

平成 19 年度成果報告書

国際共同研究先導調査事業

バイオナノファイバー原料としてのバイオマス資源調査

平成 20 年 2 月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

(委託先) 国立大学法人京都大学

(研究調査責任者) 京都大学生存圏研究所 矢野浩之

はじめに

急激な人口増加と世界的な生活レベルの向上に伴い、石油を始めとし、ガス、鉄鉱石等々、資源という資源が高騰している。現在の生活レベルを下げることなく持続型社会を構築するには、従来の枯渇性資源材料を性能的に凌駕する「もの作り」を植物資源で実現する「植物材料イノベーション」が必要である。その植物材料イノベーションの基本エレメントとして期待されるのが、すべての植物細胞の基本骨格物質であり、バイオマス資源の約半分を占める、高強度・低熱膨張のセルロースナノファイバー（バイオナノファイバー）である。

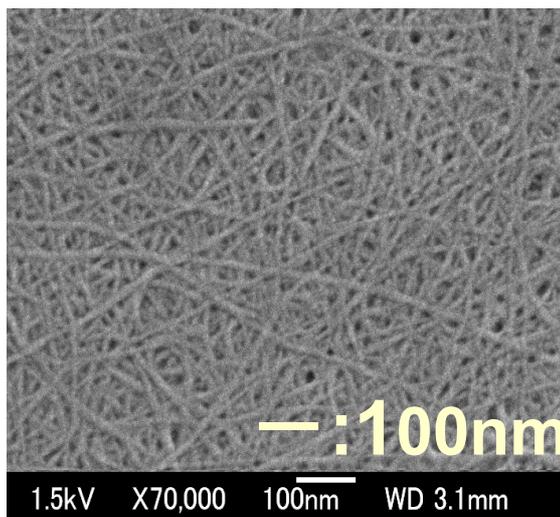


図1 セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバーは、もっとも基本

となる単位である幅 4nm のセルロースマイクロフィブリルから、それが 4,5 本程度のゆるやかな束となって細胞壁中での基本単位として存在するセルロースマイクロフィブリル束（図 1）、そのようなマイクロフィブリル束がさらに数 10–数百 nm の束となりクモの巣状のネットワークを形成しているマイクロフィブリル化セルロースなど、様々な形態のナノファイバーを包含する。セルロースマイクロフィブリルは、植物細胞壁（植物繊維）の 50%以上を占める骨格物質であり、伸びきり鎖微結晶で出来ている。このため、弾性率、強度がそれぞれ 140GPa および 3GPa に達する。これは代表的な高強度繊維、アラミド繊維（ケブラー）に等しく、ガラス繊維よりも高弾性である。さらに、その熱膨張係数は  $1 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$  と石英ガラスに匹敵するほど低い。加えて、セルロースマイクロフィブリルは、地球上で最も大量に生産されている持続型資源（推定蓄積量：1 兆トン）で、生産・廃棄に関する環境負荷も極めて小さい。

この様なセルロースマイクロフィブリルの優れた力学特性、構造的特徴を活かすべく、これまで多くの材料研究が行われている。最初の材料開発は 1995 年、フランス、CERMAV におけるセルロースナノウiskアーとラテックスとの複合に遡る。その後の欧米における研究の多くは、この柔らかなマトリックスを剛直なナノウiskアーのネットワークで補強するという CERMAV のアイデアに基づくもので（パーコレーション理論）、フィラーの量は 3-10wt% の範囲に限られている。少量のナノフィラー添加で  $T_g$  より高温側での弾性率低下を大きく抑制できることがその特徴で、用途として塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強等がある。

欧米におけるマトリックスリッチのナノウiskアー、ナノファイバー研究とは独立して、調査者らは 1996 年からセルロースマイクロフィブリルの強度を活かした材料の開発を進めてきた。木質系高強度材料の開発において、細胞間の結合や放射組織といった強度低下につながる組織構造を取り除いた結果、マイクロフィブリル化セルロースが 80-90% を占め、鋼鉄の 1/5 の軽さで、鋼鉄並みの強度、400MPa を有するナノコンポジットの開発に辿り着いた。この材料を自動車のボディに使用すると車体を全体で 20% 軽くでき、20% も燃費を向上できる。今、日本において排出されている炭酸ガスの約 20% が自家用車やトラック、バスから出ているので、炭酸ガスの排出を約 4% 削減する。

