

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／
非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発
・木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」
(事後評価)

(2013年度～2019年度 7年間)

5. プロジェクトの概要説明 (公開)

5.1 a) 「事業の位置付け・必要性」「研究開発マネジメント」

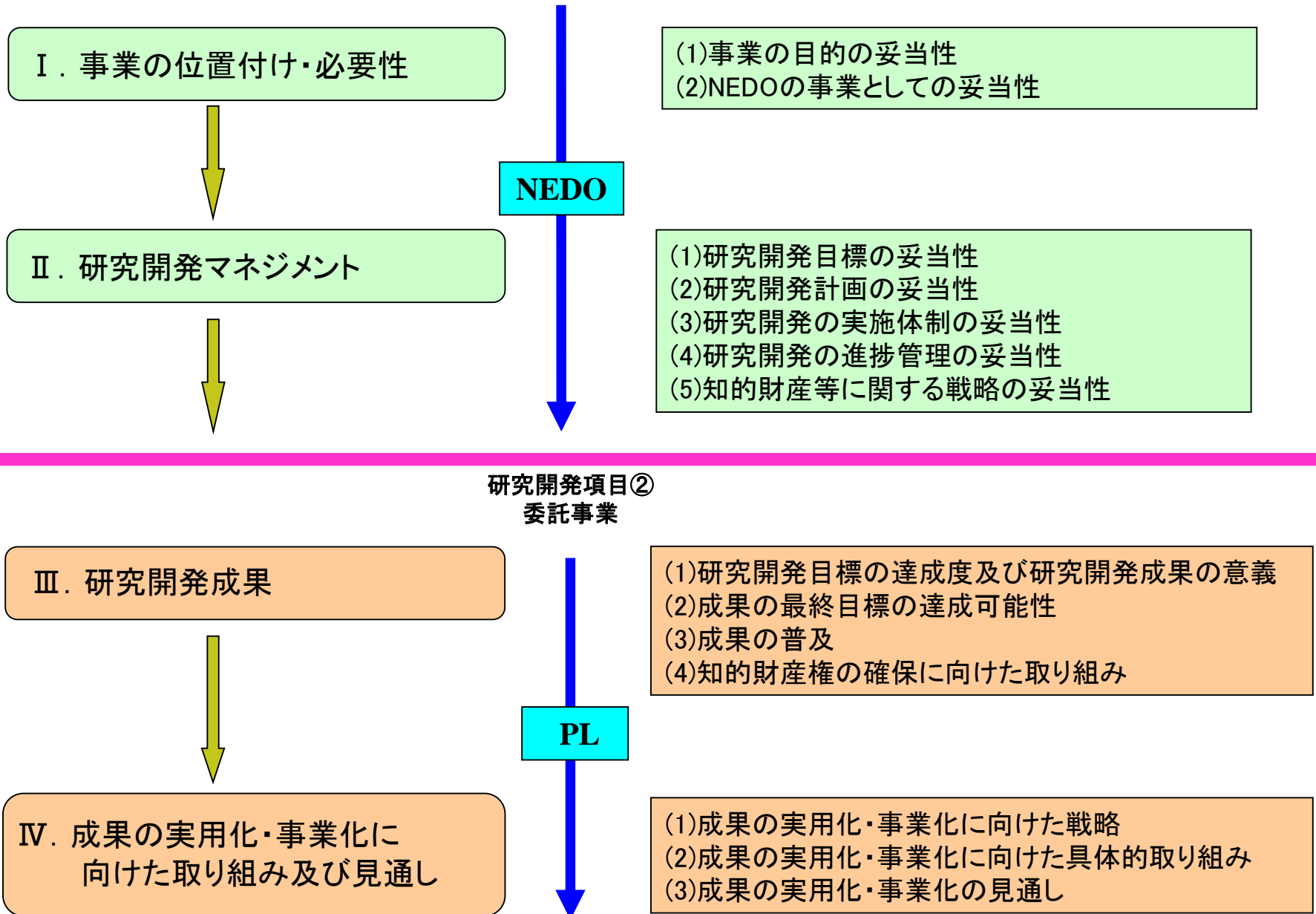
NEDO

材料・ナノテクノロジー部

バイオエコノミー推進室

2020年10月07日

発表内容



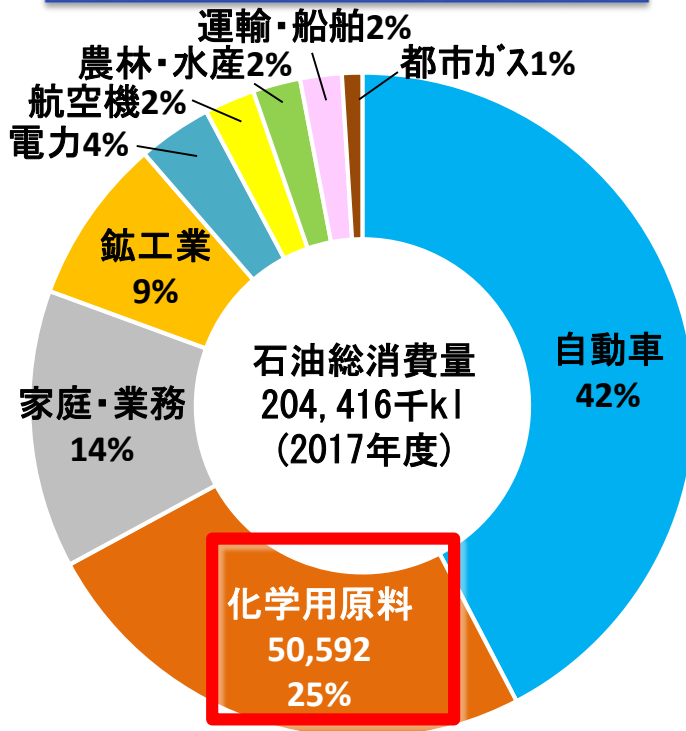
1. 事業の位置付け・必要性 (1) 事業の目的の妥当性

◆ 事業実施の背景 1

原料転換と二酸化炭素排出量削減が重要

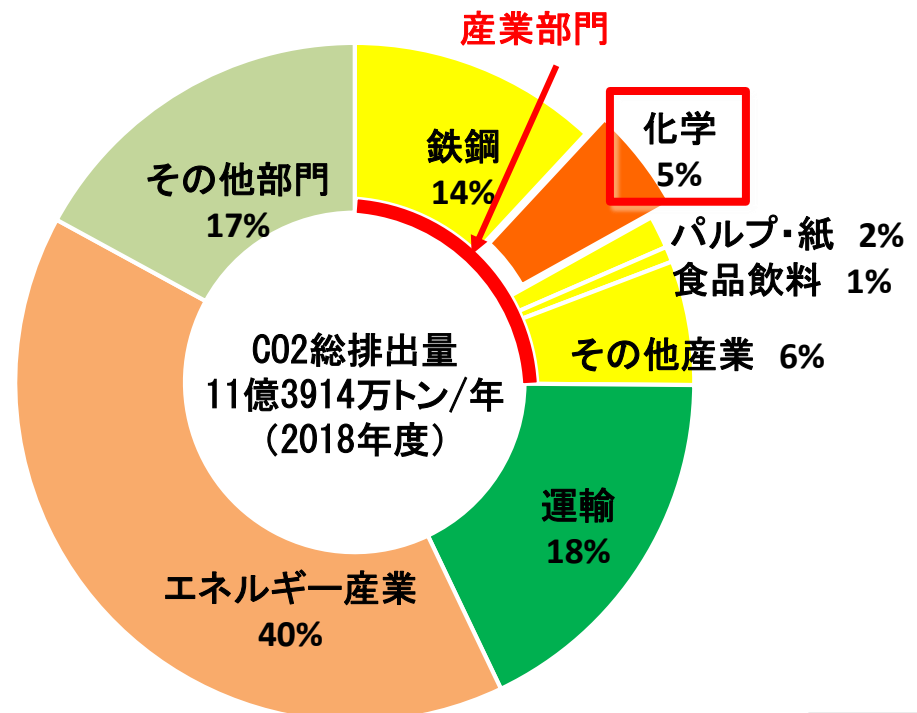
- 石油製品のうち、化学用原料の用途別需要量は約25%を占める。
- 化学産業の二酸化炭素排出量は、鉄鋼業に次ぐ業界第2位、産業部門の約20%、日本全体の約5%を占める。

石油製品の用途別消費量



出典：石油連盟
「石油製品の用途別国内需要(2017年度)」より作成

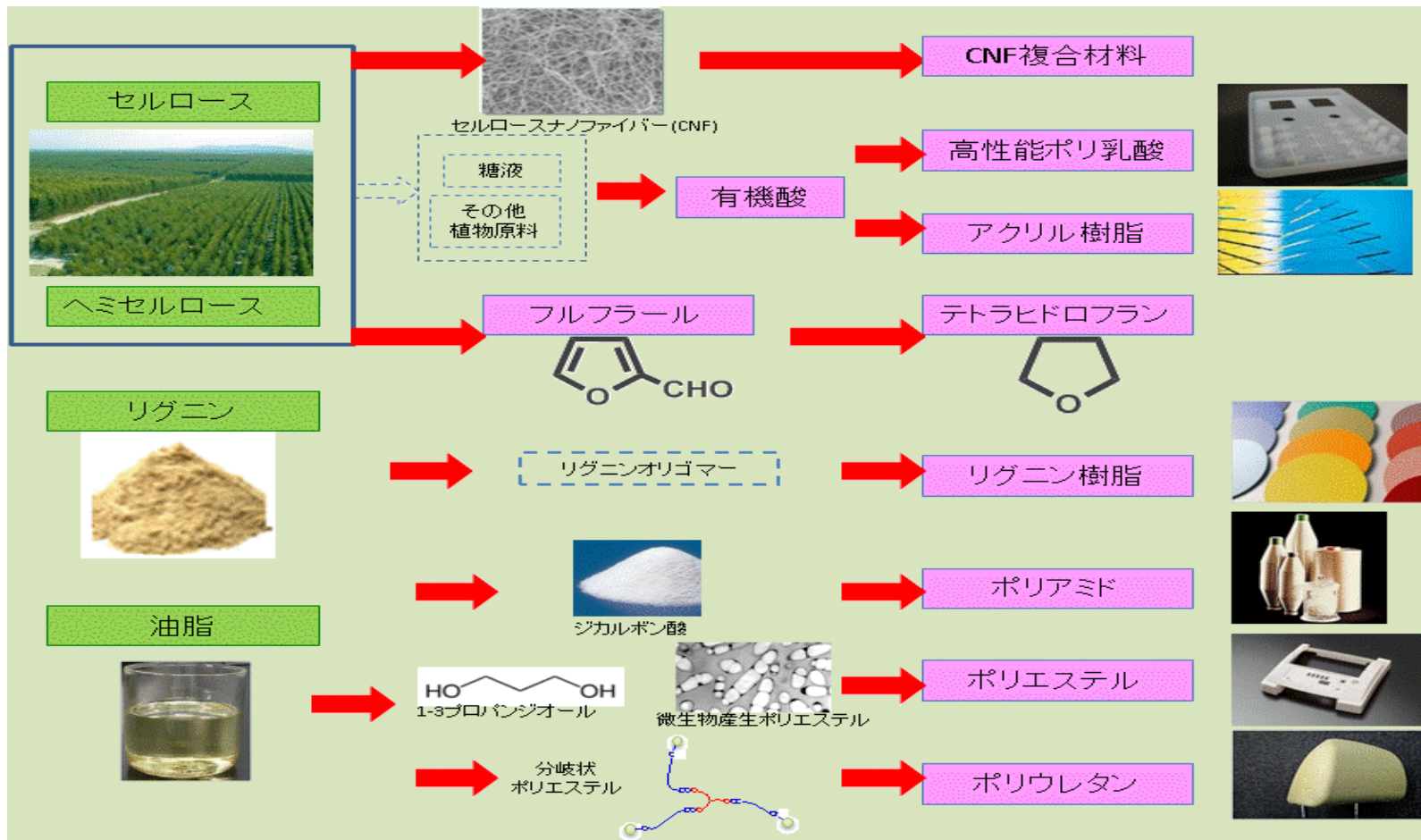
我が国のエネルギー起源CO2排出割合



出典：独立行政法人国立環境研究所
「温室効果ガス排出量・吸収量データベース(2018年度)」より作成

◆事業実施の背景2

「化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発」事業(2009～2012年度)では、非可食性バイオマスから得られるセルロース、ヘミセルロース、リグニン等を個別に活用する化学品製造プロセスの基盤技術開発を推進した

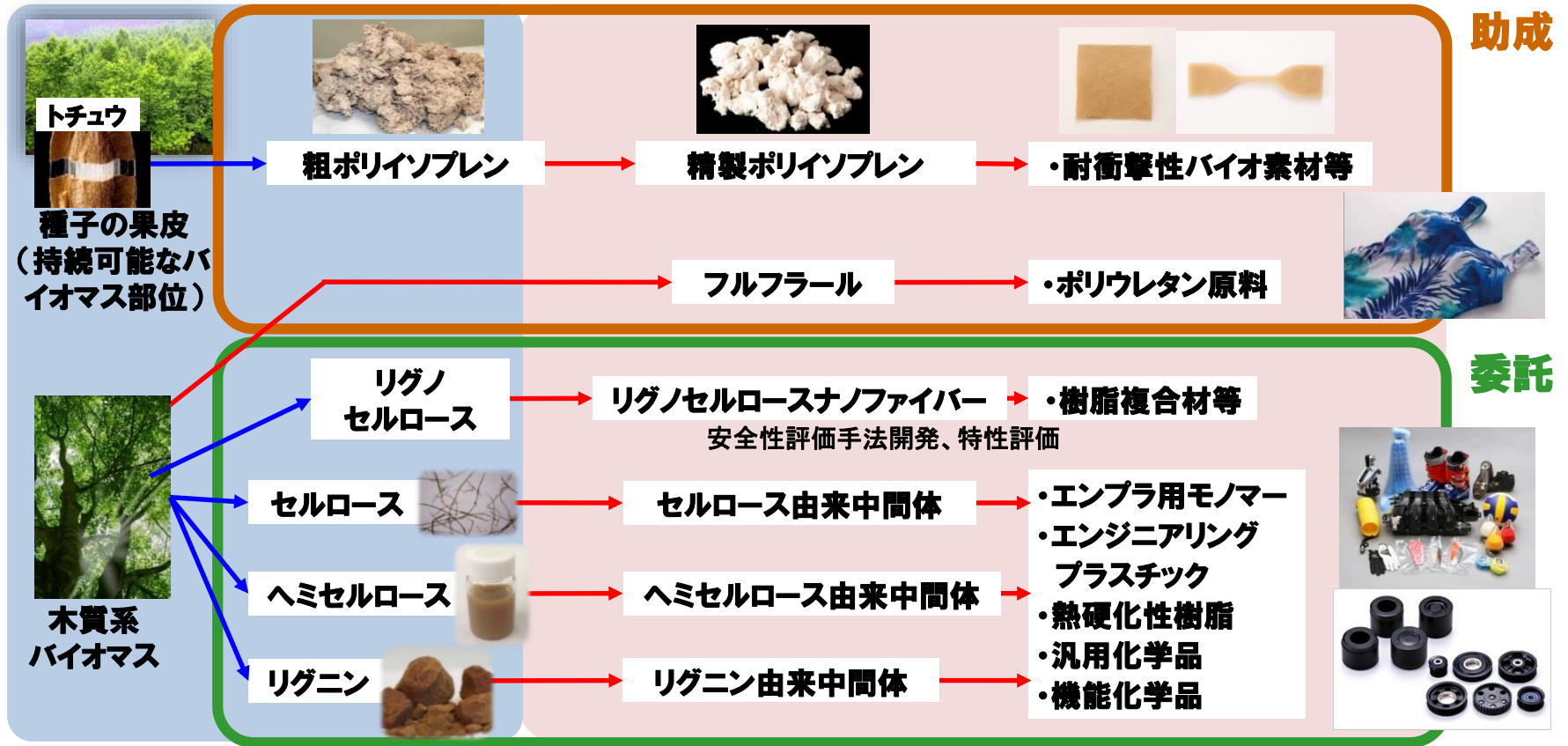


◆事業の目的

- 非可食性バイオマスから最終化学品生産までの、コスト競争力のある一貫製造プロセスを構築し、化石原料から非可食性バイオマス原料への転換を目指す。
- 再生可能な原料である非可食性バイオマスを利用した省エネルギーな化学品製造プロセスの実現による二酸化炭素の排出量削減により、持続可能な低炭素社会を目指す。



◆事業の全体像



有効成分分離技術開発 **有効成分からの中間体・最終化学品製造技術開発**
(触媒技術、発酵技術等)

原料から最終化学品までの一貫製造プロセスの開発

◆政策的位置付け

＜事業立上げ時＞

■ バイオマス活用推進基本計画(2010年12月17日、閣議決定)

第4 バイオマスの活用に関する技術の研究開発に関する事項 5. 低炭素社会の実現に向けて長期的に取り組むべき技術開発の方向性 ②バイオマス・リファイナリーの構築

バイオマスを汎用性のある化学物質に分解・変換する技術の開発を進めるとともに、バイオマス製品等の用途に応じてこれらの物質から高分子等を再合成する技術の開発を体系的に推進する。

■ 第4期科学技術基本計画(2011年8月19日、閣議決定)

Ⅱ. 将来にわたる持続的な成長と社会の実現 3. グリーンイノベーションの推進
(1) 目指すべき成長の姿

世界各国が将来の成長の鍵として、脱化石燃料に向けた熾烈な競争を展開する中、これらの技術やシステムの国内外強力に推進し、我が国の持続的な成長を実現する。

(2) 重要課題達成のための施策の推進

製造部門における化石資源の一層の効率的利用を図るため、…グリーンサステイナブルケミストリー、バイオリファイナリー、革新的触媒技術に関する研究開発を推進する。

■ バイオマス事業化戦略(2012年9月6日、バイオマス活用推進会議)

Ⅱ バイオマスを活用した事業化のための戦略 戦略3 出口戦略(需要の創出・拡大)
(6) 付加価値の高い製品の創出による事業化の推進

化学品等の付加価値の高い製品の製造・販売や、糖等の汎用物質を基点に多様な化学品やエネルギーを効率的に併産するバイオリファイナリーの構築による事業化を推進する。

1. 事業の位置付け・必要性 (1) 事業の目的の妥当性

◆政策的位置付け

■ 第5期科学技術基本計画(2016年1月22日、閣議決定)

第3章 経済・社会的課題への対応 (1) 持続的な成長と地域社会の自律的な発展

① エネルギー、資源、食糧の安定的な確保 ii) 資源の安定的な確保と循環的な利用

・ バイオマスや廃棄物からの燃料や化学品等の製造・利用技術(略)の研究開発等にも取り組む。

■ バイオマス活用推進基本計画(2016年9月16日、閣議決定)

第4 バイオマスの活用に関する技術の研究開発に関する事項 4. バイオマス・リファイナリーを構築する技術の研究開発 (1) バイオマスを効率的に有用物質に変換する技術の開発

・ セルロースやヘミセルロース等を糖化して化成品を合成する技術、木質バイオマスからリグニンを抽出して高強度・高耐熱性等を有する化成品を合成する技術など、バイオマスのマテリアル利用を進めて行くために必要な変換技術等の研究開発を推進していく。

< CNF(セルロースナノファイバー) >

■ 日本再興戦略 改訂2014.06.24、改訂2015.06.30、改訂2016.06.02、閣議決定)

・ (略)、セルロースナノファイバー(鋼鉄と同等の強さを持つ一方で、重量は5分の1という特徴を持つ超微細植物結晶繊維)の国際標準化・製品化に向けた研究開発、(略)を進める。 ※ 改訂2016の記載。

■ 経済財政運営と改革の基本方針2016(骨太方針2016)(2016.06.02、閣議決定)

・ 「森林・林業基本計画」に基づき、豊富な森林資源を循環利用しつつ、地方創生にもつながるCLTやCNF等の新たな木材需要の創出、国産材の安定的・効率的な供給体制の構築等を推進する。

■ 未来投資戦略2017(2017.06.09、閣議決定)

・ セルロースナノファイバーやリグニン等について、国際標準化や製品化等に向けた研究開発を進める。(P150)

<参考>・2014年6月1日、「ナノセルロースフォーラム」設立。産学官コンソーシアム。

・2014年8月1日、「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」創設。農水・文科・経産・環境省の政策連携。

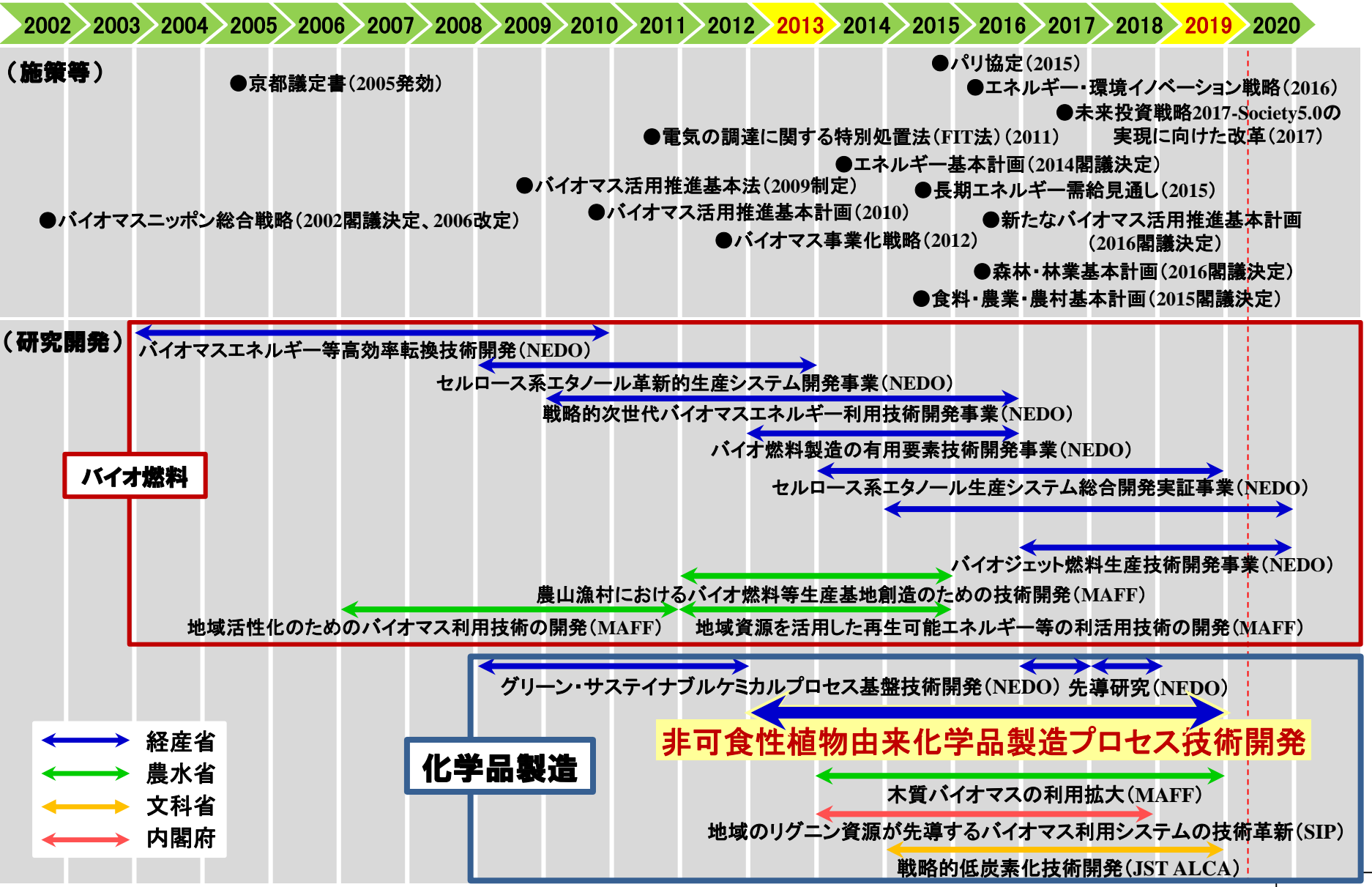
1. 事業の位置付け・必要性 (1)事業の目的の妥当性

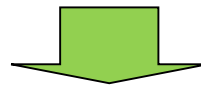
◆国内外の研究開発の動向と比較

非可食性バイオマス並びに競合となりうる可食性バイオマスを活用した**化学品製造プロセスの技術開発、実用化の最新動向**を収集、分析し、本事業の運営に活用することを目的に、NEDO調査事業「バイオマスを活用した化学品製造プロセス開発に係る最新動向分析」(2014年6月)、「非可食性バイオマスを活用するスマート化学生産システムに関する調査」(2016年3月)を実施した。

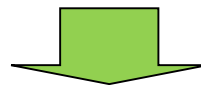
- 現在**商業化**できているのは、主に可食性バイオマス
- 非可食性バイオマス由来化学品の製造技術開発は、ようやく**実証段階**
- 成功事例では、
 - ・研究開発の初期段階から、サプライチェーンを意識した取り組み
 - ・**コストダウン**、**機能性評価**や**用途開発**、スケールアップを常に意識した研究開発
- 地域別ではアジア、欧州、米国に事例が多かった。国別の集計では、**米国**や**日本**での**件数が特に多く**、それにドイツ、中国、フランスが続いた。
- 化学品別では、ポリマーではPA610(12例)やPLA(25例)、PUR(10例)、モノマーおよび中間体では1,4-ブタンジオール(9例)やエタノール(13例)、ポリオール(13例)などの製造を目指す事例が特に多かった。

国内のバイオマス利用関連施策等及び研究開発の経緯と本プロジェクト



◆NEDOが関与する意義**非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発**

- **業界横断的かつ川上から川下までの垂直連携が必要**
- **研究開発の難易度:高**
- **投資規模:大=開発リスク:大**
- **内外の資源・環境問題の解決に貢献**

**NEDOがもつこれまでの知識、実績を活かして推進すべき事業**

◆実施の効果（費用対効果）

項目	総計	研究開発項目	
		①助成事業	②委託事業
プロジェクト費用	70億円	3億円	67億円
売上予測 ※	2,124億円/年	192億円/年	1,932億円/年
CO ₂ 削減効果 ※ (製造プロセス+原料転換の効果)	222万tCO ₂ /年	104万tCO ₂ /年	118万tCO ₂ /年

※売上、効果は2030年度の推定値

◆事業の特徴

- 石油由来化学品と比較して、性能が同等以上かつコスト競争力のある化学品を開発する。
- 非可食性バイオマスへの原料転換により石油枯渇等のリスク低減に資する。

■バイオマス原料調達～化学品までの一貫製造プロセス開発

- 製紙メーカーと化学メーカー等が連携して技術開発推進

■バイオマス由来成分の分子構造を最大限に活用

- C5、C6といった木質成分の特徴的な構造を活用
- 主要3成分を無駄なく同時活用
(セルロース、ヘミセルロース、リグニン)

■高機能化・高付加価値化

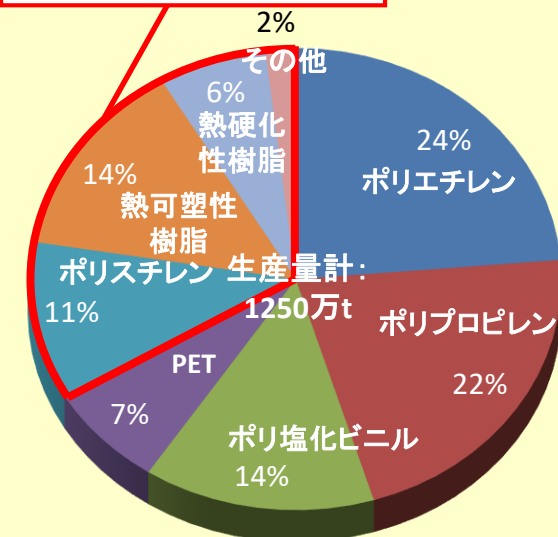
- 高付加価値品を主なターゲットとする

■信頼性向上、原料供給・品質管理強化

- CNF安全性評価手法の開発(2017年度～)
- 木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価(2017年度～)

＜化学工業における品種別生産量比率＞

本事業の対象領域



出典: 化学工業統計年報(2010)より作成

◆事業の概要1

【研究開発項目】

- ①**非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発** (助成事業(2/3)、4年) (今回は評価対象外)
 前処理技術が簡易で、早期実用化が期待できる、草本系バイオマス等の非可食性バイオマスから化学品までの一貫製造のための実用化技術を開発し、**ベンチスケールで一貫製造プロセスを実証**する。
- ②**木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発** (委託事業、7年)
 前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発等、実用化までに時間を要するが、原料調達面で安定的に大量入手の可能性のある木質系バイオマスから化学品までの**一貫製造プロセスを開発し、ベンチスケールで実証**する。



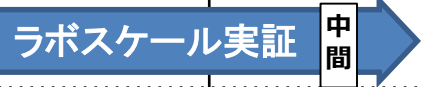
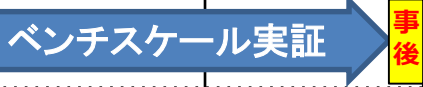

【事業期間】

【予算総額】

- ①2013～2016年度(4年間)
- ②2013～2019年度(7年間)

- ①3億円
- ②67億円
- 計70億円

【事業計画】

	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度
研究開発項目① (助成事業)					(評価済)(今回は評価対象外)		
研究開発項目② (委託事業)							
							

◆事業の概要2

【研究開発テーマ】

研究開発項目①(助成事業)

●助成(1)

- ・植物イソプレノイド由来高機能バイオポリマーの開発
＜日立造船＞

●助成(2)

- ・非可食性バイオマス由来フルフルール法THF製造技術開発
＜王子ホールディングス、三菱ケミカル＞

(今回評価対象外)

研究開発項目①(助成事業): 評価済

研究開発項目②(委託事業): 事後評価

研究開発項目②(委託事業)

●テーマ1

- ・高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発
＜京都大学、他4機関＞
- ・CNF安全性評価手法の開発
＜産総研、他4機関＞
- ・木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価
＜森林総研、他9機関＞

●テーマ2

- ・木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発
＜日本製紙、他17機関＞

◆事業の目標

研究開発項目②(委託事業)の達成目標

【第一中間目標】 (2015年度末)	【第二中間目標】 (2017年度末)	【最終目標】 (2019年度末)
<ul style="list-style-type: none"> ● 実験室レベルの要素技術開発 ● 性能で同等以上かつコスト競争力があるとの見通しを得る 	<ul style="list-style-type: none"> ● 実験室レベルで一貫製造プロセスを実証 ● 性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す 	<ul style="list-style-type: none"> ● 一貫製造するための実用化技術を開発する ● ベンチスケール*で一貫製造プロセスを実証 ● 性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す

* ベンチスケール: 1バッチの化学品取得量が1kg程度

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」基本計画による

2. 研究開発マネジメント (1) 研究開発目標の妥当性

◆ 研究開発目標と根拠

研究開発テーマ	研究開発目標(テーマ全体)	根拠
<p>研究開発項目② (1)</p> <p>高機能リグノセル ロースナノファイ バーの一貫製造プ ロセスと部材化技 術開発</p>	<p>[第一中間目標(2015年度)] 実験室レベルで代替する石油由来化学品(ガラス繊維強化材料等)と同等以上の性能かつコスト競争力のある要素技術を開発する。さらに、要素技術を組み合わせた一貫製造プロセスを構築し、代替する石油由来化学品(ガラス繊維強化材料等)と同等以上の性能となる試料作製プラント(1t/年)を建設する。</p> <p>[第二中間目標(2017年度)] CNF材料の実用化に向けて、試料作製プラントのスケールアップ(5t/年)を行ない一貫製造プロセスを実証し、アドバイザー企業での評価により、代替する石油由来化学品と同等以上の性能であることを確認する。</p> <p>[最終目標(2019年度)] アドバイザー企業による評価を拡充し、CNF材料の高性能化や量産化に向けた技術を開発し、構築した一貫製造プロセスの製造コストが1,300円/kgまで低減することを実証する。</p>	<p>木質系バイオマスの利用において、前処理技術の難易度が高い等の多くの開発要素が残されており、実用化するにはコスト面でも課題が残っている。本テーマでは、実験室レベルでの前処理技術や有効成分を無駄なく活用するプロセスの要素技術開発、それらの要素技術を活用した一貫製造プロセスの構築、実験室レベルからベンチスケールへのスケールアップ技術の開発等、実用化までに時間を要する木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発を目標とする。</p>

2. 研究開発マネジメント (1) 研究開発目標の妥当性

◆ 研究開発目標と根拠

研究開発テーマ	研究開発目標(テーマ全体)	根拠
<p>研究開発項目② (2)</p> <p>木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発</p>	<p>[第一中間目標(2015年度)] 並行して開発を進める前処理技術の中から最も効率が高いものを選定する</p> <p>[第二中間目標(2017年度)] 前処理と各成分利用技術を結合し、実験室レベルでの一貫製造プロセスを構築する</p> <p>[最終目標(2019年度)] 開発したベンチスケールでの一貫製造プロセスの収率、性能、設備投資や生産性等の実験結果を踏まえ、一貫製造プロセスが、代替する石油由来化学品と比較して、性能で同等以上かつコスト競争力があることを示す。</p>	<p>木質バイオマスの前処理技術の開発は数多く試みられているが、3成分の一部の利用を目的としており、化石資源由来製品にコスト面で対抗できない場合が多かった。</p> <p>本テーマは木質バイオマスを3成分に分離し、各成分が化学品原料につながるプロセスを開発し、全体のコストダウンを図ることで、石油由来に対抗できる化学品一貫製造プロセスの開発を目標とする。</p>

2. 研究開発マネジメント (2) 研究開発計画の妥当性

◆ 研究開発のスケジュール

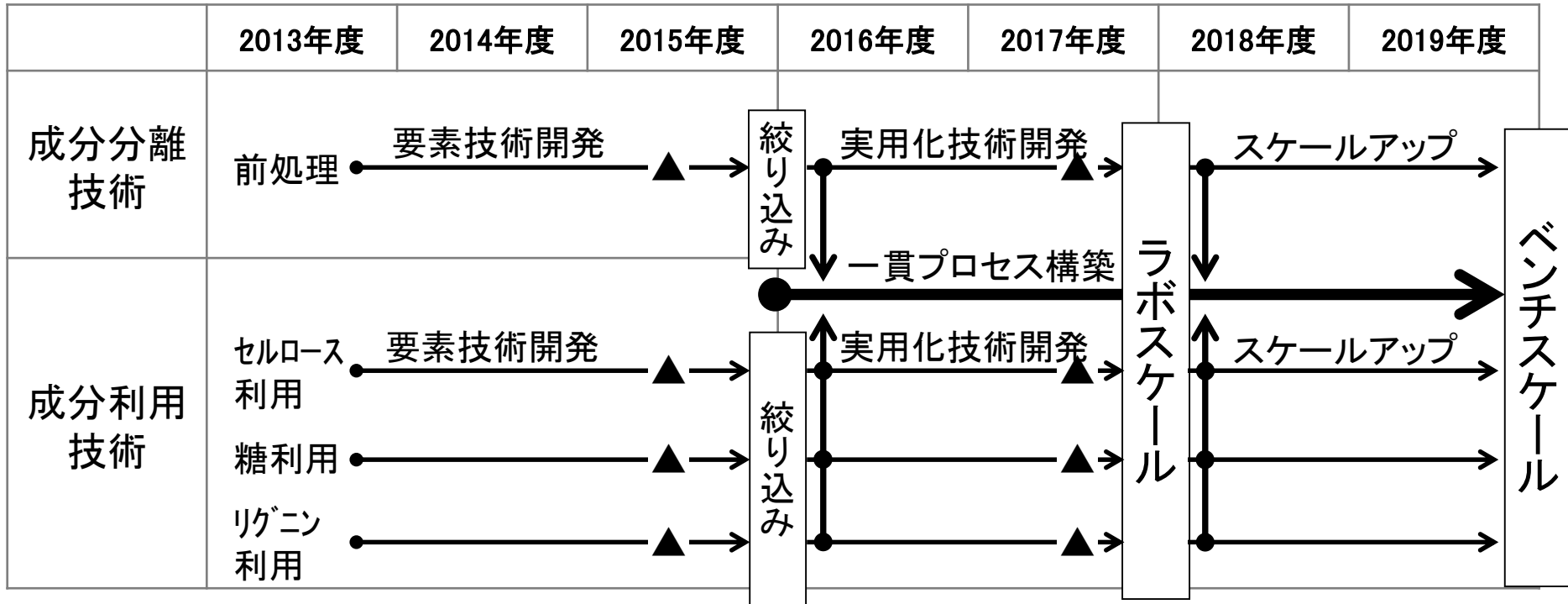
[1]~[5]は高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

研究開発項目②(1)セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

項目	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度
[1]リグノCNF用成分分離技術の開発	成分分離法、ナノ解繊手法			要素技術の絞り込み プロセス最適化・ 要素組	試料作製能力 (1トン/年) 技術合せ	試料作製能力 (5トン/年)	一貫製造 プロセスの確立
[2]リグノCNF変性技術の開発	CNF、リグニン変性技術						
[3]リグノCNF・樹脂複合体製造プロセスの開発	解繊、成形手法						
[4]リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発	構造解析技術の開発、 反応性評価						
[5]スケールアップ・社会実装化技術の開発				サンプル提供先拡充によるユーザー評価の促進 用途開発の加速			
・CNF安全性評価手法の開発					●—————→		
・木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価					●—————→		

◆ 研究開発のスケジュール

研究開発項目②(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発



2. 研究開発マネジメント (2) 研究開発計画の妥当性

◆プロジェクト費用

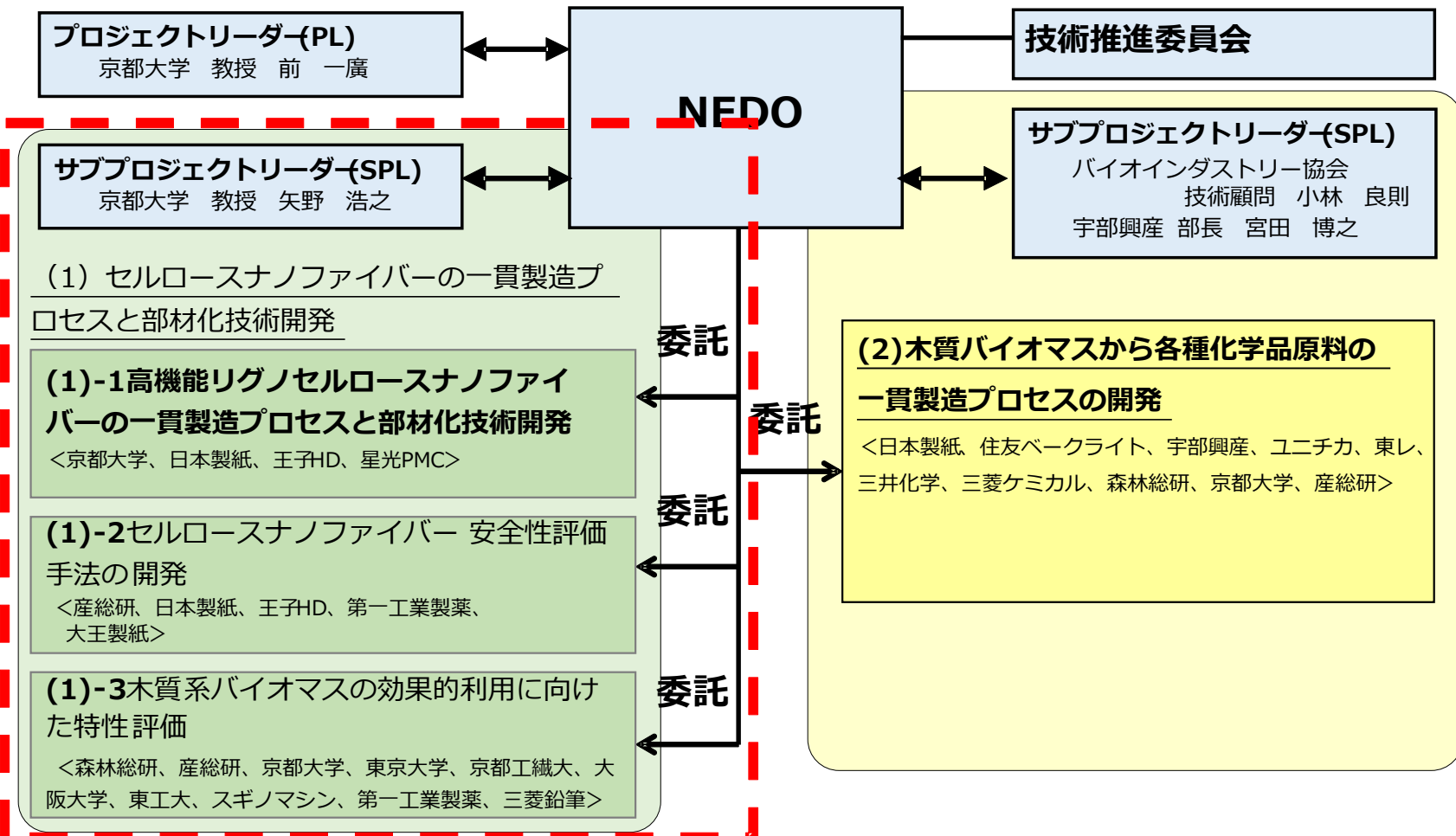
(単位:百万円)

研究開発テーマ	2013 年度	2014 年度	2015 年度	2016 年度	2017 年度	2018 年度	2019 年度	合計
研究開発項目②(1) ・高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発	109	267	607	415	309	402	403	3,548
・CNF安全性評価手法の開発					95	172	172	
・木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価					214	191	192	
研究開発項目②(2) ・木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発	375	744	552	517	400	329	263	3,180
合計	484	1,011	1,159	932	1,018	1,094	1,030	6,728

◆ 研究開発の実施体制(開発テーマ1)

研究開発項目②(1) 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発/
木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発

