

NEDOプロジェクト「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」  
「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」

「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」

## 2. 増粘剤およびインク添加剤としての セルロースナノファイバーの用途特性評価

第一工業製薬株式会社、○神野  
三菱鉛筆株式会社、佐藤



## 2. 1 増粘剤としてのセルロースナノファイバーの 用途特性評価

第一工業製薬株式会社



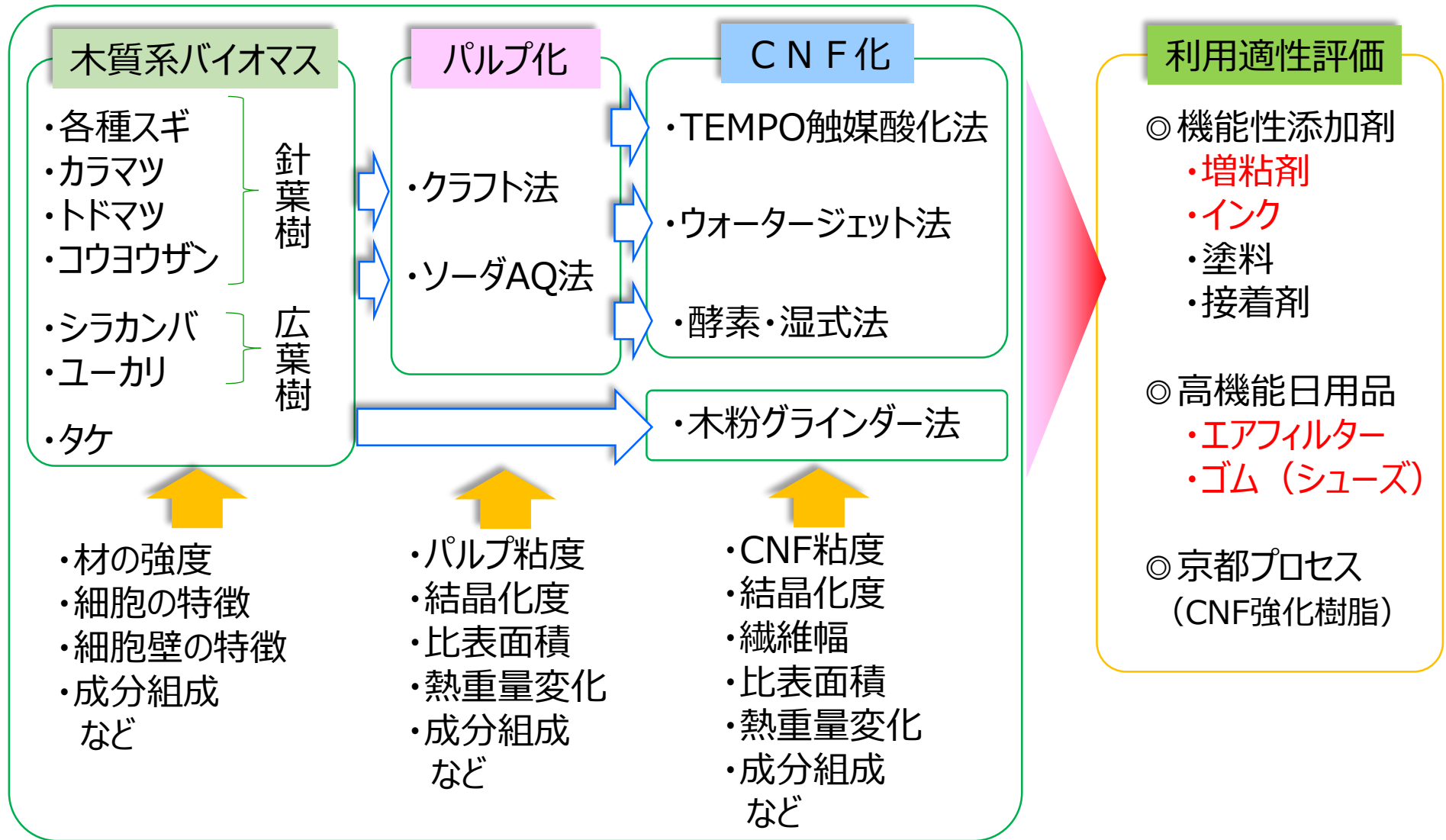
## 市販増粘剤の例

流体の特性		増粘剤	応用製品
ニュートン流体		アラビアガム ポリビニルピロリドン	潤滑油、グリセリン
非 ニュートン 流体	チキソトロピー流体	カルボキシメチルセルロース、 キサントガム	塗料、インク
	塑性流体		軟膏、バター、練り歯磨き
	ダイラント流体	デンプン粉末	水溶き片栗粉