さらに、調査者らは、可視光波長の  $1/10$  以下になると光の散乱が生じないという物理

現象に基づき、バクテリアの産出する均一なナノファイバーを用い、透明樹脂の透明補強に成功した。この材料は、繊維を 60-70%も含みながら透明で、セルロースマイクロファイブールの低熱膨張性に起因してガラスに匹敵する低線熱膨張を示す。このことから、有機ELや有機太陽電池の透明基板材料、あるいは自動車の窓ガラスの強化材料に利用できる。特に、フレキシブルであることから、現在のマザーガラスを用いたパネルディスプレイやIT機器製造プロセスを根本から変えるロール・ツー・ロール(Roll to Roll)プロセスの透明基板材料として注目されている。

セルロースナノ材料には、以上の高強度、高弾性、低熱膨張といった力学的特性に加え、①リニューアブル(持続性)、②CO<sub>2</sub>排出抑制(カーボンニュートラル)、③安全・安心(生体適合性)、④マテリアル・サーマルリサイクル可能、⑤低環境負荷(生分解性付与)、⑥農産廃棄物の高付加価値資源化、など、低炭素持続型社会が求める材料としての優れた特性がある。世界中で関連研究が進められており、調査者らが、平成18年度新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の国際共同研究先導調査事業により行った、「欧米におけるセルロースナノファイバー研究の状況」では、2004年以降、北欧やフランス、北米においてナノファイバー製造技術やそれを用いたナノコンポジットの開発研究が激化していることが明らかになった。我が国においても、バイオナノファイバーの重要性は関連研究の学会発表やマスコミ報道を通じて認識されつつあり、昨年5月の総合科学技術会議において、議題「イノベーション創出加速に向けた技術革新戦略ロードマップ」で「セルロースナノファイバの繊維部材量産化技術を開発の視野に入れた供給基盤の整備」、「バイオナノファイバコンポジットの生産技術開発」の加速度的推進の必要性が明確に述べられている(平成19年5月18日会議資料)。

この様なことから、我が国におけるバイオナノファイバーの製造と利用に関する大型プロジェクト立ち上げの準備として、平成19年度新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の国際共同研究先導調査事業により、「バイオナノファイバー原料としてのバイオマス資源調査」を行った。バイオナノファイバーを安定かつ安価で製造できるバイオマス資源の確保の観点から、自国のバイオマス資源とともに、世界のバイオマス資源、中でも今後急増するエネルギー資源作物廃棄物について、バイオナノファイバー源としてのポテンシャルを調査し、以下のことが明らかになった。

1. サトウキビやキャッサバからのバイオエタノール製造プロセスにおいて排出される粗繊維(Crude fibers)、砂糖ダイコンからのショ糖抽出プロセスにおいて排出される粗繊維やキャッサバからのデンプン抽出プロセスにおいて排出される粗繊維は、デンプンやリグニン、ヘミセルロースを取り除く前処理を行うことで、いずれからも簡単に均一なナノファイバーを製造でき、バイオナノファイバー資源として重要である。

2. サトウキビ、キャッサバの主要生産地であるブラジル、タイ、インドネシアでは、キャッサバ、サトウキビからのバイオエタノール製造プロセスで、高品質のバイオナノファイバー源となる粗繊維が大量に廃棄物として排出されている。

3. 北米、ヨーロッパ、オーストラリア、韓国におけるバイオナノファイバー関連研究の動向から、いずれの地域でも、近年、持続型資源に基づく高性能ナノファイバーとしてバイオナノファイバーに対する関心が高く、多くの関連研究が立ち上がっている、あるいは準備されている。

4. 馬鈴薯・砂糖ダイコンの絞りかすや稲ワラといった農産廃棄物や綿花くずや木粉といった工業廃棄物から安価にバイオナノファイバーを製造し、構造用材料として利用するた

めの技術開発が早急に必要である。

平成19年10月末には、カナダ、トロント大学、Sain 教授から北米の研究グループが30を越えたとの情報を得た。バイオナノファイバー（セルロースナノファイバー）に関する世界的な研究の激化、高騰を続ける原油や鉄鉱石の将来的状況、増加の一途をたどる我が国の炭酸ガス排出を考えると、我が国における産官学が連携した大型プロジェクトによるバイオナノファイバーの製造および応用技術に関する研究の推進ならびに関連知財の早急な確保は一刻の猶予もならない時期に来ている。その対応の遅れは今後の我が国の製紙産業、化学産業、さらには自動車・家電・住宅・包装関連産業の命運に関わるといっても過言ではない。