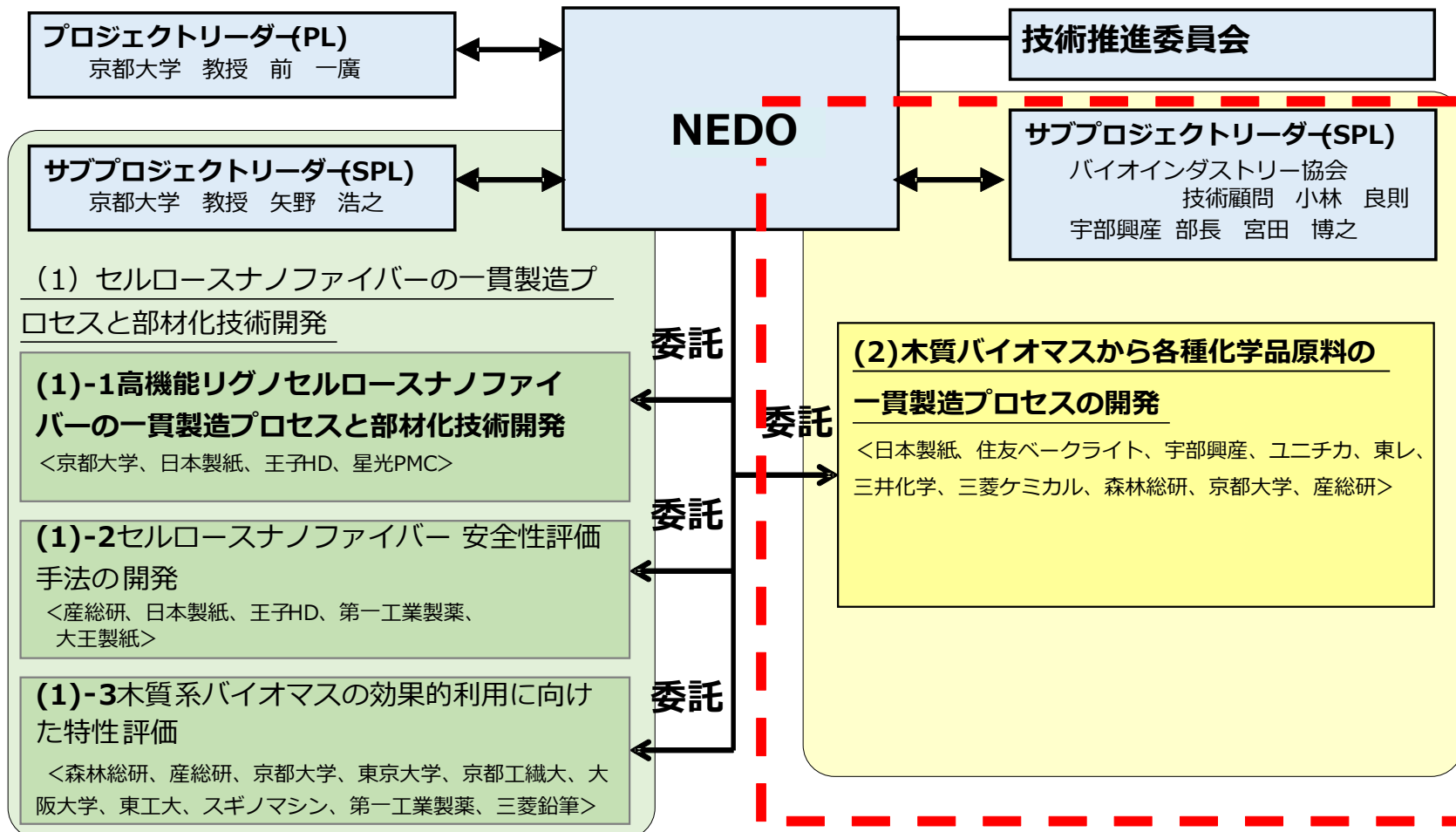


2. 研究開発マネジメント (3) 研究開発の実施体制の妥当性

◆ 研究開発の実施体制(委託(1))

研究開発項目②(2)木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発/
木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発



2. 研究開発マネジメント (4) 研究開発の進捗管理の妥当性

◆ 研究開発の進捗管理

プロジェクト全体、テーマ毎の定例会議により、進捗状況の確認、計画の見直しを実施。

実施者ヒヤリングで、実施者個別の進捗や課題について、詳細に議論。

	主な会議体等	開催頻度	メンバー*	内容	実績*
全体	技術推進委員会	年1回	実、P、委、N	外部委員による進捗	7回
②(1)	全体会議	年1回	実、(P、)N、外	ユーザーを含めたPJ進捗共有	6回
	研究開発推進委員会	2ヶ月に1回	実、N、外	PJ進捗管理、方針決定	31回
	研究実務者会議	月1回	実、N、(外)	詳細研究進捗共有、技術議論	96回
②(2)	幹事会	月1回	実、P、N	方針決定、グループ間情報共有	75回
	グループ会議	3ヶ月に1回	実、(P、N)	詳細研究進捗共有、技術議論	68回
	全体会議	年2回	実、P、N	PJ進捗共有、方針確認	13回
他	実施者ヒヤリング	随時	実、P、N	個別の進捗確認、技術指導等	30回

*メンバー 実:実施者、P:PL、SPL、PM、委:外部評価委員、外:外部アドバイザー、N:NEDO

2. 研究開発マネジメント (4) 研究開発の進捗管理の妥当性

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

「技術推進委員会(年1回)」での指摘事項と対応

研究開発の成果・進捗を確認・議論し、外部有識者の意見を運営管理に反映

年度 (月日)	研究 開発 項目	研究発 項目 ／実施 者	主な指摘事項	対応内容
2017 (12/19, 20)	② (1) 委託	全体	<p>①(リグノ)化学変性でのリグノCNFの含水率と無水酢酸の添加量の相関を明らかにし、アセチル化法の最適処理条件を決定すること。</p> <p>②(安全性評価)長期暴露試験の計画が必要。</p> <p>③(特性評価)CNFの何を改良すれば、目標が達成できるのかの観点で整理すること。</p>	<p>①(リグノ)リグノCNFの含水率と無水酢酸の添加量の相関データを取り直して最適条件を明確にした。</p> <p>②(安全性評価)中長期のラット気管内投与試験を実施し、CNFの吸入影響評価を行った。</p> <p>③(特性評価)3つの出口軸でグループ分けし、目標/検討内容を明確にして実施した。</p>

2. 研究開発マネジメント (4) 研究開発の進捗管理の妥当性

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

「技術推進委員会(年1回)」での指摘事項と対応

研究開発の成果・進捗を確認・議論し、外部有識者の意見を運営管理に反映

年度 (月日)	研究 開発 項目	研究発 項目 ／実施 者	主な指摘事項	対応内容
2017 (12/19,20)	②(2) 委託	全体	<p>①競合品に対する優位性、市場ニーズを客観的かつ厳密に比較検討を。</p> <p>②様々な事業化課題の軽減(投資リスク、原料バランス、排水処理、物流など)を考えて集約のあり方の検討を。</p>	<p>本事業で実施される一貫製造プロセスによる残渣40%は主に糖由来の雑多な有機酸類と酸化リグニンから構成されるが、黒液から分離するにはコストがかかるため高付加価値用途を見出す必要があったが、住友ベークライト、三井SKCポリウレタンにてリグニンの製品活用に目処を付けた。</p> <p>2017年度までに開発したラボレベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで一貫製造プロセスの実証と技術確立した。</p>

2. 研究開発マネジメント (4) 研究開発の進捗管理の妥当性

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

「技術推進委員会(年1回)」での指摘事項と対応

研究開発の成果・進捗を確認・議論し、外部有識者の意見を運営管理に反映

年度 (月日)	研究 開発 項目	研究発 項目 ／実施 者	主な指摘事項	対応内容
2018 (11/28,29)	②(1) 委託	全体	<p>①(リグノ)CNF強化PP(ポリプロピレン)は自動車用などで大量使用され、期待が高い樹脂であり、残された期間での注力した取組を続けて欲しい。</p> <p>②(安全性評価)安全性評価手法を確立後、各事業者が具体的なCNFについて評価を行い、評価手法にフィードバックすることが必要。</p> <p>③(特性評価)リグノCNFの開発を加速する内容を検討すること。また、プロジェクト内の研究の連携方法を工夫すること。</p>	<p>①CNF強化PPは、自動車用部材に注力し、製品メーカーと協力して試作評価を行った。</p> <p>②(安全性評価)CNFのプロジェクト終了後に講演会等やWeb発信により成果物文書の普及を図り、各事業者の個別のCNFについての安全性評価を支援する。また技術相談や共同研究により評価の支援を行う。その中で出てくる疑問や知見を評価手法にフィードバックし、必要に応じて文書類の更新を行う。</p> <p>③(特性評価)化学組成、構造、物性を明確にしたバイオマス原材料をリグノCNFグループに提供し、結果を共有した。また、CNF適性利用については出口軸で分けた3グループを設置し、原料、パルプ化、CNF化担当の各グループと併せて定例会を開催し、結果を共有しながら進めた。</p>

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

「技術推進委員会(年1回)」での指摘事項と対応

研究開発の成果・進捗を確認・議論し、外部有識者の意見を運営管理に反映

年度 (月日)	研究 開発 項目	研究発 項目 ／実施 者	主な指摘事項	対応内容
2018 (11/28,29)	②(2) 委託	全体	<p>①.どのような形で成果を見せるのか、検討が必要。</p> <p>②技術が確立されているものを主体として(収益の高いものが主ではない)システム全体を組み上げ、物質収支等を明らかにしてコストをはじいておくことが重要である。</p> <p>③.テーマによっては、工業化になり難いプロセスも含まれている。何をどうすれば良いのか明確にすべきである。</p> <p>④経済性が合わない可能性があるものは、どれだけ近づいたかを提示しておく事が重要である。</p>	<p>①個々の技術成果に加え、一貫プロセスの評価として、経済性評価/LCA評価を実施。</p> <p>②メインストリームとなる事業者を明確にし、それらを主体として全体プロセスを組んで進めた。</p> <p>③④各実施者にて将来10万トン/年スケールを想定したプロセスとコスト試算を実施し、ボトルネック課題等を明らかにした。</p>

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

・2017年度中間評価分科会での指摘事項と対応ー1

	指摘コメント	対処方針	実績
総合コメント	<p>●本事業が世界中に波及するためには、競合する製品・サービス等と比較して性能面・コスト面等で優位であることが必要である。それゆえ、知的財産の取得等はより迅速かつ積極的に行ってほしい。</p> <p>●世界的なバイオエコノミーの強力な推進により、研究開発の進展は速いので、世界の開発状況やベンチマークに関する最新情報の収集を十分に行い、本取組の優位性を明確化していくことが望まれる。</p>	<p>●PJ内の知財委員会において、知財の取扱いに加えて、さらに知財戦略についても検討する。知財戦略の検討に際し、必要に応じて調査を行う。</p> <p>●本事業についての諸外国の政策動向・技術動向について調査し、本技術の優位性の明確化に努める。</p>	<p>●知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討。検討に際し、調査事業を実施。策定した知財戦略に基づいて、出願を行った。</p> <p>●本事業についての諸外国の政策動向・技術動向について調査し、本技術の優位性の明確化実施。</p>

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

・2017年度中間評価分科会での指摘事項と対応－2

	指摘コメント	対処方針	実績
1. 事業の位置付け・必要性	—	—	—
2. 研究開発マネジメント	<p>● 知財戦略については、一定の指針はあるが、海外、競合他社の知財状況を鑑み、戦略的にどのような特許をどのように権利化していくかについて、プロジェクト全体を俯瞰して企画・立案する必要がある。</p> <p>● 長期にわたる研究開発では初期に参画した研究実施者以外からも新たな研究提案を受け入れながら研究を活性化していくのが得策である。 ● 一貫製造プロセスの開発では、リグニンについてはまだ基礎研究も必要ではないかと判断する</p>	<p>● PJ内の知財委員会において、知財の取扱いに加えて、さらに知財戦略についても検討する。知財戦略の検討に際し、必要に応じて調査を行う。 2018年度実施方針へ 反映</p> <p>● リグニン利用技術開発について、新たな事業者を2018年度から再委託追加する。 2018年度実施方針へ 反映</p> <p>● PJ内に2018年度から「評価グループ」を設置し、リグニンの解析、評価を実施する。 2018年度実施方針へ 反映</p>	<p>● 知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討。その知財戦略に基づいて、PCTを出願。</p> <p>● 三井化学SKCポリウレタン株式会社が2018年度から研究開発に参画。リグニン活用出口製品への目処を付けた。</p> <p>● 森林総研を核に京大、東大を加え解析、化学品利用に適したリグニンの評価指標に目処を付けた。</p>

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

・2017年度中間評価分科会での指摘事項と対応ー2

	指摘コメント	対処方針	実績
3. 研究開発成果	<p>●国際出願が国内出願に比べると少なく、研究成果の国際的な位置づけが十分に行われていないことを示唆しており、競合技術との比較も知財戦略の中で行うべきである。研究者だけではその実行は困難であると考えられるため、専門部署を設けるなど、知的財産権を確保する体制を構築することが望まれる。</p>	<p>●PJ内の知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討する。その知財戦略に基づいて、PCT出願を行う。</p>	<p>●2017年度以降の特許出願 国内出願21件、外国出願5件、 PCT出願5件 (BRFのみの集計)</p>

◆ 実用化・事業化に向けたマネジメント

・2017年度中間評価分科会での指摘事項と対応－3

	指摘コメント	対処方針	実績
4. 実用化・事業化に向けての見通し及び取り組み	<p>● 汎用品を開発する事業については、石油化学由来の市販品とのコスト競争により事業化の成否が決まる状況であり、商業化にはいっそうのコスト削減に向けた取組が必要である。</p> <p>● 用途開発も重要であり、事業実施者以外にも広くサンプルを配布し、評価してもらう体制作りを計画に加えることが望ましい。</p>	<p>● 基本計画に「開発した一貫製造プロセスがコスト競争力があることを示す」と記載しており、コスト低減を意識し、新たなリグニン利用技術開発への展開等、引き続き一層のコスト低減を目指した技術開発に取り組む。</p> <p>● プロジェクト実施者以外へのサンプル配布の体制について2018年度実施計画書へ反映。</p>	<p>● 京大、産総研にて将来の実用化へ向け、一貫プロセス全体の経済性、CO2削減量などの全体評価を実施。</p> <p>● 月例推進会議等を通し、PJ外へのサンプル提供の体制を構築した。</p>

2. 研究開発マネジメント (4) 研究開発の進捗管理の妥当性

◆ 開発促進財源(加速予算)投入実績

2013 2014 2015 2016 2017 2018 2019

年度	研究開発項目	実施者	金額(百万円)	加速内容	目的/効果
2014	② (1) 委託	京都大学、 京都市産 技研	84	成分分離、変性リグノCNF強化樹脂の大量製造および化学変性の効率化、最適化を図る ・リファイナー、化学変性装置等の導入 ・外注費、人件費の増額	・2015年度予定のテストサンプルの本格的供給を前倒し ・原材料から複合材料化、部材化に関する研究開発を促進
	② (2) 委託	日本製紙、 森林総研、 産総研、 住友ベークライト	91	他成分の変質を最小限に抑えつつ、リグニン抽出条件の最適化を図る ・熱処理装置、軟化点測定装置等の導入 ・外注費、人件費の増額	・成分抽出実験の加速及び、抽出物の評価迅速化
2015	② (1) 委託	京都大学、 京都市産 技研	157	2015年度に完成させる試料作製プラントに関連して以下を増強する ・プロセスの効率化を図る装置の導入 ・成形加工装置の導入 ・外注費、人件費の増額	・第二中間目標(試料の生産能力向上)の達成に向け、確度の向上や時期の前倒し ・試料作製プラントの安定的生産を実現 ・成形加工技術開発および微細発泡による高機能材料開発により用途開発を促進

◆ 知的財産権等に関する戦略、知的財産管理

「NEDOプロジェクトにおける知財マネジメント基本方針」に従い、委託先からなる「**知財運営委員会**（または同機能）」を整備し、さらに知財の取り扱いに関する合意事項が含まれた「**知財の取り扱いに関する合意書**」を委託先間で締結し、知財戦略の立案、知的財産の管理を実施。

NEDOは「知財運営委員会」への参画等を通じて、以下に記載の効果的な知的マネジメントの実施と未利用成果等の有効活用への取り組みを推進。

- ・**知財委員会において、特許動向等について専門知識を有する人材を中心として、知財戦略を検討。**
- ・**検討に際し、調査事業を実施。策定した知財戦略に基づいて、出願を行った。**

**「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／
非可食性バイオマスから化学品製造までの実用化技術の開発
・木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」
(事後評価)**

(2013年度～2019年度 7年間)

プロジェクトの概要説明 (公開)

研究開発項目② 委託事業

木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

5.1 b) 「研究開発成果」「成果の実用化・事業化に向けた取り組み及び見通し」

**プロジェクトリーダー
京都大学教授
前 一廣
2020年10月07日**

3. 研究開発成果

(1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 研究開発項目毎の目標と達成状況

◎大きく上回って達成、○達成、
△達成見込み、×未達

テーマ1) セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

研究開発項目	最終目標	成果	達成度
高機能リグノセル ロースナノファイ バーの一貫製造プ ロセスと部材化技術 開発(京都大学、王子 HD、日本製紙、星光 PMC、京都市産技研)	<ul style="list-style-type: none"> ・コスト競争力の見通しが得られた技術を活用し、木質系バイオマスから最終化学品までのベンチレベルで一貫製造プロセスを実証する。 ・製造コストを1,300円/kgまで低減する。 	テストプラント実証。 用途に応じた様々なグレードをPPiにおいて複数開発。射出成型用CNF添加マスターバッチ(ナイロン6)において目標とする製造コスト1300円/kgを大きく下回る718円/kgから927円/kgの技術見通しを得た。	◎
CNF安全性評価 (産総研)	CNFの検出・定量手法、気管内投与試験手法、皮膚透過性試験手法を確立する。CNF及びCNF応用製品の排出・暴露可能性を評価する。確立した手法と評価事例をとりまとめた「手順書等」を作成する。	確立した試験手法や評価手法を、3つの文書(①検出・定量の事例集、②有害性試験手順書、③CNF及びその応用製品の排出・暴露評価事例集)にまとめ、公開した。	○
木質系バイオマス特性評価(森林総研、産総研、京都大学、東大、工織大、阪大、三菱鉛筆、第一工業製薬、東工大、スギノマシン)	木質系バイオマス特性、パルプ特性、CNF特性及びCNF用途適正評価により得られた結果を総合的に解析し、原料評価手法を確立する。得られた手法と分析結果をまとめる。	CNF製造メーカーが用途に応じて効率的に高性能CNFを製造できるような手法、データを手引き完成(冊子等で公開予定)	○

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 研究開発項目毎の目標と達成状況

◎大きく上回って達成、○達成、
△達成見込み、×未達

テーマ2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

研究開発項目	最終目標	成果	達成度
木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発 (日本製紙、宇部興産、ユニチカ、住友ベークライト、東レ、三井化学、三菱ケミカル、京都大学、産総研、森林総研、三井化学SKCホリウレタン)	<ul style="list-style-type: none"> ・2017年度までに開発した実験室レベルの一貫製造プロセスの知見を活用し、量産化に向けた技術を開発し、ベンチスケールで、kgオーダーでの製造プロセスを実証する。 ・木質バイオマスから抽出する主要3成分の総合収率70%を達成する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・成分分離、各成分利用プロセスともkgオーダーの実証済 ・総合収率90%以上を達成。 	○

主要3成分;セルロース、ヘミセルロース、リグニン

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆各個別テーマの成果と意義

研究開発項目②
 テーマ1) セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

京都プロセスのスケールアップと発展

②易解繊性トドマツパルプの大量製造

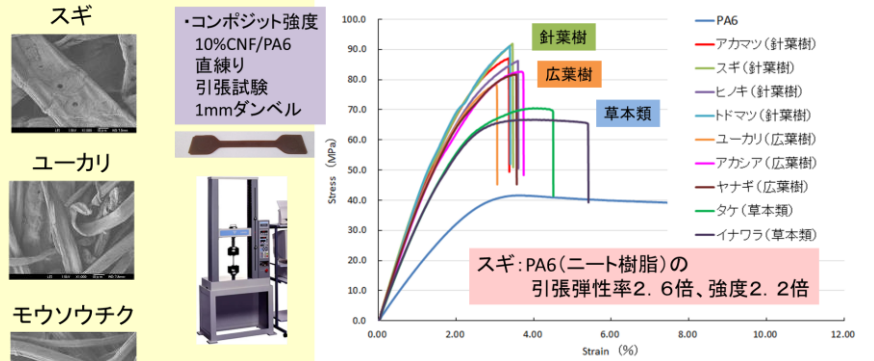


④様々なCNF強化樹脂グレードの開発



世界初の実用化一貫製造プロセス

①樹種依存性



引張特性	針葉樹				広葉樹				草本類	
	PA6	アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率 (GPa)	1.70	4.26	4.44	3.84	4.22	3.88	3.71	3.82	3.12	3.11
強度 (MPa)	41.6	86.7	91.6	86.6	88.9	77.7	82.5	81.7	70.3	66.6
伸び率 (%)	>100	3.34	3.33	3.54	3.11	3.14	3.72	7.04	4.40	5.51
繊維率 (%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

③化学変性: 触媒検討、他



⑤京都プロセステストプラントの建設

⑥開発部材例



左: エンジンカバー
 中: ドアトリム
 右: スピーカ部材

◆各個別テーマの成果と意義

テーマ2) CNF安全性評価手法の開発

背景 CNFの検出・定量が難しい 安全性評価手法が未確立 安全性評価事例が不足

成果

検出・定量手法を確立

CNFの検出・定量手法

- ・酸分解法
- ・酵素分解法
- ・熱分解法
- ・CNF染色
- ・蛍光ラベル化など

評価手法を確立

気管内投与試験手法

試料調製、射出条件、殺菌法
CNF抽出、CNF測定

皮膚透過性試験手法

適した皮膚モデルの選択、CNF検出

排出・暴露評価手法

CNF測定、模擬試験系作製、シナリオ抽出

評価事例を集積

有害性評価

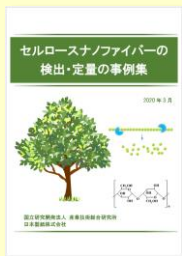
- ・気管内投与試験
- ・皮膚透過性試験
- ・皮膚刺激性試験
- ・変異原性試験

排出・暴露評価

- ・模擬試験
- ・現場調査
- ・シナリオ評価
- ・生分解性試験

意義

手順書・事例集の公開



評価手法/
評価事例



より安全なCNF製品の開発や
適切な安全管理を支援
→CNFの開発と普及を促進

事業者・委託試験機関

◆各個別テーマの成果と意義

テーマ3) 木質系バイオマス特性評価

背景 CNFの効率的な製造、CNFの効果的な利用により、CNFの利用促進を図る。

成果

針葉樹・広葉樹・タケにおいて原料・パルプ・CNFの各特性を明らかにした。

CNF利用製品のCNFの利用適性を明らかにした。

①木質系バイオマス

29年度:各種スギ
30年度:カラマツ;トドマツ、コウヨウザン、シラカンバ
31年度:タケ、ユーカリ)

動的ヤング係数、気乾密度、細胞径、細胞壁厚、繊維長、ミクロフィル傾角、化学組成

②パルプ化

(KP/ソーダAQ)

パルプ粘度、結晶化度、比表面積、熱重量変化、分子量、繊維長、化学組成

③CNF化

(斜向衝突・ボール衝突・酵素・湿式・TEMPO処理・グラインダー・京都プロセス)

比表面積、繊維幅、CNF粘度、動的粘弾性、結晶化、熱重量変化、黄変度、化学組成

- i 機能性添加剤 (増粘剤、インク(ボールペン)、水性屋外木部用塗料、接着剤(化粧合板用))
- ii 高機能日用品(エアークリナー、ゴム(シューズ))
- iii 京都プロセスの各々に最適なCNFの特性の明確化

⑤CNF原料評価手法の開発:各材料で上記のデータを横断的にまとめる

意義

- CNFの品質管理につながる
- CNF原料評価書の公開



DVD

原料・パルプ・CNF評価手法/
利用適性の評価事例



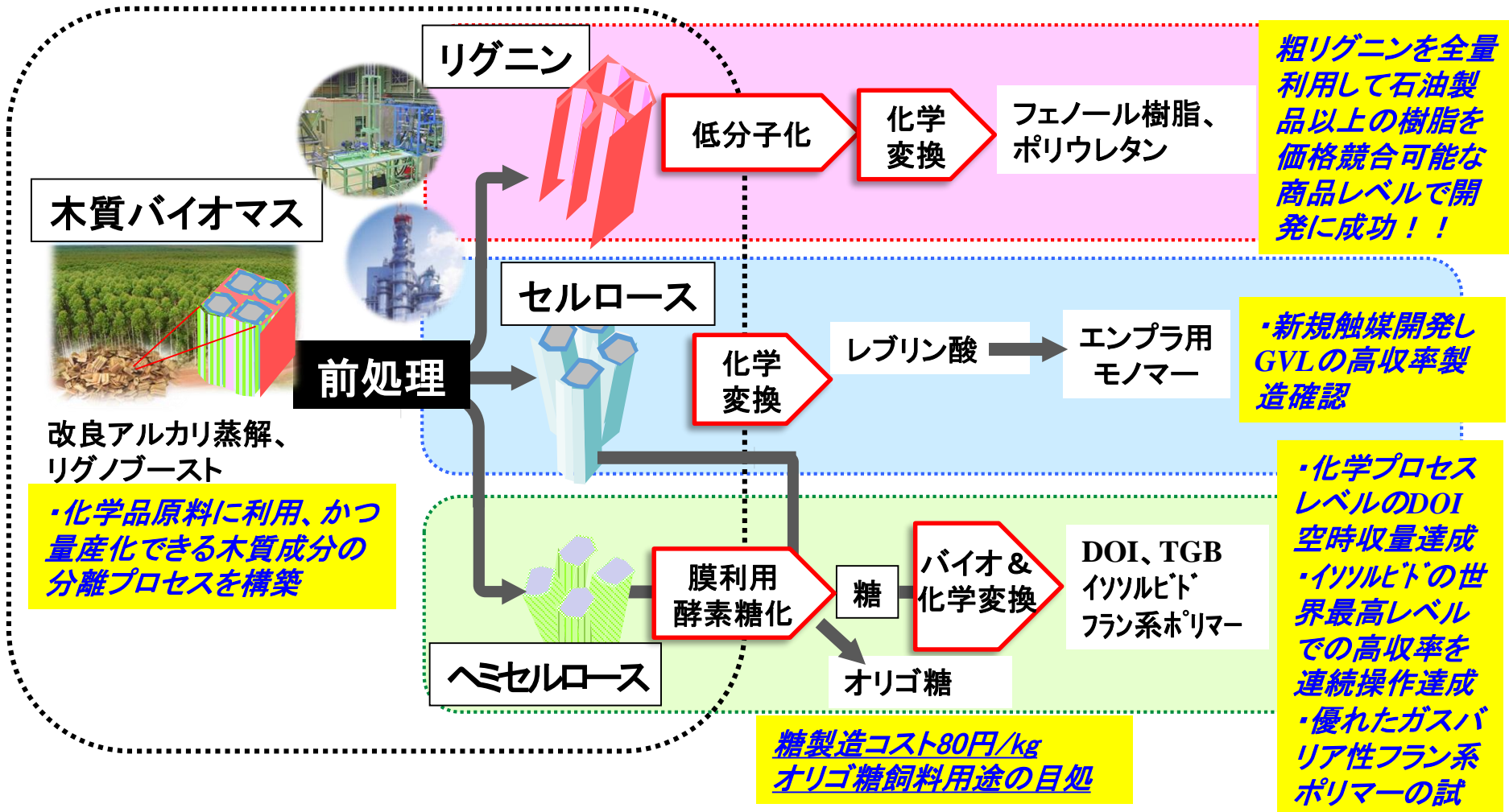
→CNFの開発と普及を促進

事業者・委託試験機関

◆各個別テーマの成果と意義



研究開発項目②(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

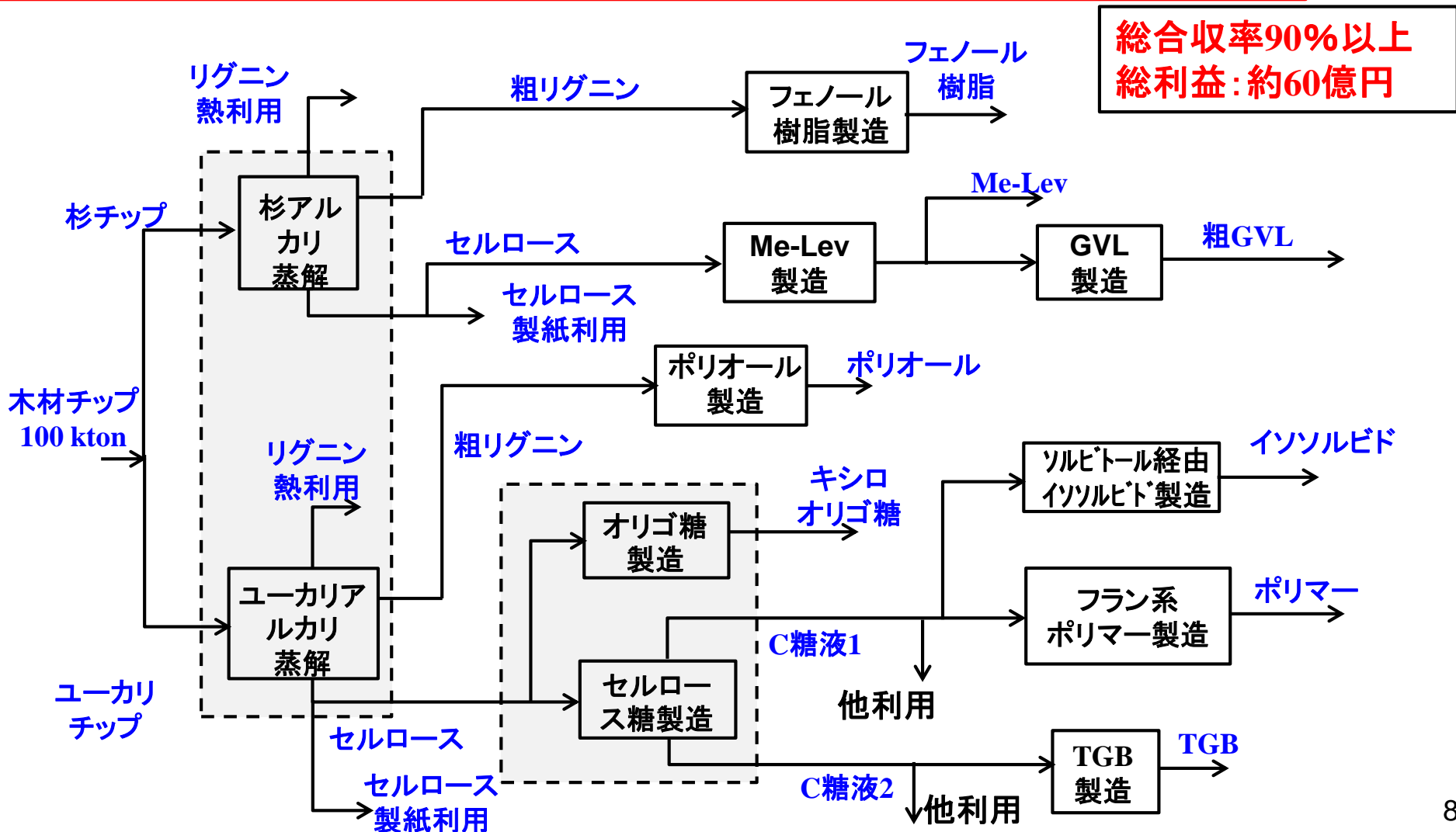


プロセス解析・評価に基づき、経済的に成立する一貫プロセスフロー提示

◆各個別テーマの成果と意義

研究開発項目②(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

プロセス解析に基づき、経済的に成立する一貫プロセスフロー構築 (世界初!)



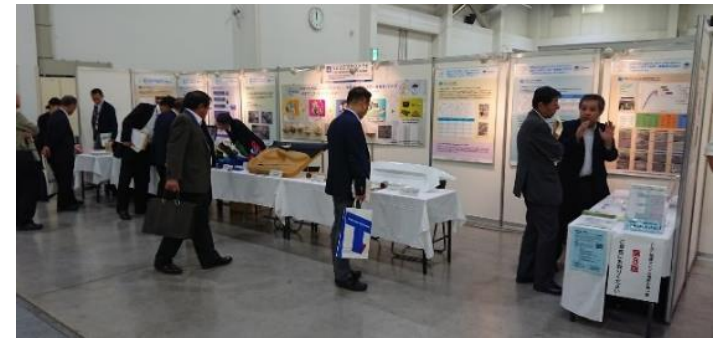
3. 研究開発成果 (3) 成果の普及

◆ 成果の普及 (委託事業2テーマの合計)

【2020年6月末現在】

年度	論文		その他外部発表				展示会への出展	受賞	フォーラム等
	査読付き	その他	学会発表・講演	新聞・雑誌等への掲載	プレス発表	その他			
2013	0	0	5	2	0	1	1	0	1
2014	4	0	25	7	0	1	4	4	1
2015	4	0	50	8	0	1	3	4	1
2016	12	1	61	29	4	1	5	12	1
2017	5	1	68	10	1	3	9	5	0
2018	0	1	81	4	0	4	6	0	0
2019	1	1	89	13	3	9	9	1	0
合計	26	4	379	73	8	20	37	26	4

◆ 成果の普及



ふじのくに展示会、2019年

【1】国内展示会での成果発表

- 2014年10月 バイオジャパン2014 (展示)
- 2015年 1月 nanotech2015(展示、講演)
- 2016年 5月 伊勢志摩サミット(展示)
- 2016年12月 エコプロ2016(展示)
- 2018年10月 ふじのくにCNF総合展示会(展示、講演)
- 他10件

【2】シンポジウムの開催、講演会での発表等

- 2014年-2020年 「ナノセルロースシンポジウム」(実施者主催、講演、R2年は要旨配布のみ)
毎年年度末に開催。展示を併設。企業研究者を中心に毎回650-700名の参加
- 2019年 11月 「集中講義:構造用CNF強化樹脂」(実施者主催、講演、東京、京都の2会場で開催)
講演会等での発表:225件

【3】プロジェクト開発品のサンプル提供

デンソー、トヨタ紡織、トヨタ車体、マツダ、ダイキョーニシカワ、ミサワホーム、YKKAP、オンキョー、コニカミノルタ、三菱ケミカル、帝人、NISSHA、秋田県産業技術センター、北海道総合研究機構工業試験場、他25機関にCNF強化樹脂を提供し、評価を受け、材料開発にフィードバック。

【4】アセチル化CNF強化樹脂の実証生産設備(10t/年)の建設(日本製紙、2017年)

◆ 成果の普及

【1】国内展示会での成果発表

- 2017年12月 第2回ナノセルロース展(展示、プレゼンテーション)
- 2018年02月 nanotech 2018 (展示)
- 2018年12月 第3回ナノセルロース展(展示、プレゼンテーション)
- 2019年12月 第4回ナノセルロース展(展示、プレゼンテーション)
- 2020年01月 nanotech 2020(展示)

【2】シンポジウムの開催、講演会での発表等

- 2018年02月 京都大学「ナノセルロースシンポジウム」(京都大学主催、講演)
- 2018年06月 ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)「ナノ材料安全分科会勉強会」
(NBCI主催、講演)
- 2018年11月 産業技術総合研究所中国センター・なのセルロース工房開設記念講演会
「ナノセルロースを利用した高性能フィルターの開発」(産総研中国センター主催、講演)
- 2018年11月 第9回 島津 新素材セミナー2018
「数種の物理的処理によるスギ由来のCNFの特性評価とその利用」((株)島津主催)
- 2019年01月 産総研「安全科学研究部門講演会」(実施者主催、講演)
- 2019年01月 NBCI「国際ナノテク団体会議」(NBCI主催、講演)
- 2019年12月 産総研他「国際標準推進と出口戦略シンポジウム」
(産総研、NITE、NEDO、モノづくり日本会議主催、講演)
- 2019年12月 エコプロ2019 ナノセルロース展
「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」
(産総研、NITE、NEDO、モノづくり日本会議主催、講演)

【3】特許

- 2018年04月 東京工業大学「エアフィルタ」特願2018-077488(出願日2018年4月13日)

◆ 成果の普及**【1】学会発表・講演会での発表等（多数のため2017/12以降のみ）**

- 2017年12月 4th International Congress on Catalysis for Biorefineries, Catbior 2017
- 2018年03月 化学工学会第83年会
- 2018年05月 分離技術会年会
- 2018年06月 第85回紙パルプ研究発表会
- 2018年09月 第8回国際シンポジウム分子熱力学と分子シミュレーション
- 2018年09月 第21回新産業技術促進検討会
- 2018年09月 化学工学会第50回秋季大会・鹿児島大学
- 2018年10月 第61回紙パルプ技術協会年次大会
- 2018年11月 化学繊維研究所講演会
- 2019年03月 第5回山口大学・サラゴサ大学・新リスボン大学国際共同シンポジウム
- 2019年07月 47th IUPAC World Chemistry Congress
- 2020年02月 NEDO-JST合同成果報告会
- 2020年02月 JST ALCA・NEDO合同報告会
- 2020年06月 第87回紙パルプ研究発表会

◆ 成果の普及

【2】国内展示会での成果発表

- 2014年01月 nano tech 2014 ポスター出展、プレゼンテーション
- 2014年10月 バイオジャパン2014 ポスター出展、プレゼンテーション
- 2015年01月 nano tech 2015 ポスター出展、プレゼンテーション
- 2015年11月 INCHEM TOKYO 2015 ポスター出展
- 2016年01月 nano tech 2016 ポスター出展、プレゼンテーション
- 2017年02月 nano tech 2017 ポスター出展、プレゼンテーション
- 2018年02月 nano tech 2018 ポスター出展、プレゼンテーション
- 2019年01月 nano tech 2019 ポスター出展、プレゼンテーション
- 2018年05月 ケミカルマテリアルジャパン2018 ポスター出展
- 2019年09月 ケミカルマテリアルジャパン2019 ポスター出展
- 2020年01月 nano tech 2020 ポスター出展、プレゼンテーション

【2】新聞・雑誌等への掲載

- 2013年03月 化学工業日報 掲載
- 2014年01月 日刊工業新聞 掲載
- 2014年04月 日本経済新聞 掲載
- 2014年05月 化学工業日報 掲載
- 2017年01月 触媒(触媒学会の会誌) 掲載

◆ 知的財産権の確保に向けた取り組み(委託2テーマの合計)

【2020年7月末現在】

年度	特許出願		
	国内	外国	PCT出願※
2013	0	0	0
2014	14	0	1
2015	22	2	5
2016	15	2	5
2017	12	8	1
2018	10	6	4
2019	11	0	3
合計	84	18	19

◆本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方

●実用化

当該研究開発に係る試作品、サービス等の社会的利用（顧客への提供等）が開始されること

●事業化

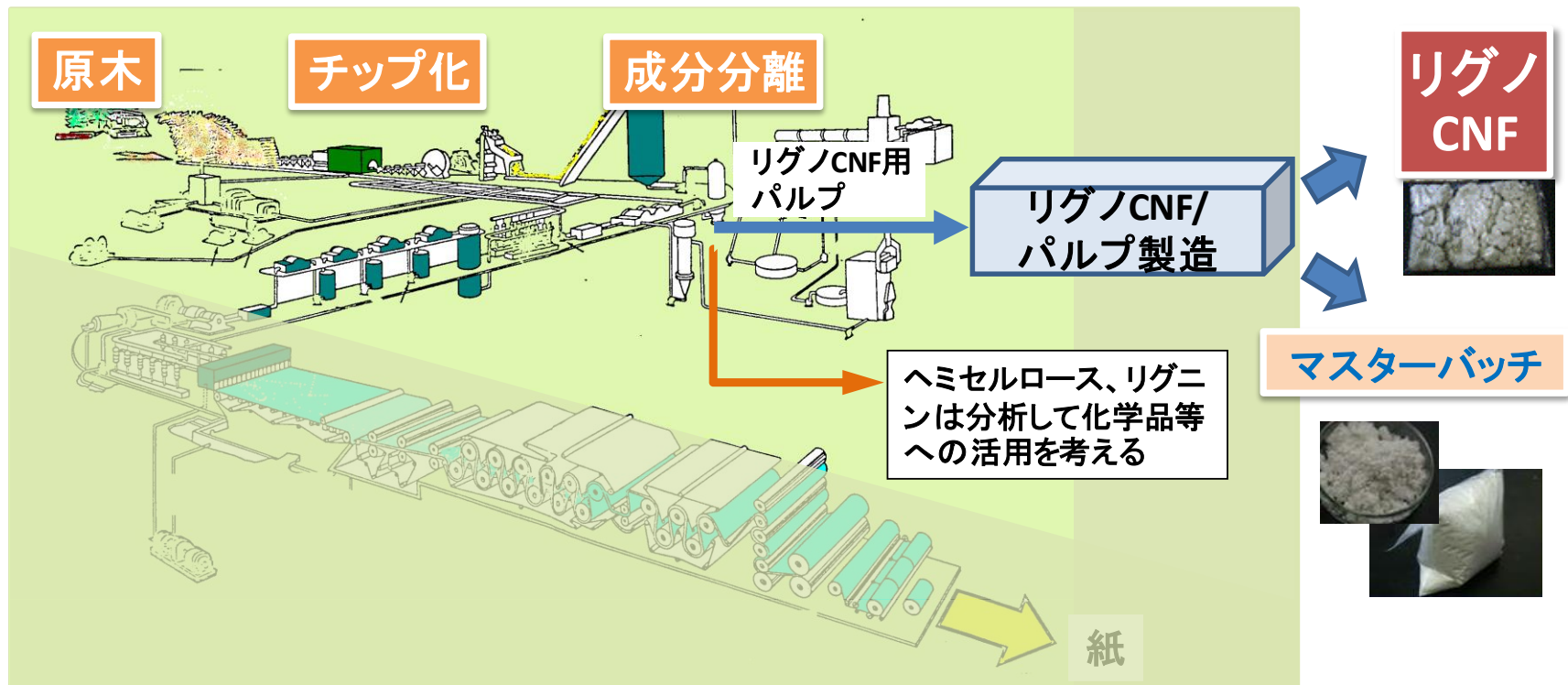
当該研究開発に係る商品、製品、サービス等の販売や利用により、企業活動（売り上げ等）に貢献すること

◆ 実用化・事業化に向けた戦略

研究開発項目②

テーマ1) セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

- 成分分離は既存のパルプ化設備を極力利用することで設備投資抑制
- 製紙工場の利点(原料、立地、水、電力、排水処理設備など)を十分に生かす
- 紙製造も並行して可能
- **リグノCNF及び樹脂コンポジット(マスターバッチ)の製造設備を新設**