CNF水分散物は高い粘度を示すものが多いため、新規増粘剤としての用途特性を評価する。

高性能な増粘剤が得られるCNF原料、パルプ、CNF化方法を明確にする。

CNF原料、パルプ、CNFの物性の解明；CNF製品性能との関連付け



### CNFまたはCNF利用製品に必要なスペック

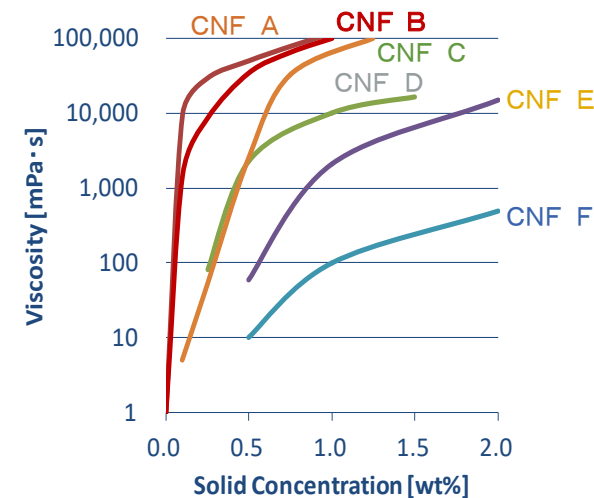
#### 必須のスペック

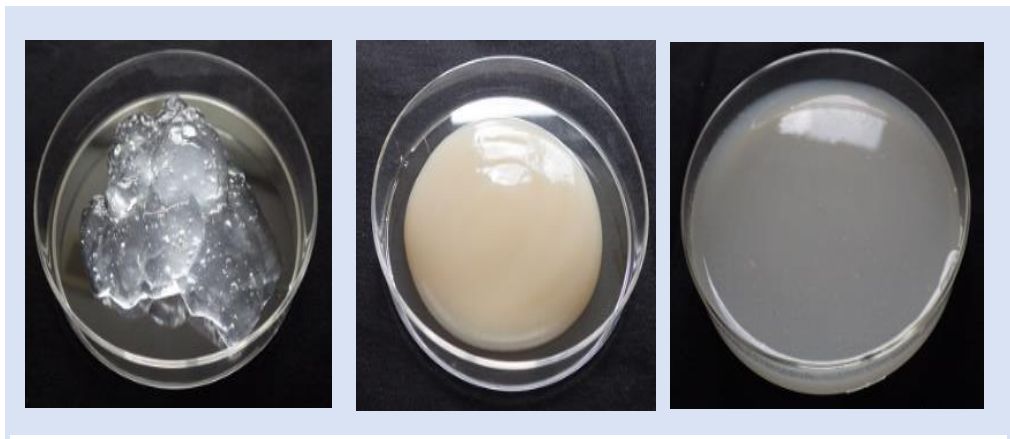
- **希釈安定性**  
水希釈物が分離しないこと
- **粘度**  
粘性があること



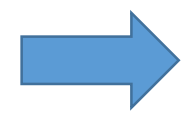
#### 用途によって要求が異なるスペック

- **透明度**  
透明であること
- **せん断速度—粘度特性**  
特徴があること(チキソ性が大きいまたは小さい)
- **耐塩性、耐pH性**  
塩類、酸、アルカリ添加に対し粘度が安定であること
- **温度—粘度特性**  
特徴があること(温度依存性があるまたはない)





CNF水分散物の外観例  
(左より、TEMPO法、WJ法、酵素湿式法)