本調査は、京大生存圏研究所、アントニオ・ノリオ・ナカイト特任助教、能木雅也博士、阿部賢太郎博士、京都大学農学研究科、中坪文明教授、高野俊幸准教授、近畿大学農学部、岡本忠教授、畑井幸二氏、神戸大学工学部、西野孝教授、京都市産業技術研究センター、北川和男博士、産業技術総合研究所バイオマス研究センター、李承桓博士のご協力により行った。記して謝意を表します。また、調査を受け入れていただいた国内外の研究機関、関連施設、調査にご協力いただいた受け入れ研究者の皆様に厚く御礼申し上げます。



## 目次

### 要約(和文・英文)

本編	6
1. セルロース系ナノコンポジットに関する研究動向	9
2. バイオナノファイバー原料としてのバイオマス資源に関する 国内予備調査	19
3. バイオナノファイバー原料としてのバイオマス資源に関する海外調査	24
1) ブラジル	25
2) インドネシア	30
3) タイ	34
4) オーストラリア	42
5) 韓国	46
6) 北米	49
4. 各種バイオマス資源からのナノファイバー製造	56
1) 植物からのナノファイバー製造と物性比較	
2) キャッサバ、馬鈴薯、砂糖ダイコン絞りかすからのナノファイバー製造	
3) 様々なバイオマス資源からのナノファイバー製造 木材、稲ワラ、竹（竹材、タケノコ）、バガス、コットン、他	
5. 世界のバイオマス資源状況	121
1) 世界のバイオマス量	123
2) 農林水産バイオマスと廃棄系バイオマス	133
3) 植物バイオマスの組成	156
4) 主要な穀物等の食品分析データ	174
6. セルロースナノファイバーに関する最近の特許動向	181
1) セルロースナノファイバーの特許出願動向調査(1985～2005)	190
2) セルロースナノファイバーに関する最近の特許動向調査	267

## 要約

## ナノファイバー原料としてのバイオマス資源調査

調査員：京都大学生存圏研究所 矢野浩之

急激な人口増加と世界的な生活レベルの向上に伴い、石油を始めとし、ガス、鉄鉱石等々、資源という資源が高騰している。現在の生活レベルを下げることなく持続型社会を構築するには、従来の枯渇性資源材料を性能的に凌駕する「もの作り」を植物資源で実現する「植物材料イノベーション」が必要である。その植物材料イノベーションの基本エレメントとして期待されるのが、すべての植物細胞の基本骨格物質であり、バイオマス資源の約半分を占める、高強度・低熱膨張のセルロースナノファイバー（バイオナノファイバー）である。これまでバイオナノファイバーを用い、軽量の高強度材料、低熱膨張の透明材料などが開発されている。本調査では、将来的なバイオナノファイバー源についての検討ならびにバイオナノファイバー製造およびその利用に関するプロジェクトの企画・立案を目的とし、世界のバイオマス資源状況、未利用あるいは低位利用バイオマス資源からの高付加価値バイオナノファイバー製造の可能性、バイオナノファイバーに関する海外の関連研究動向について調査した。主な結果は以下の通りである。

1. サトウキビやキャッサバからのバイオエタノール製造プロセスにおいて排出される粗繊維(Crude fibers)、砂糖ダイコンからのショ糖抽出プロセスにおいて排出される粗繊維やキャッサバからのデンプン抽出プロセスにおいて排出される粗繊維は、デンプンやリグニン、ヘミセルロースを取り除く前処理を行うことで、いずれからも簡単に均一なナノファイバーを製造できることから、バイオナノファイバー資源として重要である。

2. サトウキビ、キャッサバの主要生産地であるブラジル、タイ、インドネシアの研究機関および関連工場を訪問し、サトウキビおよびキャッサバの加工プロセスおよび農産廃棄物の排出状況について調査した結果、キャッサバ、サトウキビからのバイオエタノール製造プロセスで、高品質のバイオナノファイバー源となる粗繊維が大量に廃棄物として排出されていることが明らかとなった。

3. 北米、ヨーロッパ、オーストラリア、韓国におけるバイオナノファイバー関連研究の動向について、論文、特許、現地調査から調査した結果、いずれの地域でも、近年、持続型資源に基づく高性能ナノファイバーとしてバイオナノファイバーに対する関心が高く、多くの関連研究が立ち上がっている、あるいは準備されていることが明らかとなった。