◆ 実用化・事業化に向けた戦略

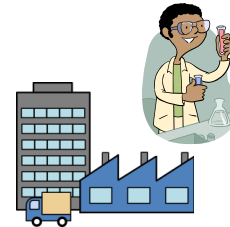
テーマ2) CNF安全性評価手法の開発



手順書・事例集のWEB公開

評価手法/
評価事例

展示会、
説明会、
技術相談



事業者・委託試験機関

より安全なCNF製品の開発や
適切な安全管理を支援
→CNFの開発と普及を促進

テーマ3) 木質系バイオマス特性評価

● CNF原料評価書の公開



+

DVD

原料・パルプ・CNF評価手法/
利用適性の評価事例

CNFの開発と普及を促進

展示会、
説明会、
技術相談

4. 成果の実用化・事業化に向けた取り組み及び見通し (1) 成果の実用化・事業化に向けた戦略

◆ 実用化・事業化に向けた戦略

研究開発項目②(2) 木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発

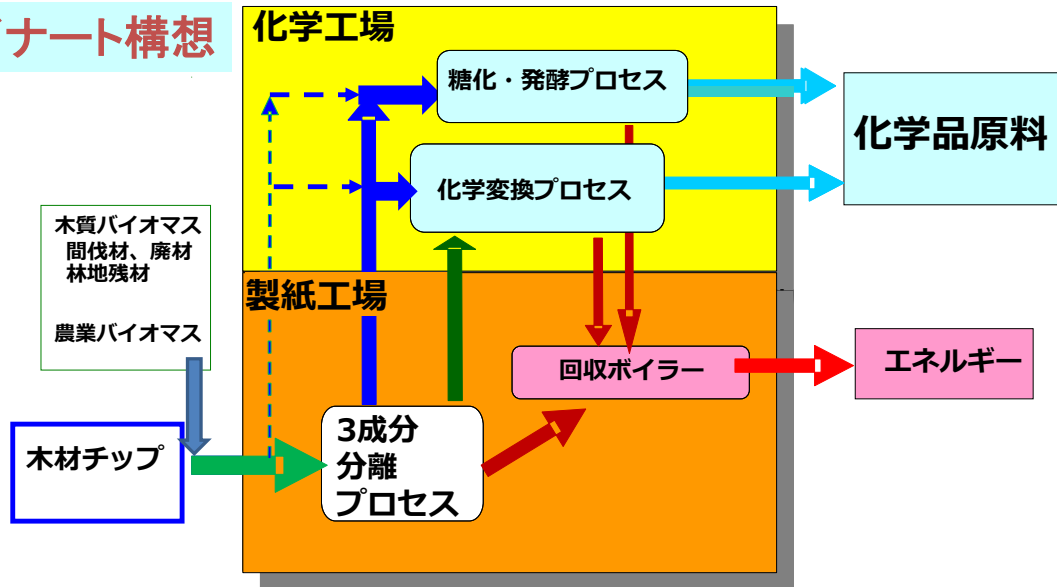
一貫製造プロセスベンチでの実証

コスト解析による
具体的なWIN-WINスキーム

共同ビジネス
方式の検討

全国48ヶ所の
製紙工場へ展開

バイオコンビナート構想



紙パルプ工場の強み

- ① 原材料(集荷力、植林技術、社有林)
- ② 水(用水設備、排水処理など)
- ③ エネルギー設備(エネルギー回収)
- ④ 現有設備活用可能性

化学工場の強み

- ① コアケミカルズからの多種製品への展開能力
- ② 現有ユーティリティの利用
- ③ 製品の海外販売展開力

シナジー効果で日本の産業力強化へ

地域資源による
グローバルビジネスへ
地域の活性化
(地域GDPの向上)
化学産業国内立地担保

◆波及効果

◎ 高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発

- ✓ プロジェクトで開発したCNF強化樹脂材料を環境省NCVプロジェクトに提供し、NanoCellulose Vehicleの製作に貢献した。
- ✓ 高機能CNF材料の大量製造が可能になり、持続型バイオマス材料に基づく低炭素社会の基盤構築が進む。
- ✓ CNF材料開発を主たる研究テーマとする3名の女性研究者を国立大学、国研に輩出し人材育成に貢献した。



◎ CNF安全性評価

- ✓ ・CNFのスプレータイプ製品や化粧品、医薬品などへの高付加価値用途展開が可能に。
- ✓ ・CNFの提供元企業と提供先企業とが安全性情報を共有することにより、円滑な用途開発とイノベーションの促進が期待される。

◎ 木質系バイオマス特性評価

- ✓ CNFの原料や製法、特性についての情報を得ることができ、品質管理につながる。
- ✓ 製紙業・林産業、CNFを利用する産業(プラスチック、建材、食品等)との新たな産業ネットワークの形成、あるいは、新規産業の形成の可能性が生まれる。

◎ 木質バイオマスからの化成品製造一貫プロセスの開発

- ✓ 基盤技術構築により、国内未利用森林資源を活用したバイオマスコンビナート(CNFも含む)への展望が明確に。
- ✓ 石油の消費減、国内ナフサ減産下での原料リスク対応、国際競争力のある新地域化学産業への誘発を期待。

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」/
研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」/
「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」
(事後評価)

(2013年度～2019年度 7年間)

プロジェクトの概要 (公開)

NEDO

材料・ナノテクノロジー部

2020年10月7日

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 研究開発項目毎の目標と達成状況

研究開発項目	目標	成果	達成度※	原因・課題と解決方針
①リグノCNF用成分分離技術の開発 ①-1 原料・成分分離方法の開発、①-2 ナノ解繊手法の検討	全体目標：想定される実生産設備に適用可能なリグノCNF強化熱可塑性樹脂材料を一貫製造するプロセスを構築し、平成33年度からのパイロットプラント建設および平成36年度からの本プラント建設の見通しを得る。	第一中間期では、①原料選択・成分分離技術、②化学変性技術、③樹脂複合化・成形技術、④計測・評価技術の開発に関する第一中間目標を概ね達成した。さらに、各成果を組み合わせ、原料から最終部材までの製造プロセスを俯瞰し、高効率で高性能リグノCNF強化樹脂材料を生産するプロセス:京都プロセスを開発した。平成27年度末に当初計画の10倍の生産量の試料作製プラントを京都大学に建設した。これによりユーザー（本事業ではアドバイザー）の評価に基づく部素材の作り込みを加速度的に行う体制が構築できた。 第二中間期では第一中間期で達成した小スケールでの性能を5トン/年スケールで達成するとともに、新たに参画した高知県紙産業技術センターや化学・樹脂メーカーとの共同実施などによりCNF強化樹脂材料のさらなる作り込みと大量製造が進み、本事業アドバイザー21機関および環境省NCVプロジェクト参画機関（Nano Cellulose Vehicle, 2020年までにCNF材料を多用した低炭素車を製造し性能を評価）にサンプル提供するまでになった。また、プロジェクト参画の製紙メーカーが予定を前倒して平成29年6月にリグノCNF一貫製造プロセスの実証設備を設置し、実用化生産に向けた検討を開始した。 最終期間は変性パルプの更なる高性能化とプロジェクトアドバイザー企業と連携したCNF材料の作り込み、ユーザー開拓を進めた。サンプル評価を行うアドバイザーの数がNCVプロジェクト以外に25機関（20社、5公的研究機関）にまで増え、そのフィードバックを得て、様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から性能評価が進んだ。PP品については用途に応じた3つのグレードを開発した。 以上の成果を踏まえ本技術開発によるコスト試算を行い、射出成型用30%CNF添加マスターバッチ（ナイロン6）において目標とする製造コスト1300円/kgを大きく下回る718円/kgから927円/kgの見通しを得た。	○	—
②リグノCNF変性技術の開発 ②-1 耐熱性向上技術の開発、②-2 熱流動性向上技術の開発			○	—
③リグノCNF成形体製造プロセスの開発 ③-1 リグノCNF・高融点樹脂複合化プロセスの開発、③-2 高植物度成形体製造・成形プロセスの開発			○	—
④リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発			○	—
⑤スケールアップ・社会実装化技術の開発 ⑤-1 部材製造プロセスのスケールアップ技術の開発、⑤-2 リグノCNF部材の社会実装化技術開発、⑤-3 部材化プロセスのコスト削減技術の開発			◎	—

◆プロジェクトとしての達成状況と成果の意義

高機能リグノCNF強化樹脂の一貫製造プロセス開発における重要基盤技術は、i)原料選択・成分分離技術、ii)化学変性技術およびiii)樹脂解繊・複合化技術である。本研究開発では、一貫製造プロセスの確立に向けてそれらを組合せ、その妥当性を最終部材の性能により評価した。

「達成状況」平成25-27年度の第一中間期では、研究開発項目[1]、[2]、[3]を並行して進め、3年目に研究開発項目[4]を加えることで、木材成分の分離システムを導入し、耐熱性、ナノ解繊性に適したリグノCNF製造条件を明らかにするとともに、化学変性および樹脂複合化に関する技術開発を進め、高融点のPA6樹脂まで補強できるリグノパルプの製造・変性・樹脂複合化プロセスを開発した。また、各要素技術を、製造プロセス全体を俯瞰しながら最適化し、変性リグノパルプ(アセチル化処理)を高効率で製造する技術へと発展させた。さらに、この変性パルプをベースとして様々なCNF強化樹脂成形体を製造する一貫製造プロセスを構築し、平成27年度に事業化をより確かなものとするための試料作製プラント(当初計画の10倍の生産量:10kg/日)を京都大学に建設し、アドバイザーへのサンプル供給を開始した。

平成28-29年度の第二中間期では試料作製プラントに関する技術改良を進め、第一中間期で達成した性能を5トン/年スケール(50kg/日)で得られる様にシステム補強を行い、新たに参画した化学・樹脂メーカーとの共同実施によりCNF強化樹脂材料のさらなる作り込みと大量製造を進めた。その結果、アドバイザー21機関にサンプルを提供するまでになった。また、本プロジェクト参画の製紙メーカーが当初予定を前倒して平成29年6月に、自社静岡工場にて本リグノCNF一貫製造プロセスの実証設備(CNF強化樹脂、10トン/年)を設置し、実用化生産に向けた検討を開始した。

平成30-31年度最終期間では、化学・樹脂会社3社の共同実施先との連携体制を強化し、サンプル評価を行うアドバイザーの数も25機関にまで増やし、そのフィードバックを得て、様々な樹脂、樹脂部品について実用物性の観点から性能評価を進め、PA品やPP品について用途に応じて複数のグレードを開発した。

以上の成果を踏まえ、本事業開発品のコスト試算を行い、射出成型用30%CNF添加マスターバッチ(PA6)において目標とする製造コスト1300円/kgを大きく下回る718円/kgから927円/kgの見通しを得た。

「成果の意義」CNFの応用でもっとも期待されている構造用途に向けて、世界で始めて木質原料からCNF樹脂成形品製造までの一貫製造プロセスを開発し、それがコスト的にも十分社会実装できることを明らかにした。

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆各個別テーマの成果と意義

京都プロセスの要素技術開発・統合・発展

1 原料の選択
Selection of biomass



2 易解繊性パルプの開発
Development of pulp suitable for nanofibrillation



3 解繊性・耐熱性向上
Improvement of nanofibrillation and thermal stability



4 樹脂混練時にパルプのCNF化と均一分散
Compounding allowing nanofibrillation and uniform fiber dispersion

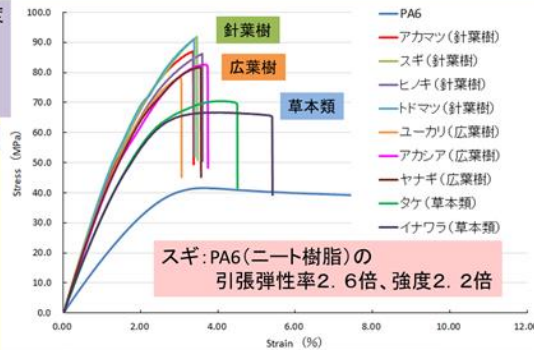


インプリント・射出成形

① 樹種依存性



・コンジット強度
10%CNF/PA6
直線引張試験
1mmダンベル



引張特性	PA6	針葉樹					広葉樹			草本類	
		アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ	
弾性率 (GPa)	1.70	4.26	4.44	3.84	4.22	3.88	3.71	3.82	3.12	3.11	
強度 (MPa)	41.6	86.7	91.6	86.6	88.9	77.7	82.5	81.7	70.3	66.6	
伸び率 (%)	>100	3.34	3.33	3.54	3.11	3.14	3.72	7.04	4.40	5.51	
繊維率 (%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9	

② 易解繊性トドマツパルプの大量製造

原料チップ: 1.3トン



④ 様々なCNF強化樹脂グレードの開発



1. 高耐熱用途
CNF強化PA6
 2. 自動車・家電・建築用途CNF強化PP
- ①標準、②耐衝撃・低線熱膨張、高耐衝撃・超低線熱膨張グレード

③ 化学変性: 触媒検討、他



⑤ 京都プロセステストプラントの建設

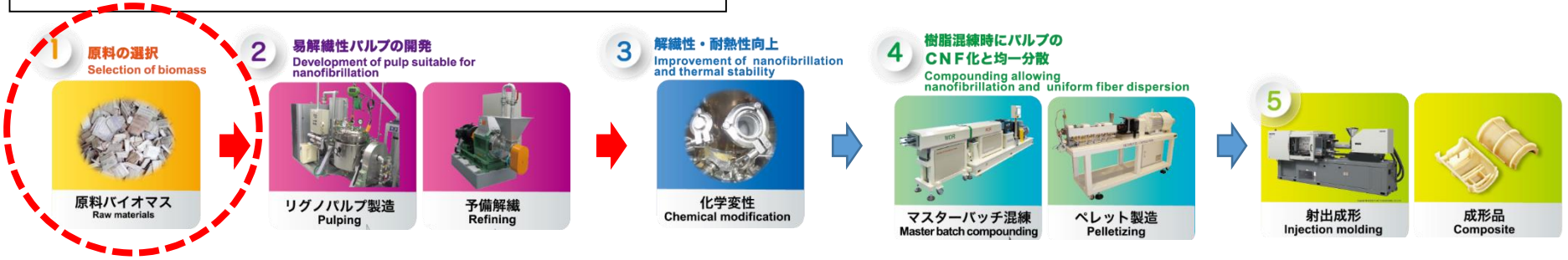
⑥ 開発部材例



左: エンジンカバー
中: ドアトリム
右: スピーカ部材

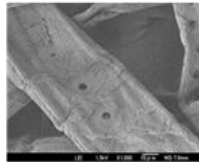
◆各個別テーマの成果と意義

研究開発項目① リグノCNF用成分分離技術の開発1

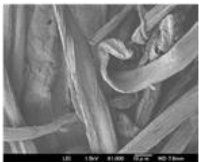


樹種依存性

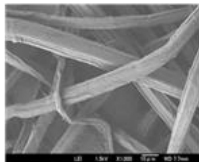
スギ



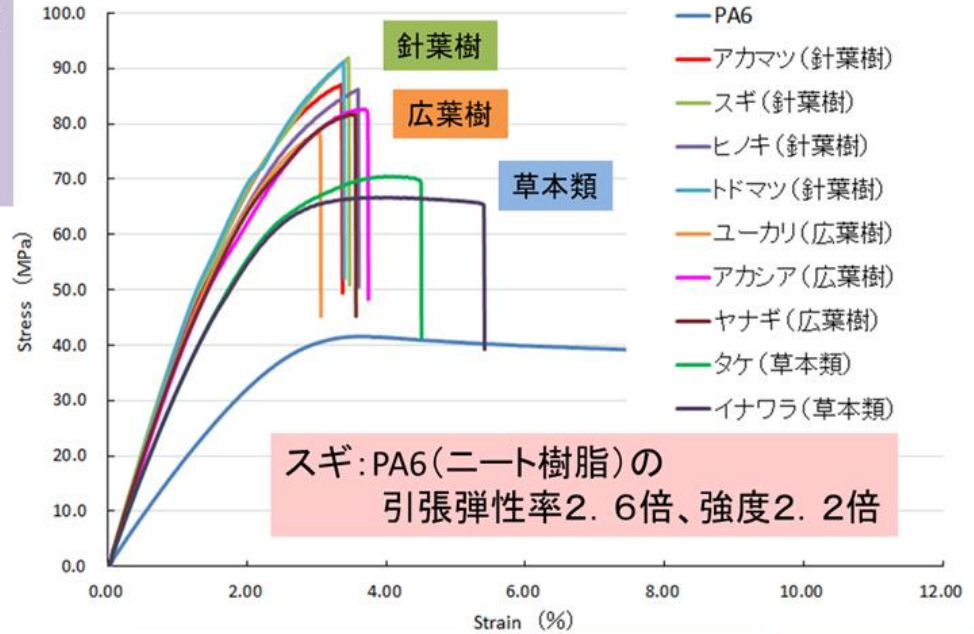
ユーカリ



モウソウチク



・コンポジット強度
10%CNF/PA6
直線引張試験
1mmダンベル



引張特性	PA6	針葉樹				広葉樹			草本類	
		アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	1.70	4.26	4.44	3.84	4.22	3.88	3.71	3.82	3.12	3.11
強度(MPa)	41.6	86.7	91.6	86.6	88.9	77.7	82.5	81.7	70.3	66.6
伸び率(%)	>100	3.34	3.33	3.54	3.11	3.14	3.72	7.04	4.40	5.51
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目①リグノCNF用成分分離技術の開発2

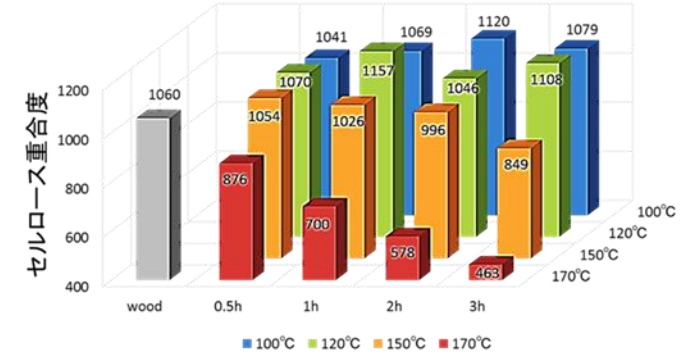
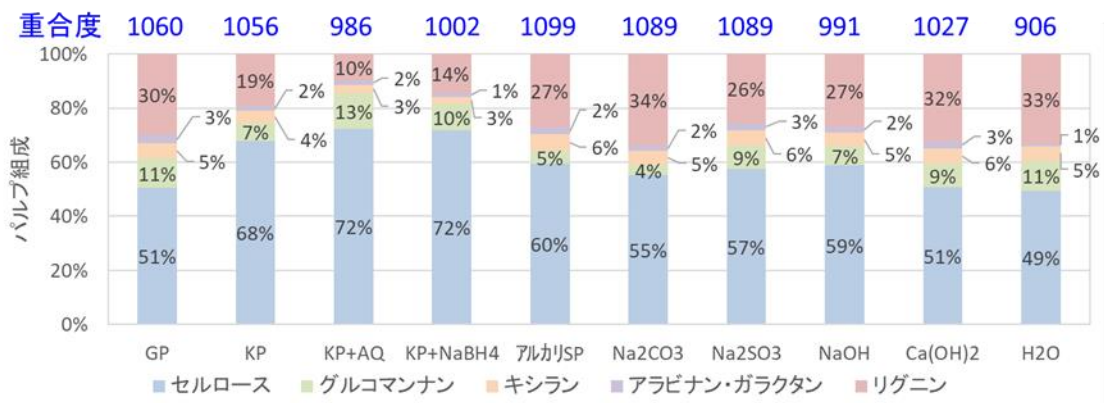
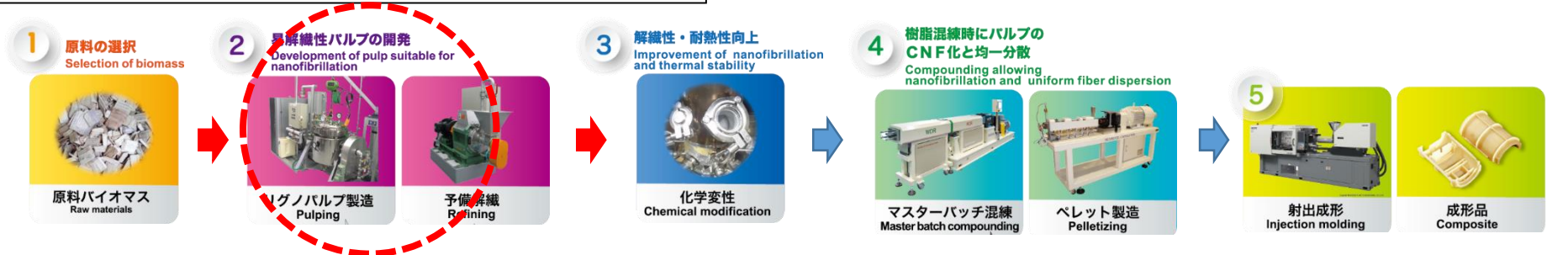
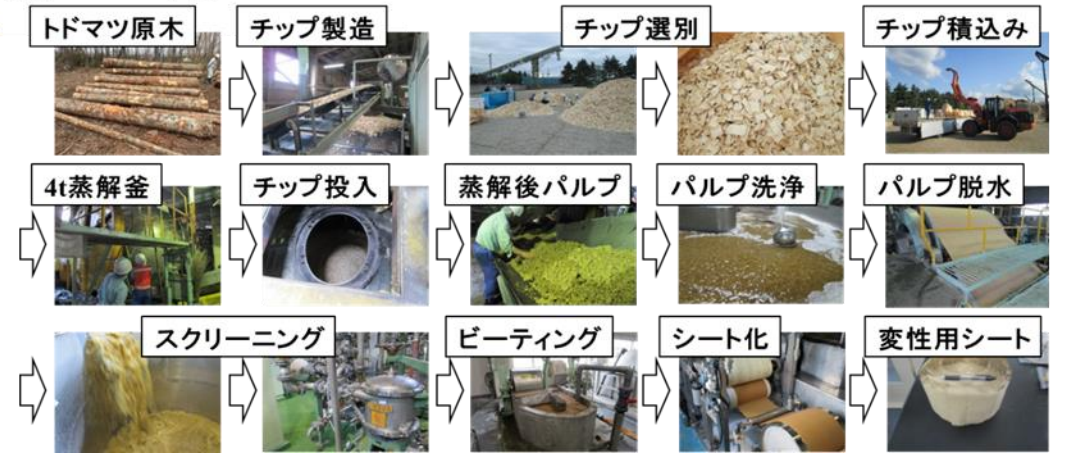


図 成分分離（パルプ製造）における各種薬液と蒸解処理後のパルプ組成

クラフト蒸解条件の検討

クラフト蒸解、アルカリ蒸解等、成分分離法の検討



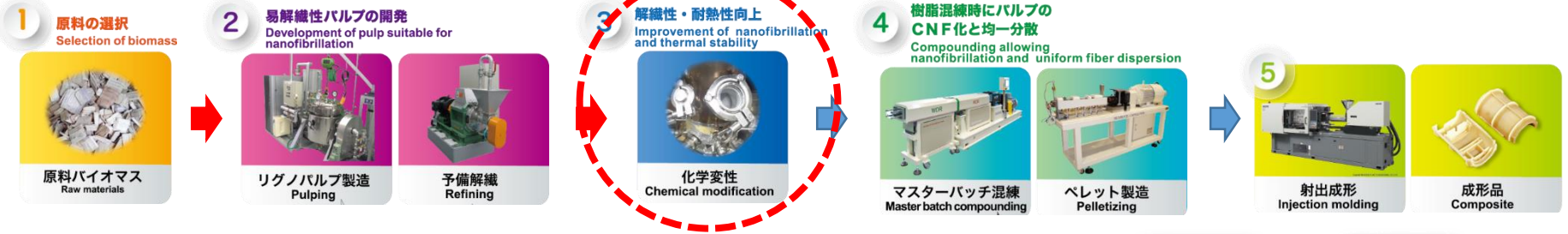
易解繊性トドマツパルプの大量製造

原木から始まる変性用パルプシート大量製造システムの構築

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

② 研究開発項目 リグノCNF変性技術の開発



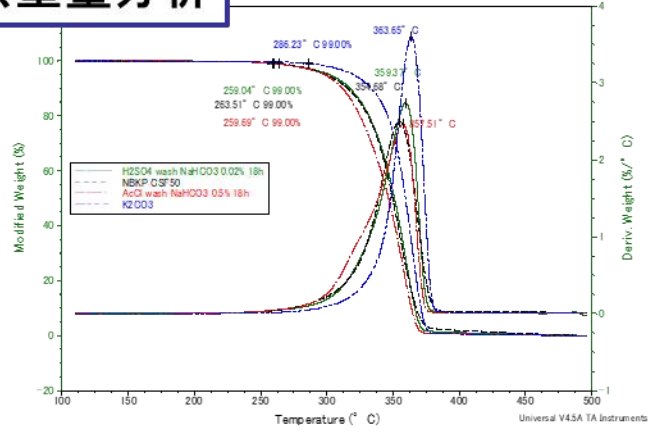
化学変性: 主としてアセチル化

- ・ヨウ素、塩酸、硫酸等、5種類の触媒について検討
- ・気相、液相処理について検討
- ・反応時含水率の最適化
- ・反応後の薬剤除去法、洗浄方法の開発
- ・変性度とパルプ解繊性、樹脂補強性の解析、他



ドライシートのアセチル化

熱重量分析



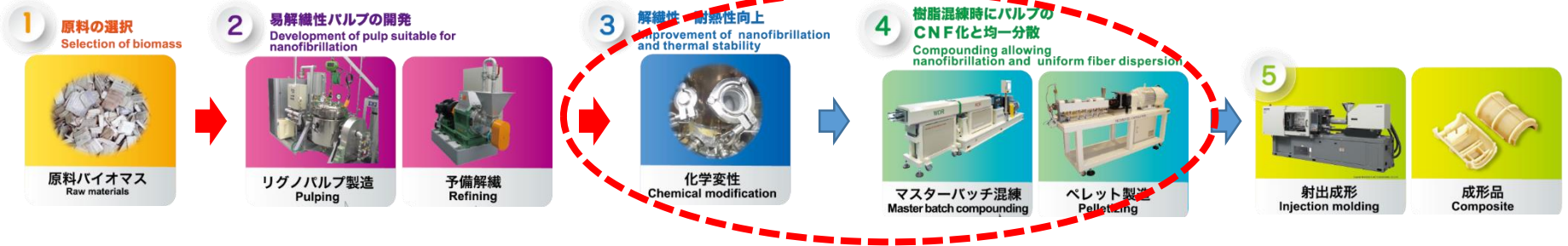
アセチル化における触媒と変性パルプの耐熱性

	1% WL(°C)	Peak top (°C)	DP	DP:重合度
NBKP	263.5	354.7	944	
H2SO4	259.0	359.4	776	50°C, 44h DS=1.00
AcCl	259.7	357.5	871	25°C, 22h DS=0.74
K2CO3	286.2	363.7	934	100°C, 2.5h DS=0.73

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目③リグノCNF成形体製造プロセスの開発1

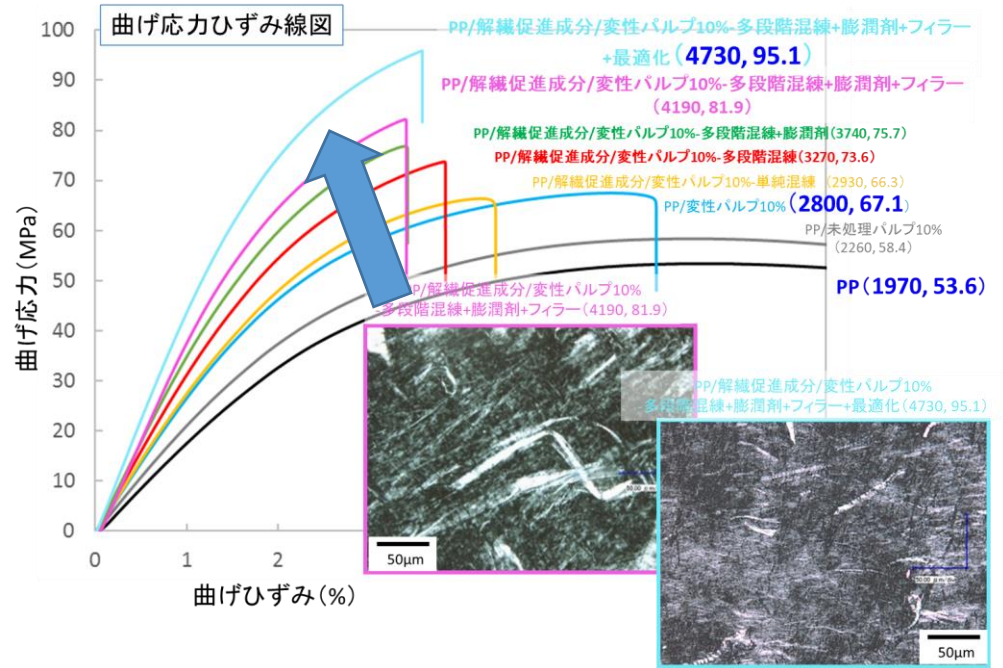


京都プロセスによる様々な樹脂補強

アセチル化処理

10wt% CNF

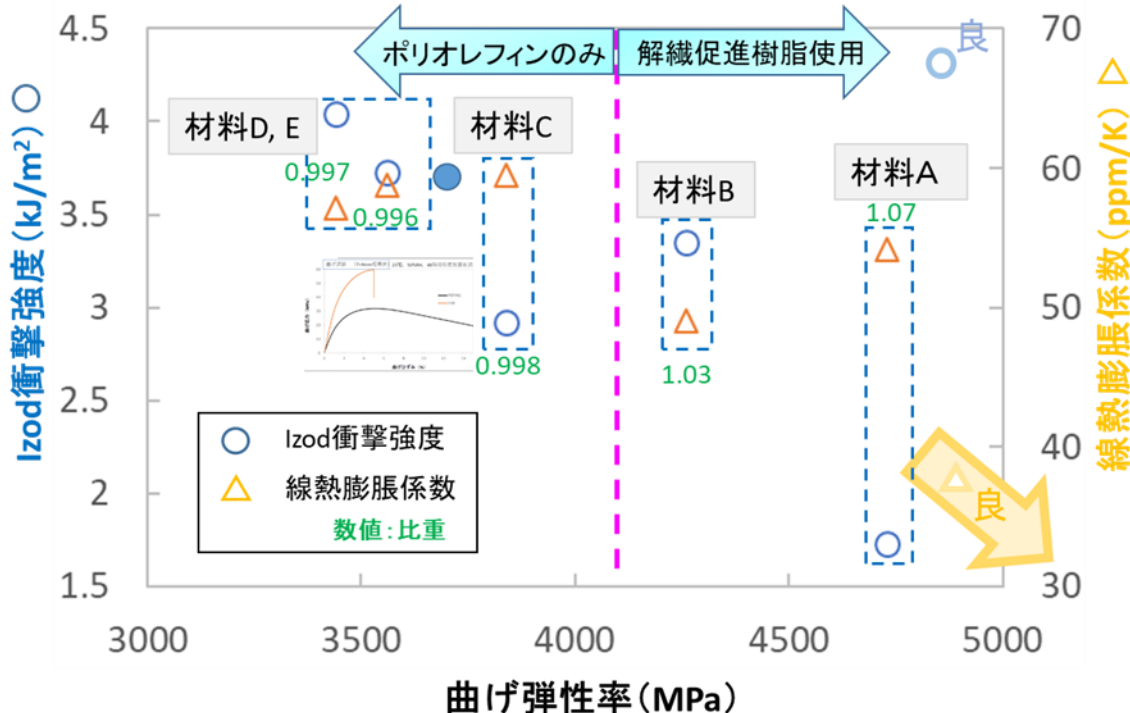
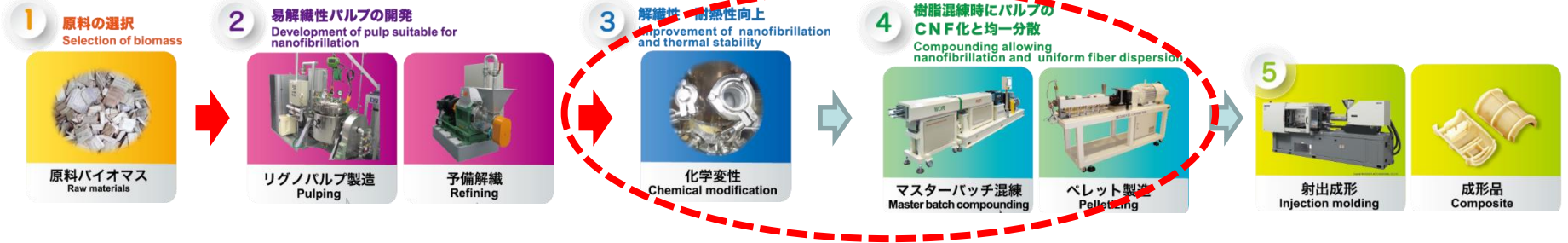
樹脂, 溶融温度	樹脂 E, GPa	CNF/樹脂 E, GPa	樹脂 曲げ強度, MPa	CNF/樹脂 曲げ強度, MPa
PA6, 225°C	2.22	5.34	91	157
POM, 166°C	2.29	5.35	78	131
PLA, 170°C	3.41	6.40	108	119
ABS (200°C)	1.93	3.78	63	88
PA12, 175°C	1.24	3.15	52	89
PBT, 222°C	2.27	4.38	80	113
HDPE, 129°C	1.10	2.39	24	43
PP, 165°C	1.97	4.73	54	95



3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目③リグノCNF成形体製造プロセスの開発2



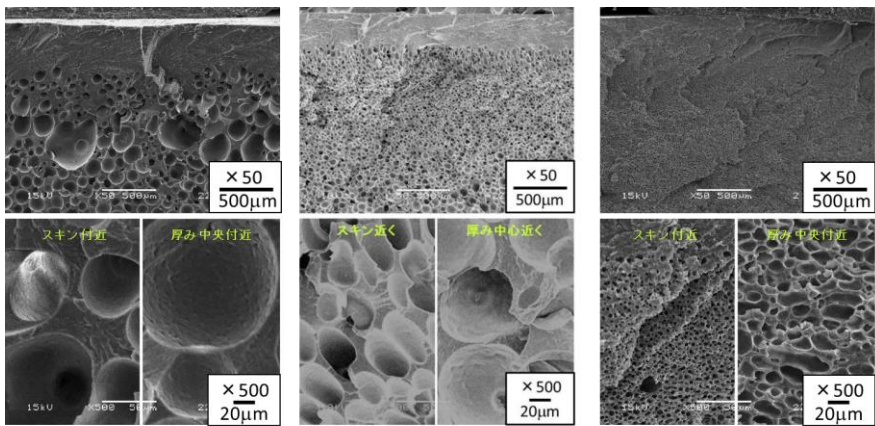
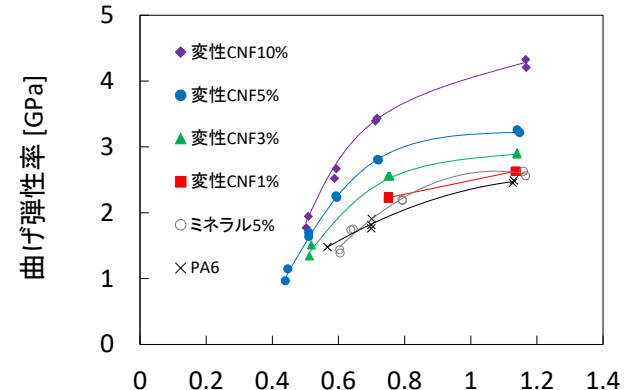
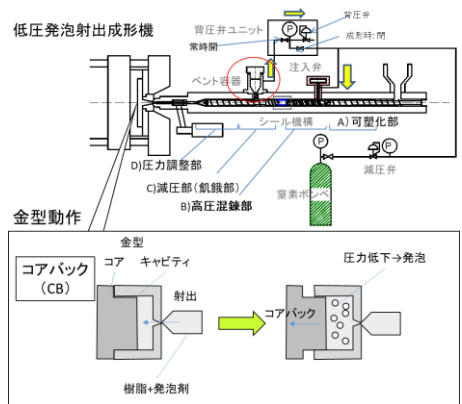
1. 高耐熱用途: CNF強化PA6
2. CNF強化PP
 - ①標準グレード(高弾性)
密度:0.95-1.1g/cm³, E:4.0-4.5GPa, 曲げ強度:80-90MPa, Charpy:2-4kJ/m², CTE 40-50ppm/K
 - ②耐衝撃・低線熱膨張グレード
密度:0.95-1.0g/cm³, E:1.8-2.0GPa, 曲げ強度:40-50MPa, Charpy:8-10kJ/m², CTE 40-50ppm/K
 - ③高耐衝撃・超低線熱膨張グレード
密度:0.95-1.0g/cm³, E:1.0-1.2GPa, 曲げ強度:30-40MPa, Charpy:12-20kJ/m², CTE 20-30ppm/K
3. 低GHG材料: CNF強化バイオPE

用途に応じたCNF強化樹脂グレードの開発(樹脂組成の検討)

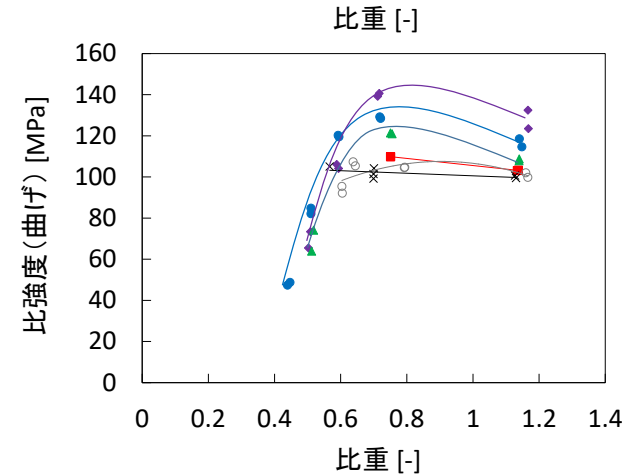
3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目③リグノCNF成形体製造プロセスの開発3



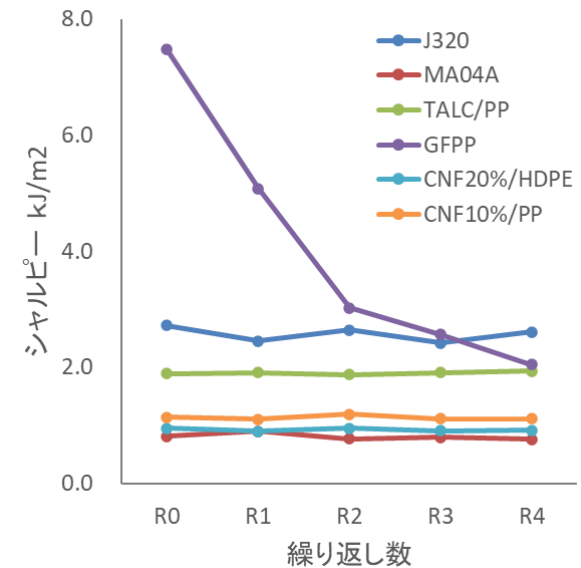
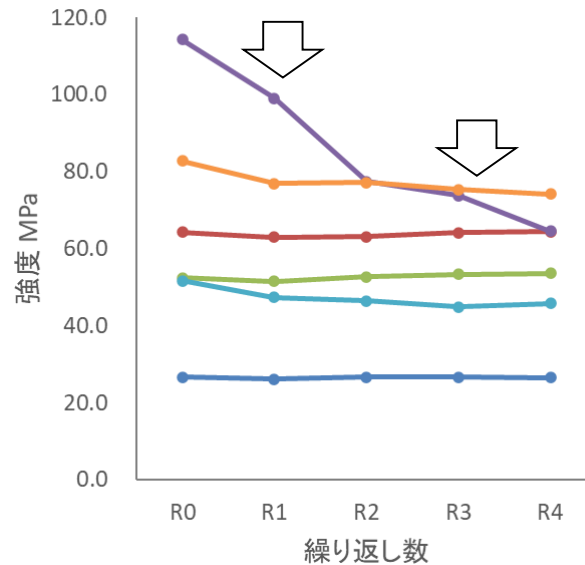
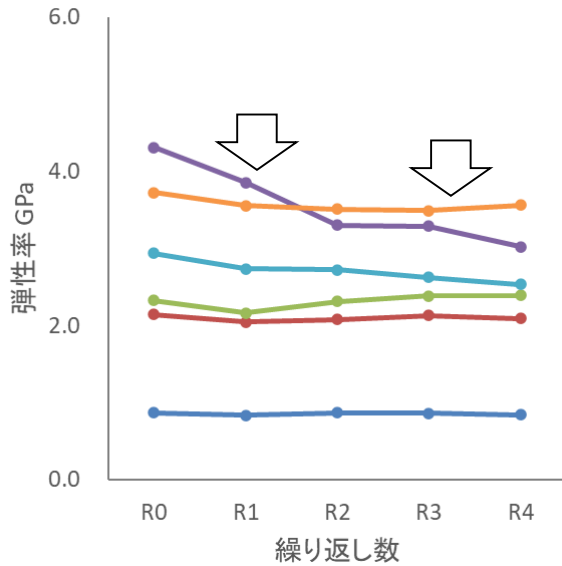
PA6(ベース樹脂) PA6(高分子量) 変性CNF10%/PA6



3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目③リグノCNF成形体製造プロセスの開発4



CNF材料のマテリアルリサイクル性について: GF材料との比較

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆各個別テーマの成果と意義

研究開発項目④リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発1



アセチル化におけるパルプの乾燥条件とヘミセルロースの反応性: 二次元NMRによる

実験の概要

ネバードライパルプ(ヤナギ由来)

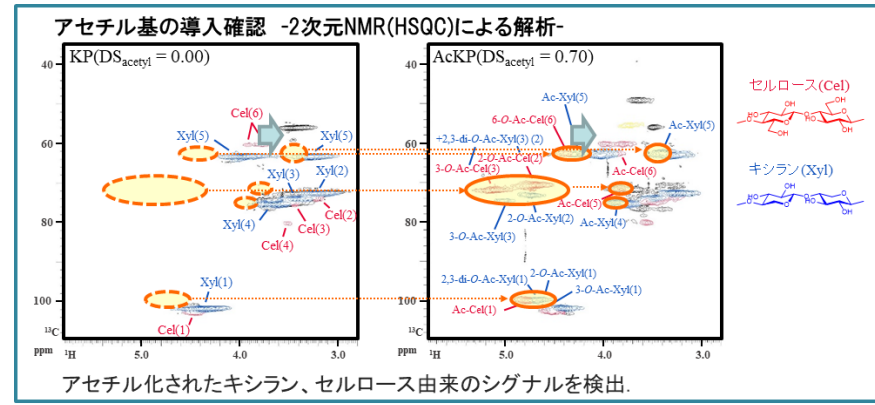
- A法: 凍結乾燥
- B法: アセトン置換後風乾
- C法: EtOH置換後超臨界乾燥
- D法: 減圧蒸留

乾燥パルプ

AcCl / pyridine / NMP / rt

アセチル化パルプ(AcKP)

IRを用いた全体の置換度(DS_{acetyl})評価
2次元NMRを用いたAc基の分布評価



乾燥条件とキシランの反応性の関係

未修飾キシランの割合はNMR-HSQCスペクトルのキシラン5位とアセチル化キシラン5位のピーク面積比より算出

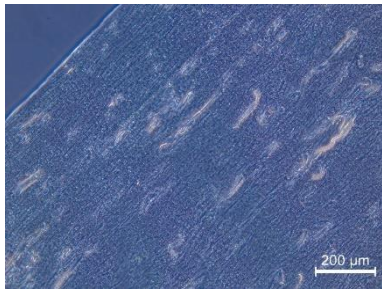
DS _{acetyl}	A: 凍結乾燥		B: アセトン置換後風乾		C: EtOH置換・超臨界乾燥		D: 減圧蒸留	
	キシラン	セルロース	キシラン	セルロース	キシラン	セルロース	キシラン	セルロース
0.0	2,3位		2,3位		2,3位		2,3位	
0.35		6位, 2,3位		6位, 2,3位		6位, 2,3位		6位, 2,3位
0.99	未修飾59%		未修飾59%		未修飾59%		未修飾59%	
1.26	未修飾38%		未修飾38%		未修飾38%		未修飾38%	
1.28			未修飾49%		未修飾6%		未修飾40%	

