が継続して出願されていることが確認できる。

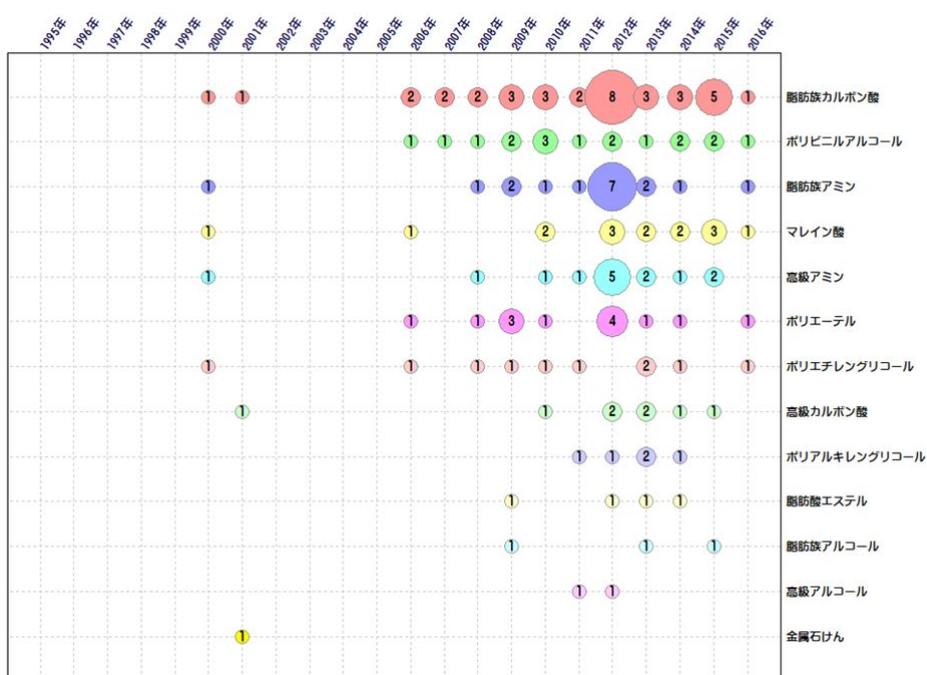


図 5-40 高分子名ごとの出願頻度

イ) 高分子と混練段階における課題の関係について

図 5-41 は、混練段階における各区分と高分子の種類との関係を出願の頻度で示したグラフである。熔融混練に関する技術に使用される傾向にあることが確認できる。

図 5-42 は、混練段階における課題の各区分と高分子の種類との関係を出願の頻度で示したグラフである。均一分散、粘性、劣化、加水分解、水分除去という課題を解決する技術に関して使用される傾向にあること、特に、均一分散の課題が重要視されていることが確認できる。