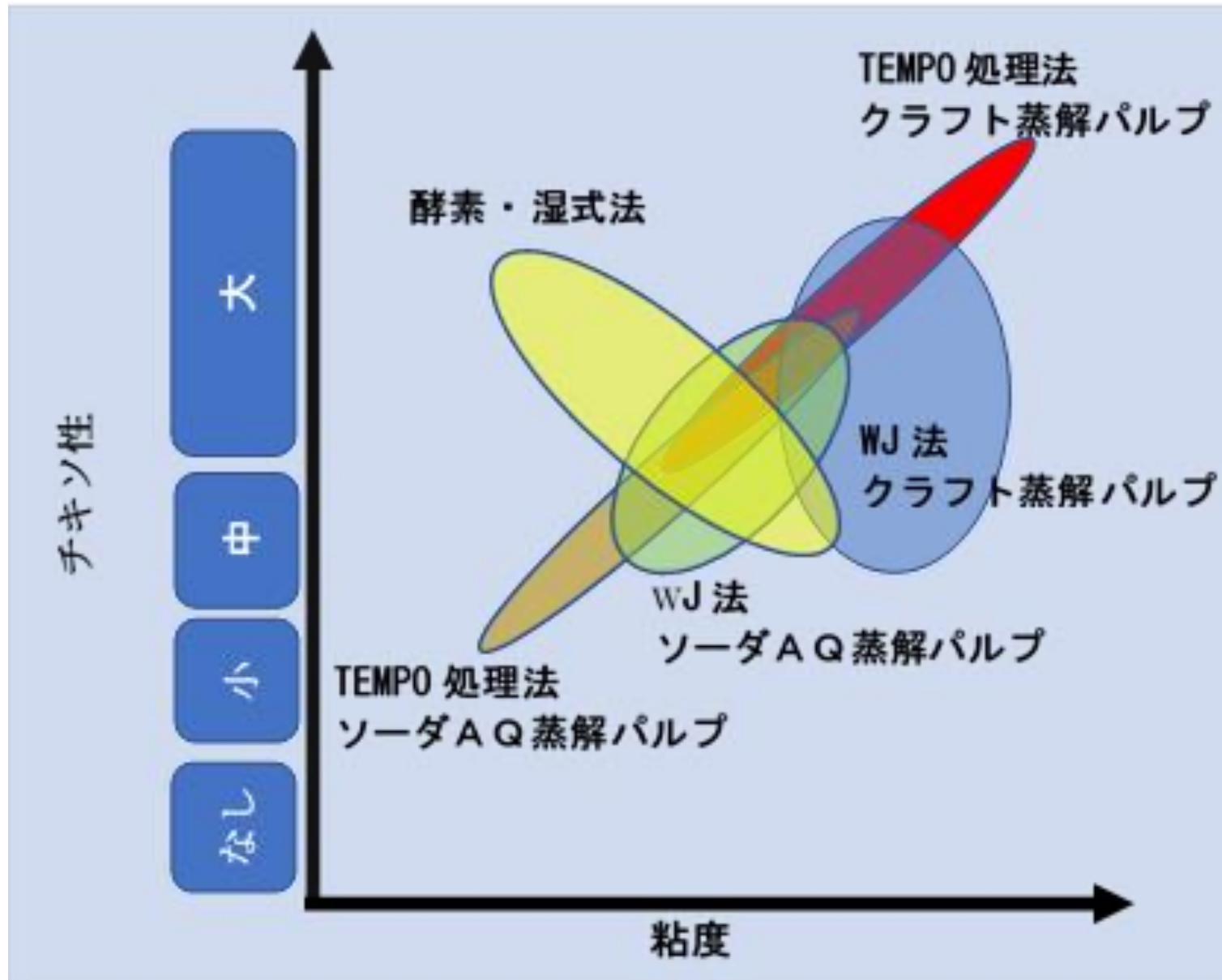
希釈



Anton-Parr.comより引用

### 増粘剤の特性評価

- ・分散安定性
- ・透明度
- ・粘度-TI値



- CNFはチキソトロピー流体を与える増粘剤である
- 樹種、パルプ化方法、CNF化方法の組み合わせにより、チキソトロピー流体の範疇で、チキソ性と粘度の異なる増粘剤をつくり分けることが可能である。TEMPO法、酵素・湿式法では非常に高いチキソ性を与える組み合わせがある
- 粘度について  
KP > AQ の傾向がある。パルプ分子量と相関がある  
TEMPO > WJ > 酵素・湿式法 の傾向がある  
シラカンバ、ユーカリ、カラマツ > スギ > トドマツ の傾向がある
- チキソ性について、  
酵素・湿式法とTEMPOは高チキソ  
WJは中間のチキソ性 の傾向がある
- 透明性・分散安定性について  
CNF濃度0.5%ではいずれのCNFも実用レベルで安定に分散する  
TEMPOは高透明度、WJと酵素・湿式法は透明ではない  
AQ > KPの傾向がある



### CNF増粘剤の想定用途イメージ

#### 電子材料

- ・ナノ素材分散
- ・電池

#### 土木・建築

- ・コンクリート
- ・接着剤