キシランの反応性: アセトン置換後減圧・超臨界乾燥 > 減圧蒸留 > 凍結乾燥 > アセトン置換後風乾

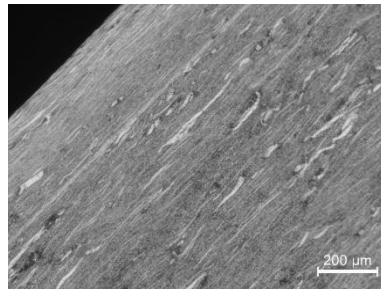
3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆各個別テーマの成果と意義

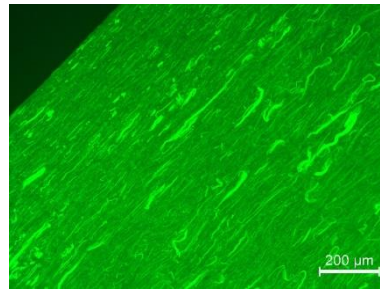
研究開発項目④リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発2



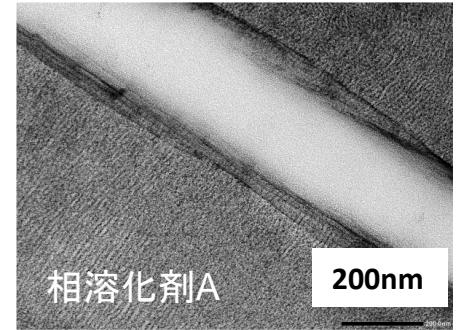
位相差：大きな繊維、凝集物を強調



未解繊繊維を偏光で観察。

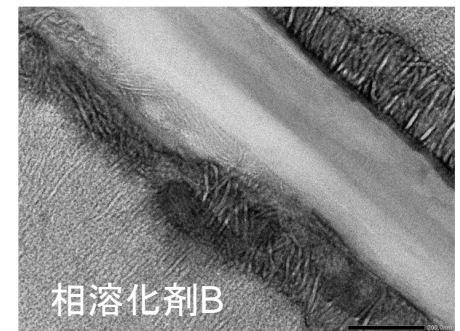


蛍光：偏光で光ってみえにくい部分が明確に。



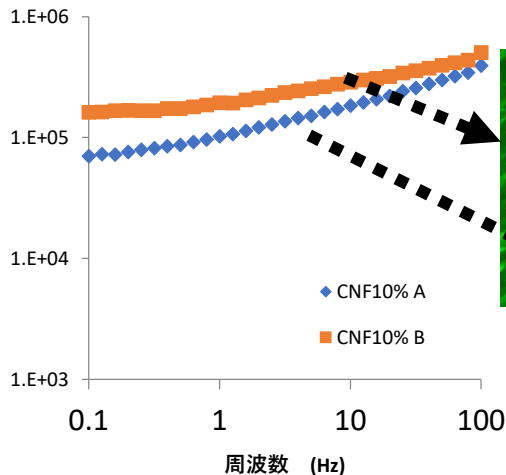
相溶化剤A

200nm

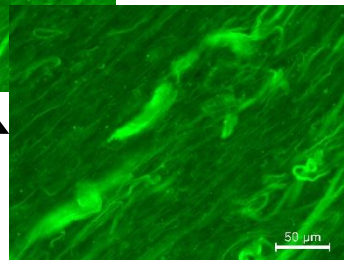
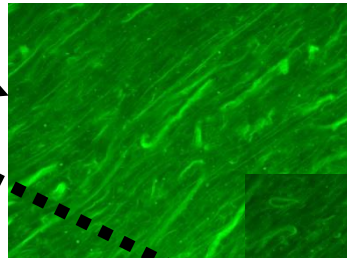


相溶化剤B

相溶化剤によるアセチル化CNF表面とPPとの界面構造の違い



蛍光で解繊・分散性を評価



3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆各個別テーマの成果と意義

研究開発項目⑤ スケールアップ・社会実装化技術の開発1



京都プロセステストプラントの建設



研究開発項目①-④を統合



◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目⑤

スケールアップ・社会実装化技術の開発2

■ 事業化に向けた製紙メーカー(委託先)と樹脂メーカー(再委託先)との連携推進

再委託先: 宇部興産における成果: CNF/ナイロン6

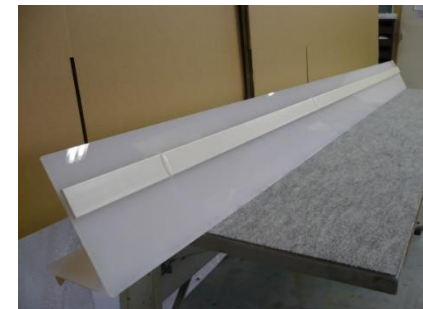
- ① 32mm径二軸押出機混練で10%変性パルプの直接混練において20kg/hrの生産性を達成。
- ② さらに32mm径二軸押出機で解繊膨潤剤としてカプロラクタムを使用した混練を実施。30%マスターバッチ製造、10%希釈混練において20kg/hrの生産性で実験室レベルの高い補強性を達成 → 曲げ弾性率4.8GPa(補強率:230%)、曲げ強度150MPa(補強率170%)。
- ③ 高分子量PA6を用いてさらに補強性向上 → 曲げ弾性率5.0GPa(240%)、曲げ強度154MPa(180%)。

再委託先: 三菱エンジニアリングプラスチックスにおける成果: CNF/ポリアセタール

- ① 10%変性パルプの直接混練において10kg/hrの生産性で15mm径押出機での混練と同等の強度特性(曲げ弾性率4.6GPa(補強性:170%)、曲げ強度120MPa(補強性:130%))を達成。
- ② 44mm径二軸押出機による30%マスターバッチの10%希釈混練において100kg/hr生産性を確認。物性は37mm径混練と比較して10-15%程度の低下であった。曲げ疲労試験はラクタム練で向上。

再委託先: 大洋塩ビにおける成果: CNF/塩化ビニル

- ① 改質塩化ビニル樹脂の使用およびカプロラクタム混練により、解繊性が向上するとともに、弾性率において補強性:160%(従来品は140%)を達成。耐熱性(ピカット軟化点)向上。難燃性維持。線熱膨張率大幅低減。
- ② 押出試作良好: 令和2年1月 nano tech 2020展示。



平板押出成形品(30×4×2,000m)

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目⑤
スケールアップ・社会実装化技術の開発3



■ アドバイザー企業評価



a) エンジンカバー
伊勢志摩サミットでの展示



b) トランクリッド(アンダー)
ダイキョーニシカワ(株)



d) ドアトリム

テイ・エス テック(株)



e) 座席リクライカバー

f) 家電品ふた部分
コアバック射出発泡
IMDフィルム加飾
NISSHA(株)



c) スピーカユニット: オンキヨー(株)



3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 各個別テーマの成果と意義

研究開発項目⑤
スケールアップ・社会実装化技術の開発4

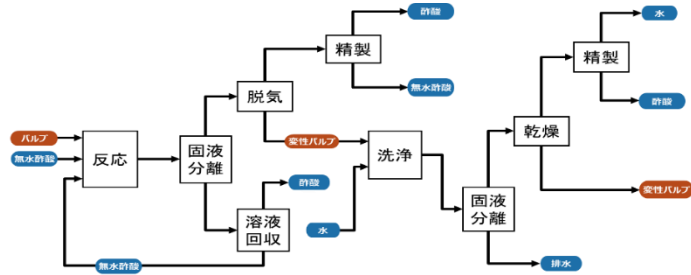
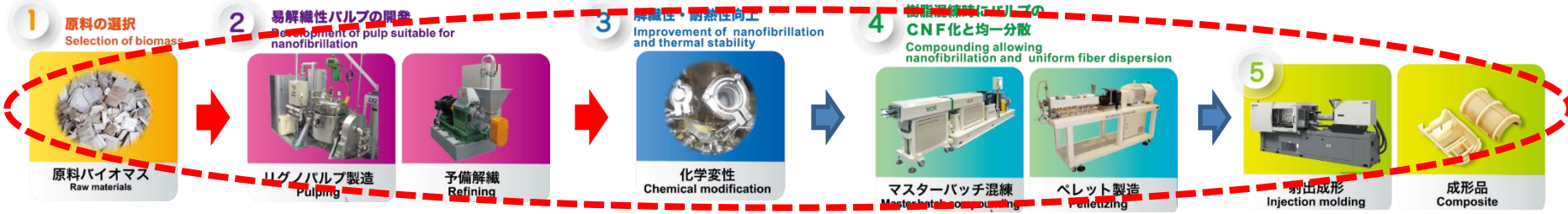
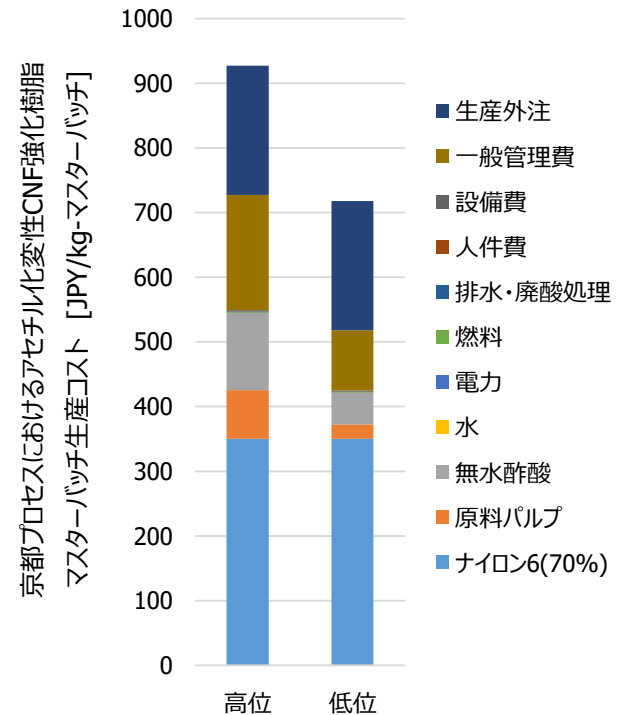


図 計算に用いた化学処理プロセス

京都プロセスで製造するMBのコスト
(原料パルプ投入量: 100 t/日)

	ユニット単価		積算コスト	
	高位	低位	高位	低位
原料パルプ調達(製紙工場より)	200	60	200	60
化学変性プロセス (JPY/kg-変性パルプ生産)			1257	560
プロセス原料・ユーティリティ	932	410	1182	485
(内訳) 人件費(DCSオペレータ)	12	12	12	12
設備費	63	63	63	63
マスターバッチ生産			927	718
ナイロン6(70%)	350	350	350	350
(内訳) 変性パルプ(30%)	377	168	377	168
生産(外注生産@京大)JPY/kg	200	200	200	200



京都プロセスで製造するMBコストの内訳

3. 研究開発成果 (2) 成果の普及

◆ 成果の普及

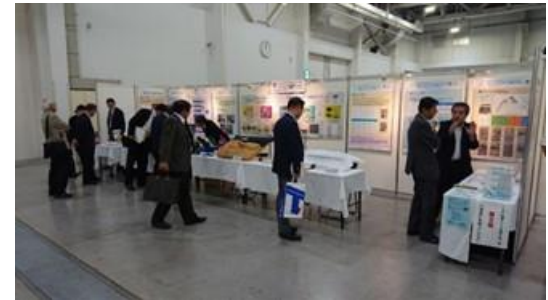
	2013年 度	2014年 度	2015年 度	2016年 度	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文(査読付き)	0(0)	2(2)	2(2)	5(5)	5(4)	1(0)	0(0)	15(14)
研究発表・講演	5	17	34	49	39	48	63	255
受賞実績	0	0	0	1	2	0	1	5
新聞・雑誌等への掲載	0	5	8	28	10	2	4	57
展示会への出展		2	1	4	5	2	3	17
フォーラム等	1	1	1	1	1	1	2	8

※2020年度8月3日現在

◆ 成果の普及

【1】国内展示会での成果発表

- 2014年10月 バイオジャパン2014 (展示)
- 2015年 1月 nanotech2015(展示、講演)
- 2016年 5月 伊勢志摩サミット(展示)
- 2016年12月 エコプロ2016(展示)
- 2018年10月 ふじのくにCNF総合展示会(展示、講演)
- 他10件



ふじのくに展示会、2019年

【2】シンポジウムの開催、講演会での発表等

- 2014年-2020年 「ナノセルロースシンポジウム」(実施者主催、講演、R2年は要旨配布のみ)
毎年年度末に開催。展示を併設。企業研究者を中心に600-700名の参加
- 2019年 11月 「集中講義:構造用CNF強化樹脂」(実施者主催、講演、東京、京都の2会場で開催)
- 講演会等での発表:255件

【3】プロジェクト開発品のサンプル提供

デンソー、トヨタ紡織、トヨタ車体、マツダ、ダイキョーニシカワ、ミサワホーム、YKKAP、オンキヨー、コニカミノルタ、三菱ケミカル、帝人、NISSHA、秋田県産業技術センター、北海道総合研究機構工業試験場、他25機関にCNF強化樹脂を提供し、評価を受け、材料開発にフィードバック。

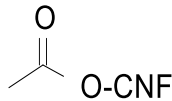
【4】アセチル化CNF強化樹脂の実証生産設備(10t/年)の建設(日本製紙、2017年)

◆ 成果の普及

環境省NCVプロジェクトに
NEDOプロジェクト参画企業
からCNF材料を提供。



京都プロセスに基づくテストプラ
ント(ASA処理・アセチル化処理)



富士工場、日本製紙、
2017建設



◆ 知的財産権の確保に向けた取組

●平成30年度より知財戦略委員会を設置。シンクタンク等に依頼した海外動向調査等に基づき知財戦略を検討、プロジェクトにおける研究に反映し、特許出願。

戦略に沿った具体的取組

○国際動向調査に基づき、炭素繊維材料、ガラス繊維強化材料との差別化を図るために、CNF強化材料がサーマルリサイクル可能であることを特徴とし変性CNFと植物繊維（ラミー、他）との複合化で耐衝撃性を損なわずに弾性率、曲げ強度を上げた強化樹脂材料を開発し（下表）、特許出願。

	2013年度	2014年度	2015年度	2016年度	2017年度	2018年度	2019年度	計
特許出願(国内)	0	1	3	3	2	3	6	18件
特許出願(外国)	0	0	0	0	4	5	0	9
特許出願(PCT出願)	0	0	1	1	0	2	1	5

「高機能リグノセルロースナノファイバーの 一貫製造プロセスと部材化技術開発」

成果の実用化・事業化に向けての取組及び見通し

王子ホールディングス(株)

1. 京都プロセス: 概要と課題

1) 品質

高弾性率、低耐衝撃性(→物性バランスが悪い)

2) コスト

① アセチル化変性

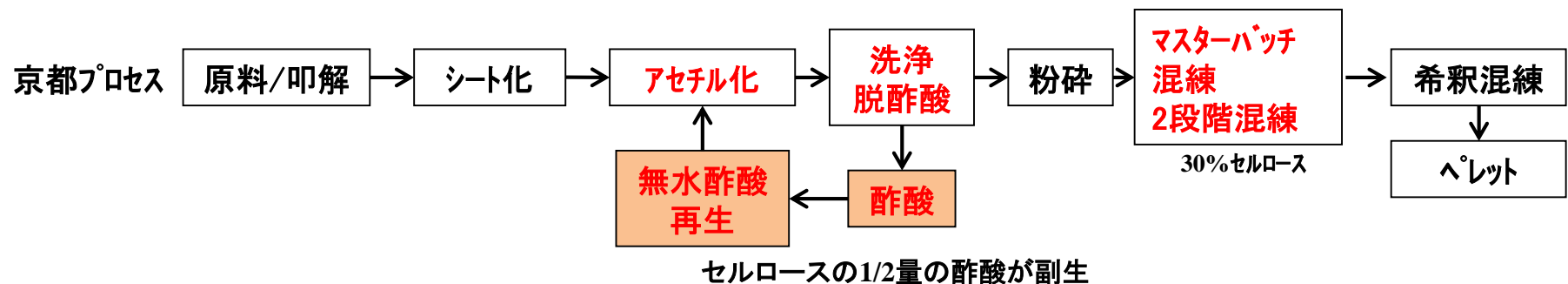
プロジェクト目標 1300円/kg

→副生する酢酸の有効利用が課題

② 多段混練

3回の混練 費用: 数百円 / kg (当社試算)

→混練工程の簡素化



2. 王子HDの複合材の基本戦略

「セルロース複合材」のコストパフォーマンスを追及

↳ セルロース系の複合材普及のためには、品質のみならず、コストを下げるのが必須

● 微細繊維化セルロースの考え方(コストの削減)

1) **完全ナノではない微細繊維化セルロース**(高叩解パルプ)を活用

2) **京大NEDOプロジェクトの成果の活用**

パルプ、及び変性パルプ(未変性、軽微な変性)

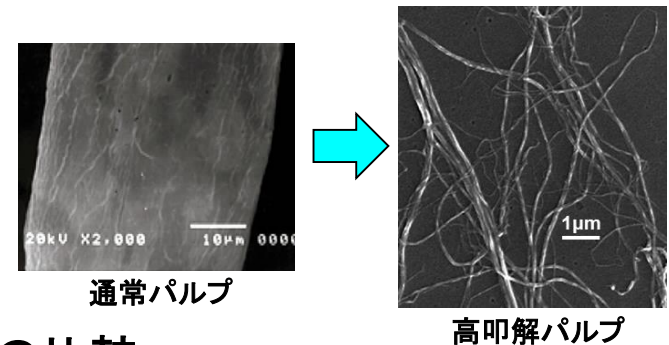
解繊助剤、添加剤の活用

3) シンプルなプロセス(混練は1工程)

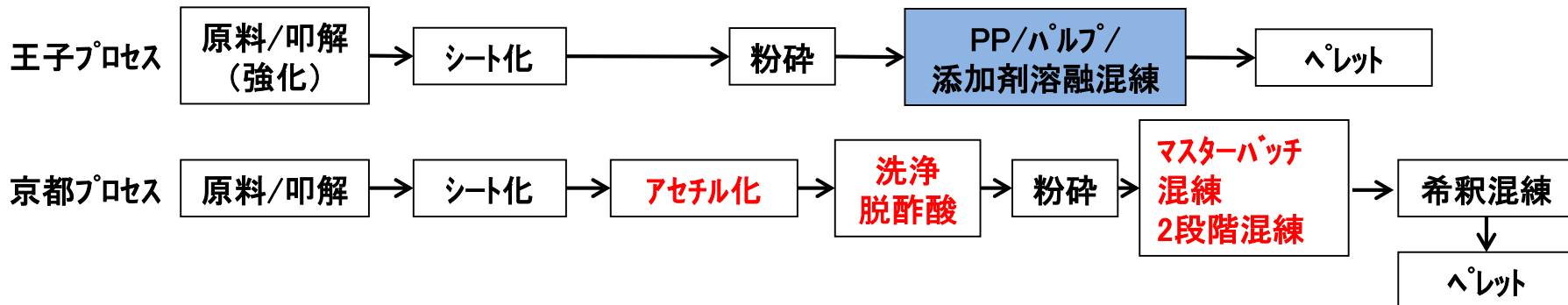
4) 市場の大きい**ポリプロピレン(PP)**

訴求力の高い**生分解性プラ**

との複合化に重点を置く

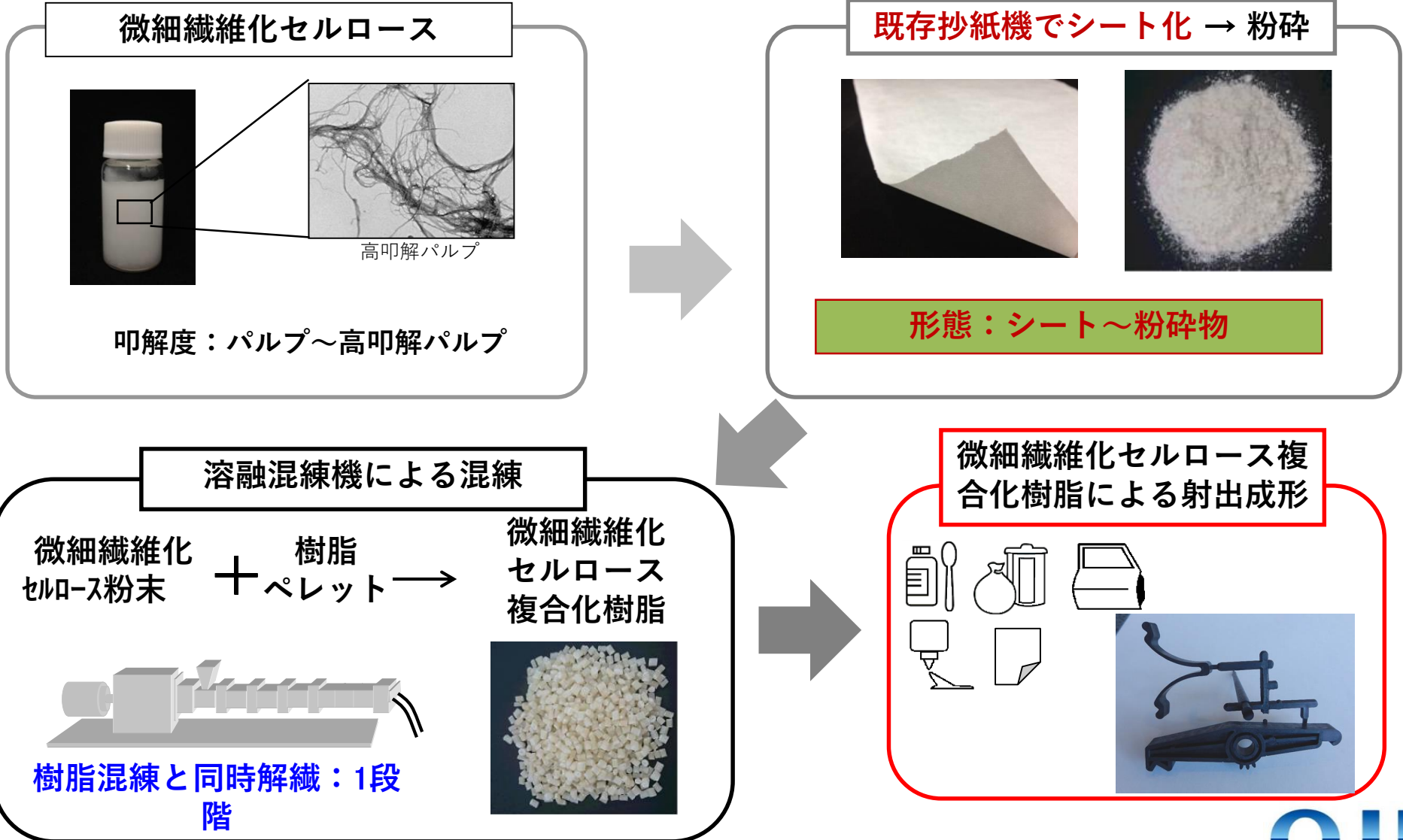


● 王子HD「微細繊維化セルロース複合材」と京都プロセスの比較



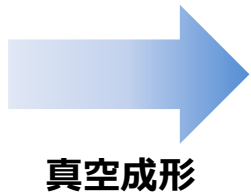
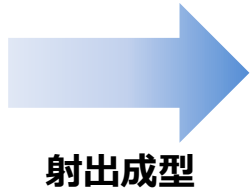
3. 王子プロセス：微細繊維化セルロースと樹脂複合化

・用途に合わせてセルロースの加工法を調整



4. パルプ複合材の想定用途

用途：食品容器など環境対応が求められるもの



生分解性プラ複合材の拡充
→ サンプルワーク強化中

5. 具体的取組

- ・基礎技術、量産技術(現有設備を有効活用)の開発を進めながらユーザーにサンプルを提供し、用途に応じて、製造方法及び品質のカスタマイズを行う。

		2019	2020	2021	2022	2023	2024	2025	2026~2030近傍
PP、PA6	物性・成形性向上の検討								事業化
	生産性向上の検討								
	用途開発								
生分解性 プラ (自社開発)	物性・成形性向上の検討					事業化			
	生産性向上の検討								
	用途開発								

▲ : 基本技術の確立

● : 実用化技術の確立

6. 製品イメージ・競合技術との比較

- ・微細繊維化セルロースは、品質のバランスの観点で優れる
- ・一方、ガラス繊維(100-200円/kg)やタルク(数10円/kg)は非常に安価
⇒ 実用化には**コストダウンが必須**

*ただし、軽量化メリットのみならず、天然素材の活用やリサイクル性などが注目され、セルロース系素材のニーズが高まりつつある。

強化材料	弾性率 GPa	比重	リサイクル性	材料価格
微細繊維化セルロース	70~138 *ナノ化が進む程、向上	1.5	優れる	数百円/kg *粉体まで加工した場合
ガラス繊維	70	2.5	繊維長破断	100-200円/kg
炭素繊維	230	1.8	繊維長破断	2000-3000円/kg
タルク	50(当社推定)	2.7	優れる	数十円/kg

<微細繊維化セルロースのメリット>

- ①比重が最も小さい=軽量化
- ②弾性率が炭素繊維について高い
- ③リサイクルしても繊維が切れにくい

<微細繊維化セルロースのデメリット>

- ①耐熱性が最も低く吸湿性が最も高い
⇒長期信頼性の対策必要(用途限定)

7. PP複合体の実用化・事業化のための課題

・コストパフォーマンスのさらなる向上:

目標: 微細繊維化セルロース10%PP複合材

↳ コストダウン手法(品質を見極めながら)

・品質面(アプリケーションで課題が異なる)

サンプルワーク(自動車、家電)のフィードバック

→ バランスのよい材料への改善が必要
(耐衝撃性、臭気、色)

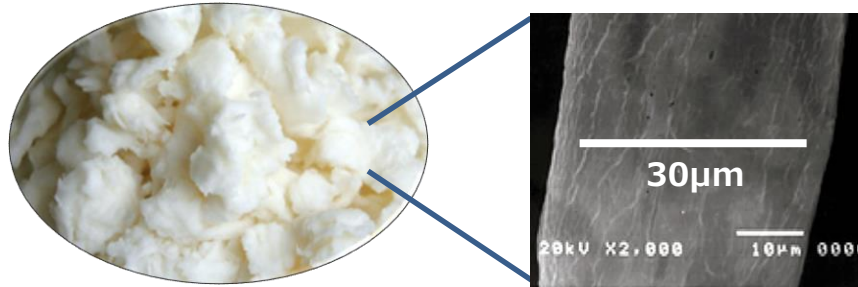
⇒ NEDOプロジェクト開発技術の活用(持ち帰り研究)

- ・安価解繊助剤、混練速度アップ 等
- ・添加剤の検討

8. 生分解性プラスチック複合体の実用化・事業化

生分解性プラスチックにパルプを混ぜた複合体

●パルプを混ぜることで樹脂の様々な特性が向上



パルプ

パルプ繊維

バイオプラスチックへのパルプ配合による物性向上例 (当社調べ)

		プラスチック単独	パルプ30%配合
曲げ弾性率	GPa	0.7	2.3
曲げ強度	MPa	56	74
耐衝撃強度	KJ/m ²	1.4	7.8
荷重たわみ温度	℃	88	105

・耐衝撃性:5倍、耐熱性向上

●様々な熱可塑性樹脂と複合化可能

<検討例>

ポリ乳酸,PBSなどの生分解性樹脂

ポリプロピレン、ポリエチレンなどの汎用樹脂

パルプはバイオマス由来かつ生分解性素材であり、バイオプラスチックの補強に最適

⇒ NEDOプロジェクト知見の活用

※PBS:ポリブチレンサクシネート

※バイオプラスチック:バイオマスプラスチック+生分解性プラスチック

「高機能リグノセルロースナノファイバーの 一貫製造プロセスと部材化技術開発」

成果の実用化・事業化に向けての取組及び見通し

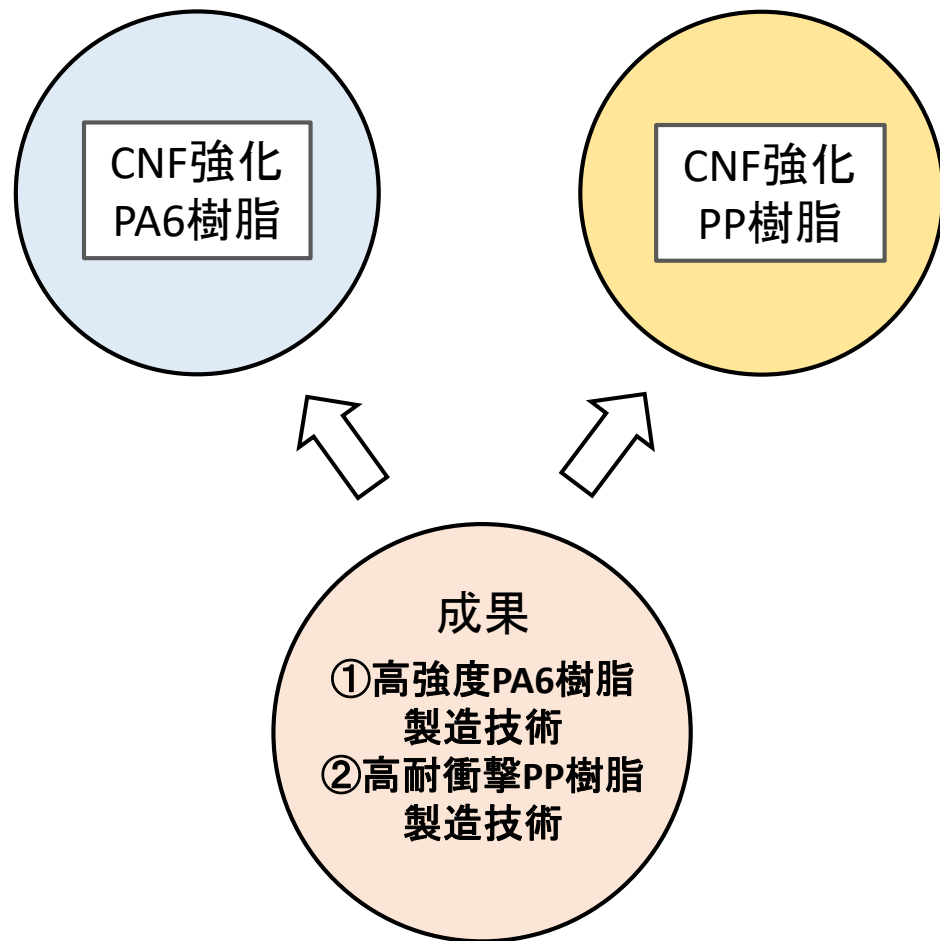
日本製紙(株)

◆本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方

当該研究開発に係る試作品、サービス等の社会的利用（顧客への提供等）が開始されることであり、当該研究開発に係る商品、製品、サービス等の販売や利用により、企業活動（売り上げ等）に貢献することを言う。

さらに、当該研究開発に係る材料を使用することによって、ユーザーがそれを使った製品にかかるCO₂排出量の削減につながり、それにより地球温暖化の防止に貢献できる可能性を提供することである。

◆ 実用化・事業化に向けた戦略



繊維強化樹脂産業市場(2016)
国内 5,000億円、世界 9兆円

CNF強化PA6樹脂

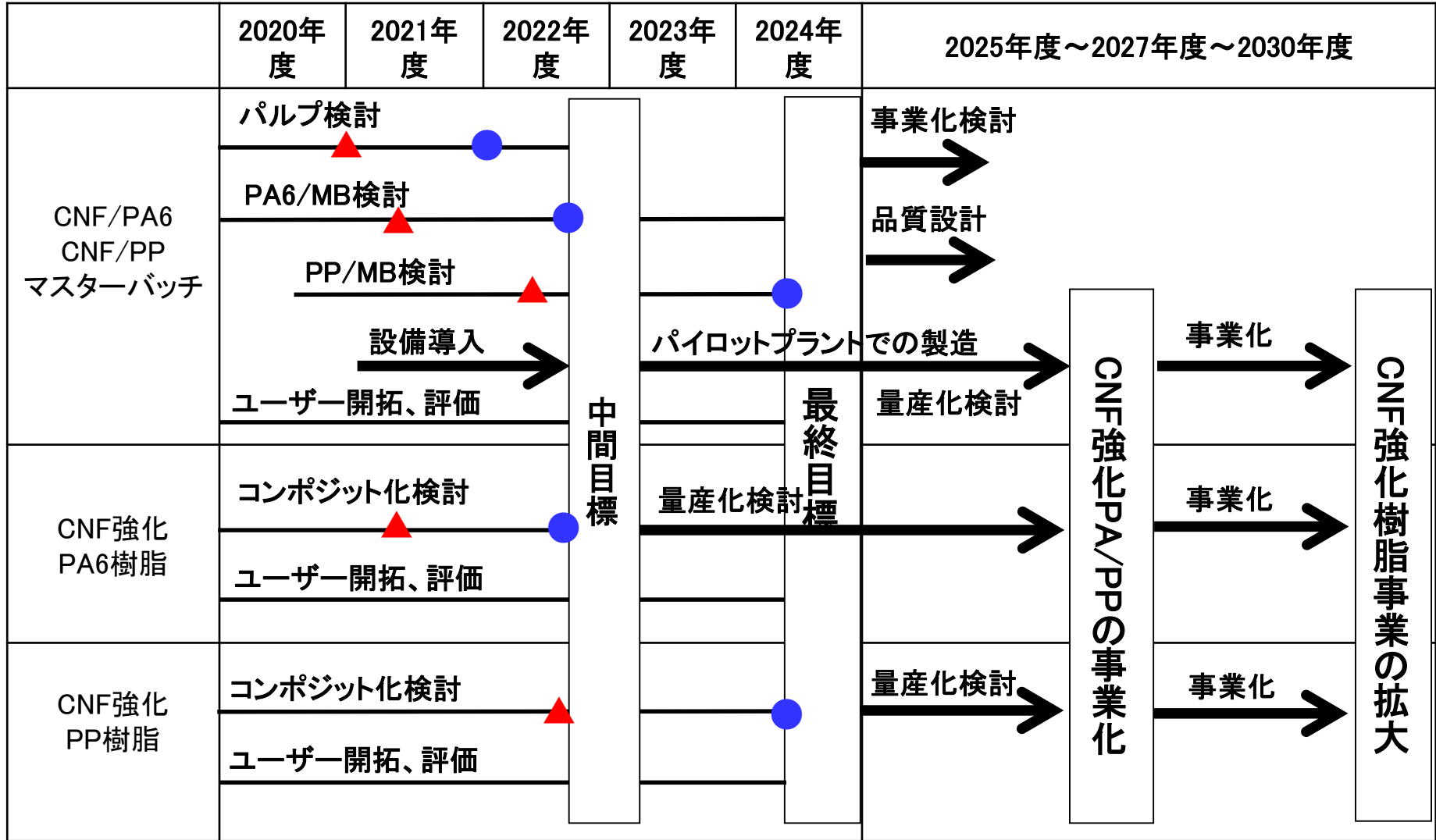
開発サンプルを使って、自動車部品(インテークマニホールド)の成形に成功、品質試験にて、部材の軽量化、LCCO₂発生量削減を確認。ターゲット市場、最終品質を明確化し、樹脂メーカー、自動車部品メーカーと最終製品の共同開発を進める。

CNF強化PP樹脂

ラボレベルでの自動車部品としての目標品質(耐衝撃、低熱膨張)を確認済み。プロジェクトでの成果を今後の開発にフィードバックし、実生産設備での品質の再現と、コストダウンの検討を行う。樹脂メーカー、自動車部品メーカーと最終製品の共同開発を進める。

参考) 平成30年度 CNF補強樹脂複合体と直接的に競合すると考えられる繊維補強樹脂材料に関する国際的動向調査 報告書(平成31年1月)

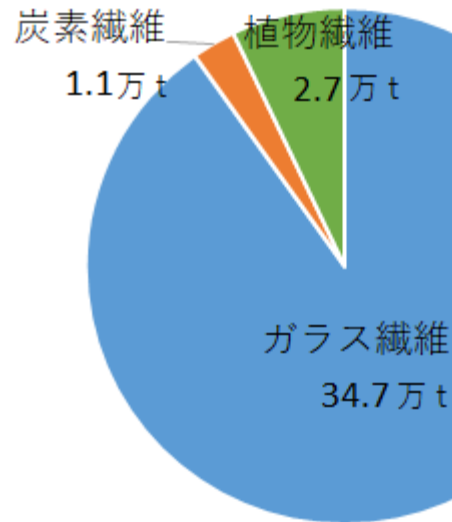
◆ 実用化・事業化に向けた具体的取組(日本製紙株式会社)



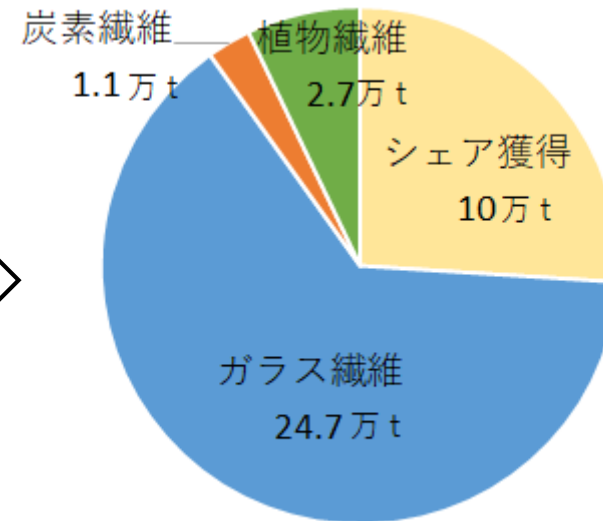
▲: 基本技術確立

●: 量産化レベルでの技術確立

◆ 成果の実用化・事業化の見通し — 市場獲得の見通し —

国内の繊維複合材料の市場
(2016)

2030年の市場獲得見通し



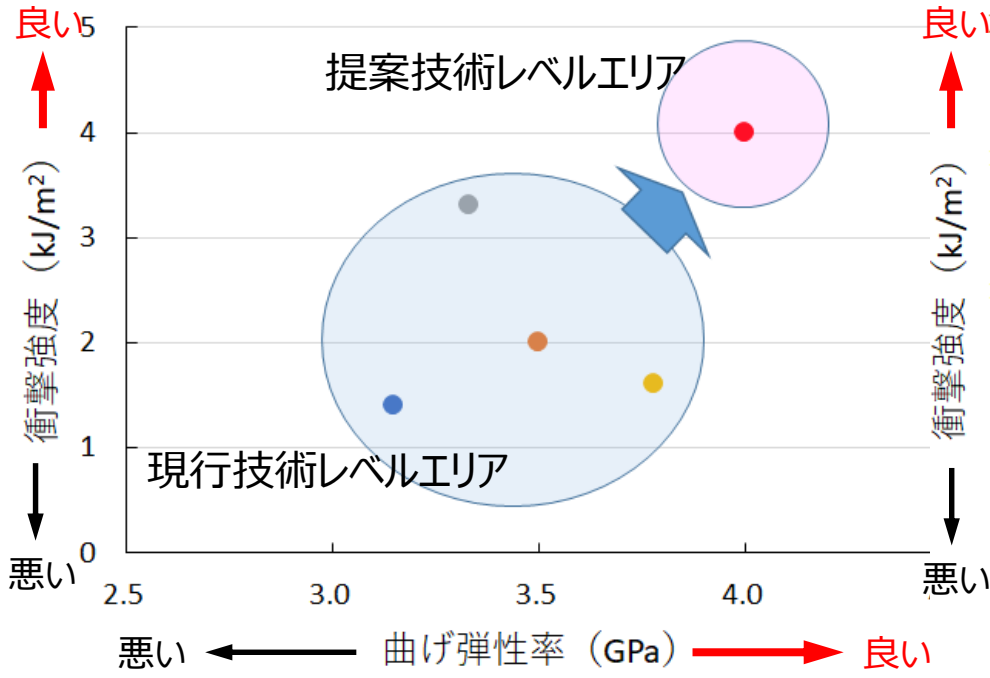
成果
ガラス繊維複合材料を代替
CNF複合材料を採用

価格競争力 : 20%減
軽量化 : 重量比20%減
リサイクル性
CO₂排出削減

参考) 平成30年度 CNF補強樹脂複合体と直接的に競合すると考えられる
繊維補強樹脂材料に関する国際的動向調査 報告書 (平成31年1月)