高分子の当該分野における動向（図 5-41, 42）は、処理剤の同分野における動向（図 5-35, 36）と類似する傾向にあることから、当該分野においては、

高分子に関する技術と処理剤に関する技術は、互いにある程度の関係性を有していると推察することができる。

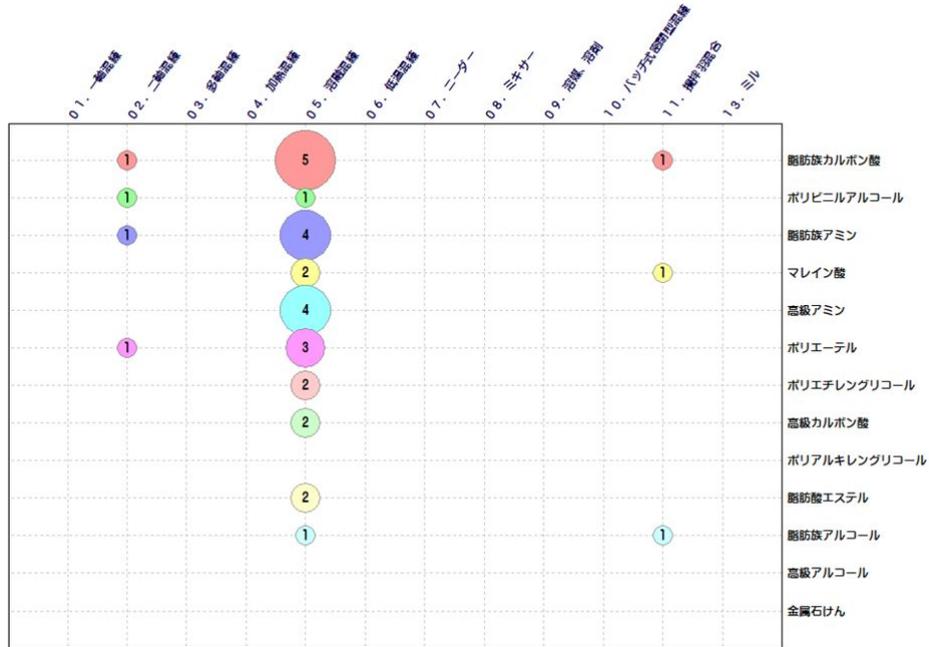


図 5-41 混練段階における各区分と高分子の種類との関係



図 5-42 混練段階における課題の各区分と高分子の種類との関係

ウ) 高分子と製造物（成果物）の関係について

図 5-43 は、製造物（成果物）の区分と高分子の種類を出願の頻度で示し

たグラフである。製造物（成果物）として、樹脂とシートの開発に高分子が多く用いられていることが確認できる。

図 5-44 は、製造物（成果物）の特性の区分と高分子の種類を出願の頻度で示したグラフである。製造物（成果物）の特性との関係では、透明性および強度を意識した製造物（成果物）の開発に高分子が多く用いられていることが確認できる。