#### 窯業

- ・陶器
- ・セラミクス

#### 化粧品 日用品

- ・化粧水
- ・ボールペンインク
- ・スプレー剤

#### 食品

- ・アイスクリーム
- ・飲料
- ・介護食

#### 農業

- ・殺虫剤
- ・除草剤

#### エネルギー

- ・石油掘削助剤

#### 環境

- ・水処理凝集剤
- ・濾過助剤

#### 塗料

- ・たれ止め剤
- ・顔料分散

#### 医薬

- ・錠剤
- ・湿布薬

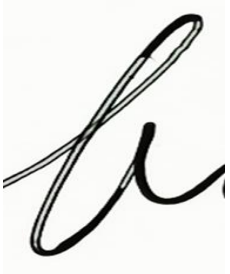


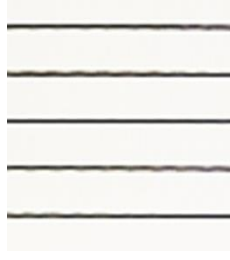


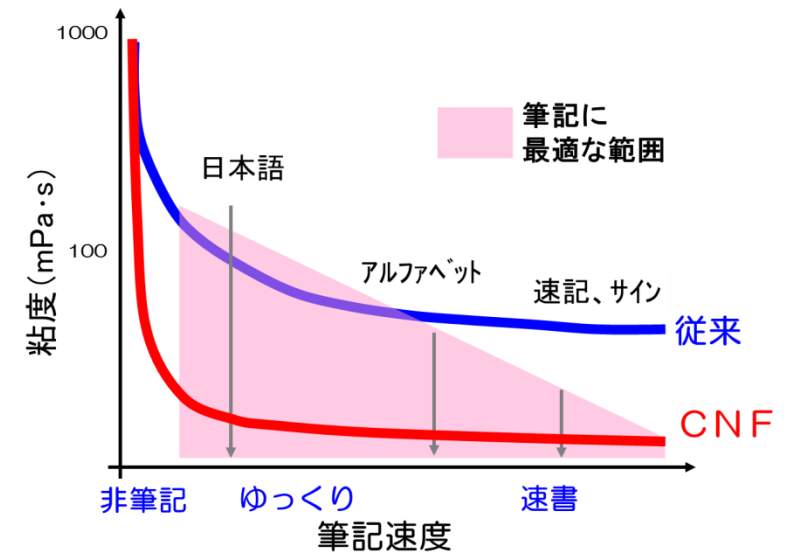
## 2. 2 インク添加剤としての セルロースナノファイバーの用途特性評価

三菱鉛筆株式会社

	油性ボールペン	水性ボールペン	ゲルインクボールペン
インク特性	油性	水性	水性
インク素材	染料(一部顔料)、 アルコール系溶剤、 樹脂、添加剤	顔料(一部染料)、 水、添加剤	顔料、水、 添加剤
粘度	高	低	低～中
書き味	やや重い	なめらか	なめらか
書き出し	ややかすれる	かすれない	かすれない
にじみ	なし	あり	なし
耐水性	良好	染料:劣る 顔料:良好	良好