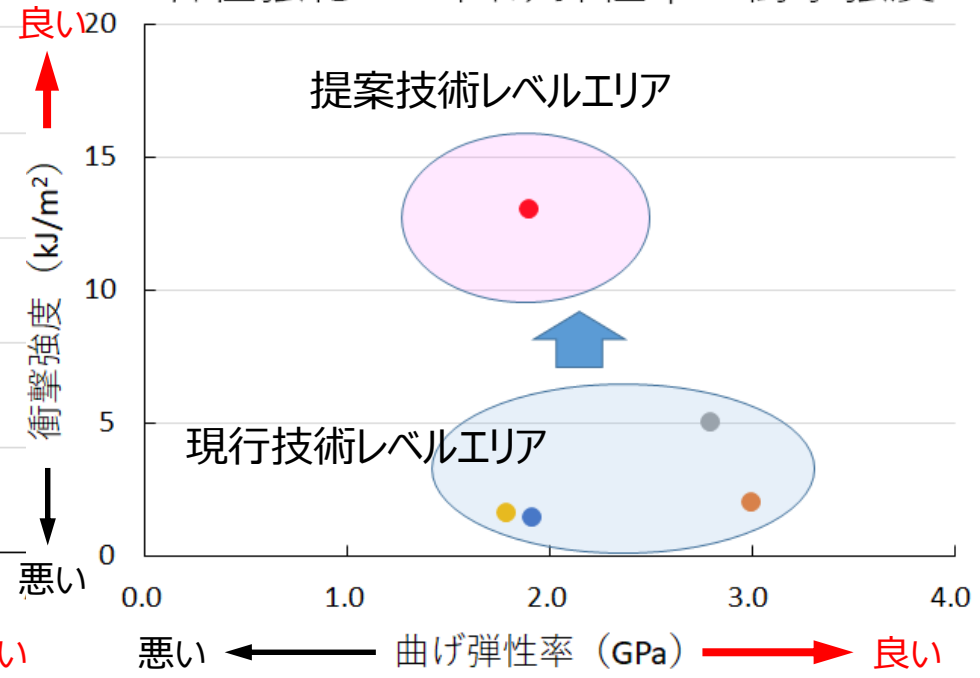
◆ 成果の実用化・事業化の見通し — 競合技術に対する優位性 —

各種強化PA6の曲げ弾性率と衝撃強度



- 提案技術 (CNF10%/PA6)
- 現行技術 (CNF10%/PA6)
- GF10%/PA6
- タルク10%/PA6
- 木粉10%/PA6

各種強化PPの曲げ弾性率と衝撃強度



- 提案技術 (CNF10%/PP)
- 現行技術 (CNF10%/PP)
- GF10%/PP
- タルク25%/PP
- 木粉25%/PP

◆ 成果の実用化・事業化の見通し — 量産技術確立への見通し —

➤ 川中・川下企業との共同開発

- 樹脂メーカーとの共同研究による混練技術向上
- 成形加工メーカーへの材料提供、評価のフィードバックによる、開発材料の性能向上

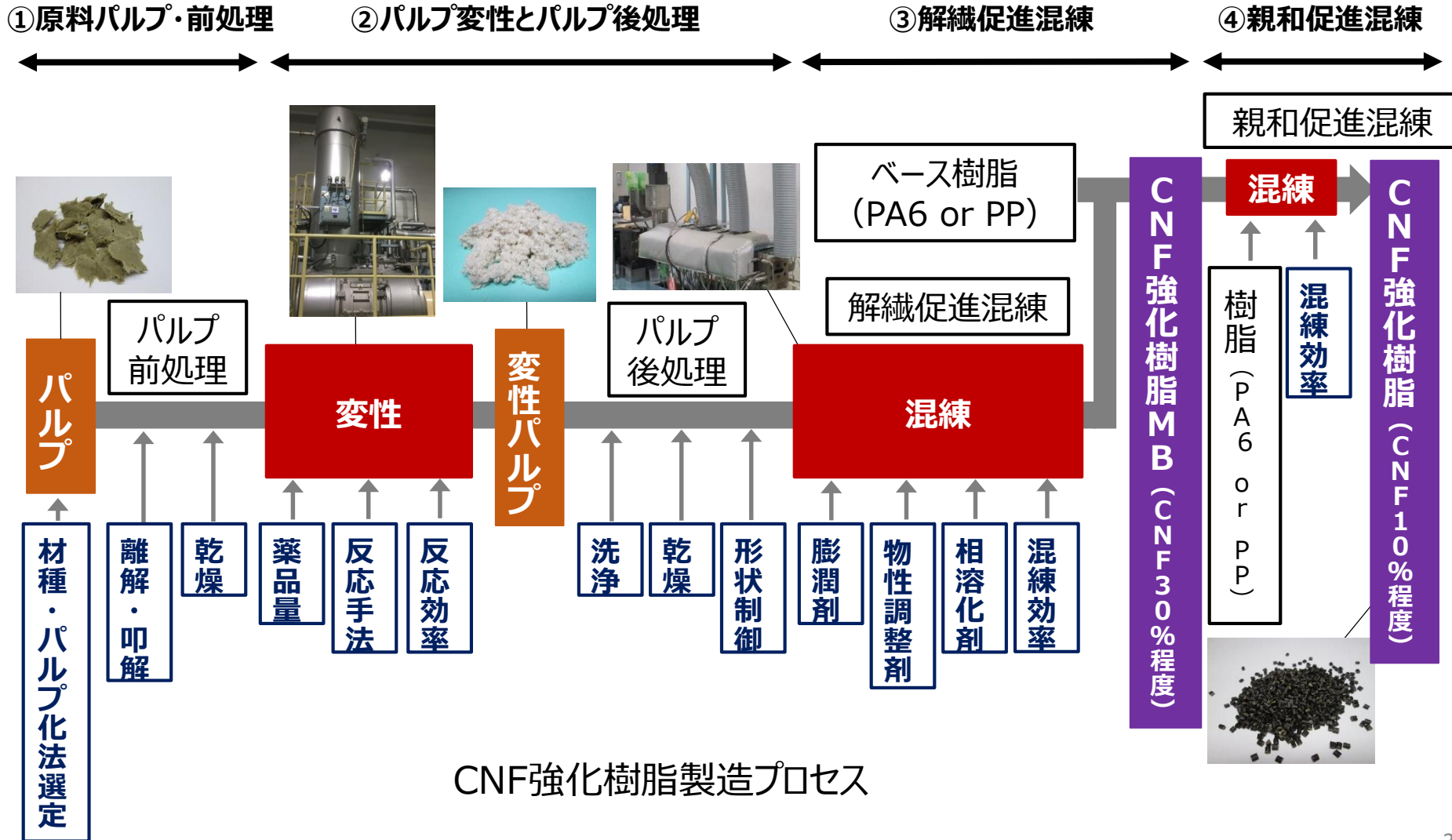
➤ NEDO助成金の活用

- 2020年度NEDO助成事業「炭素循環社会に貢献するセルロースナノファイバー関連技術開発/研究開発項目①革新的CNF製造プロセス技術開発」に採択
- 助成金を使用した中型二軸混練機導入による、コンポジット製造規模のスケールアップ

4. 成果の実用化・事業化に向けての取組及び見通し (3) 成果の実用化・事業化の見通し

◆ 成果の実用化・事業化の見通し — 実用化に対する課題と方針 —

* 工程①～④の条件最適化・低コスト化を図り、物性とコストの両立を達成する



自動車部材へのCNF強化樹脂利用によるCO₂削減効果

企業化目標値 (CNF強化樹脂10万トン/年) CO₂排出削減 : 29万トン/年

I. 自動車軽量化によるCO₂排出削減 : 13.1万トン/年

- ① 車体の軽量化16%で、CO₂排出削減量 = 200kg/台/年 ← 環境省NCVプロジェクト
- ② 自動車1台 (= 1,500kg) 中の部材軽量化10% (= 150kg) に必要なCNF強化樹脂95kg
← NEDOプロジェクト産総研
- ③ 本事業による企業化では、2029年に目標とするCNF強化樹脂の使用量10万トン
- ④ 10万トン/95kg = 105万台 (総生産量983万台の11%) の車体を10%軽量化できる ←②、③から
- ⑤ 10%の車体軽量化によるCO₂排出削減量 = 125kg/台/年 (200/16×10) ←①より
- ⑥ CNF強化樹脂10万トン使用によるCO₂排出削減量 = 105万台×125kg/年/台 = 13.1万トン/年 ←④、⑤より

II. 材料のリサイクルによるCO₂排出削減量 : 16.2万トン/年

自動車用CNF強化樹脂で作った成形品 (部品) のリサイクルによるCO₂排出量削減効果 (リサイクル1回)
: 自動車95万台/年 = CO₂排出削減14.7万t/年
→自動車105万台/年 (CNF強化樹脂10万トン) = CO₂排出削減16.2万t/年

**国内運輸部門 (自動車等) のCO₂排出削減量は、
年約200万トン程度。29万トンは、その15%にあたる。**

「高機能リグノセルロースナノファイバーの 一貫製造プロセスと部材化技術開発」

成果の実用化・事業化に向けての取組及び見通し

星光PMC(株)

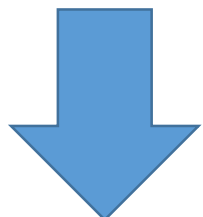
◆本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方



樹脂複合材料 **STARCEL**®



上級者向けシューズで実用化



本PJの成果を弊社CNF複合材料の高性能化に活用



用途、事業領域の拡大

◆ 実用化・事業化に向けた戦略

- ・大幅なコストダウン・生産性改善
- ・PP構造材料への展開加速
- ・高融点樹脂への用途拡大



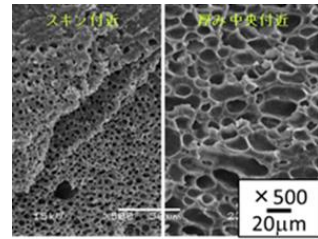
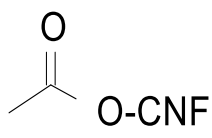
広範な分野でのCNF実用化

リグノPJ成果

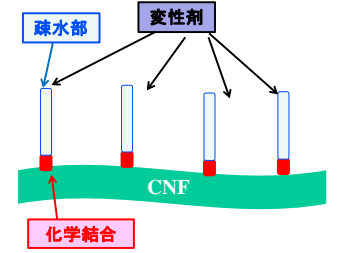
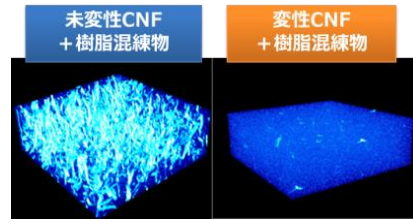
- ・高解繊性技術
- ・高耐熱変性技術
- ・高融点樹脂複合体
- ・発泡技術

自社技術・設備

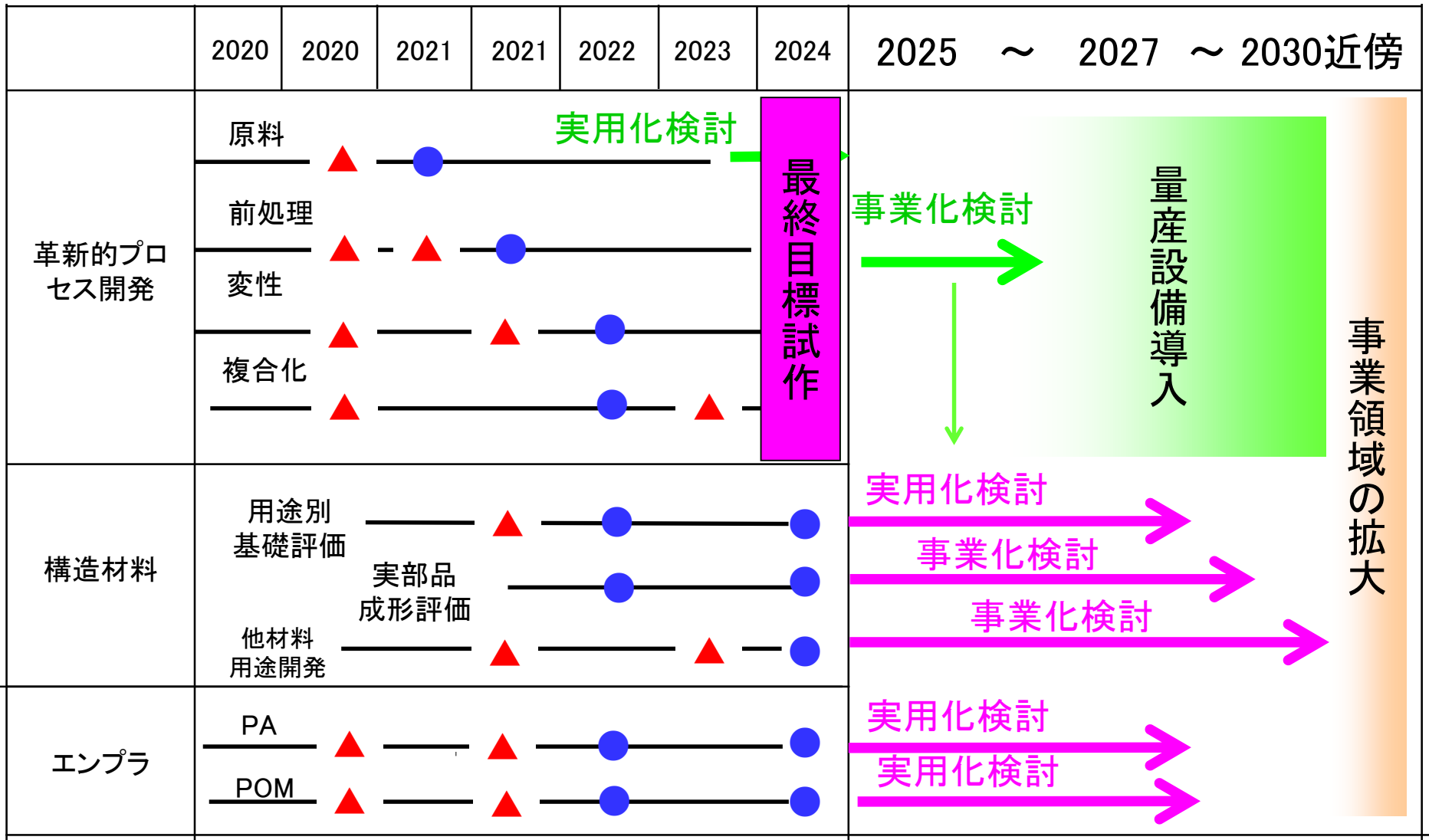
- ・セルロース変性技術
- ・高分子合成技術
- ・パイロット設備
(変性セルロース: 70t/Y)



変性CNF10%/PA6



◆ 実用化・事業化に向けた具体的取組



▲ : 基本原理確認 ● : 基本技術確立

◆ 成果の実用化・事業化の見通し

- ・軽量・高強度、高意匠性(表面性)などの特徴を持つ
- ・国内に豊富に存在する木材由来(再生可能、カーボンニュートラル)で、リサイクル(マテリアル/サーマルリサイクル)が容易
- ・既存の材料と比較し非常に高価であることが、実用化に向けた大きな課題の一つ。

	リグノCNF	GF	CF	鉄
強度	○	○	◎	◎
軽量化(比重)	◎ (1.5)	○ (1.8)	◎ (1.5)	× (7.8)
リサイクル性	○	×	×	◎
CO2削減量	◎植物由来	○	×	×
焼却適性	◎	×	△	×
意匠性(表面性)	○	△(粗い)	△黒い・粗い	△
価格	×	○	×	◎

◆ 成果の実用化・事業化の見通し

< 課題と対策 >

- ・高コスト → 製造プロセス改善
- ・性能改善 → セルロースの変性・改質(技術の更なるレベルアップ)
- ・採用事例少ない → CNFの特徴が活かせる用途開発の推進



様々な用途での実用化を目指します

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」/
研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」/
「セルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」/
CNF安全性評価手法の開発」（事後評価）

（2017年度～2019年度 3年間）

プロジェクトの概要（公開）

NEDO

材料・ナノテクノロジー部

2020年10月7日

◆ 研究開発項目毎の目標と達成状況(その1)

研究項目	目標(数値目標を含む)	研究開発成果	達成度※
1) CNFの分析及び有害性試験手法の開発			
1)-1 CNFの検出・定量手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> 主対象の3種のCNFについて、生体や環境中での微量CNFの把握に必要なレベル(1 µg)のCNFを検出・定量する手法を確立する。 確立したCNFの検出・定量手法や適用事例をとりまとめた「手引き(仮称)」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> 主対象の3種のCNFについて、酸分解法、酵素分解法、熱分解GC-MSにより約0.1 µgのCNFの検出を達成した。 確立したCNFの検出・定量手法と適用事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」を作成・公開した。 	○
1)-2 CNFの気管内投与手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> CNF試料調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得する。 気管内投与試験が可能なCNF試料の濃度等の調製条件を確立する。 CNF試料の調製条件及び肺試料中のCNFの計測手法を確立し、CNFの気管内投与手法を確立する。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「手順書(仮称)」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> CNFの物理化学的性状を保持した試料調製方法を開発し、CNF試料調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得した。 経口ゾンデからの射出状態や殺菌方法を検討しながら、CNF試料の濃度等の調製条件を確立した。 化学染料を用いた染色CNFの調製手法、および肺試料からのCNF抽出方法として超音波・酵素分解法を開発し、気管内投与後のラット肺組織中の染色CNFの計測することにより肺試料中のCNFの計測手法を確立した。 炎症反応をエンドポイントとするラット気管内投与試験を実施し、CNFの吸入影響評価を実施できた。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を作成・公開した。 	◎
1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発	<ul style="list-style-type: none"> CNFの皮膚透過性試験に適用可能な皮膚細胞モデルを確立する。 1種以上のCNFについて、皮膚細胞モデルにおける検出手法を確立する。 CNFの皮膚透過性試験手法を確立する。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「手順書(仮称)」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> 数種の三次元培養ヒト皮膚モデルを利用し、CNF皮膚透過性試験に適した三次元培養ヒト皮膚モデルを選択した。 開発した染色および蛍光ラベル化CNFを利用して三次元培養ヒト皮膚モデルによる透過性試験を実施し、2種類のCNFについて、皮膚細胞モデルにおける検出手法を確立した。 三次元培養ヒト皮膚モデルにおける染色および蛍光ラベル化CNFの検出によりCNFの皮膚透過性試験手法を確立した。 三次元培養ヒト皮膚モデルによる刺激性試験により、当該TEMPO酸化CNFは無刺激であることを明らかにした。 変異原性試験により、当該3種類のCNFは、変異原性を示さないもの(陰性)と結論した。 確立した手法と適用事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」を作成・公開した。 	○

※◎大きく上回って達成、○達成、×未達

◆ 研究開発項目毎の目標と達成状況(その2)

研究項目	目標(数値目標を含む)	研究開発成果	達成度※
2) CNFの排出・暴露評価手法の開発			
2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積	<ul style="list-style-type: none"> ・CNFの作業環境管理に資する検出下限(カーボンナノチューブ等のナノ材料の許容暴露濃度を参考にした目標値:1 µg/m³)を有する排出CNFの計測手法を確立する。 ・CNF及びCNF応用製品の製造・使用・廃棄プロセス等におけるCNFの排出・暴露可能性を現場調査や模擬試験により評価する(CNFの種類×プロセスの種類=20以上)。 ・確立した計測手法と評価事例をとりまとめた「手引き(仮称)」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・熱分解GC-MSによる環境中CNFの検出・定量手法を確立した(2時間のサンプリングにおける検出下限<1 µg/m³)。 ・現場調査(4工程)、CNF乾燥粉体の移し替え試験(5種)、CNF水分散液の飛散試験(3種)、CNF複合材料の切削試験(6種)、CNF複合材料の摩耗試験(5種)を実施し、合計23の評価事例を得た。 ・確立した計測手法と評価事例をとりまとめた「セルロースナノファイバーの及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」を作成・公開した。 	○
2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ	<ul style="list-style-type: none"> ・既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれるCNF応用製品について、製品形状や用途の観点で代表的なケースを抽出する。 ・CNF応用製品のライフサイクルを通じた消費者や作業者への暴露経路、暴露係数、環境残留性等を示した暴露シナリオを作成する。 ・主対象の3種のCNFについて分解性データを得る。 ・既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれるCNF応用製品について、ライフサイクルを通じて想定される暴露シナリオ、暴露係数及びCNFの分解性データを記載した「排出・暴露シナリオ文書(仮称)」を作成する。 	<ul style="list-style-type: none"> ・既に製品化されているか将来的に製品化が見込まれるCNF応用製品について、製品形状や用途の観点で代表的なケースを抽出した。 ・CNF応用製品のライフサイクルを通じた消費者や作業者への暴露経路、暴露係数、環境残留性等を示した暴露シナリオを作成した。 ・主対象の3種のCNFおよびアセチル化リグノCNFについて生分解性データを得た。 ・代表的な製品ケースの抽出、暴露シナリオに基づく評価、生分解性試験結果、CNF及び関連材料をとりまく国際規制状況の調査結果をとりまとめた「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露事例集」を作成・公開した。 	○

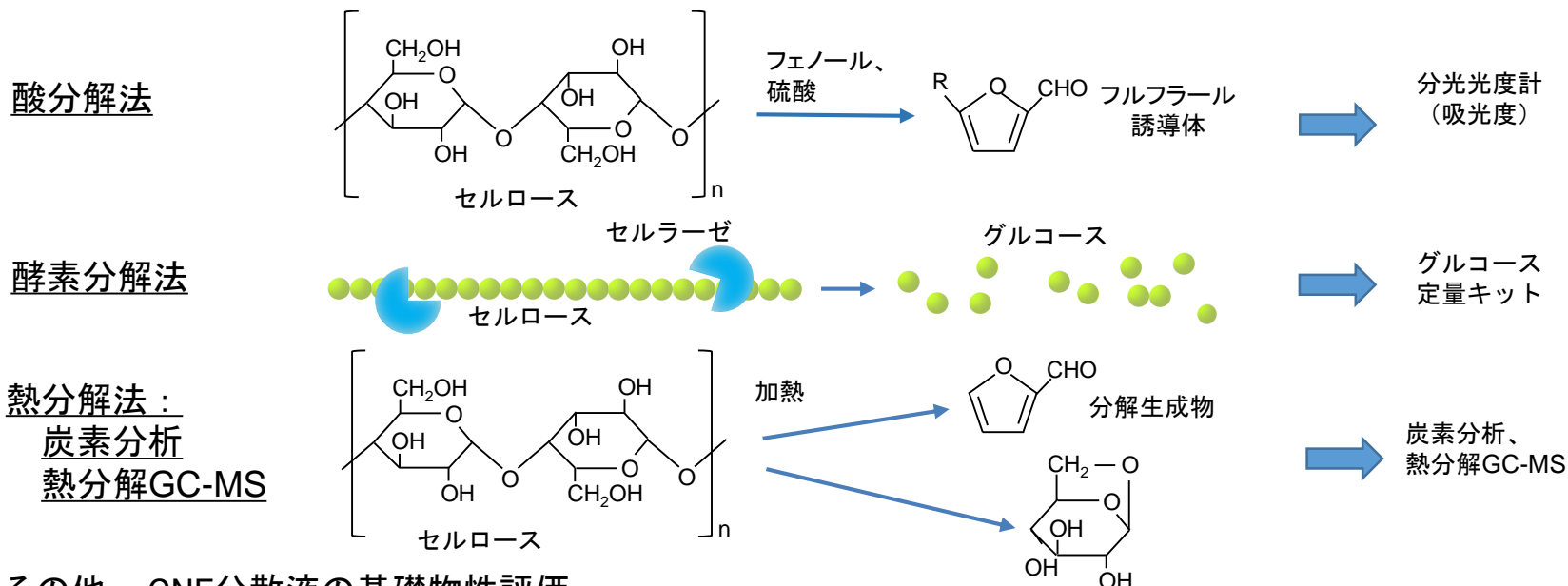
※◎大きく上回って達成、○達成、×未達

◆各個別テーマの成果と意義

1)-1 CNFの検出・定量手法の開発 (実施者: 産業技術総合研究所、日本製紙(株))

①CNFを検出・定量する手法の確立

◆課題: 夾雑物存在下における微量CNFの検出・定量手法の確立

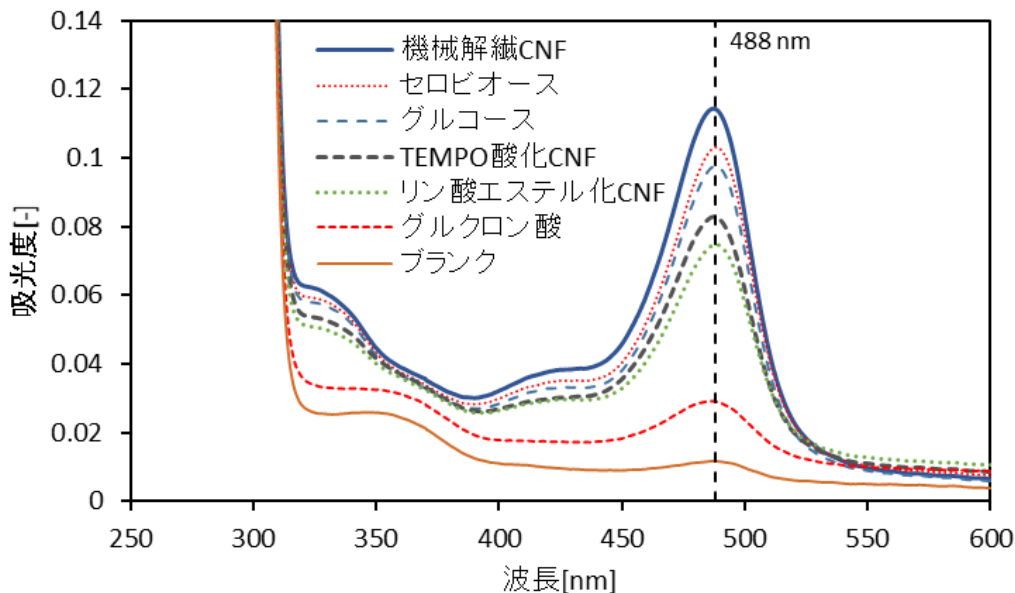
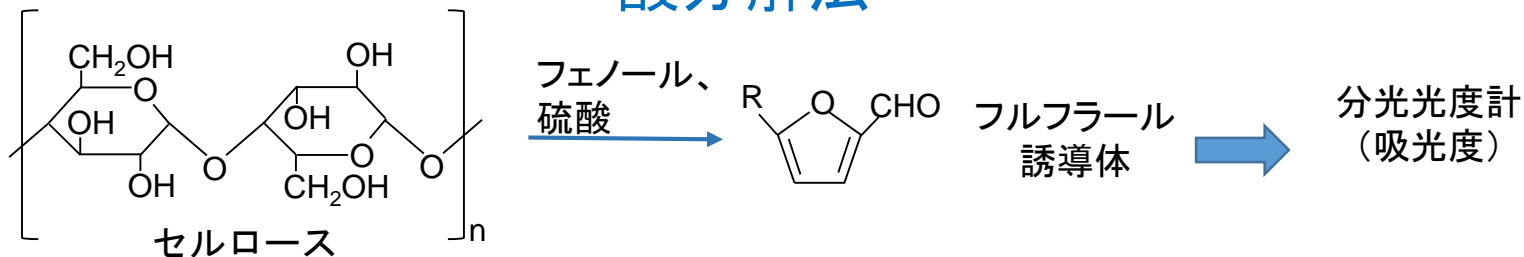


その他: CNF分散液の基礎物性評価
電子顕微鏡観察のための染色法や前処理
複合材中のCNFの観察

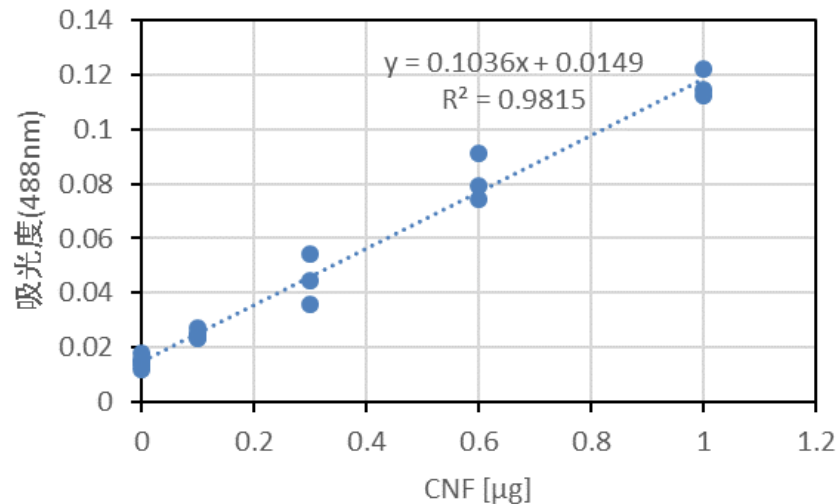
②「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」の作成と公開
→事業者による自主的な安全性評価の取り組みを支援



1)-1 CNFの検出・定量手法の開発 酸分解法



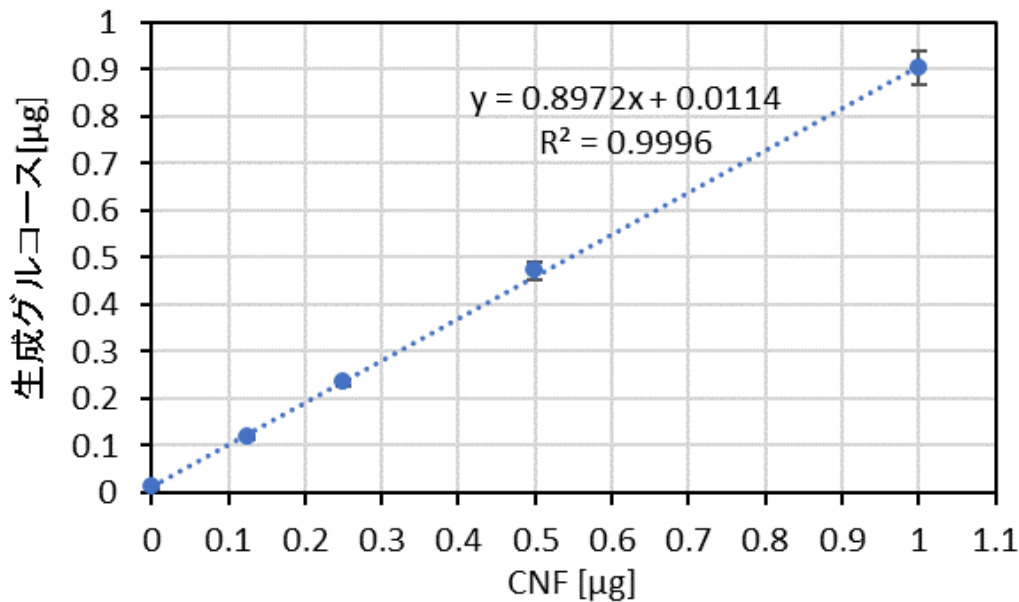
各試料10 µg/mLの吸収スペクトル



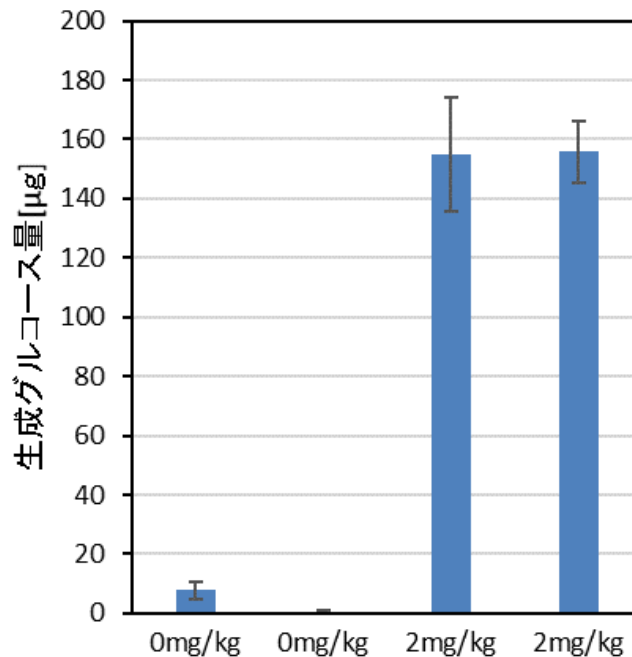
機械解繊CNFの酸分解時の吸光度

酸分解により、CNF水分散液中のCNFの定量が可能であり、検出限界は約0.1 µg(濃度としては約1 µg/mL)であった。

1)-1 CNFの検出・定量手法の開発 酵素分解法



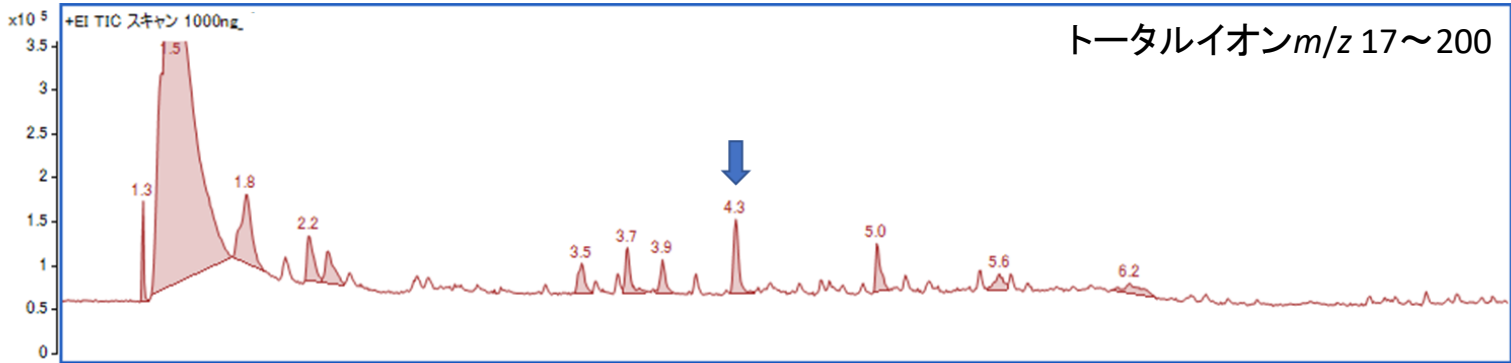
機械解繊CNFのセルラーゼ分解物の
グルコース量



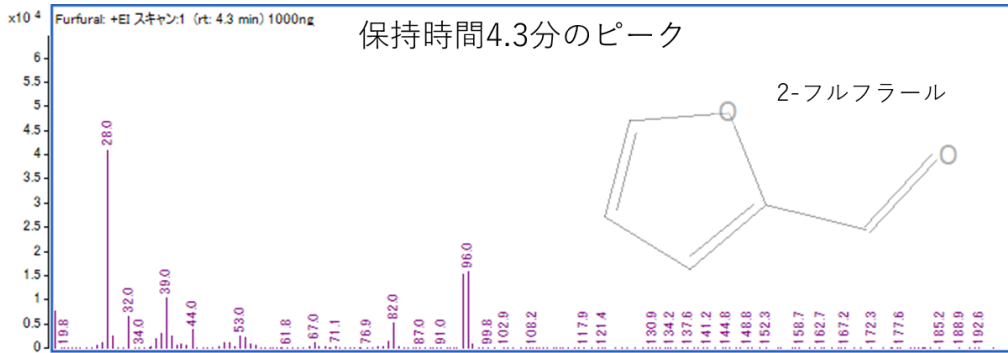
気管内投与後の
肺組織(左肺)中CNF

酵素分解法によって生成したグルコースを測定することにより、
0.125～1 μg のCNFの検出および定量が可能であった。

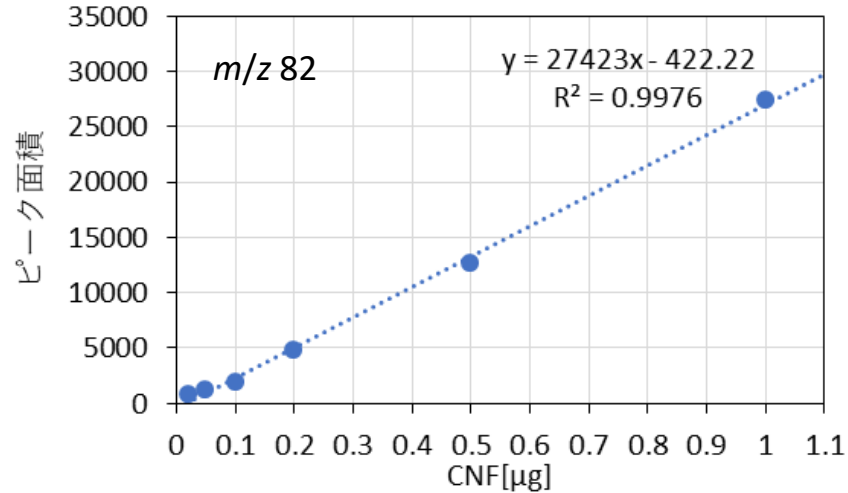
1)-1 CNFの検出・定量手法の開発 熱分解GC-MS



クロマトグラム



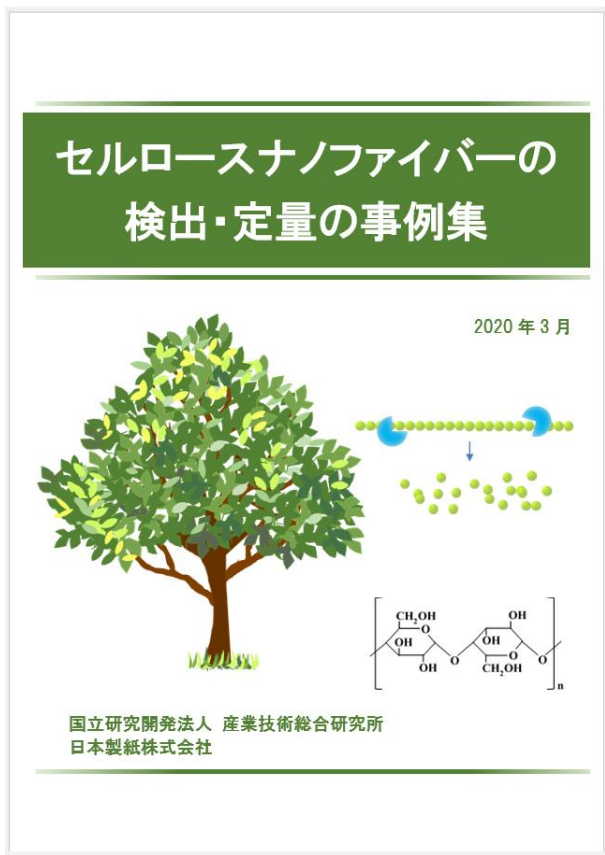
マススペクトル



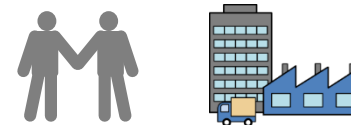
CNFの重量と生成物のピーク面積の関係

熱分解GC-MSによってCNFの熱分解生成物を測定することにより、約0.1～1 μgのCNFの検出および定量が可能であった。

1)-1 CNFの検出・定量手法の開発 「検出・定量の事例集」の作成と公開



- 第1章 はじめに
- 第2章 酸分解法
- 第3章 酵素分解法
- 第4章 熱分解法:炭素分析
- 第5章 熱分解法:熱分解GC-MS



事業者や関連する試験機関が、同様の測定を行う場合の参考となるように、「セルロースナノファイバーの検出・定量の事例集」を作成し、無償で公開した(2020年3月)。

1)-2 CNFの気管内投与手法の開発

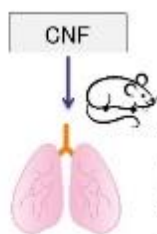
(実施者: 産業技術総合研究所、王子ホールディングス(株)) (①、④のみ)

① 気管内投与試験^{*}のためのCNF試料調製と計測

- CNFの物理化学的性状を保持した試料調製方法の確立
- 試料調製条件と分散液中の物理化学的特性(濃度、凝集性、粘度等)との関係性の取得
- CNF射出状態の確認
- CNF調製液の殺菌手法の確立
- 染色CNFの試料調製

^{*}CNFを取り扱う労働者の健康影響を評価するため実施

② CNF調製試料を用いた気管内投与試験



課題:
適切な気管内投与手法の確立

- 気管内投与直後のラットの状態(窒息、行動異常等)の確認
- 中長期ラット気管内投与試験によるCNFの吸入影響評価

③ 気管内投与後の肺試料のCNF計測(肺・各葉でのCNFの分布確認)



課題:
肺試料からのCNF抽出
適切な分析手法

- 超音波-酵素分解法
- 微量検出・定量手法
- 分光学的計測
- TEM観察

④ 「セルロースナノファイバーの有害性試験手順書」の作成と公開
→ 事業者による自主的な安全性評価の取り組みを支援



CNFの気管内投与手法の開発の概要

1)-2 CNFの気管内投与手法の開発

① CNF分散液の調製および特性評価の開発

- (1) CNFの分散液の調製
- (2) CNFの染色手法の開発
- (3) CNF分散液の殺菌手法の開発
- (4) CNF分散液の特性評価の開発



CNF分散装置の一例

1. CNF反応染色



2. 染色CNFゲルの回収



3. 染色CNFゲルの再分散



4. 染色CNF



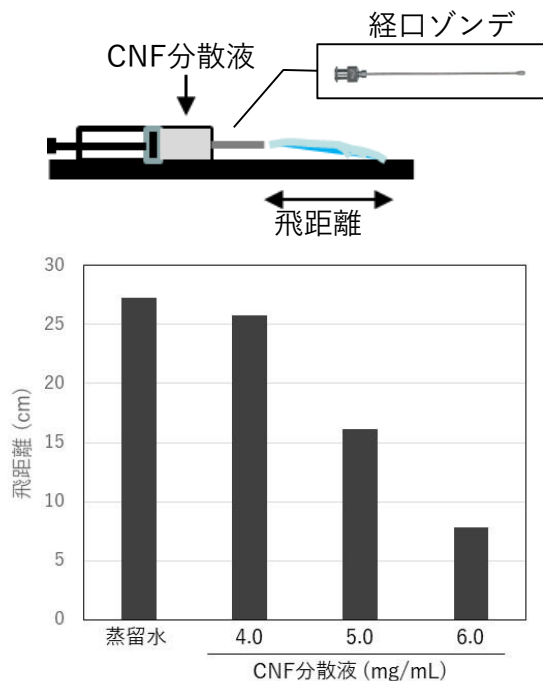
CNFの染色手順

気管内投与試験手法や動物組織中のCNF分析の開発、皮膚透過性試験手法の開発、刺激性試験、変異原性試験に役立てることができた。

1)-2 CNFの気管内投与手法の開発

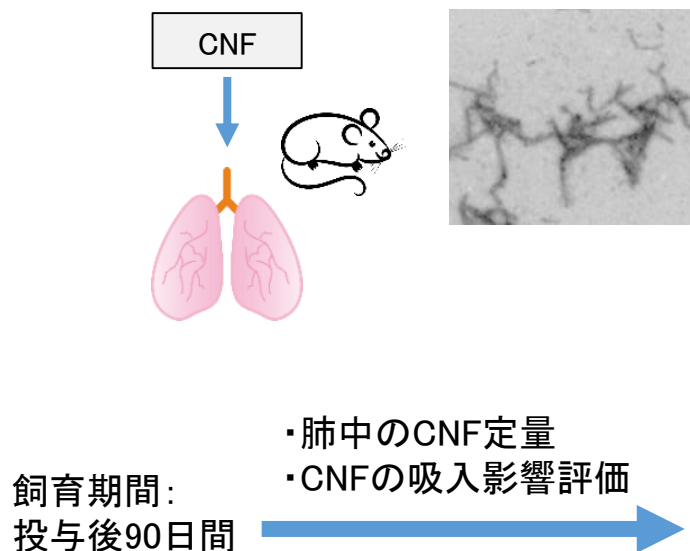
② 気管内投与試験手法の開発

(1) CNF分散液の射出状態の確認



CNF分散液の飛距離測定

(2) CNFの気管内投与試験

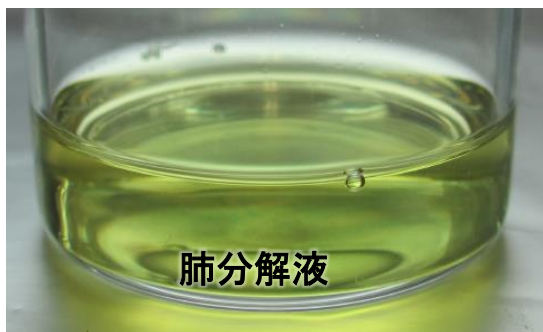
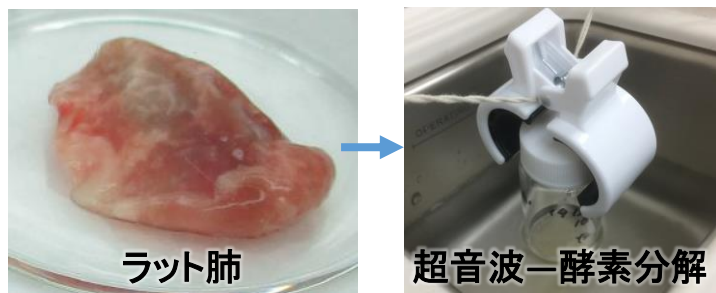