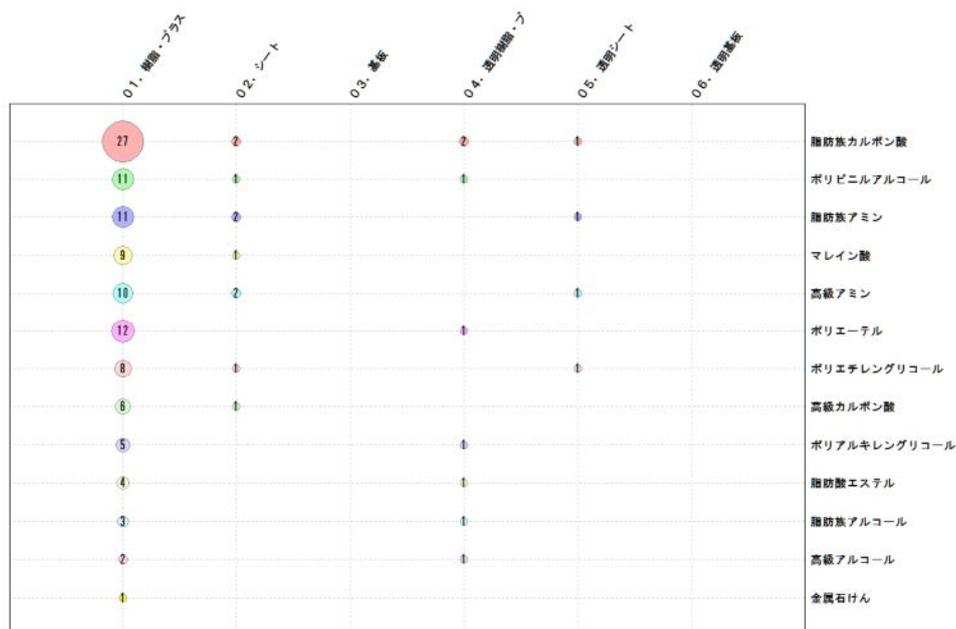


図 5-43 CNF を含む製造物（成果物）の区分と高分子の種類

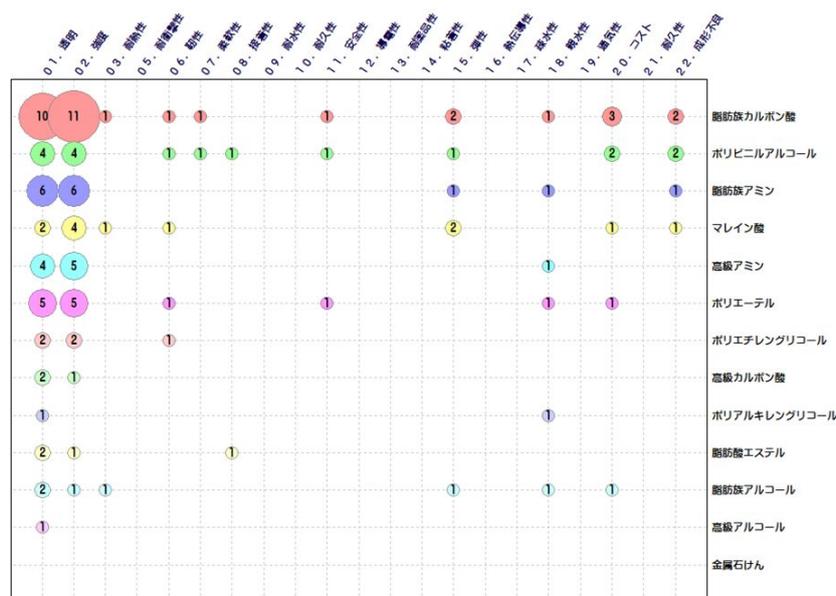


図 5-44 CNF を含む製造物（成果物）の特性の区分と高分子の種類

3-2) 処理剤と高分子との関係について

処理剤の種類と高分子の関係を出願の頻度の関係で示した図 5-45 である。添加剤と高分子の関係は、上記図 5-41, 42 および図 5-36, 37 の関係から両者は互いにある程度関係性を有していると推察されることより、下記図 5-45 においても、互いにある程度の相関性を有すると推察される。

なお、図 5-45 は、処理剤に関する技術が開示された出願と、当該出願に記載された高分子の頻度に基づいて作成されたものであるから、処理剤の種類と高分子の種類が一致していない場合もある程度包含している。