※上記以外にもなめらかな書き味を特徴とした低粘度油性ボールペンなども存在する。

		従来インクの ゲルボールペン	CNF配合インクの ゲルボールペン
インク 粘度 mPa·s	25°C 38s <sup>-1</sup>	250	<b>90</b>
	25°C 380s <sup>-1</sup>	90	<b>22</b>
	TI値	2.8	<b>4.1</b>
描線 状態	線割れ		
	ボテ		



様々なCNFを試すことにより、更なる品質向上、コストダウン、新規機能付与に期待している。



## <研究目的>

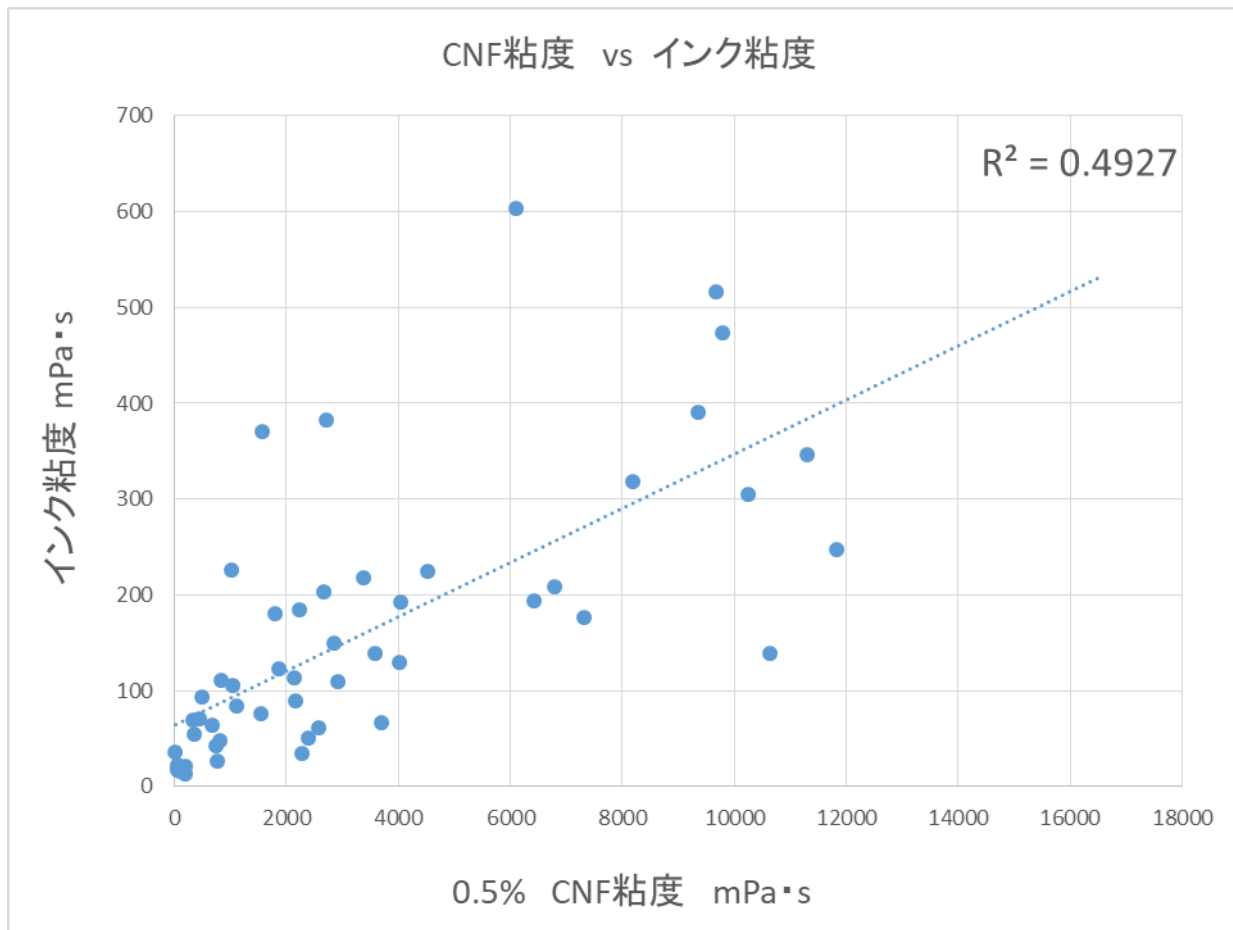
- 各種CNF分散体の筆記具インクとしての適性を評価し、品質向上、コストダウン、新規のインク特性などにつながるCNFパラメーターを明らかにする。
- 筆記具、化粧品などに有用なCNFを選定し、製品化への足がかりを築く。