ラット気管内投与試験でのCNF最高用量(CNF濃度)を確定し、3種類のCNF(リン酸エステル化CNF、TEMPO酸化CNF、機械解繊CNF)の炎症反応は、経日的に減衰することを確認した。

1)-2 CNFの気管内投与手法の開発

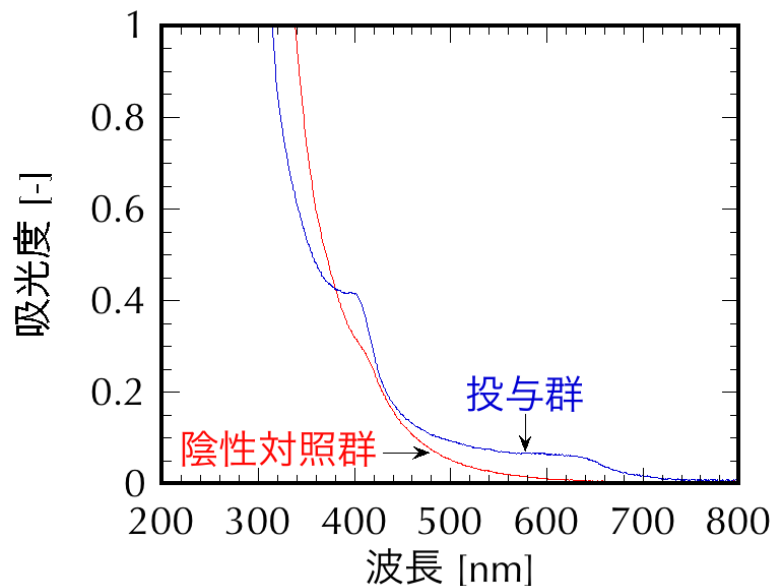
③ 動物組織中のCNF分析

(1) 肺試料からのCNF抽出



超音波-酵素分解法による
肺分解液の作製

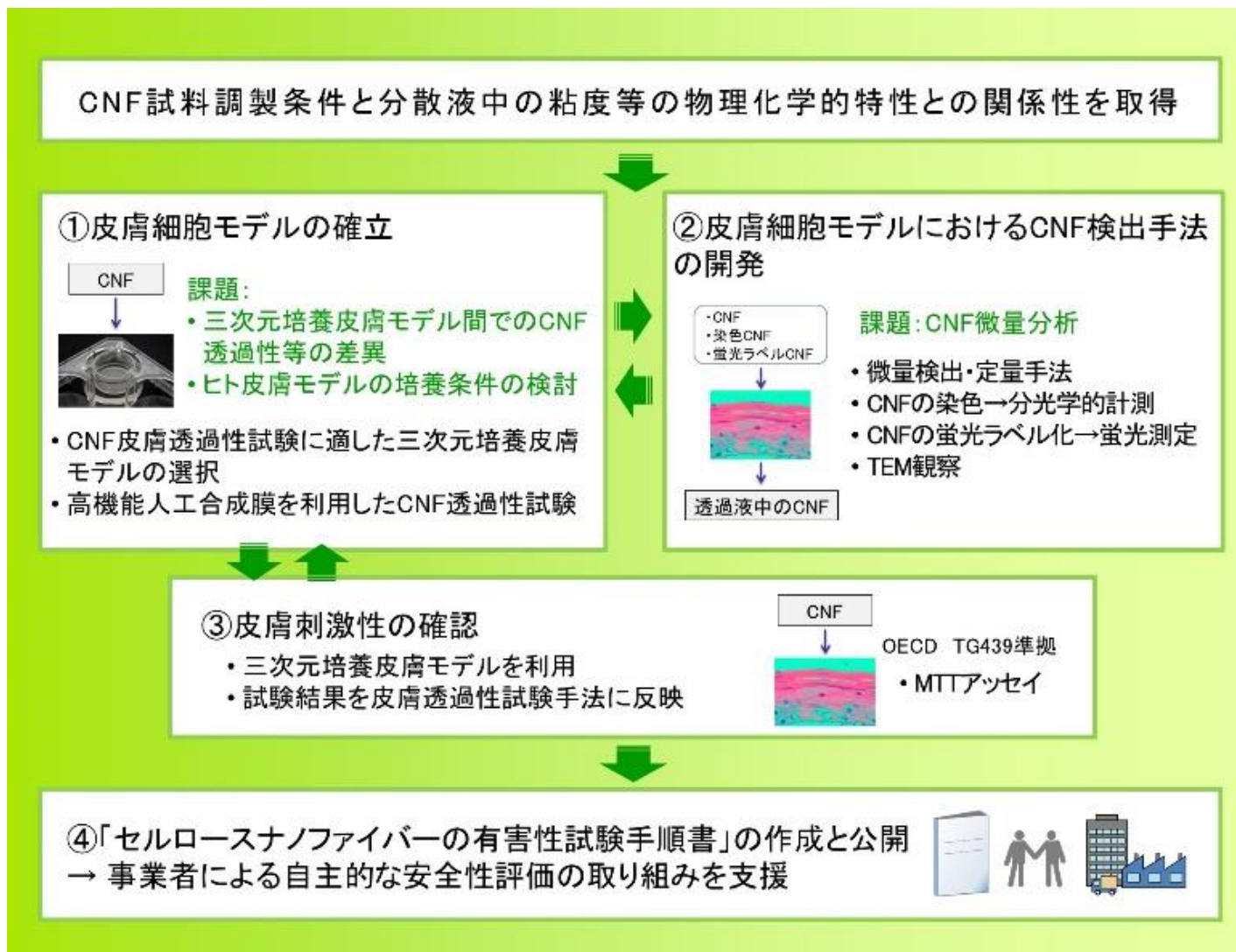
(2) CNFの計測



肺分解液の吸光度スペクトル

肺試料の調製および染色CNFの計測手法を開発した。

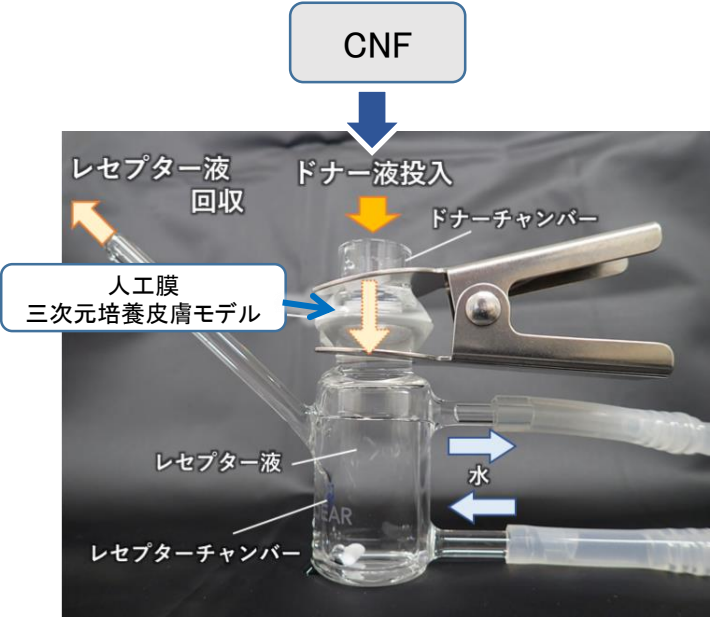
1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発 (実施者: 産業技術総合研究所、第一工業製薬(株)、京都大学(再委託))



CNFの皮膚透過性試験手法の開発の概要

1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発
 ① 皮膚細胞モデルの確立

糖の人工膜透過試験結果



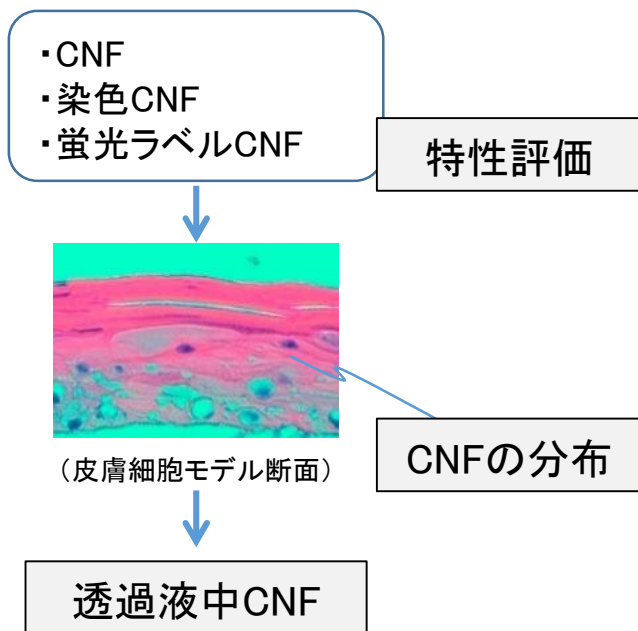
静置型フランチ拡散セルを使った透過性試験装置

ドナー	ドナー種	D-グルコース	D(+)-セロビオース	D-マルトトリオース
ドナー	ドナー濃度 (透過時間: 0h) (ppm)	1.77	1.77	1.77
	レセプター濃縮液中の試料濃度 (ppm)	検出限界以下 (<0.707)	検出限界以下 (<0.614)	検出限界以下 (<0.625)
レセプター	レセプター液の濃縮倍率 (倍)	10	10	10
	レセプター液中の試料濃度 (ppm)	検出限界以下 (<0.071)	検出限界以下 (<0.061)	検出限界以下 (<0.063)
	レセプター容量 (mL)	12	12	12
	レセプター液中の試料重量 (μg)	検出限界以下 (<0.848)	検出限界以下 (<0.737)	検出限界以下 (<0.750)
膜	適用面積 (cm ²)	1.77	1.77	1.77
	透過時間 (h)	24	24	24
計算結果	透過量 (μg/cm ²)	<0.479	<0.416	<0.424
	平均透過速度 (μg/cm ² /h)	<0.020	<0.017	<0.018
	平均透過係数 (cm/h)	1.13×10 ⁻⁶	9.80×10 ⁻⁷	9.97×10 ⁻⁷

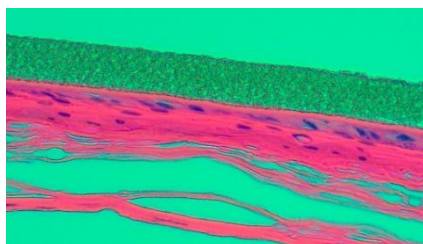
三次元培養皮膚モデル、および高機能人工合成膜により透過性試験条件を確立した。

1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発

② 皮膚細胞モデルにおけるCNF検出手法の開発



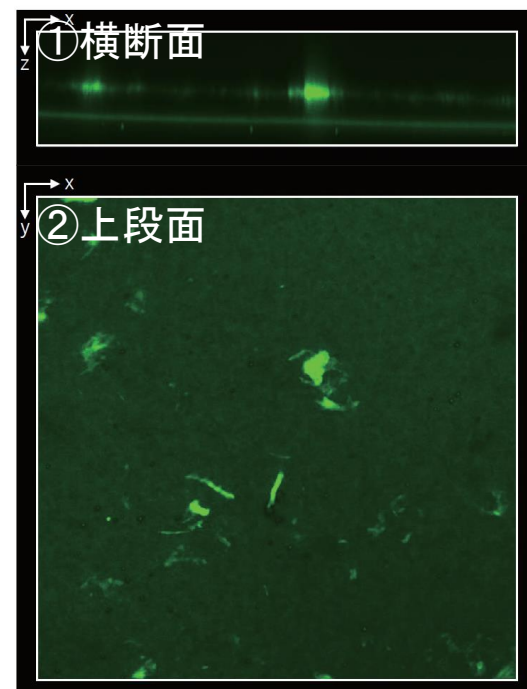
(1) 染色CNF分散液添加による皮膚細胞モデルの観察



皮膚細胞モデル断面には、染色CNFは観察されなかった。

培養皮膚の上部(角層)において蛍光が発せられていたが、角層以降に蛍光は認められなかった。

(2) 三次元培養皮膚モデルにおける蛍光ラベル化TEMPO酸化CNFの観察

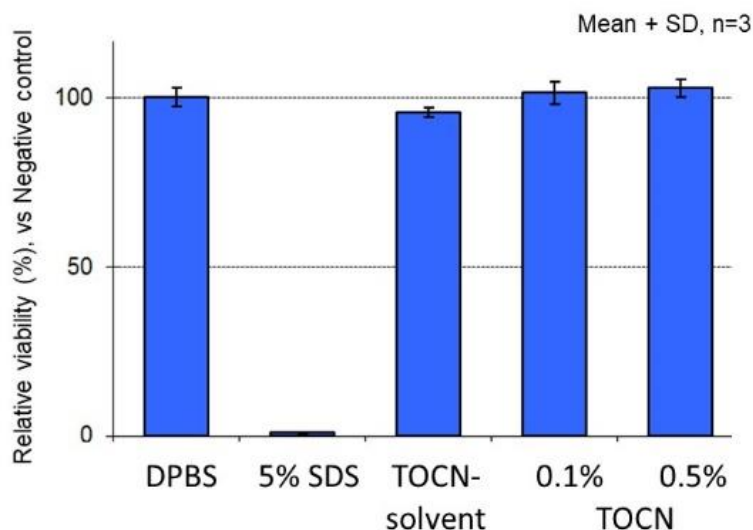


染色CNFおよび蛍光ラベル化CNF分散液による透過性試験により、CNFは三次元培養皮膚モデルを透過しないと結論した。

1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発

③ 皮膚刺激性試験、変異原性試験

(1) 三次元培養皮膚モデル
(EpiDerm™)におけるTEMPO酸化CNF
の生存率



(2) CNFの変異原性試験

バッテリー試験(総合的に変異原性を評価)

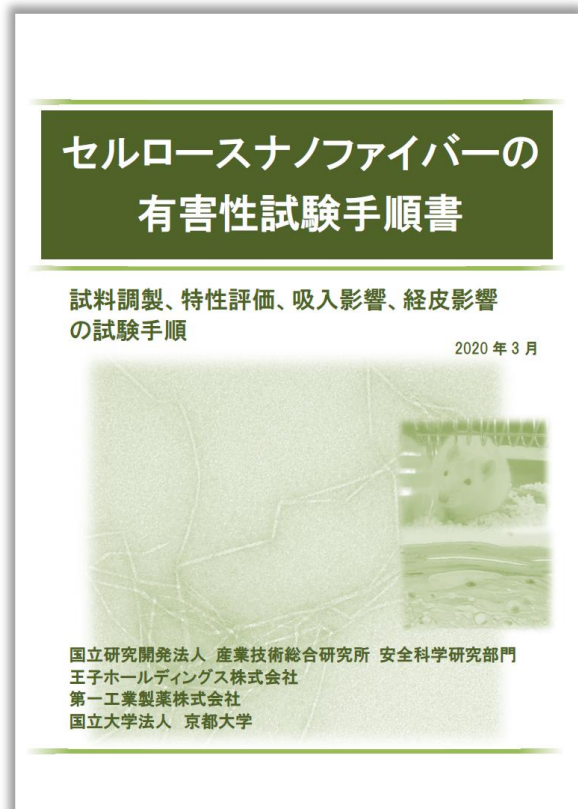
- ① Ames試験(OECD TG471準拠)
- ② in vitro染色体異常試験(同TG473準拠)
- ③ ラット赤血球小核試験(同TG474準拠)



全ての試験結果は陰性であった。

2種類の三次元培養皮膚モデルにおける皮膚刺激性試験の結果から、TEMPO酸化CNFは非刺激性と判定した。また、3種類のCNFは、変異原性を示さないもの(陰性)と結論した。

1)-2 CNFの気管内投与手法の開発、1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発 「有害性試験手順書」の作成と公開



第1章 はじめに
第2章 CNFの吸入影響試験
第3章 CNFの経皮影響試験
手順資料

§ 1 CNF分散液の調製
§ 2 CNF分散液の特性評価および定量分析
§ 3 CNFの吸入影響試験
§ 4 CNFの経皮影響試験
§ 5 CNFの変異原性試験



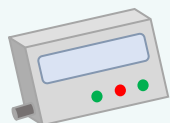
事業者の自主安全管理を支援のため、セルロースナノファイバーの有害性試験手順書を作成し、無償で公開した(2020年3月)。

2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積 (実施者: 産業技術総合研究所、大王製紙(株))

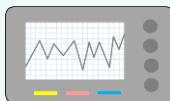
① 排出CNFの計測手法の確立

◆ 課題: 排出された微量CNFの検出・定量

エアロゾル計測器



炭素分析

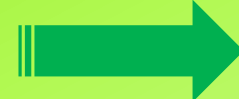


熱分解GC-MS

顕微鏡観察



利用
実用性検証



課題抽出

② 排出・暴露評価事例の集積

◆ 課題: CNFの排出・暴露情報が不足

模擬排出試験

- ・ CNF乾燥粉体の取り扱い時の飛散
- ・ CNF水分散液の飛沫としての飛散
- ・ CNF複合材の切削・摩耗・劣化時の飛散



現場調査

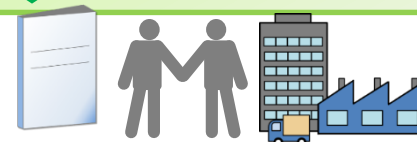
- ・ CNF乾燥粉体の製造施設
- ・ CNF複合材の製造施設



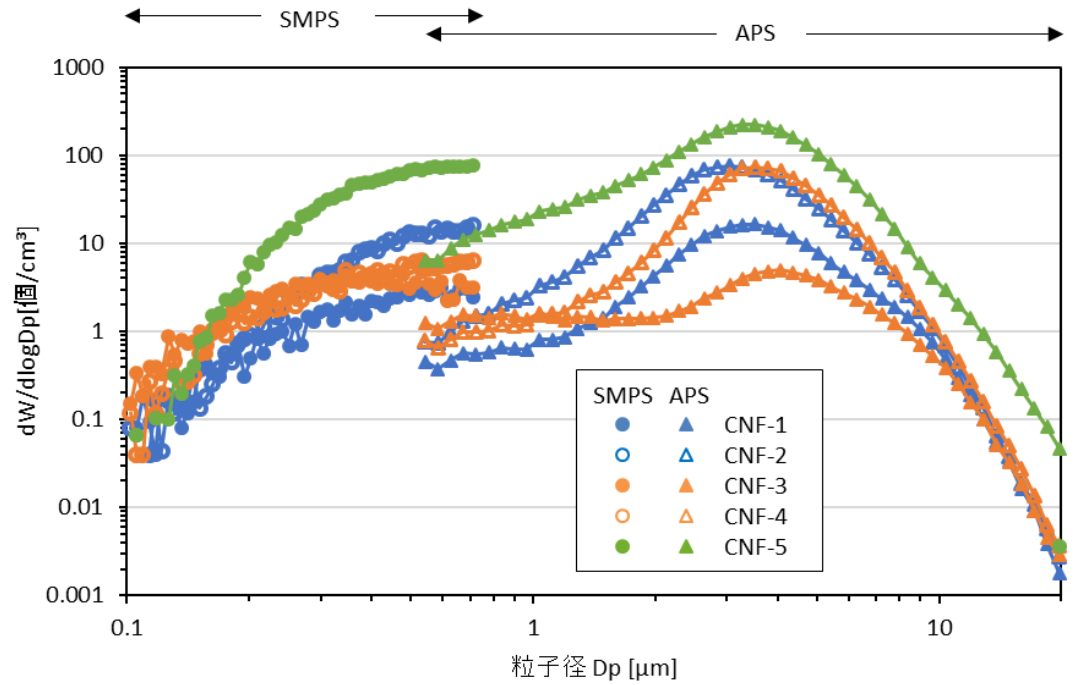
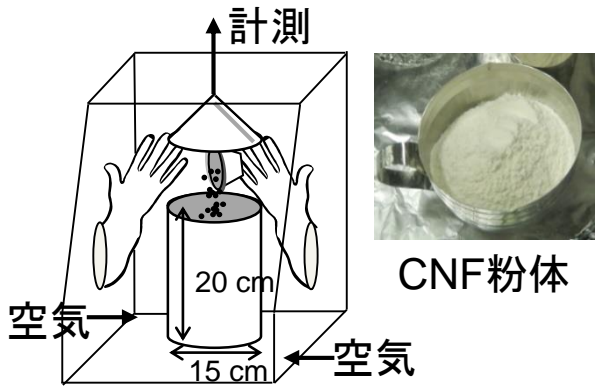
計測手法

評価事例

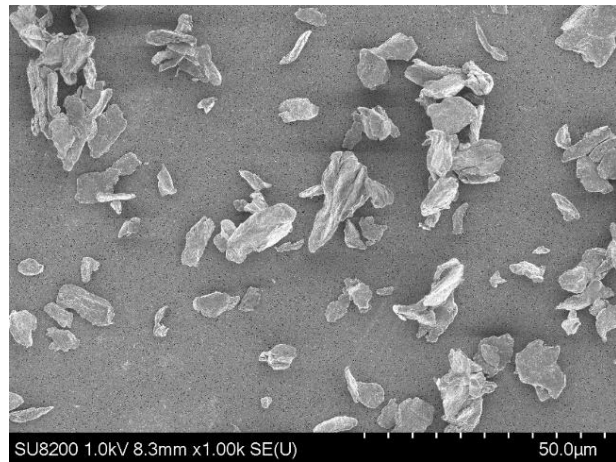
③ 「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」の作成と公開 → 事業者による自主的な安全性評価の取り組みを支援



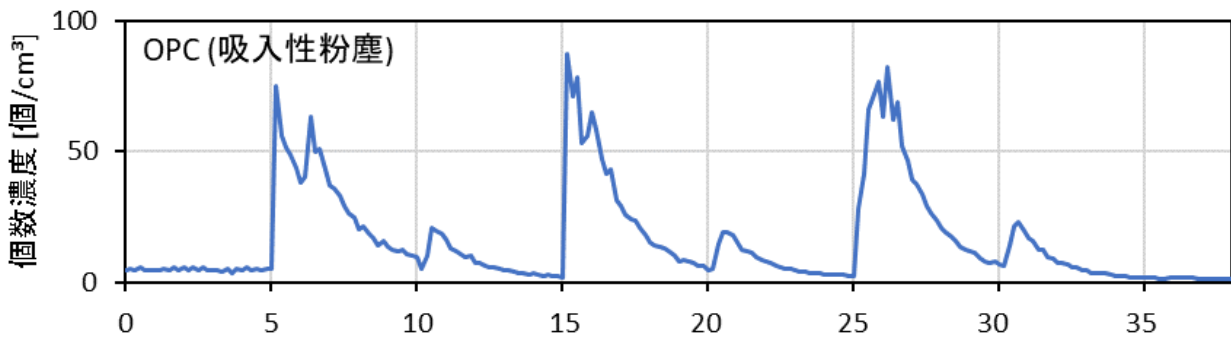
2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積
 模擬排出試験：CNF乾燥粉体の取り扱い時の飛散



飛散したCNF乾燥粉体の粒径分布

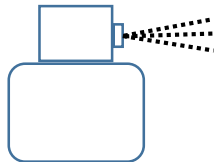


飛散したCNF乾燥粉体の形態

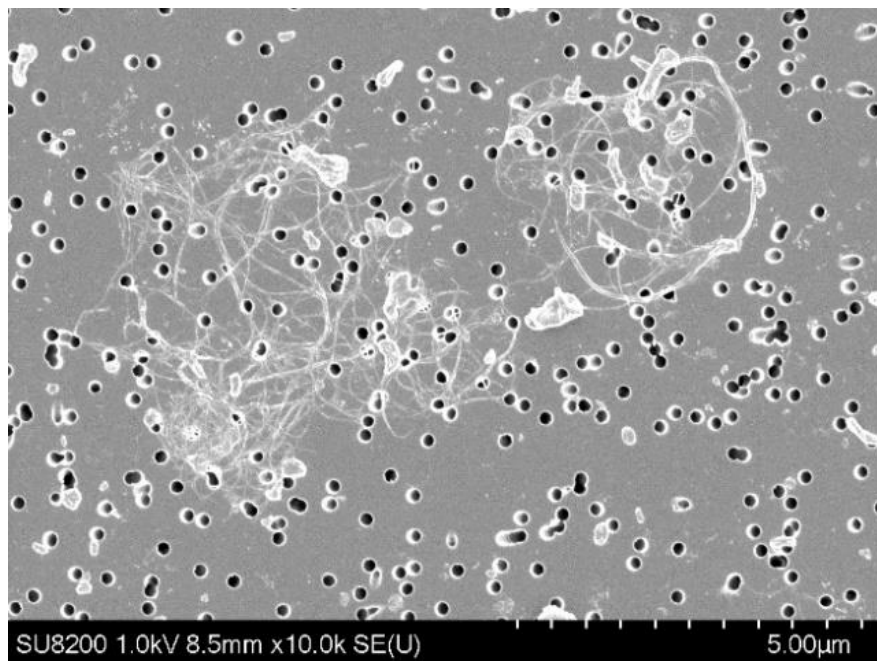


飛散粒子濃度の経時変化

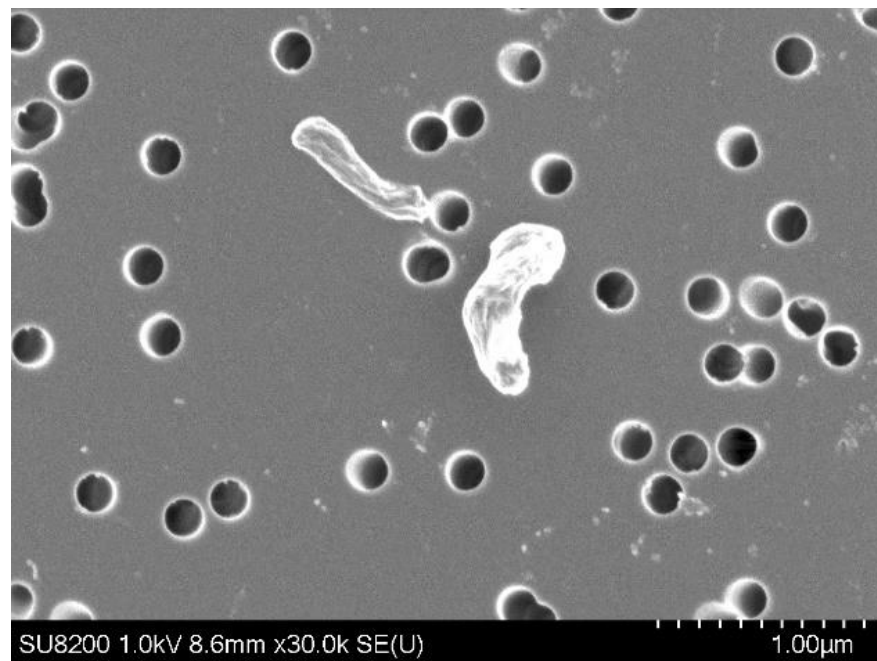
2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積 模擬排出試験: CNF水分散液の飛沫としての飛散



液滴が気中で乾燥しない場合

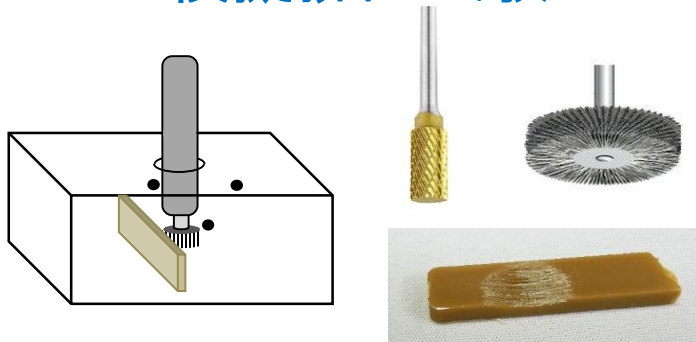


液滴が気中で乾燥した場合

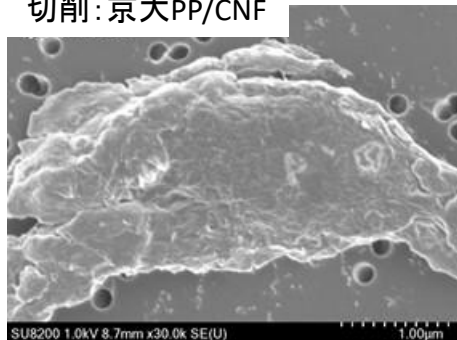


3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

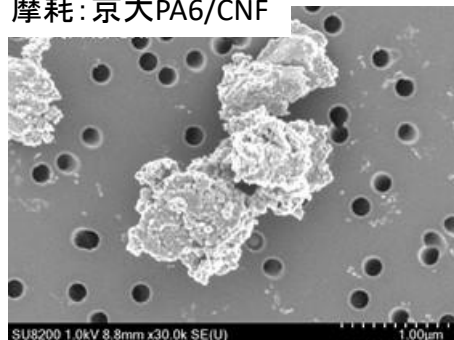
2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積 模擬排出試験：CNF複合材の切削・摩耗・劣化時の飛散



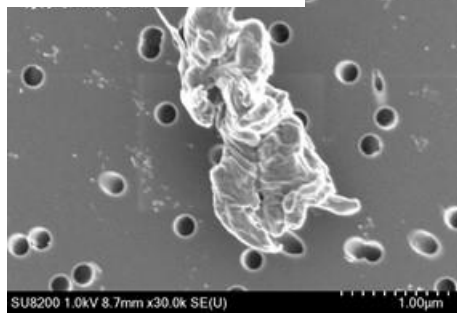
切削：京大PP/CNF



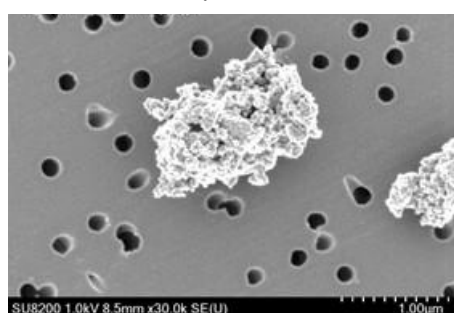
摩耗：京大PA6/CNF



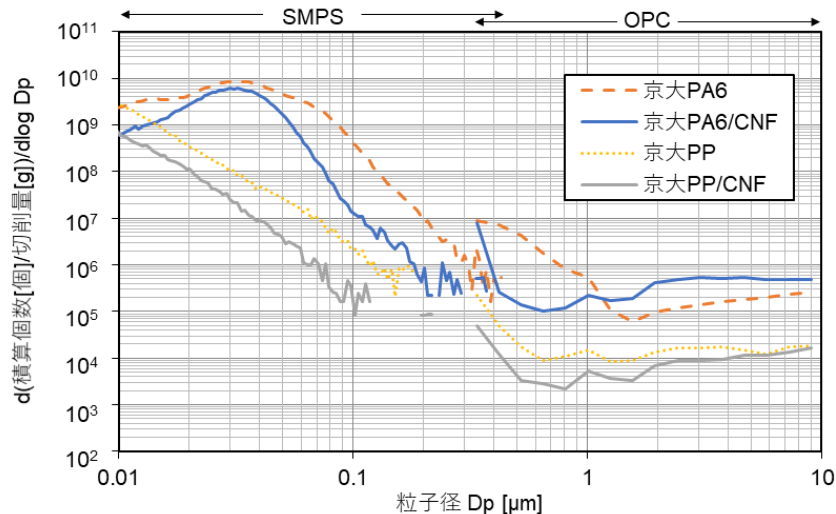
切削：京大PA6/CNF



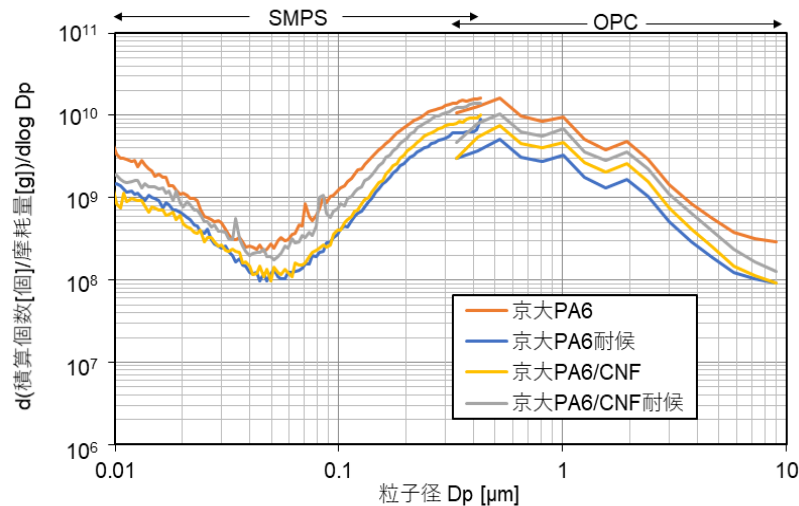
摩耗：京大PA6/CNF 耐候試験後



飛散粒子の形態



切削時の飛散粒子の粒径分布



摩耗時の飛散粒子の粒径分布

2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積 現場調査

【施設】

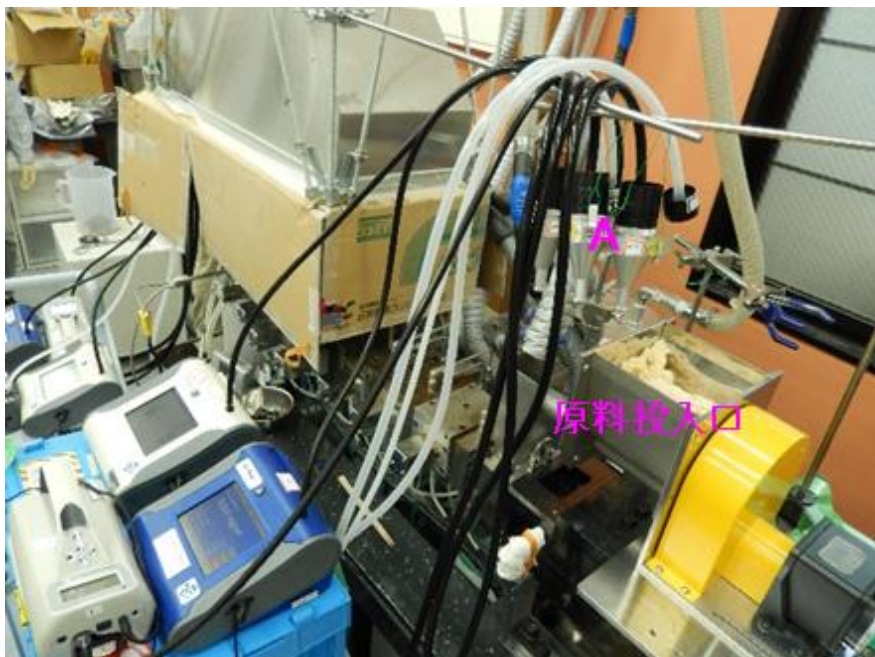
- ・CNF乾燥粉体の製造施設
- ・CNF複合材の製造施設

【対象試料】

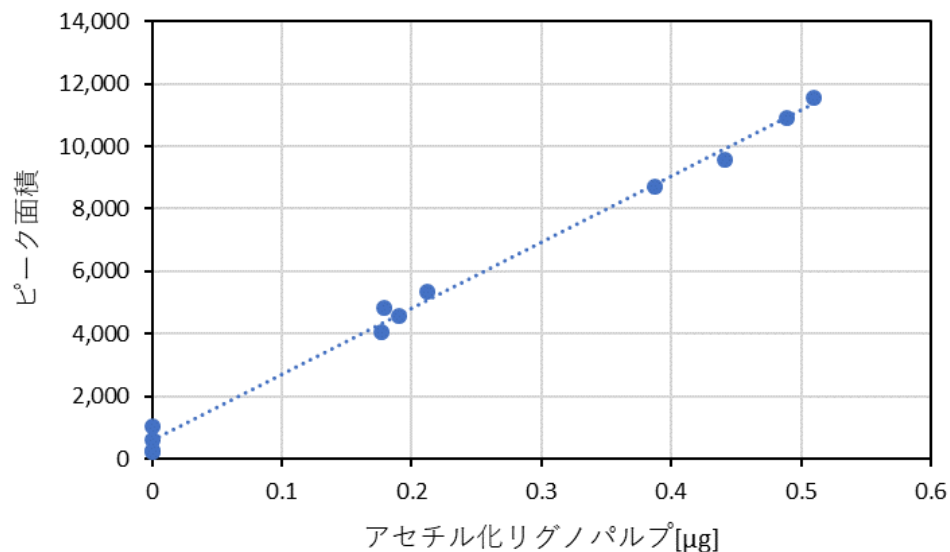
機械解繊CNF乾燥粉体
PA6/リグノCNF複合材

【プロセス】

回収、梱包 ←論文投稿中
混練、ペレット化

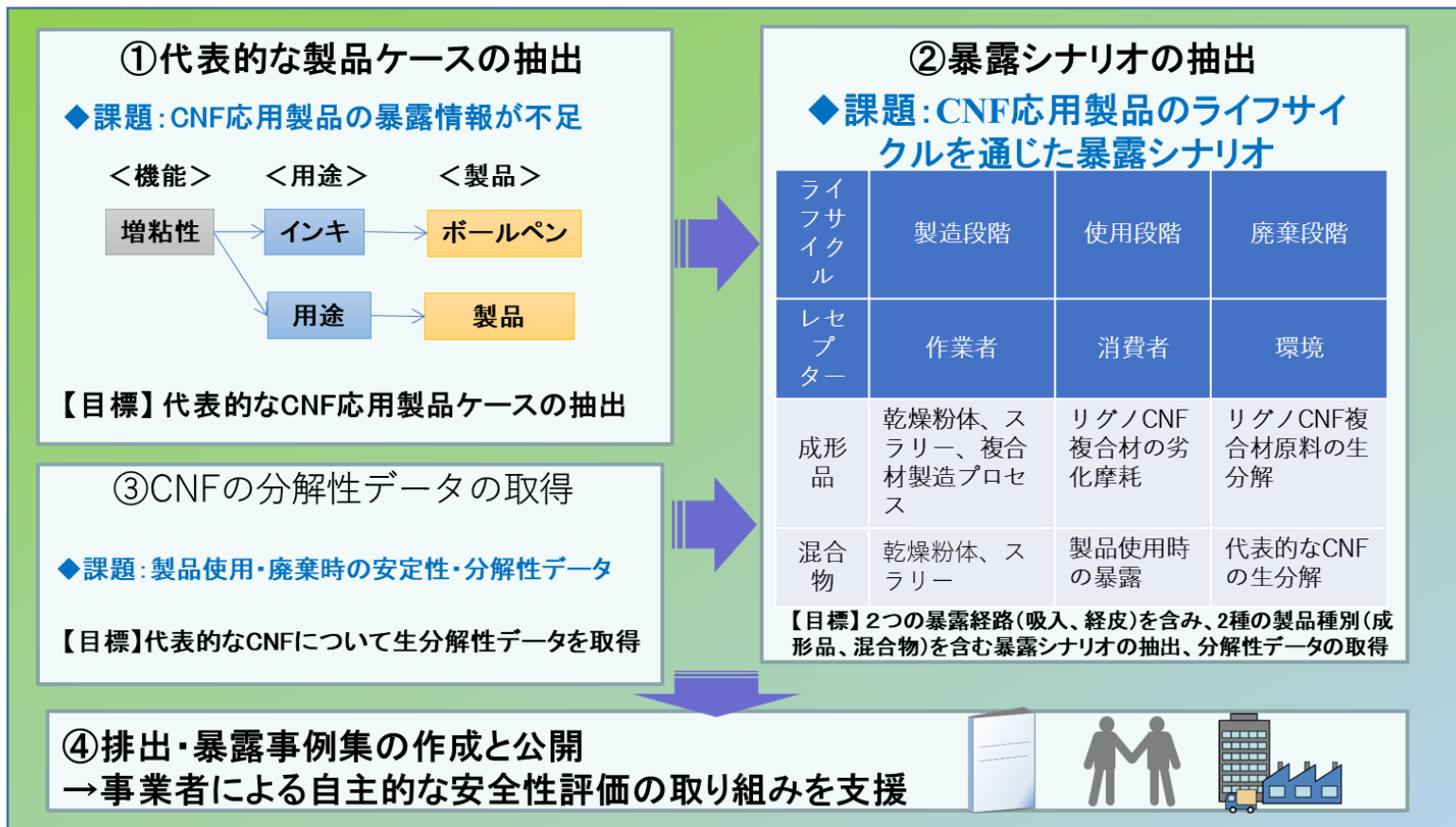


CNF複合材の製造施設の混練時の測定



熱分解GC-MSによるアセチル化リグノパルプの
分解生成物(2-フルフラール)の検量線

2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ (実施者: 産業技術総合研究所)



CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディの概要

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ

① 代表的な製品ケースの抽出

製品名	CNFを使用している部分・部材等	CNFの機能・特徴
複合材料		
自動車	外装材及び内装材	軽量・高強度
タイヤ	ゴム	高強度
靴・手袋	靴底のゴム等	軽量・高強度
建材	コンクリートの添加剤	高強度
家電・PC	筐体	軽量・高強度・低熱膨張
家具	接着剤	高強度
卓球ラケット	合板	高強度
バドミントンラケット	フレーム	高強度
電気・電子機器		
携帯用電子機器	透明ディスプレイ等	透明性・高強度・低熱膨張
スピーカー・ヘッドフォン	振動板	軽量・高強度
空気清浄機	エアフィルター	細孔制御
電子機器材料		
リチウムイオン電池	セパレーター	細孔制御
太陽電池	基板	透明性
有機ELディスプレイ	基板	透明性・高強度・低熱膨張
化粧品		
リキッドファンデーション・日焼け止め等	増粘剤	増粘性・チキソ性
日用品		
トイレ掃除シート	シートへの配合	高強度
紙おむつ	シート	担持性
ボールペン	インク	増粘性
塗料		
塗料	添加剤	増粘性・チキソ性
医療用品		
創傷被覆材		保水性
義歯床		高強度
ドラッグデリバリーシステム基材		担持性
食品容器・包装		
食品容器	容器	ガスバリア性
ガスバリアフィルム	包装材	ガスバリア性
食品		
食品	添加物	増粘性・保水性

文献調査、ヒアリングにより部材や機能・特徴の観点で代表的な応用製品ケースを抽出

2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ

② 暴露シナリオの抽出

CNF含有化粧品スプレーからの暴露量推定

化粧品スプレーからの暴露量推定のために設定した暴露シナリオ

変数名	単位	スプレー製品	
		デオドラント(缶)	オードトワレ(ポンプ式)
噴霧速度	g/秒	0.45	0.1
噴霧時間	秒	10.2	4.8
暴露時間	分	18	
化学物質比率	%	0.5	
使用頻度	回/日	4	
部屋体積	m ³	20	
体重	kg	60	
呼吸率	m ³ /h	1.37	