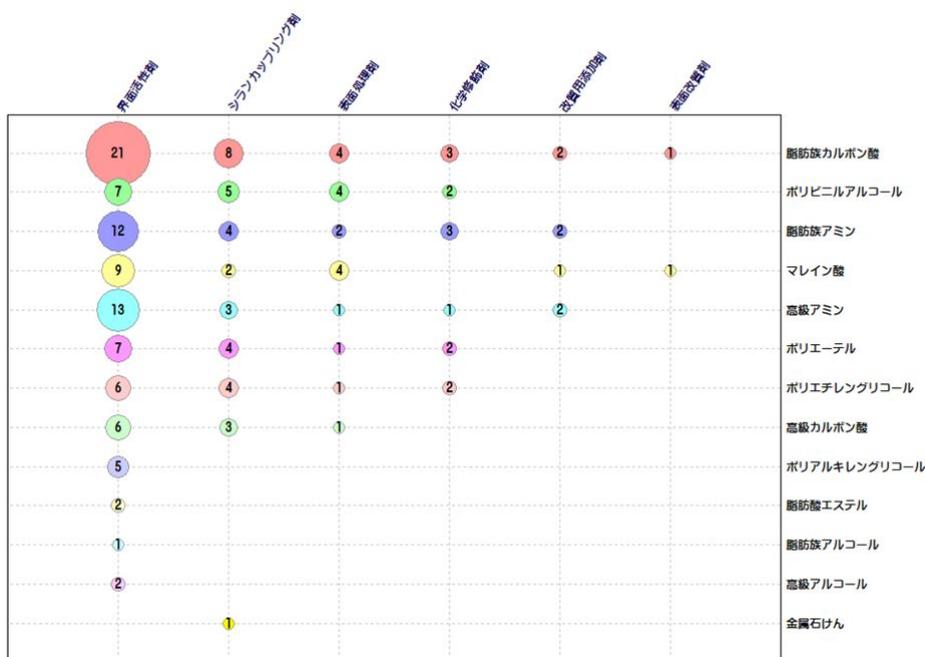


図 5-45 処理剤の種類と高分子の関係

③-7 まとめ

1) 添加剤について

上記調査により、CNF と樹脂を混練する際の混練技術において、複数の種類の添加剤が使用されていることが確認された。特に均一分散の課題を解決するために添加されるものが多いことが確認された。そして、時系列からも添加剤に関連した技術を用いた出願が増加傾向にあることから、現状においても、かかる課題を解決するには至っていない可能性が大きいものと推察された。また、製品の形態としては、強度と弾性を有する樹脂に関する技術に対して注目されていることが確認された。

2) 処理剤について

上記調査により、出願の時系列の図 5-26 から処理剤に関する技術は、添加

剤に関する技術と比べて出願が少ない傾向にある。この理由としては、CNFを処理するために高い技術力と多大なコストが発生することが要因の一つであると推察される。一方、この技術に関する出願がされ始めたのが2010年ごろであり、出願数も増える傾向にあることから、今後さらなる研究が進む可能性を有する分野であると思われる。

(6) 協議・打合せ

6-1

日程：平成 29 年 4 月 7 日

会場：愛媛大学紙産業イノベーションセンター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大
社会連携推支援部社会連携課・チームリーダー・渡邊弘昇

議事要旨：本年度事業に関する目標、実験計画、予算の取扱について協議した。

6-2

日程：平成 29 年 4 月 14 日

会場：愛媛大学紙産業イノベーションセンター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・准教授・福垣内暁、
同・准教授・深堀秀史、同・講師・秀野晃大、同・助教・伊佐
亜希子

議事要旨：本年度の CNF に関する試験計画策定を行った。

6-3

日程：平成 29 年 5 月 9 日

会場：愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大、同・
助教・伊佐亜希子
社会連携推進機構・准教授・入野和朗
社会連携支援部社会連携課・チームリーダー・渡邊弘昇、
同・事務補佐員・武村智子