評価項目	仕様可否判定基準	影響しそうなCNFのスペック
インクのろ過性	CNF分散体⇒10 $\mu$ mろ布を充分量通液すること インク⇒1 $\mu$ mろ布を充分量通液すること	CNFの分散性に寄与するスペック  繊維幅、比表面積、濁度(?)など
色材の沈降耐性	遠心処理したリフィールを筆記し、遠心前の描線濃度と差がでていないこと	
経時粘度安定性	60°C1M、試験管で保管したインクの上/下の粘度比が1.0±0.3であること	
インク流出安定性	0.38mm仕様のボールペンで安定した流量で終筆できること	
粘度付与性能	38.3s-1(25°C)のインク粘度が90mPa・s以上であること	CNF増粘剤としてのチクソ性に寄与するスペック  比表面積、繊維長、分子量など
描線の品位	濃度ムラやカスレなく筆記できること	
耐線割れ	通常の3倍速の筆記で線割れしないこと	

＜インクのろ過性＞ CNFの分散性性能

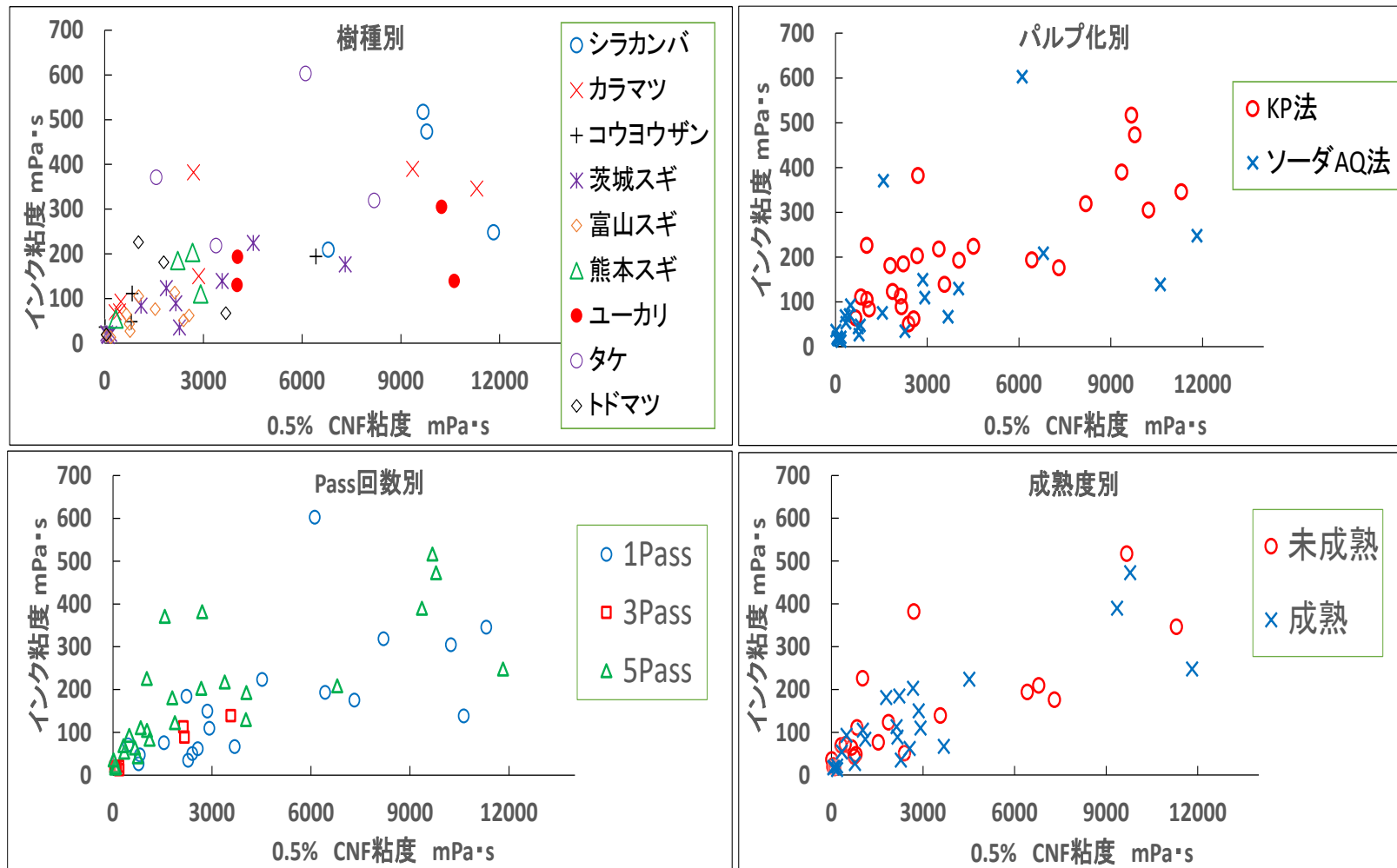
濾過性	良好	TEMPO処理法	>	ウォータージェット(WJ)法	>	酵素・湿式法	劣る
-----	----	----------	---	----------------	---	--------	----