3つのモデルによる吸入暴露量推定結果 [μg/kg/day]

スプレー製品	ECETOC	ICET	ConsExpo
デオドラント(缶)	23	37	15
オードトワレ(ポンプ式)	2.4	0.086	0.063

- 暴露量に影響の大きい変数や仮定について知見を得ることを目的に、3つの消費者製品暴露評価モデル (ECETOC-TRA、ICET、ConsExpo-nano) を用いてCNF含有スプレー使用時の吸入暴露量を推定した
- 製品使用、部屋体積、人(体重、呼吸量、暴露時間)について共通する暴露シナリオを設定した
- 推定暴露量に影響を及ぼす主要要素として、噴霧量、換気率、粒径、クラウドが考えられた

2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ

③ CNFの分解性データの取得

生分解性試験結果(OECD TG301C法による)

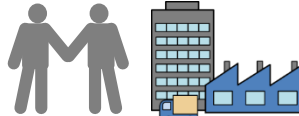
試料	試験1	試験2	試験3
TEMPO酸化CNF	易生分解性	—	—
リン酸エステル化CNF	—	易生分解性	—
機械解繊CNF	—	易生分解性	—
アセチル化パルプ(置換度:0.69)	—	—	易生分解性
アセチル化リグノCNF(置換度:0.69)	—	—	易生分解性
セルロース粉末(Avicel PH-101)	易生分解性	易生分解性	易生分解性
酢酸セルロース(置換度:2.4)	—	—	易生分解性 ではない

※ 試験1~3は試験時期が異なるため、用いた活性汚泥も異なることに注意が必要である。

- ✓ CNFが一般環境に排出された後の生分解性を調べるためOECD TG301C試験を行った
- ✓ TEMPO酸化CNF、リン酸エステル化CNF、機械解繊CNF、アセチル化CNFはいずれも、分解度が60%を超えており易生分解性と判断された

2)-1 CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積
2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ
「排出・暴露評価事例集」の作成と公開



第1章 はじめに
第2章 既往研究の紹介
第3章 CNF粉体及び分散液の排出・暴露
第4章 CNF複合材の製造・加工・摩耗・劣化時の排出・暴露
第5章 CNF応用製品のライフサイクルにおける排出・暴露
第6章 環境排出後の分解 
第7章 まとめ
付録Ⅰ エアロゾル計測器の概要や原理
付録Ⅱ ナノ材料及びその他粉塵の作業環境における許容濃度
付録Ⅲ CNF及び関連材料をとりまく国際規制状況

事業者の自主安全管理支援のため、「セルロースナノファイバー及びその応用製品の排出・暴露評価事例集」を作成し、無償で公開した(2020年3月)。

◆ 成果の普及

論文、外部発表等の件数

	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文	0	0	3	3
研究発表・講演	8	8	14	30
新聞・雑誌等への掲載	0	0	12	12
展示会への出展	2	1	2	5

※2020年7月29日現在

◆ 成果の普及

【1】国内展示会での成果発表

2017年12月 第2回ナノセルロース展(展示、プレゼンテーション)

2018年2月 nanotech 2018 (展示)

2018年12月 第3回ナノセルロース展(展示、プレゼンテーション)

2019年12月 第4回ナノセルロース展(展示、プレゼンテーション)

2020年1月 nanotech 2020(展示)

【2】シンポジウムの開催、講演会での発表等

2018年 2月 京都大学「ナノセルロースシンポジウム」(京都大学主催、講演)

2018年 6月 ナノテクノロジービジネス推進協議会(NBCI)「ナノ材料安全分科会勉強会」
(NBCI主催、講演)

2019年 1月 産総研「安全科学研究部門講演会」(実施者主催、講演)

2019年 1月 NBCI「国際ナノテク団体会議」(NBCI主催、講演)

2019年 12月 産総研他「国際標準推進と出口戦略シンポジウム」(産総研、NITE、
NEDO、モノづくり日本会議主催、講演)

【3】新聞掲載等

2019年8月16日 電波新聞 掲載

2019年8月26日 化学工業日報 掲載

2019年8月30日 科学新聞 掲載

2019年9月11日 日刊工業新聞 掲載

2020年3月31日 化学工業日報 掲載

2020年6月25日 日刊工業新聞 掲載

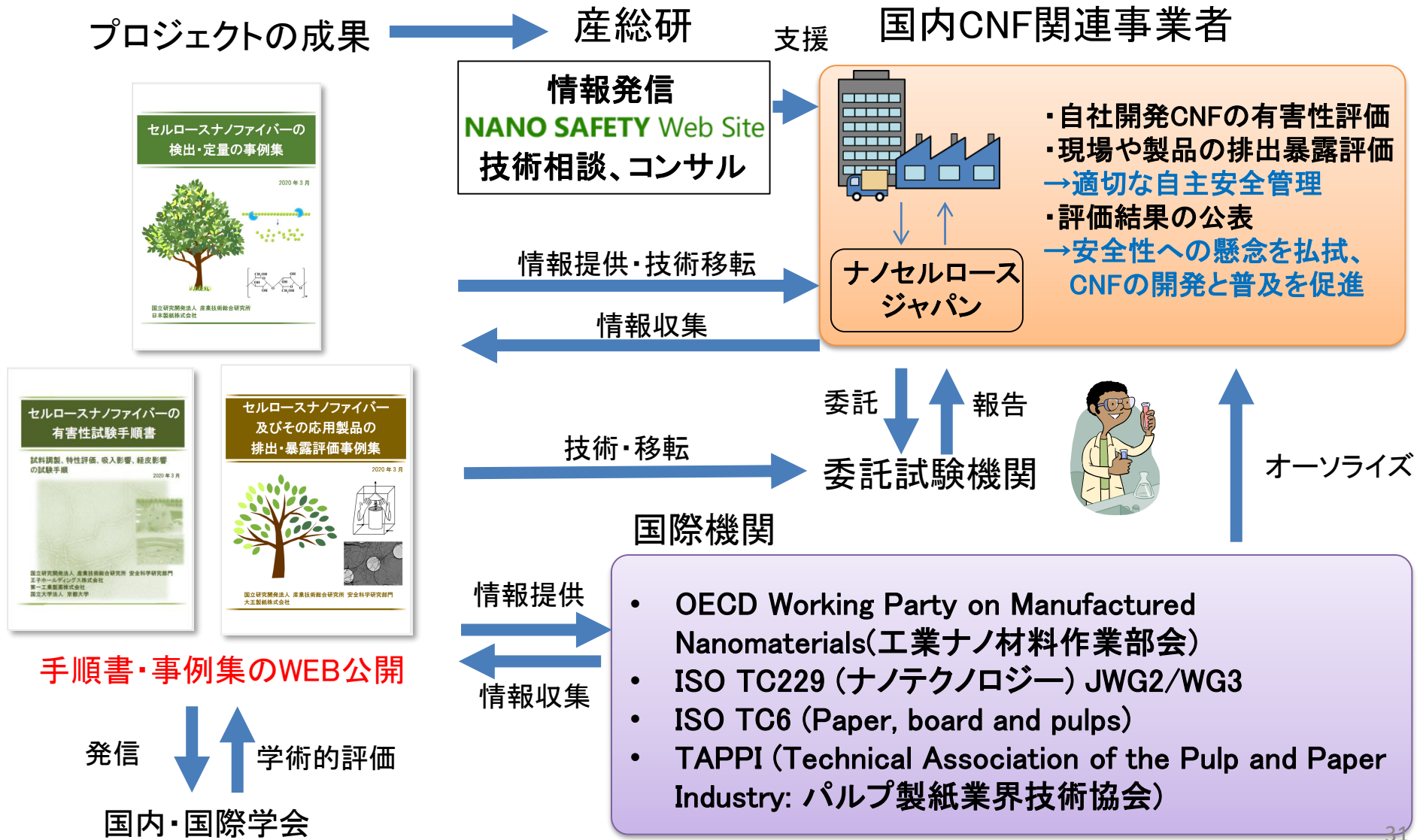
◆ 知的財産権の確保に向けた取組

- 「NEDOプロジェクトにおける知財マネジメント基本方針」をベースとして、6者(産総研、王子ホールディングス、第一工業製薬、大王製紙、日本製紙、京都大学)にて知財合意書を作成
- 具体的な方針は知財運営委員会にて決定
- 安全性評価手法は、公開して広く使ってもらうべきものであるため、基本的には特許を取得しない方針

◆本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方

- 本プロジェクトで開発した安全性評価手法は、他との差別化を図るというよりもむしろ共通基盤的な技術であるため、幅広い国内関連事業者（製造事業者、安全性試験委託機関等）によって活用され、デファクトスタンダードとなることが狭義での「実用化・事業化」と捉えている。
- また、関連事業者での安全性評価が進むことにより、CNFの製造現場や製品使用での安全性の懸念が払しょくされ、CNF製品の開発や普及が促進されることが、広い意味の「実用化・事業化」と捉えている。
- そのため、研究成果は特許化することなく、ホームページからダウンロード可能な文書として無償公開している。

◆ 実用化・事業化に向けた戦略



◆ 実用化・事業化に向けた具体的取組

年度	2019年度	2020年度	2021年度	2022年度	2023年度	2024年度
排出・暴露評価						
有害性試験						
CNFおよびCNF製品のリスク評価						
	手順書・事例集	新規プロジェクト				安全性評価書

本事業の成果について情報発信、技術相談、技術コンサルティングを行うとともに、2020年度からの新規NEDOプロジェクト*において多様な製品用途に対応した有害性評価手法の開発と安全性評価を行い、安全性評価書を作成する

*「炭素循環社会に貢献するセルロースナノファイバー関連技術開発」／研究開発項目②「CNF利用技術の開発」／(2)「多様な製品用途に対応した有害性評価手法の開発と安全性評価」

◆ 成果の実用化・事業化の見通し

本事業実施により期待される具体的な効果の例

- 気管内投与手法の活用によるCNFのスプレータイプ製品への用途展開
- 皮膚透過性試験手法の活用によるCNFの化粧品、医薬品などへの用途展開
- CNF取り扱い事業者の実験室や製造現場における、排出・暴露評価の定期的実施による、CNF作業環境把握、改善
- CNF提供元企業と提供先企業とが、当該CNFの有害性や作業環境管理方法を共有することによる、より円滑な用途開発とイノベーションの促進

◆ 成果の実用化・事業化の見通し

● 実用化に対する課題と今後の方針

CNFを用いた消費者製品や複合材料の加工・使用・廃棄時の飛散物に対する懸念



排出・暴露評価事例集を活用した技術相談やコンサルティング

CNFの呼吸器への影響や皮膚透過性を確認する要望



有害性試験手順書等を活用した技術相談やコンサルティング

並行して、2020年度からの新規NEDOプロジェクト*において多様な製品用途に対応した有害性評価手法の開発と安全性評価を行う

中皮腫発生の検証

生体影響の評価

簡易迅速な吸入影響評価

多様性や実用化に応じた排出・暴露評価

*「炭素循環社会に貢献するセルロースナノファイバー関連技術開発」／研究開発項目②「CNF利用技術の開発」／(2)「多様な製品用途に対応した有害性評価手法の開発と安全性評価」

公開

資料5-5

「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」(事後評価)

(2017年度～2019年度 3年間)

プロジェクトの概要 (公開)

NEDO

材料・ナノテクノロジー部

2020年10月7日

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

◆ 研究開発項目毎の目標と達成状況

研究開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題と解決方針
<p>木質系バイオマス特性評価 (森林総研、産総研、京大、東大、阪大、京都工繊大、東工大、三菱鉛筆、第一工業製薬、スギノマシン)</p>	<p>木質系バイオマス特性、パルプ特性、CNF特性及びCNF用途適性評価により得られた結果を総合的に解析し、原料評価手法を確立する。得られた手法と分析結果をまとめ、公表する。</p>	<ul style="list-style-type: none"> 国産針葉樹のスギ、カラマツ、トドマツ、コウヨウザン、広葉樹のシラカンバ、ユーカリ、タケについて、原料特性、パルプ特性、CNF特性を明らかにし、CNF製品として①機能性添加剤、②高機能日用品、③変性リグノCNF等を選択し、これら製品における品質を評価し、各製造法におけるCNFを工業原料として使いこなすために、原料・パルプ・CNF・CNF利用における原料評価手法を開発 CNF製造メーカーが用途に応じて効率的に高性能CNFを製造できるような原料評価書を作成 (HPでの公開、資料頒布中) 	<p>○</p>	

◆ プロジェクトとしての達成状況と成果の意義

- 木質系バイオマスの特性解析、パルプ特性解析、CNF特性解析、CNF用途適性評価により得られた結果を総合的に解析し、目標を達成した。
 - 原料・パルプ・CNF・適性利用の系統だった評価を行うため、数種の木質バイオマスを原料として、2種のパルプ化、数種の機械処理と化学処理によりCNFを製造してそれぞれの特性を明らかにし、CNF利用製品に供して評価した。
 - CNF製品として、①機能性添加剤、②高機能日用品、③変性リグノCNF、に分類し、これら製品における品質を評価した。
 - LCA、経済性評価を併せて行った。
- 得られたデータについて、系統的に分類し、結果を基に用途に適する品種、パルプ化、CNF化についての知見をまとめ、公表できる形にした。
- 原料から製品までの一貫した分析・評価は世界初であり、用途適性評価例からもこれらの結果の意義は明らかで、成果は様々な製造法のCNFを工業原料として使いこなすための重要な知見であることを証明した。
- 成果はnano tech2020等の展示会で展示し、「CNF利用促進のための原料評価書」概要版を産総研HP (<https://www.aist.go.jp/chugoku/ja/event/2020fy/0326.html>)に掲載。また、成果の詳細版とデータ集を希望者に頒布中。

3. 研究開発成果 (2) 成果の普及

◆ 成果の普及

	2017年 度	2018年 度	2019年 度	計
論文			2	2
研究発表・講演	11	16	10	37
新聞・雑誌等への掲載			5	5
展示会への出展	3	2	4	9

※2020年度7月31日現在

○論文

S. Zhang, N. Hayashi, H. Matsumoto et al. : " High-Quality Nanofibrous Nonwoven Air Filters: Additive Effect of Water-Jet Nanofibrillated Celluloses on Their Performance "

ACS Applied Polymer Materials, 2, 2830-2838 (2020).

林徳子: "セルロースナノファイバーの原料とその評価"

工業材料68(8), 24-33(2020)

○研究発表・講演

セルロース学会第26回年次大会、木材学会大会、Tappi nano2019、CEMSupra 2019等・nano tech2020, エコプロ展等

◆ 知的財産権の確保に向けた取組

戦略に沿った具体的取組

- 当該研究課題は実用化を目指すものではないが、CNF特性の分析結果から良好な結果が得られ、期間中にCNFを用いたエアフィルタについて、1件の特許を申請した(特開2019-181391(公開日2019年10月24日)、特願2018-077488(出願日2018年4月13日))。なお、エアフィルタについては、NEDO「炭素循環社会に貢献するセルロースナノファイバー関連技術開発」事業(2020-2021年度)に選ばれた。
- 注目したCNF特性は、高い比表面積による良好な吸水性、軽量等である。利用するCNFについては、CNF製造法やパルプ化と関連して選択が行われた。また、CNFは生物素材であるため、エアフィルター利用に必須のフィルター再生温度が低いことに既存の材料に比して有意である。

	2017年度	2018年度	2019年度	計
特許出願(うち外国出願)		1(0)		1件

※2020年度7月31日現在

3. 研究開発成果 (3) 成果の普及

◆ 成果の普及

○ 2020年1月29～31日 展示会

Nano tech 2020 第19回国際ナノテクノロジー総合展・技術会議

※ 他にも年度末に2件の展示会を予定したが、2月末からのコロナ感染拡大により中止となった。

○ 2020年3月26日 記者発表

本研究課題の成果「CNF利用促進のための原料評価書」の概要版を産総研HP (<https://www.aist.go.jp/chugoku/ja/event/2020fy/0326.html>) に掲載している。

また、同成果の詳細版とデータ集は申込制で頒布中。

詳細版の構成は、木質系バイオマスの特性、パルプ製造、CNF製造、パルプとCNFの特性、CNF利用製品における各CNFの利用適性評価、原料・パルプ化・CNF化の関連性、LCAなどのエネルギー評価結果である。データ集は、成果集よりも詳細な結果をまとめており、木質系バイオマスの特性、パルプ製造、CNF製造、パルプとCNFの特性の具体的データ以外に、顕微鏡写真、電顕写真、X線回折パターンなど画像データも収録した。

○ 2020年3月26日 環境展望台

○ 2020年3月27日 富山新聞

○ 2020年3月27日 北日本新聞

○ 2020年4月25日 MONOist

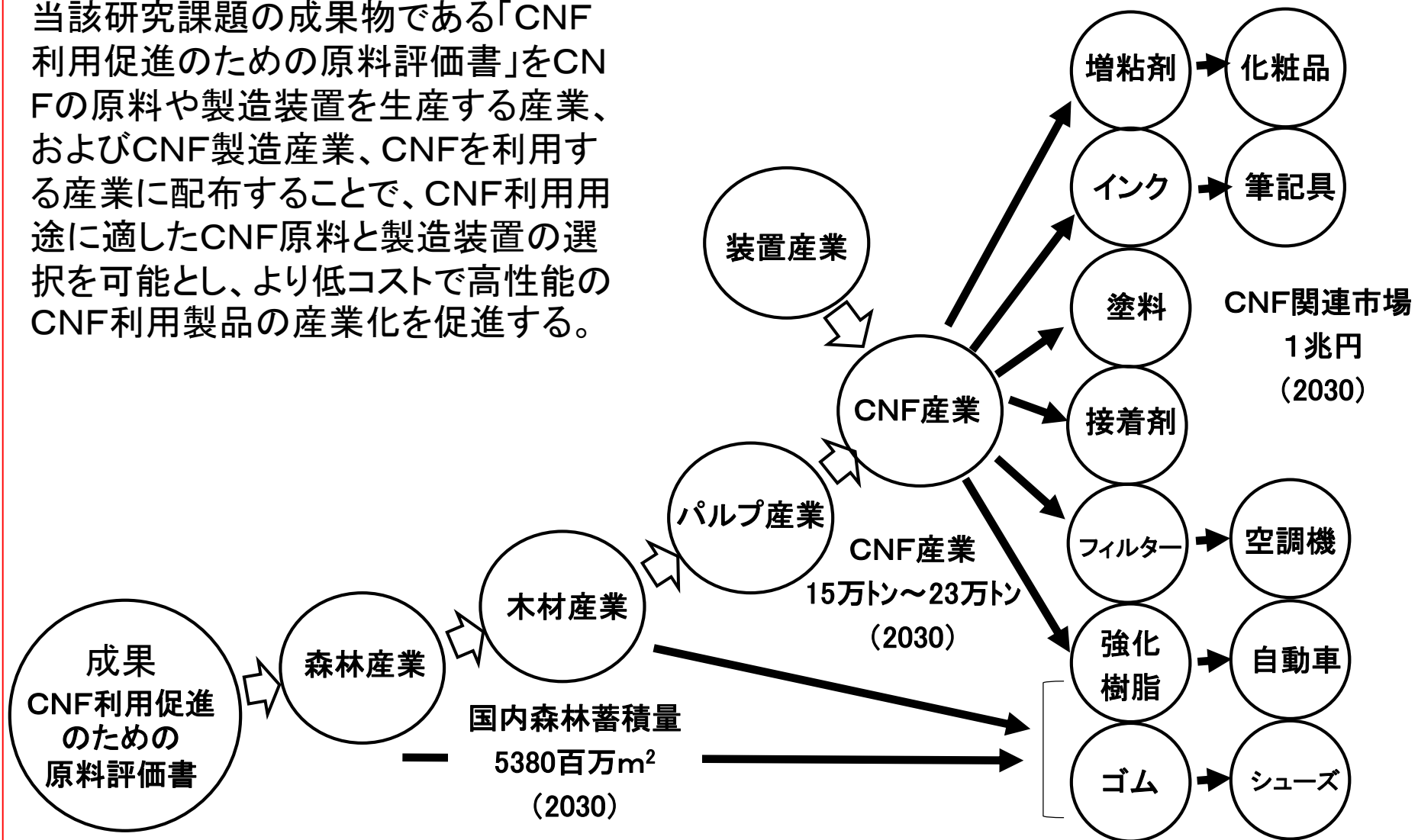
○ 2020年5月14日 機械新聞

◆本プロジェクトにおける「実用化・事業化」の考え方

- 当該研究開発の目標は、木質系バイオマス特性、パルプ特性、CNF特性及びCNF用途適性評価により得られた結果の総合的解析により原料評価手法を確立し、公表することにより、CNFの実用化・事業化に資することであったため、具体的な実用化・事業化は示さない。
- しかし、当該研究開発のCNF適性利用評価の結果から、用途分野毎に要求されるCNFの特性が明らかになった。
- そこで、WJ法によるCNF製造、増粘剤（インクを含む）、エアフィルター、ゴム（スポーツシューズ）、京都プロセスについて、実用化についての簡単な考え方を示す。
- これらの結果は今後、必要なスペックを有するCNFを選択・開発して、各用途で社会実装を推進する。

◆ 実用化・事業化に向けた戦略

当該研究課題の成果物である「CNF利用促進のための原料評価書」をCNFの原料や製造装置を生産する産業、およびCNF製造産業、CNFを利用する産業に配布することで、CNF利用用途に適したCNF原料と製造装置の選択を可能とし、より低コストで高性能のCNF利用製品の産業化を促進する。



◆ 実用化・事業化に向けた具体的取組

	2022年度	2023年度	2024年度	2025年度	2026年度	2028年度～2029年度～2030年度
WJ法CNF (株)スギノマシン						
高機能添加剤 増粘剤、インク 第一工業製薬 三菱鉛筆 高機能添加剤 CNFメーカー 各社	非公開					非公開
高性能シューズ (株)アシックス等						
除湿フィルター 進和テック(株)						

▲: 基本原理確認

●: 基本技術確立

◆成果の実用化・事業化の見通し1 (製品イメージ、他技術との優位性、量産化技術)

CNF製造法:WJ法

製品イメージ

・コスト/パフォーマンスを意識した最適なラインアップ

優位性

・均一で安価な機械解繊CNF
・最適なラインアップ
・コンタミネーションレス

量産化技術

・大流量、連続処理可能
・WJ装置メーカー(設備投資が容易)

変性リグノCNF

京都プロセスにおけるCNF強化樹脂

・変性パルプを溶けた樹脂の中で溶融混練するパルプ直接混練法では原料から最終製品性能まで製造方法全体を俯瞰した検討が必要であり、
1)原料、2)パルプ化、3)予備解繊、
4)化学変性、5)樹脂複合組成、6)樹脂溶融混練、それぞれを最適化し、他技術との優位性をはかってきた

原料選択の重要性が明らかに

・補強性の相違
タケ<広葉樹<針葉樹
・解繊性の相違
高密度材<低密度材

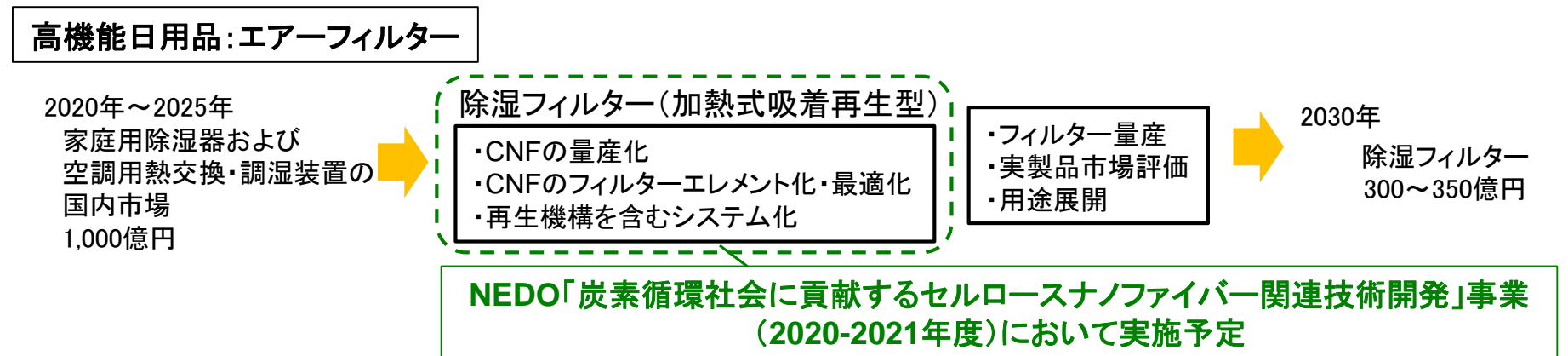
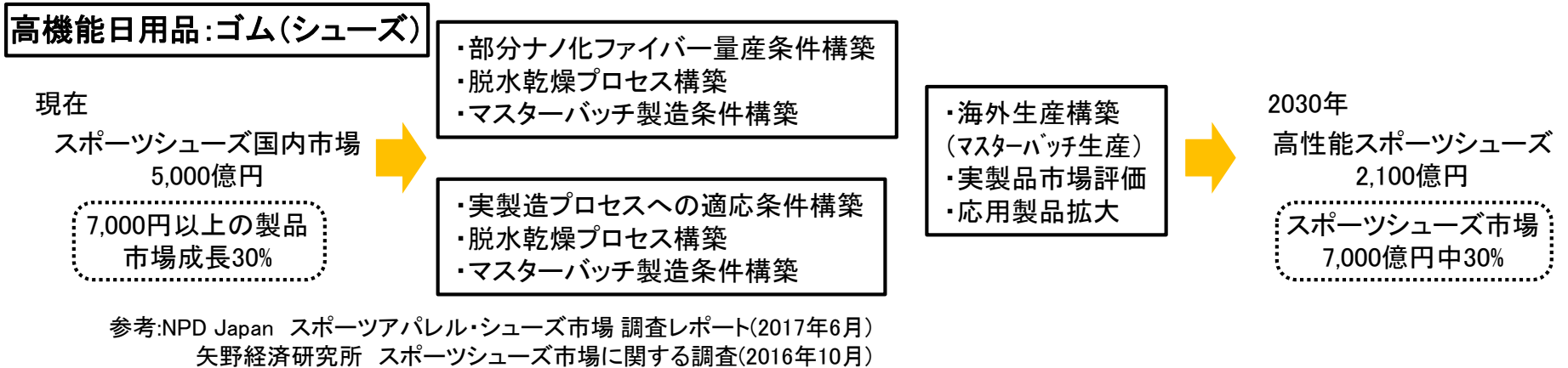
CNF強化樹脂の生産性向上

・京都プロセスによる効率的なCNF強化樹脂生産の実現
・実車搭載を可能にする低コスト化実現

機能性添加剤:増粘剤、インク

非公開

◆成果の実用化・事業化の見通し1 (製品イメージ、他技術との優位性、量産化技術)



参考
 一般社団法人日本冷凍空調工業会統計資料 <https://www.jraia.or.jp/statistic/index.html>
 需要分野別 空調・熱源システム市場の構造実態と将来展望 2018年版, 富士経済(2017)

◆ 成果の実用化・事業化の見通し2(今後の方針)

CNF製造法: WJ法

既に実用化・事業化しているが、本研究課題の成果を活用し、ラインナップを拡大させる。

機能性添加剤: 増粘剤

CNF原料の調達

- ・用途毎に最適な原料を選択
- ・原料はパルプメーカー、森林産業に依存

CNFの高機能化とコストダウン

- ・CNF原料評価書の活用による高機能化とコストダウン
- ・量産効果によるコストダウン

川下顧客でのCNF利用

- ・顧客による性能評価
- ・顧客による事業採算評価 (インク、筆記具を含む)

実用化

高機能日用品: ゴム(シューズ)

部分ナノ化ファイバーの天然ゴム補強効果確認

湿式製造プロセス → 現生産現場に導入困難

低コスト原料選択・量産化

部分ナノ化ファイバーの品質確保 ← 迅速評価技術確立

天然ゴム生産現場(東南アジア)での事業化検討

[天然ゴムラテックスへの複合化 → マスターバッチ化]

低コスト化、生産性向上 → 製品化、市場評価

高機能日用品: エアーフィルター

- ・CNFの優れた吸湿性能を確認
- ・既存吸着材より低温で再生可能

- ・CNFの量産化
- ・CNFのフィルターエレメント化・最適化
- ・再生機構を含むシステム化

市場展開
ユーザー評価

変性リグノCNF

実用化・事業化を別の課題で行っており、本研究課題の成果を活用し、効率的CNF製造を行う。

◆波及効果

CNF製造法: WJ法

CNF製造用のWJを利用した
湿式微細化装置の性能アップ



- 電子部品(セラミックス粉末の微細化)や化粧品(乳化)、塗料(顔料の微細化)など高機能化への展開
- 低コスト化も期待

機能性添加剤: 増粘剤、インク

森林産業: CNFに適した木材生産
パルプ産業: CNFに適したパルプ生産



機能性添加剤
CNF増粘剤



機能性添加剤+αの機能による用途展開
例えば、増粘機能+分散安定機能など

高機能日用品: ゴム(シューズ)

シューズ用ゴム補強技術
部分ナノ化ファイバーの応用性実証



- 工業用ゴム製品(ホース、シール材等)高性能化技術への展開
- 低コスト部分ナノ化ファイバーによる樹脂補強技術への展開

高機能日用品: エアークリフター

CNFを用いた加熱式吸着再生型の
除湿フィルターシステムの開発



- 密閉空間内での湿度管理が重要な分野への展開

変性リグノCNF

森林産業: 変性リグノCNFに適した
木材生産



変性リグノCNF



効率的で安定した変性リグノCNF生産による
世界発のオール木材由来自動車生産の実現

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／
研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの
一貫製造プロセスの開発」／

木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセス
の開発」

4-2. 「樹脂化利用に適したリグニン品質管理法の開発」

4-2-2. リグニンの反応性評価

(平成25年度～令和元年度7年間)

プロジェクトの概要 (公開)

国立研究開発法人森林研究・整備機構

2020年10月07日

◆ 研究開発目標と根拠

研究開発項目	研究開発目標	根拠
新規分離手法の開発	高純度リグニンの精製法を開発する	ヘミセルロース等の不純物含有量が低いリグニンが必要
リグニン低分子化法の検討	リグニンの低分子化効率を高める	樹脂化好適である低分子リグニンの収率を増加させる
リグニン品質管理手法の開発	各種分析項目を安定かつ簡便に分析できる手法を開発する	リグニンの品質管理に適用できる分析手法がない
リグニン品質管理	リグニンの重要物性評価項目を定める	各物性評価項目の重要性が不明
リグニンの反応性評価	リグニンの樹脂化反応性を明らかにする	樹脂中におけるリグニンの存在形態が不明

◆ 研究開発のスケジュール

研究開発項目	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	令和元年度
新規分離手法の開発	実験室レベルでの手法確立						
リグニン低分子化法の検討			候補技術の絞り込み				
リグニン品質管理手法の開発				手法の確立	→	→	→ 実用化検討
リグニン品質管理							ベンチリグニンへの応用
リグニンの反応性評価							モデル化合物解析 → 樹脂サンプル解析

↑ 手法の確立

↓ 手法の検証

最終目標

2. 研究開発マネジメント (2) 研究開発計画の妥当性

◆プロジェクト費用

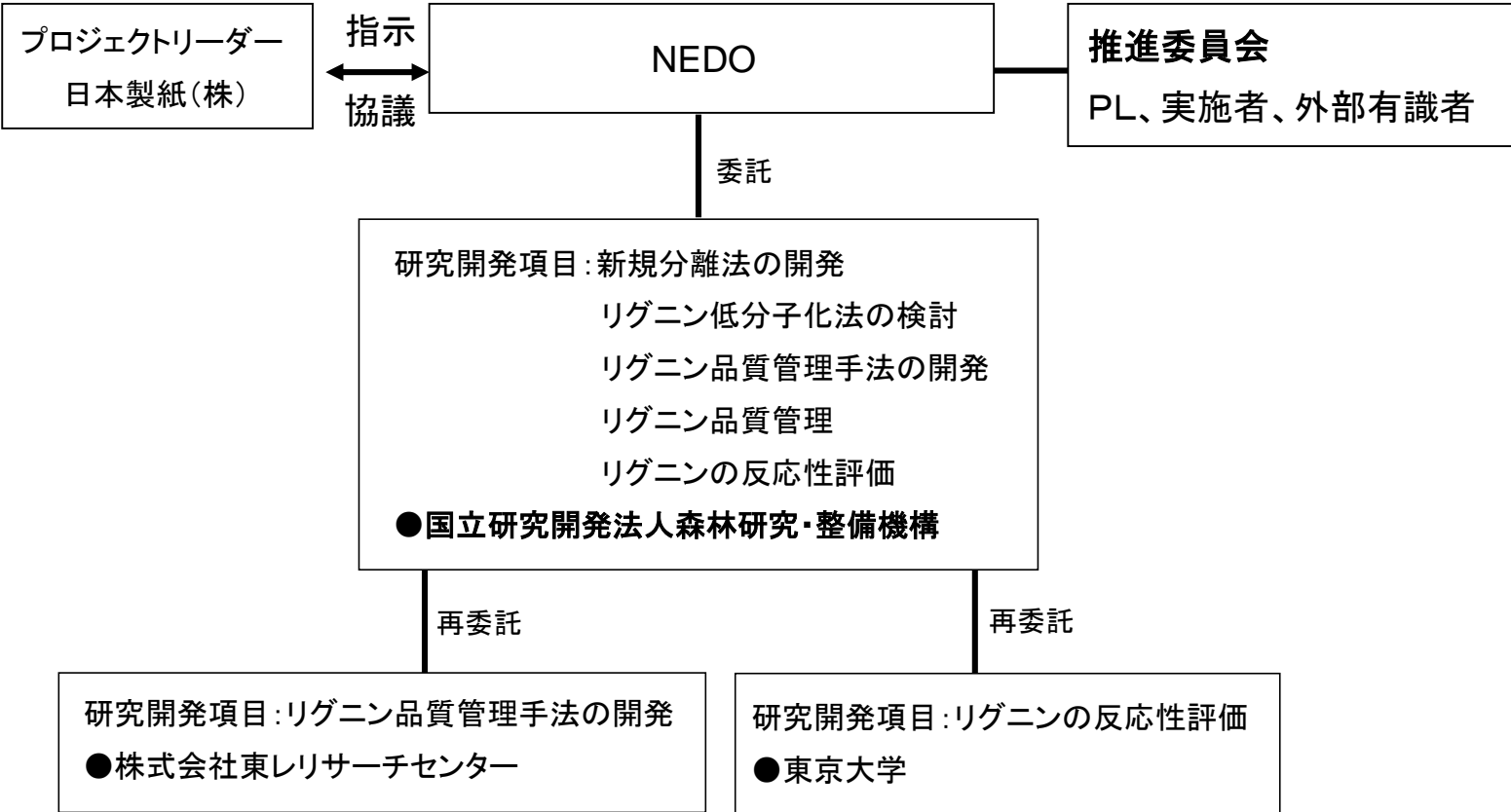
◆費用

(単位:千円)

研究開発項目	平成25年度	平成26年度	平成27年度	平成28年度	平成29年度	平成30年度	令和元年度	合計
新規分離手法の開発	14,284	27,470	11,996	24,299				78,049
リグニン低分子化法の検討								
リグニン品質管理手法の開発					24,386			24,386
リグニン品質管理						24,518	17,377	41,895
リグニンの反応性評価								
合計	14,284	27,470	11,996	24,299	24,386	24,518	17,377	144,330

* 再委託先を含む(平成28～29年度:株式会社東レリサーチセンター、平成30～令和元年度:東京大学)

◆ 研究開発の実施体制



◆ 研究開発項目毎の目標と達成状況

研究開発項目	目標	成果	達成度	今後の課題と解決方法
新規分離手法の開発	高純度リグニンの精製法を開発する	ヘミセルロース等の不純物含有量が低いリグニンの精製法を開発した。分子量やS/G比が異なるリグニンの分離精製手法を開発した	○	
リグニン低分子化法の検討	リグニンの低分子化効率を高める	樹脂化好適である低分子リグニンの収率を向上させた	○	
リグニン品質管理手法の開発	各種分析項目を安定かつ簡便に分析できる手法を開発する	GPCとMSを用いた新規分析法により低分子リグニンの絶対分子量測定に成功した	○	
リグニン品質管理	リグニンの重要物性評価項目を定める	樹脂利用において重要であるリグニンの物性評価項目を定めた	○	
リグニンの反応性評価	リグニンの樹脂化反応性を明らかにする	樹脂化におけるリグニンの反応性を明らかにした	○	樹脂化においてリグニンの反応性を向上させることが必要

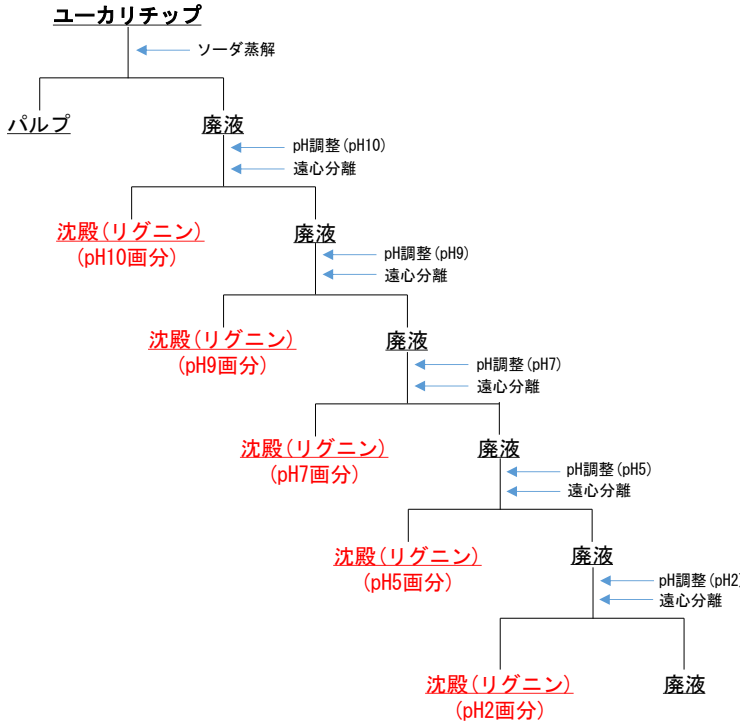
3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目：新規分離手法の開発

蒸解廃液から回収されるソーダAQリグニンは分子量が異なる様々なリグニンの集合体であるが、樹脂利用においては**低分子リグニンが有用**である。このために簡便に低分子リグニンを分画することができる手法の検討を行った。



蒸解廃液を徐々に中和しその都度リグニン回収を行う手法により「高pH画分からは高分子リグニン」「低pH画分からは低分子リグニン」を得ることができた。また本手法はスギ、ユーカリのどちらにも適用可能であった。



画分	Yield(%) ¹	Mw	Mn	S/G
pH10	12.7	1253	708	2.0
pH9	26.4	1490	720	2.0
pH7	10.7	1440	696	2.1
pH5	14.2	950	580	2.3
pH2	8.7	613	463	2.6

1 材のクラーソンリグニン量に対する収率

図. ソーダAQ蒸解廃液からの逐次リグニン回収と回収リグニンの収率、分子量(Mw, Mn)およびS/G比

研究開発項目: リグニン低分子化法の検討

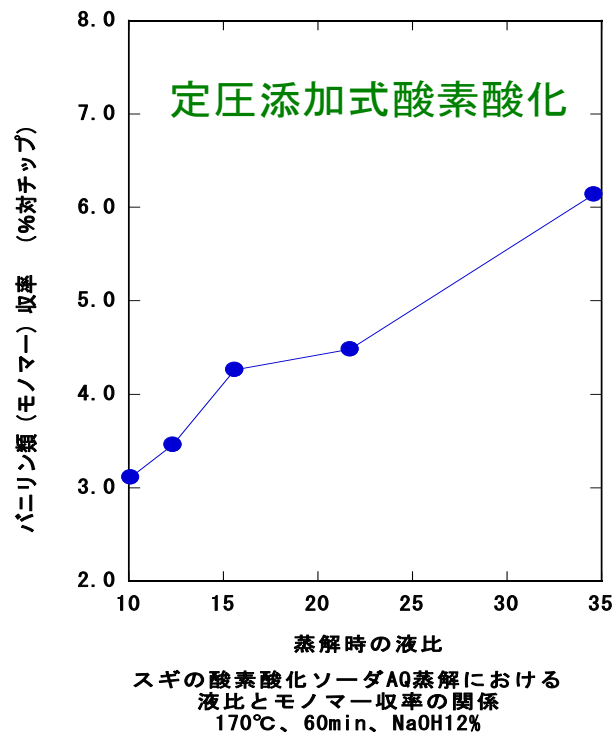
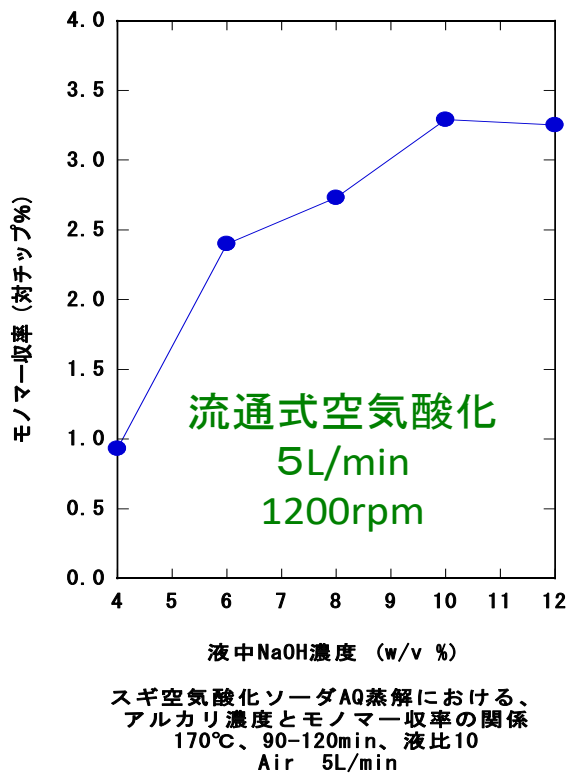