愛媛県産業技術研究所・・・紙産業技術センター・主任研究員・高橋雅樹、同・
主任研究員・大橋俊平、同・主任研究員・西田
典由

特種東海製紙株式会社・・・関係者 1 名

装置試作メーカー・・・関係者 1 名

議事要旨：脱水装置試作に関する研究計画について協議した。

6-4

日程：平成 29 年 6 月 7 日

会場：環境省地球環境局地球温暖化対策課

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大

環境省・地球温暖化対策事業室・室長補佐・河田陽平、同・係長・石川哲也

議事要旨：本事業に関わる進捗状況の説明と CNF 脱水および樹脂混練技術開発に関して意見交換を行った。

6-5

日程：平成 29 年 7 月 26 日

会場：愛媛大学紙産業イノベーションセンター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大

環境省・・・地球温暖化対策事業室・室長補佐・河田陽平

デロイトトーマツコンサルティング合同会社・・・丹羽弘善、三瀬

装置試作メーカー・・・関係者 2 名

議事要旨：CNF 脱水装置開発に関する意見交換を行った。

6-6

日程：平成 29 年 9 月 13 日

会場：愛媛大学紙産業イノベーションセンター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大

エックス都市研究所・・・乾哲也、古賀崇史

産業環境管理協会・・・鶴田祥一郎

議事要旨：二酸化炭素削減効果算定に関するヒアリングが行われた。

6-7

日程：平成 29 年 9 月 28 日

会場：特種東海製紙株式会社 東京本社

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美
特種東海製紙株式会社・・・関係者 3名

議事要旨：機能性材料混練実験の報告と今後の実験予定について協議した。

6-8

日程：平成 29 年 12 月 5 日

会場：愛媛大学本部

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・関係者 1 名（矢野コーディネーター）

特種東海製紙株式会社・・・関係者 2 名

議事要旨：脱水装置での実験結果及び装置改造状況について報告するとともに、今年度の実験計画について協議した。

6-9

日程：平成 29 年 12 月 6 日

会場：愛媛大学本部

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・関係者 1 名（矢野コーディネーター）

特種東海製紙株式会社・・・関係者 2 名

議事要旨：脱水装置を用いた実験結果において、共同特許出願に関する要素を抽出するとともに、出願の可能性について協議した。

6-10

日程：平成 30 年 1 月 9 日

会場：愛媛大学紙産業イノベーションセンター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大

愛媛県産業技術研究所・・・紙産業技術センター・主任研究員・高橋雅樹、
同・主任研究員・大橋俊平、同・主任研究員・西田典由

特種東海製紙株式会社・・・関係者 1 名

議事要旨：プロトタイプ試作機による実験計画について協議した。

6-11

日程：平成 30 年 2 月 2 日

会場：特種東海製紙株式会社 東京支店

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美
特種東海製紙株式会社・・・関係者 2 名

議事要旨：3 年間の事業内容及び成果、並びにヒアリング審査内容について報告するとともに、実験で使用した装置類の今後の扱いについて協議した。

6-12

日程：平成 30 年 3 月 19 日

会場：愛媛大学紙産業イノベーションセンター

参加者：

愛媛大学・・・紙産業イノベーションセンター・センター長・教授・内村浩美、
同・副センター長・教授・藪谷智規、同・講師・秀野晃大

愛媛県産業技術研究所・・・紙産業技術センター・室長・菅忠明、同・主任研究員・高橋雅樹、同・主任研究員・大橋俊平、同・主任研究員・西田典由

特種東海製紙株式会社・・・関係者 2 名

議事要旨：事業の成果報告と報告書作成に関する協議を行った。

(7) 情報発信の実績

CNF の利活用に関して積極的な情報発信を行った。以下に時系列順に列挙する。

- ①平成 29 年 4 月 12 日 宇摩経済研究会 通常総会講演会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「セルロースナノファイバーの特性と用途展開に向けた取組み」
- ②平成 29 年 5 月 19 日 カミ商事株式会社
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「セルロースナノファイバーの特性と用途展開に向けた取組み」
- ③平成 29 年 6 月 10 日 森の国学遊会 通常総会講演会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「ここまできた！セルロースナノファイバー」
- ④平成 29 年 6 月 19 日 宇摩関税会 第 45 期通常総会講演会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「セルロースナノファイバーの特性と用途展開に向けた取組み」
- ⑤平成 29 年 6 月 23 日 日本学術振興会 第 120 委員会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「セルロースナノファイバーの特性と用途展開に向けた取組み」
- ⑥平成 29 年 7 月 7 日 日本不織布協会講演会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「お札の技術と新たな紙製品開発の可能性
～セルロースナノファイバーの特性と用途展開事例～」
- ⑦平成 29 年 7 月 20 日 富士市議会「自民クラブ」
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「セルロースナノファイバーの研究開発と用途開発について」
- ⑧平成 29 年 7 月 24 日 愛媛県 CNF 食品産業部会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 秀野 晃大

「愛媛県産柑橘内果皮からの CNF 調製および用途開発に向けた検討」

- ⑨平成 29 年 8 月 3 日 愛媛県高等学校教育研究会理科部会化学部門
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「紙産業コースの活動状況報告
～セルロースナノファイバーの特性と用途展開事例～」
- ⑩平成 29 年 8 月 3 日 株式会社 島津製作所
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 秀野 晃大
「ほどよく分かるセルロースナノファイバー ～特性と拡がり、関連する
分析について～」
- ⑪平成 29 年 8 月 9 日 四国中央市教頭会研修会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「紙産業コースの活動状況報告
～セルロースナノファイバーの特性と用途展開事例～」
- ⑫平成 29 年 8 月 27 日 愛媛大学社会共創学部課外授業
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 秀野 晃大
「セルラーゼと遺伝子」
- ⑬平成 29 年 8 月 30 日 学長懇談会講演会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「セルロースナノファイバーの研究開発について」
- ⑭平成 29 年 9 月 15 日 日本学術振興会 151 委員会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「セルロースナノファイバーの特性と用途展開に向けた取り組み
～ガスバリア紙と診断・検査用紙基材への応用～」
- ⑮平成 29 年 10 月 5 日
四国 CNF プラットフォーム事業「セルロースナノファイバー (CNF) 製
造セミナー」
■主催：経済産業省四国経済産業局、一般財団法人四国産業・技術振興セ
ンター
■後援：高知県立紙産業技術センター