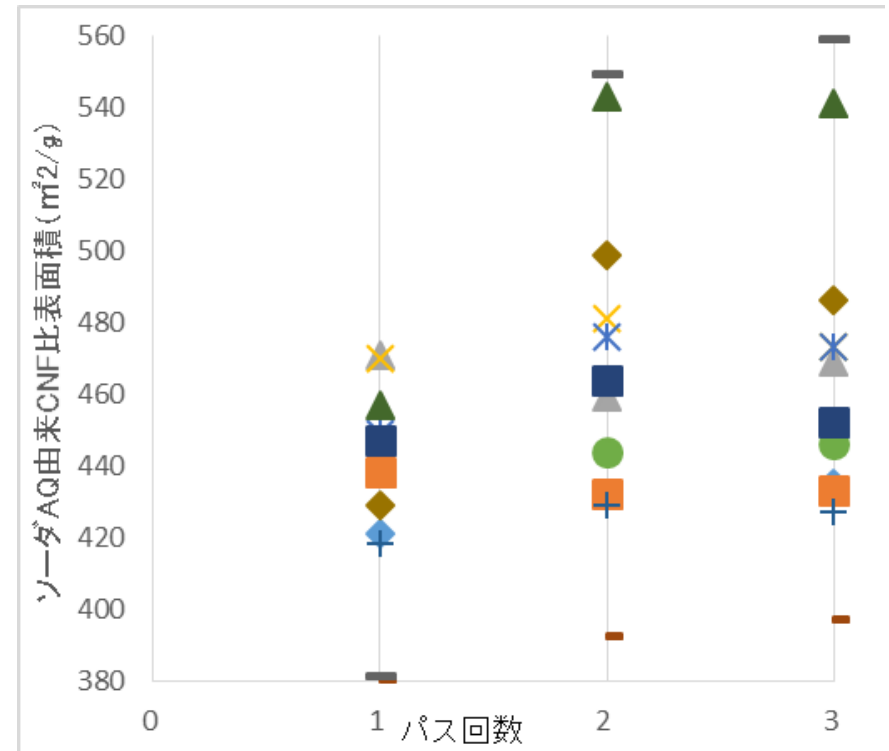
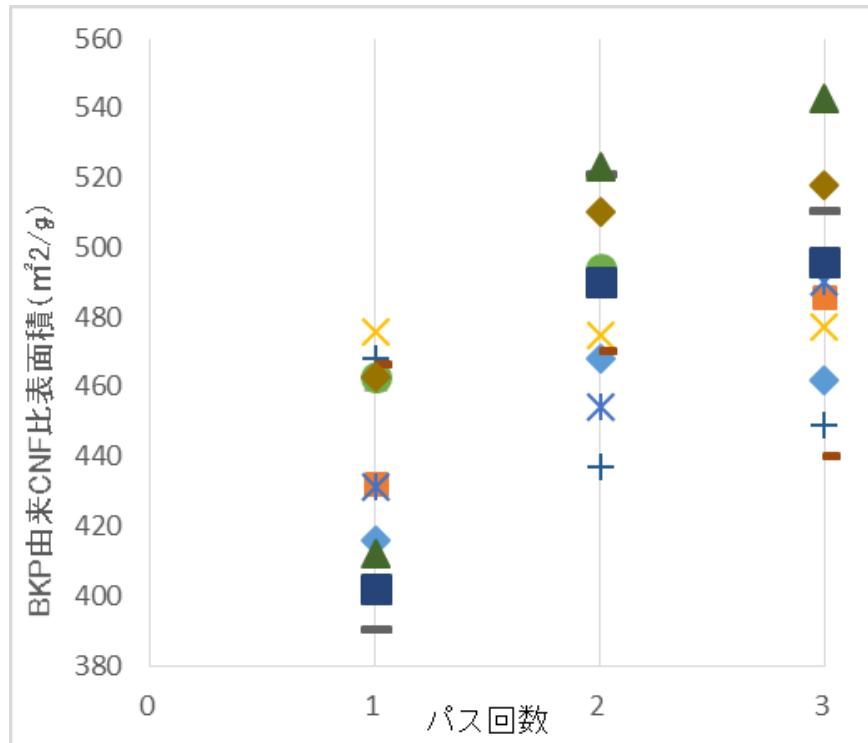
＜粘度付与性能＞