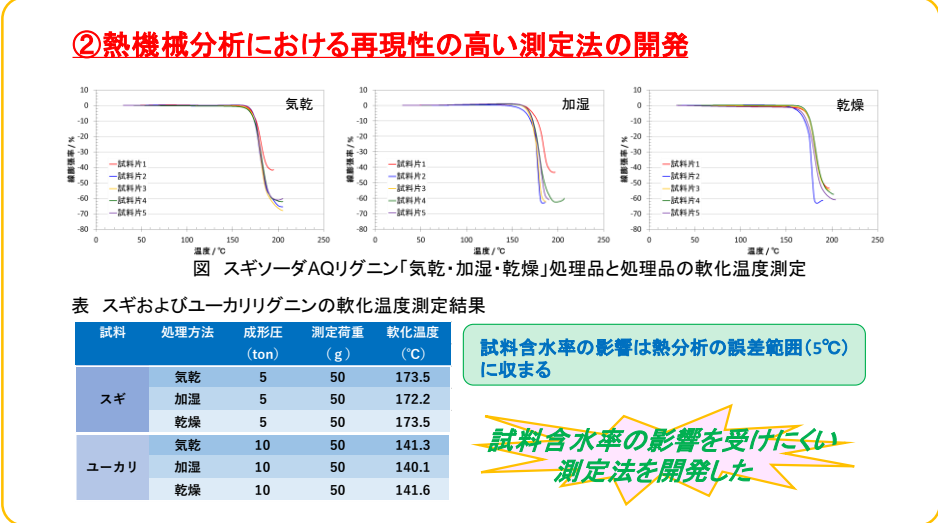
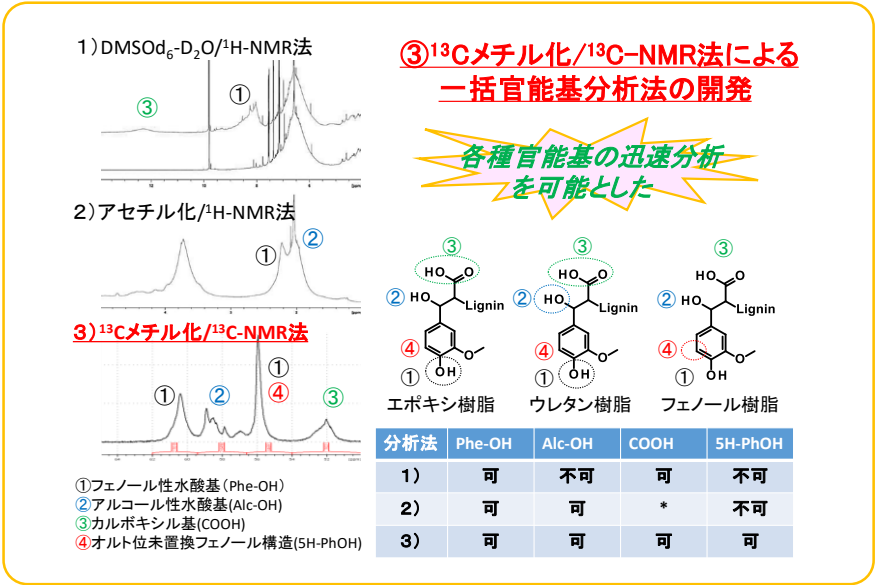
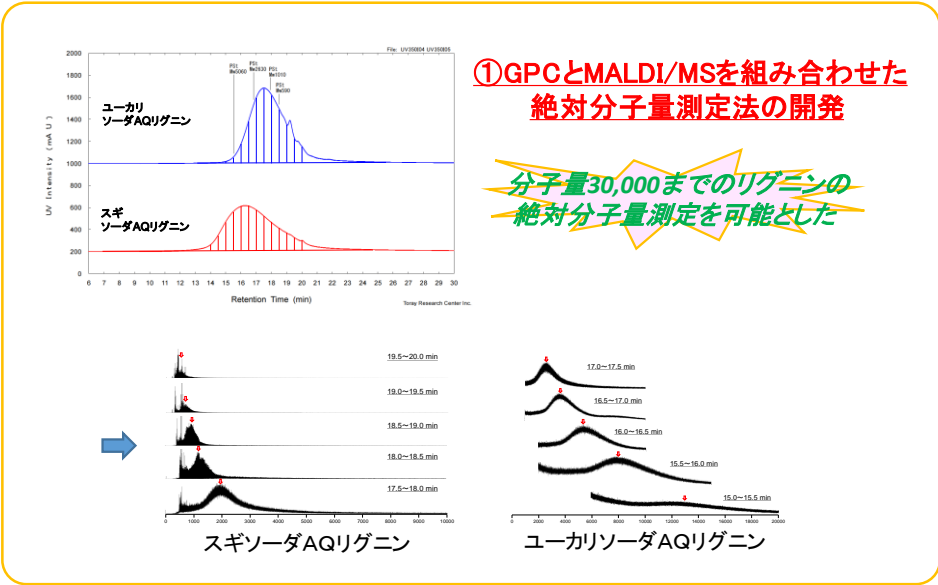
図. 蒸解時の液中NaOH濃度および液比とバニリン類(モノマー)収率

低分子リグニンおよび有用低分子化合物(バニリン類)の収率を向上させるために、**空気(酸素)酸化ソーダAQ蒸解**を試みた。



蒸解時に蒸解液の「**アルカリ濃度**」を上げることによりバニリン類の収率は向上したが、アルカリ濃度とともに「**液比**」を上げることによりバニリン類の収率はさらに向上した。

研究開発項目: リグニン品質管理手法の開発



① GPC-光散乱法では、樹脂利用で求められる分子量数千程度の低分子リグニンの正確な分子量測定が困難であった。このためにMALDI/MSを用いた新規絶対分子量測定法を開発した。

② 熱機械分析では、リグニン試料中の水分が大きな影響を及ぼす為に、リグニンの含水率管理を厳密に行わなければ正確な軟化温度測定を行うことが難しかった。このために水分の影響を受けにくいペレット化/高荷重測定による手法を開発した。

③ リグニンの樹脂利用では、樹脂化時の反応性に影響を及ぼすリグニン中の各種官能基量を把握することが極めて重要であった。このために、樹脂化において重要である各種官能基量を一括して迅速に測定することを可能とした¹³Cメチル化/¹³C-NMR法を開発した。

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目: リグニン品質管理

		リグニン物性評価項目																															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
		水分率	全無機不純物(灰分)	無機不純物(硫酸)	無機不純物(硫黄)	無機不純物(ナトリウム)	溶解度(アセトン)	溶解度(水・各種pH)	揮発分量	乾燥減量	数平均分子量(Mn)	重量平均分子量(Mw)	炭水化物含有量	酸不溶性リグニン量	酸可溶性リグニン量	水酸基価	酸価	官能基量(カルボキシル基)	官能基量(カルボニル基)	官能基量(アルコール性水酸基)	官能基量(フェノール性水酸基)	結合様式(β・0・4)	粒度分布	平均粒径	縮合型構造量	非縮合型構造量	シリリングル核/グアイアシル核比	熱重量分析(TG)	示差熱分析(DTA)	示差走査熱分析(DSC)	軟化温度分析(TMA)		
リグニン製造	製造プロセス																																
	混合																																
	蒸解																																
	フラッシュ																																
	固液分離																																
	中和																																
フェノール樹脂製造	原料受入	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	
	反応仕込み・樹脂化反応	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎
	賦形	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	
	分離精製	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			△	△	◎					
ポリウレタン製造	出荷・受入																																
	原料受入	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	
	反応仕込み・樹脂化反応	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	
ポリウレタン製造	賦形	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	
	分離精製	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			△	△	◎					
ポリウレタン製造	出荷・受入																																
	出荷・受入	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	

工程における重要性
 ◎: 非常に重要・強い相関がある
 ◎: 重要・相関がある
 △: 考慮・相関の可能性あり

表 製造プロセスとリグニン物性の関係

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目: リグニン品質管理

		リグニン物性評価項目																														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
		水分率	全無機不純物(灰分)	無機不純物(硫酸)	無機不純物(硫黄)	無機不純物(ナトリウム)	溶解度(アセトン)	溶解度(水・各種pH)	揮発分量	乾燥減量	数平均分子量(Mn)	重量平均分子量(Mw)	炭水化物含有量	酸不溶性リグニン量	酸可溶性リグニン量	水酸基価	酸価	官能基量(カルボキシル基)	官能基量(カルボニル基)	官能基量(アルコール性水酸基)	官能基量(フェノール性水酸基)	結合様式(β・0・4)	粒度分布	平均粒径	縮合型構造量	非縮合型構造量	シリリングル核/グアイアシル核比	熱重量分析(TG)	示差熱分析(DTA)	示差走査熱分析(DSC)	軟化温度分析(TMA)	
	製品物性																															
フェノール樹脂	作業時ハンドリング性	○			○				△	△														○	○							
	樹脂収率	◎	△				△		○	○											△	△						○	△		△	
	植物由来比率	◎	◎						○	○																			△			
	軟化点		○				○				◎	◎	△	△	△						△	△	△			○	○	△				○
	熔融粘度		○				○				◎	◎	△	△	△						△	△	△			○	○	△				○
	熱硬化反応性		△								○	○	△										○			△	△	◎				○
	成形材料機械物性		△								○	○	○										○			△	△	◎				○
	反応Holding安定性		△	◎															△	△												
	電気絶縁特性		△	◎		◎																										
ポリウレタン	リグニンの官能基濃度	△	○	○	○	△			○		◎	◎		△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				△	△	△				
	リグニン基本物性の安定性	○	△	○	○	△	○	○								◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				△	△	△				
	リグニン変性ポリオールの一時物性						○	○			◎	◎		△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎				△	△	△				
	硬質ウレタンフォームの物性値					△	△				◎	◎		△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△			△	△	△	△	△	△	△

製品物性における重要性
 ◎: 非常に重要・強い相関がある
 ○: 重要・相関がある
 △: 考慮・相関の可能性あり

表 製品物性とリグニン物性の関係

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目: リグニン品質管理

		リグニン物性評価項目																															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30		
		水分率	全無機不純物(灰分)	無機不純物(硫酸)	無機不純物(硫黄)	無機不純物(ナトリウム)	溶解度(アセトン)	溶解度(水・各種pH)	揮発分量	乾燥減量	数平均分子量(Mn)	重量平均分子量(Mw)	炭水化物含有量	酸不溶性リグニン量	酸可溶性リグニン量	水酸基価	酸価	官能基量(カルボキシル基)	官能基量(カルボニル基)	官能基量(アルコール性水酸基)	官能基量(フェノール性水酸基)	結合様式(β ・0・4)	粒度分布	平均粒径	縮合型構造量	非縮合型構造量	シリリングル核/グアイアシル核比	熱重量分析(TG)	示差熱分析(DTA)	示差走査熱分析(DSC)	軟化温度分析(TMA)		
リグニン製造		○	○	○		○	○				○	○	○	○	○	○	○																
フェノール樹脂		○	○	○		○	○	○			○	○												○	○							○	○
ポリウレタン		○									○	○				○	○																

表 重要リグニン物性評価項目

- ・管理すべきリグニン物性(重要リグニン物性)を明らかにした(リグニン供給側・リグニン利用側両方)
- ・重要リグニン物性は開発する化学品ごとに異なると考えられた

リグニン利用側は「重要リグニン物性」および「各物性の許容値」を明らかにした後、そのようなリグニン供給の可否をリグニン供給側と協議する必要がある。

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目: リグニン品質管理

表 ソーダAQリグニンの分子量

試料名	材	UV 280nm		RI	
		Mw	Mn	Mw	Mn
160428-512	スギ	3243	889	3212	906
161111-1124	スギ	2846	803	3350	836
170113-120	スギ	3748	866	4037	887
170201	スギ	4131	875	4583	898
170202	スギ	4223	915	4309	933
170207	スギ	3514	803	4504	827
170208	スギ	4142	911	4333	942
170209	スギ	3714	892	3494	907
170210	スギ	3886	898	3846	914
170214	スギ	3897	901	3913	925
170628M	スギ	4359	946	4349	972
170927-3	スギ	5674	1089	5832	1116
171019-1	スギ	3765	1008	3525	1011
171214	スギ	3784	964	3675	1009
171215	スギ	3656	959	3638	999
180201-2	スギ	3847	1025	3657	900
180717-1	スギ	3569	905	3529	917
180717-2	スギ	3379	865	3397	875
180717-3	スギ	3629	925	3586	956
180717-4	スギ	3586	919	3567	942
190319-1	スギ	3416	905	3498	956
190319-2	スギ	3587	914	3426	962
190319-3	スギ	3543	920	3537	961
190320-1	スギ	3416	923	3499	966
190320-2	スギ	3607	960	3427	997
180307-3	ユーカリ	1418	752	1387	727
190410-1	ユーカリ	1593	749	1584	719
190410-2	ユーカリ	1628	787	1558	789
190417-1	ユーカリ	1428	767	1418	748
190417-2	ユーカリ	1433	735	1405	734
190911-1	ユーカリ	1609	797	1536	787
190911-2	ユーカリ	1577	802	1483	801
190911-3	ユーカリ	1590	800	1489	796

表 ユーカリソーダリグニンのアルカリニトロベンゼン酸化後のアルデヒド収率とS/G比

サンプルNo.	グアイアシル(G)型化合物収率 (wt%) ¹⁾		シリングル(S)型化合物収率 (wt%) ¹⁾		全アルデヒド類収率 (wt%) ¹⁾	S/G比 ²⁾ (mol比)
	バニリン	バニリン酸	シリングアルデヒド	シリング酸		
	180307-3	2.0	0.2	8.4		
190410-1	2.0	0.2	8.1	1.6	11.9	3.7
190410-2	2.2	0.2	9.2	1.8	13.4	3.8
190417-1	2.1	0.2	8.6	1.8	12.7	3.8
190417-2	2.2	0.4	9.2	2.7	14.5	3.8
190911-1	1.9	0.3	8.0	2.1	12.3	3.9
190911-3	1.9	0.2	8.1	2.0	12.2	3.9

1) 各化合物のリグニン試料に対する収率 (重量比)

2) S型化合物収量のG型化合物収量に対する比率 (モル比)

樹種や製造法・製造条件を統一しても**同一のリグニンを製造することは不可能**である。このために**製造ロット間の各種バラツキ**を把握することが極めて重要であるが報告例がない。

↓
森林総研では分子量およびS/G比のロット間変動を追跡調査した

分子量(スギ、ユーカリ)、S/G比については**製造ロット間の差はわずか**であり許容範囲内であると考えられた。

3. 研究開発成果 (1) 研究開発目標の達成度及び研究開発成果の意義

研究開発項目: リグニンの反応性評価

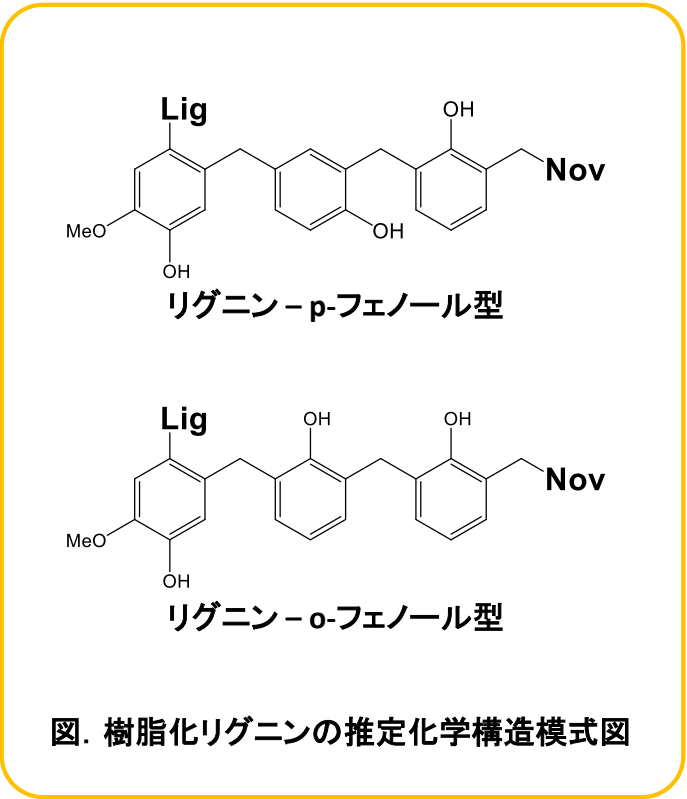


図. 樹脂化リグニンの推定化学構造模式図

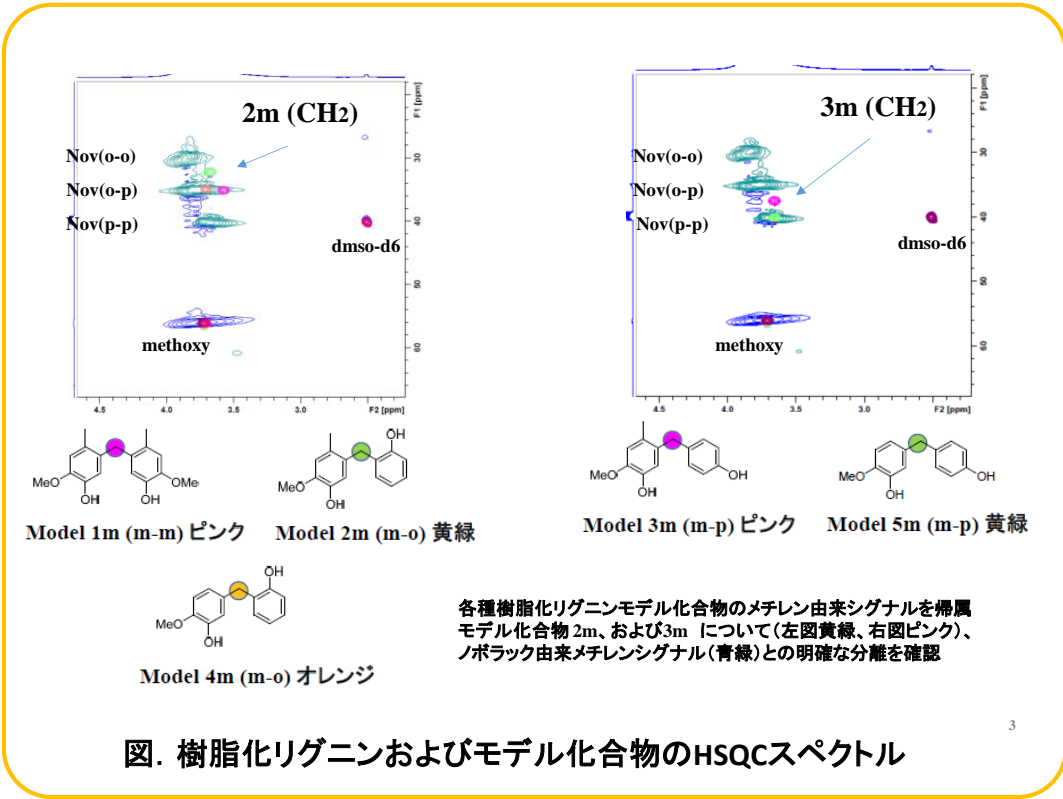


図. 樹脂化リグニンおよびモデル化合物のHSQCスペクトル

推定される化学構造に対応したモデル化合物を合成し各結合点のシグナル位置を把握した後フェノール・リグニン・ホルムアルデヒド樹脂の分析を行いシグナルの照合を行った



フェノール・リグニン・ホルムアルデヒド樹脂分析の結果明確なシグナルとしては観測されず樹脂中のリグニン・フェノール間の化学結合頻度は低いことが示唆された

◆ 成果の普及

	平成25 年度	平成26 年度	平成27 年度	平成28 年度	平成29 年度	平成30 年度	令和元 年度	計
論文						1		1
研究発表・講演				1		2		3

令和2年度5月20日現在

「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／
研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの
一貫製造プロセスの開発」／
木質バイオマスから各種化学品原料の一貫製造プロセスの開発」

4-2. 「樹脂化利用に適したリグニン品質管理法の開発」

4-2-2. フェノール・リグニン樹脂の化学構造評価

発表者所属、氏名：京都大学生存圏研究所
渡辺 隆司

2020年10月07日

技術開発項目4-2: 樹脂化利用に適したリグニン品質管理法の開発

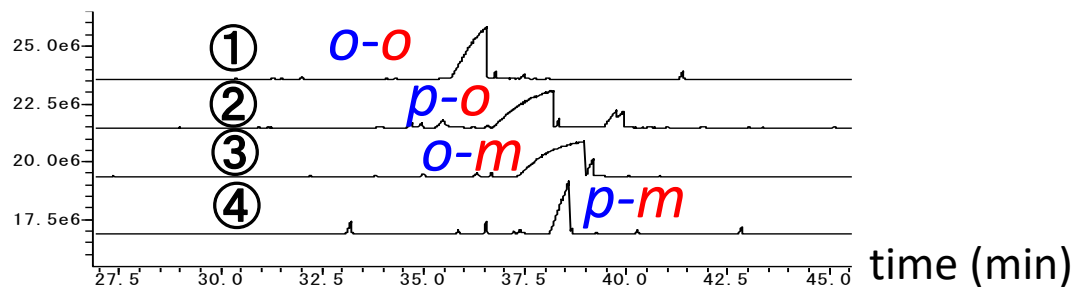
技術開発項目4-2-1: リグニンの反応性評価(森林総研)

技術開発項目4-2-2: フェノール・リグニン樹脂の化学構造評価(京大生存研)

熱分解GC-MSによるリグニン・フェノール結合モデルの同定

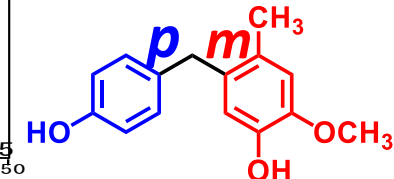
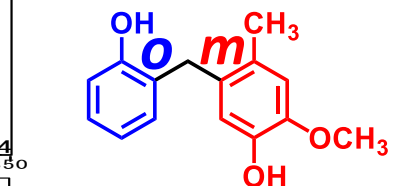
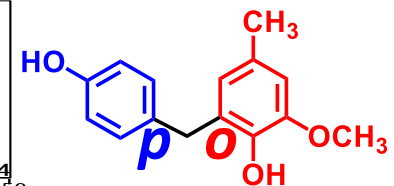
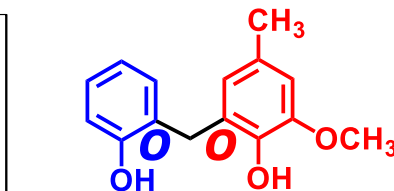
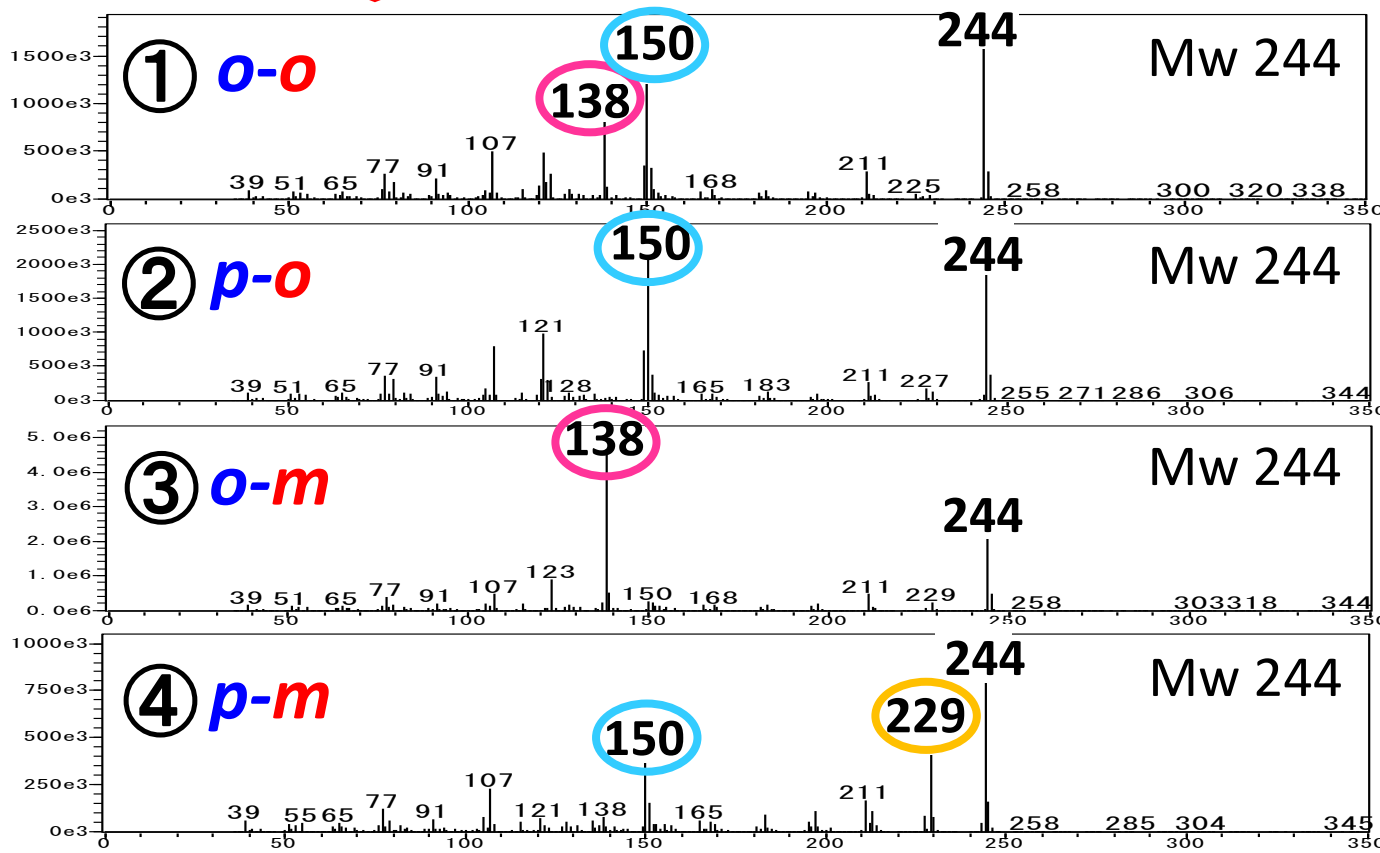
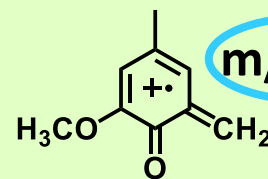
Confidential

4種のリグニン・フェノールモデル化合物を
熱分解GC-MS(550°C、30sec)により検出



マスマスペクトル解析

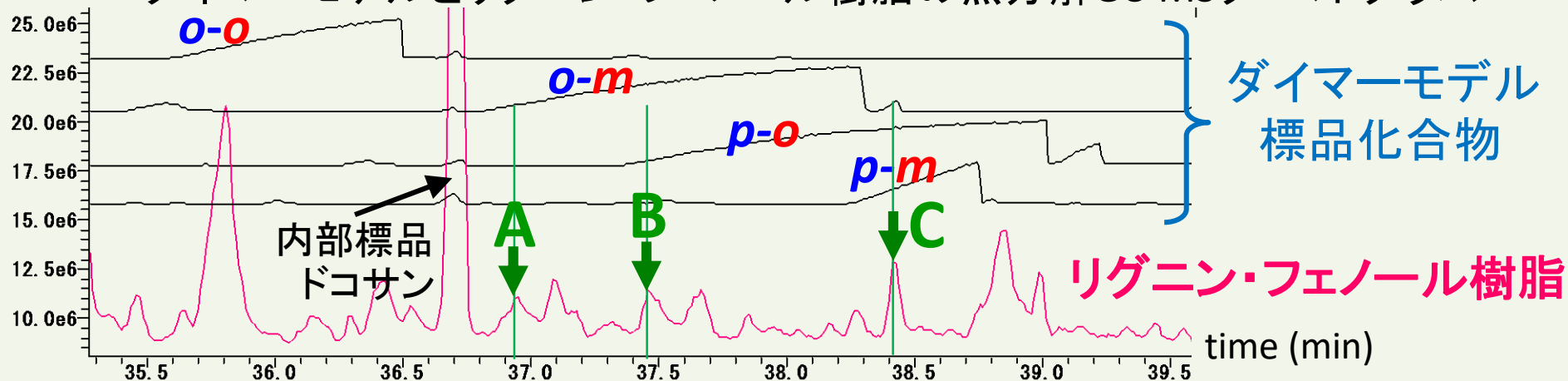
マスマスペクトル解析の結果、
特徴的イオンが異なることから
4つのモデルの識別ができた



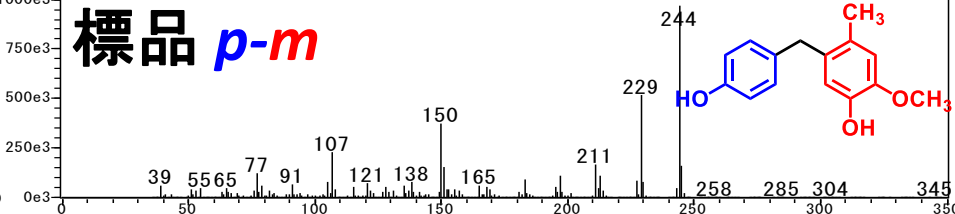
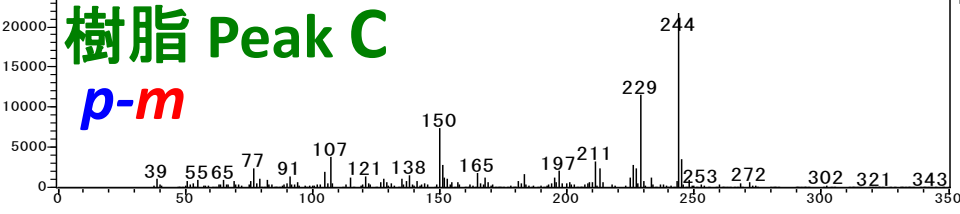
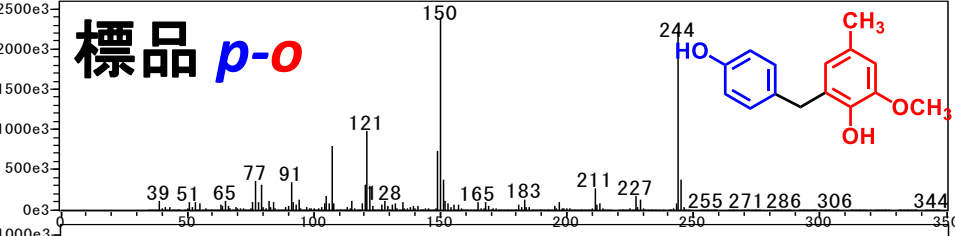
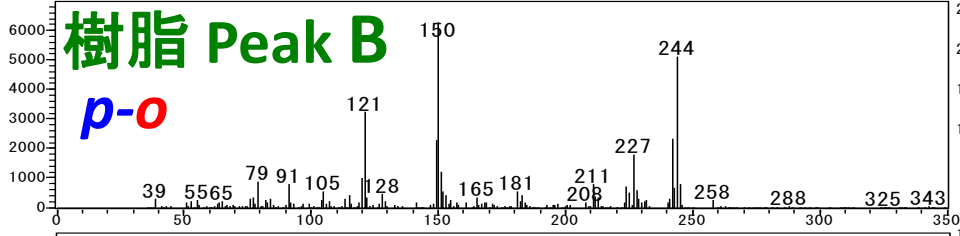
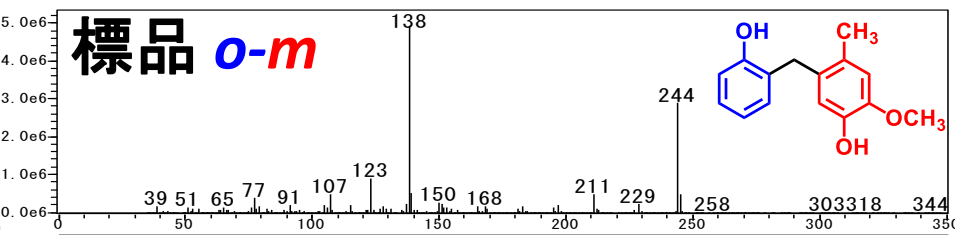
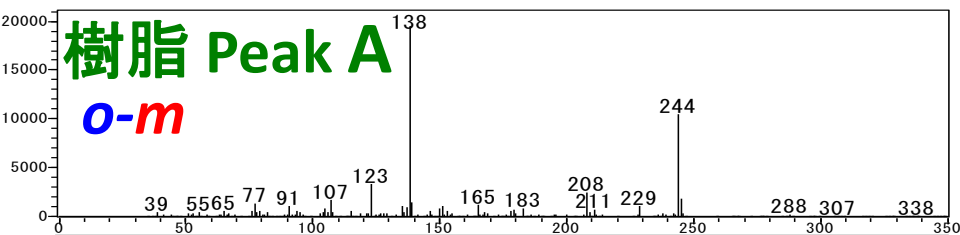
樹脂におけるリグニン・フェノール直接結合の検出

Confidential

ダイマーモデルとリグニン・フェノール樹脂の熱分解GC-MSクロマトグラム



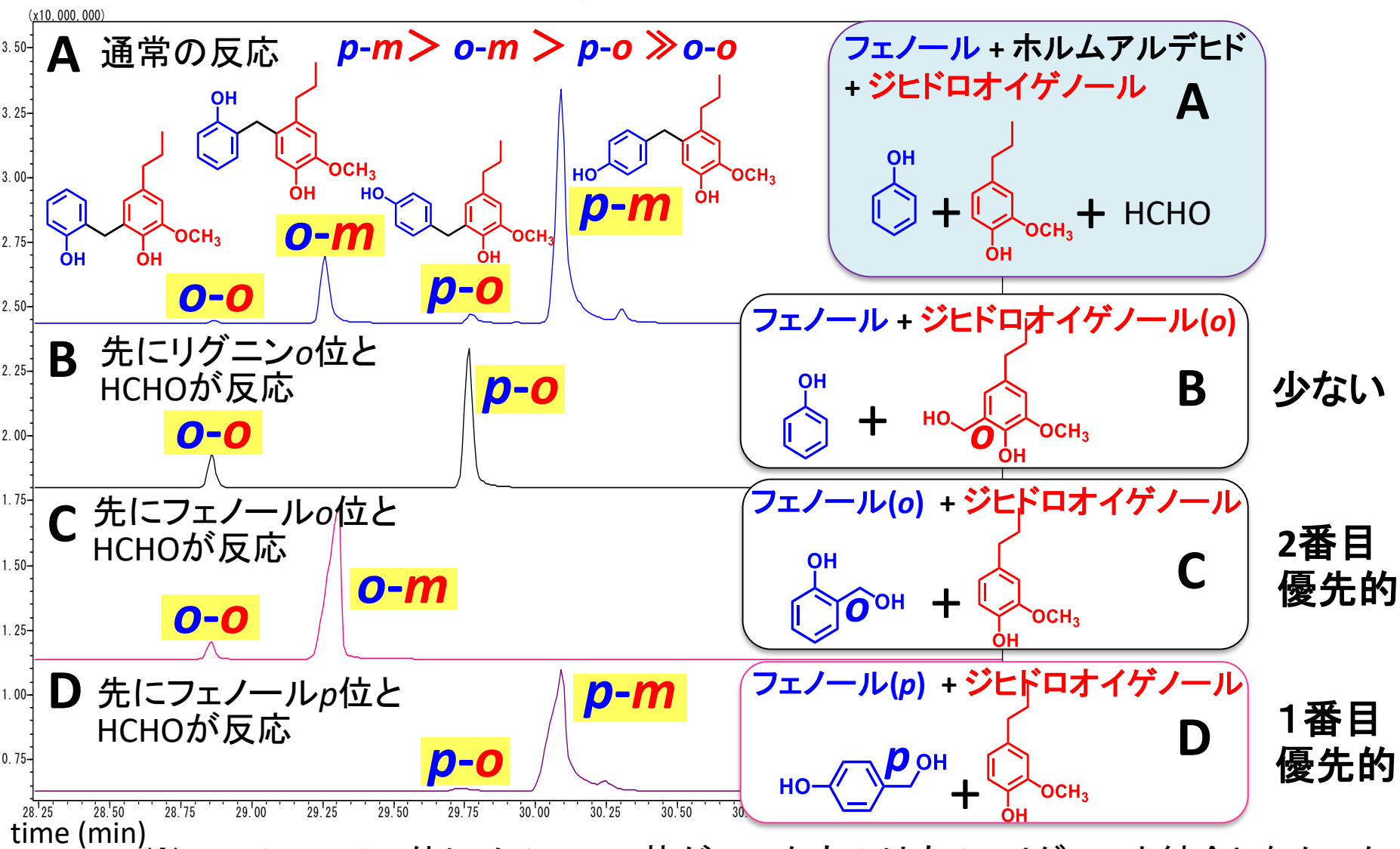
標品のマススペクトルとの一致により
樹脂のリグニン・フェノールダイマーのピークを同定



リグニン・フェノール結合の反応性の解析 (GC-MS)

Confidential

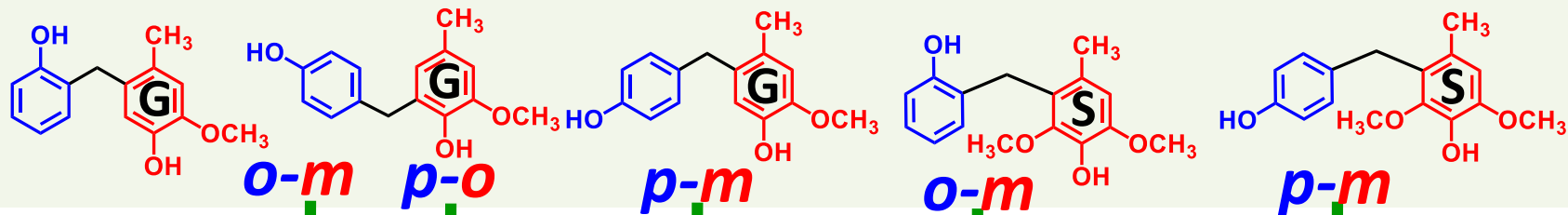
Aの結果から、直接結合のしやすさは、 $p-m > o-m > p-o \gg o-o$ の順番であり、
 反応メカニズムの優先度は $D > C > B$ と考えられる。



※ フェノールの m 位にメチロール基がついたものはもの、リグニンと結合しなかった。
 ※ メチロール基はリグニンの o 位のみ導入され、 m 位には導入されなかった。

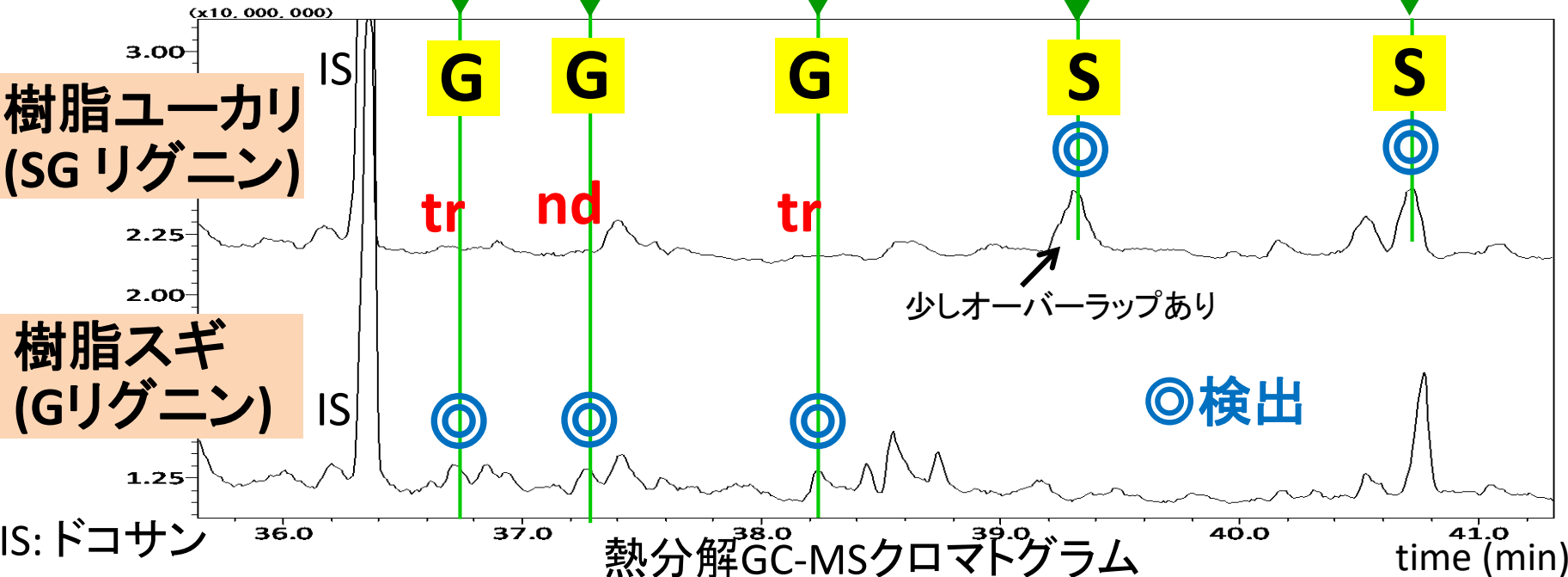
リグニンフェノール樹脂の比較：ユーカリとスギ

グアイアシルだけでなく、シリングルリグニンとフェノールの直接結合が検出された

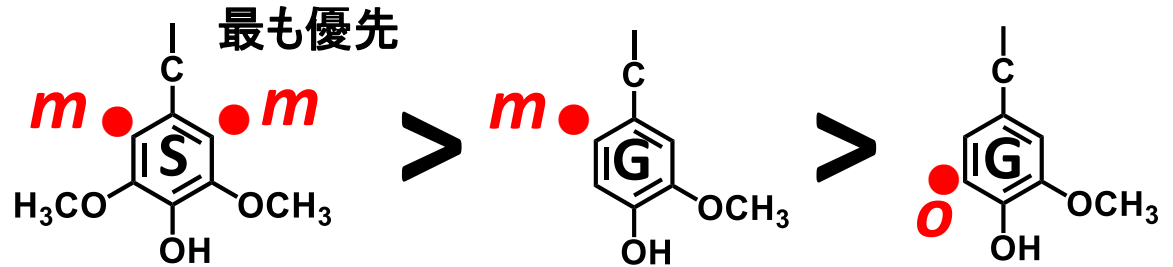


樹脂ユーカリ
(SG リグニン)

樹脂スギ
(G リグニン)



SとGリグニンの
反応位置の
優先性



研究成果のまとめ

- **リグニン・フェノール樹脂中のリグニン・フェノール間の結合解析**
リグニン・フェノール樹脂中で、リグニンがフェノールに直接結合している証拠がこれまでなかった。熱分解GCMSを使うことにより、リグニンがフェノールに直接結合している証拠を、結合点の情報を含めて初めて取得した。
(H31年3月の日本木材学会で発表)
- **リグニン・フェノール樹脂中のリグニン・フェノール間の反応性解析**
構造が明確なリグニンモノマーとフェノール誘導体を合成。両者を反応させることにより、リグニンモノマーとフェノール誘導体カップリング反応の特異性を明らかにした。リグニンのmeta位優先的にヒドロキシメチル化フェノールが反応することを見出した。
(H31年3月の日本木材学会で発表)
- **原料リグニンの違いによるフェノール・リグニン樹脂の化学構造評価**
スギ（針葉樹、グアイアシルリグニン）とユーカリ（広葉樹、グアイアシル・シリリングルリグニン）を原料とした樹脂のフェノール・リグニン結合を比較解析した。その結果グアイアシルだけでなくシリリングルとフェノールの直接結合の証拠を取得した。