■協力：愛媛大学 社会連携推進機構 紙産業イノベーションセンター

- ⑩平成 29 年 10 月 26 日 愛媛大学紙産業イノベーションセンター
第 4 回シンポジウム
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 藪谷 智規
「CNF 連続脱水技術の開発」
- ⑪平成 29 年 11 月 5 日 地域創生イノベーター育成プログラム
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「愛媛県の紙産業の課題と紙産業イノベーションセンターの取組
大学が地域産業の発展に果たす役割
～セルロースナノファイバーの特性と用途展開事例～」
- ⑫平成 29 年 11 月 17 日 愛媛県銀行協会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「紙産業イノベーションセンターの研究開発状況について
～セルロースナノファイバーの特性と用途展開事例～」
- ⑬平成 29 年 11 月 20 日 愛の国 CNF 関連産業プロジェクト講演会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「CNF の現状の課題と今後の展望について」
- ⑭平成 30 年 1 月 25 日 第 2 回繊維学会西部支部若手会講演会演
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 秀野 晃大
「加水分解酵素を用いた地域バイオマスからのセルロースナノファイバ
ー調製およびその熱分解特性」
- ⑮平成 30 年 2 月 10 日 紙のまち体験バスツアー 講演会
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター 内村 浩美
「紙産業イノベーションセンターの研究成果と紙産業界への展開
～セルロースナノファイバーの特性と用途展開事例～」

総括

本事業では、CNF 製品製造工程の低炭素化に向けて、非加熱 CNF 脱水法および CNF 混練透明樹脂材料の開発と、実験データに基づく二酸化炭素削減シミュレーションを実施した。

まず、CNF の脱水に関する基礎的なデータ取得を目的として、ラボスケールの脱水装置を利用した曇点抽出および多層ワイヤー脱水を行い、平成 28 年度までに当初目標の 90%脱水を達成した。ラボスケールの試験結果と実験抄紙機の予備試験に基づき設計した連続的脱水装置を用いて試験を実施した。CNF の状態や装置の運転条件を至適化することで、目標脱水値である脱水率 90%の連続脱水に成功した。樹脂混練に関しては、CNF 混練 PMMA 樹脂について全光線透過率 90%を目指し、各種混練法および強度・透明性評価試験を実施した。添加剤の至適化、2 軸押出法および高せん断加工法を組み合わせた混練により、全光線透過率 92%を達成した。低炭素化に関する立案のための新規技術による CO₂ 削減効果についてシミュレーションを行い、CNF を 5%含む PMMA 複合樹脂を導入することで、ポリカーボネートと比べて CO₂ 排出量を 34%削減可能とする推算を得ることができた。

本事業により、CNF 実用化への課題の一つである、脱水 CNF 量産法開発に一定の成果を挙げることができた。脱水 CNF の量産は、輸送エネルギー・コストの低減、成形体製造時の熱エネルギー削減など、幅広い場面における低炭素化やコスト削減への寄与が期待される。また、CNF 透明化樹脂については、全光線透過率 90%以上の CNF 混練 PMMA の開発に成功しており、自動車材料・建材・電子製品に使用されているポリカーボネートなど CO₂ 排出負荷の高い従来透明材料との代替が進めば、大きな炭素削減効果を生むと思われる。

今後は、CNF を利用した低炭素化社会の実現に向けて、本事業の成果の社会実装に向けた研究を推進していく所存である。