※「0.5% CNF粘度」は第一工業製薬(株)にて濃度調整し、剪断速度 $1\text{ s}^{-1}$ にて測定。「インク粘度」は、一定量のCNF水分散液をボールペンインクに配合し、EMD型粘度計により、 $25^\circ\text{C}$ における剪断速度 $38.3\text{ s}^{-1}$ の粘度値を測定。

<粘度付与性能> 0.5%CNF粘度とボールペンインク粘度との関係(各分類別)





- ◆ 茨城スギ成熟材由来
- 茨城スギ未成熟材由来
- ▲ 富山スギ成熟材由来
- × 富山スギ未成熟材由来
- ✱ 熊本スギ成熟材由来
- コウヨウザン未成熟材由来

- + トドマツ成熟材由来
- トドマツ未成熟材由来
- シラカンバ成熟材由来
- ◆ シラカンバ未成熟材由来
- ユーカリ未成熟材由来
- ▲ タケ由来



- ろ過性（分散安定性確認）

良好 TEMPO酸化 > W.J.法 > 酵素湿式法

- 粘度付与性

概ね「インク粘度」は、「CNF粘度」との相関あり。

本来のCNFの粘度特性が、インク内でも維持されていると考えられる。

【樹種】 孟宗竹、カラマツの一部でインク粘度時の付与性がやや高いサンプルあり。

⇒ 結晶化度、DTG、比表面積、繊維幅からは、原因類推できず。

【パルプ化】 粘度付与性は、 $KP > AQ$ 。

⇒ 比表面積も、概ね  $KP > AQ$  であることが影響か

CNFの高いチキソトロピー性能を利用することで、筆記具用インクだけでなく吐出、塗布などを要する他業界への展開も期待される。

同時に一定以上の透明性を有することから、鮮やか、且つ繊細な色展開を求められるものにも汎用性が高いと考えられる。

また、今回の評価において、粘度付与効率に優れた品種もいくつかみられ、量産時のコストダウン効果も期待される。

筆記具分野においてもレオロジー特性以外の新たな性能(描線の発色性、乾燥性、滲み、裏移り耐性、固着性など)への効果も見出していきたいと考えている。

一方で、今後幅広い分野、商品群に展開していくためには、現特性を生かせる新たな用途提案、または、さらなるコストダウンが課題であると考えます。