4. 馬鈴薯・砂糖ダイコンの絞りかすや稲ワラといった農産廃棄物や綿花くずや木粉といった工業廃棄物から安価にバイオナノファイバーを製造し、構造用材料として利用するための技術開発が早急に必要である。

Investigation on the availability of biomass resources  
as raw materials for bio-nanofibers  
Research Institute for Sustainable Humanosphere , Kyoto University  
Hiroyuki Yano

The plant cell wall consists of a 4nm wide by 4nm thick nanofiber called a cellulose microfibril. These nanofibers are comprised of bundles of semi-crystalline extended cellulose chains having a thermal expansion as low as that of quartz whilst their tensile strength is five times that of steel. However, the industrial utilization of these nanofibers is presently quite limited despite them being the most abundant biomass resource on Earth. We are developing high strength and low thermal expansion transparent nanocomposites based on nanofibers for use in automobiles, buildings, portable computers, medical equipment and many other products. For example, we have demonstrated that microfibrillated cellulose (MFC), which consists of mechanically disintegrated wood pulp comprising nanofibers in a web-like network, shows promise as reinforcement for composites. MFC sheet-molded phenolic resin composites with 80-90% fiber content exhibited strength equivalent to that of mild steel or magnesium alloy. Hence, in this investigation, we have studied the availability of less used biomass resources in the world as potential raw materials for bio-nanofibers. The results of this investigation are as follows:

1. Huge amounts of crude fibers are being generated from bio-ethanol production processes based on sugar cane and cassava. These fibers can be converted into cellulose nanofibers after the simple extraction of residual starch and sucrose followed by the removal of hemicellulose and lignin, indicating that these fibers are promising raw materials of bio-nanofibers. However, the fibers are presently only dealt as a part of agricultural or industrial wastes in Brazil, Indonesia, Thailand and Australia.
2. Cellulose nanofibers or bio-nanofibers are attracting attention as sustainable high performance nanofibers in Europe, North America, Australia and Korea. Many research studies have been carried out in these areas since 2004.
3. The launch of a national project for the development of the technology to extract uniform nanofibers from agricultural and industrial wastes at low cost as well as the development of the technology for the structural utilization of these nanofibers would be desirable in Japan.

## 1. セルロース系ナノコンポジットに関する研究動向

## 1 緒言

現在の生活レベルを下げることなく資源保証を図り、持続型社会を構築するには、20世紀を支えた枯渇性資源ベースの「もの作り」から、植物資源で従来の枯渇性資源材料を性能的に凌駕する「もの作り」を実現する「植物材料イノベーション」が必要である。

その植物材料イノベーションの基本エレメントとして期待されるのが、すべての植物細胞の基本骨格物質であり、バイオマスの約半分を占める、高強度・低熱膨張のセルロースナノファイバーである。セルロースナノファイバーは、もっとも基本となる単位である幅4nmのセルロースマイクロフィブリルから(図1)、それが4本程度のゆるやかな束となって細胞壁中での基本単位として存在するセルロースマイクロフィブリル束(図2)、そのようなマイクロフィブリル束がさらに数10-数百nmの束となりクモの巣状のネットワークを形成しているマイクロフィブリル化セルロース(図3)など、様々な形態のナノファイバーを包含する。本章では、このほぼ無尽蔵といっても良いナノファイバーの製造とその複合材料への利用について紹介する。

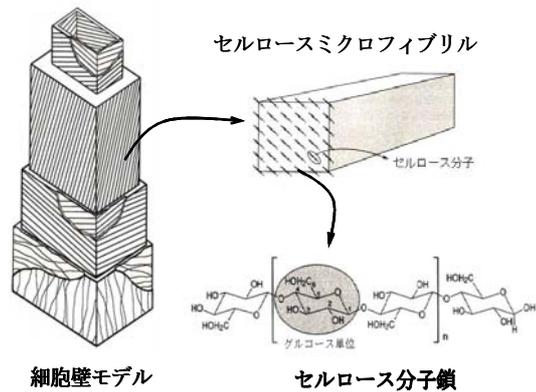


図1 木材細胞壁の構造

## 2 セルロースマイクロフィブリルの構造と特性

セルロースマイクロフィブリルは直線的に伸びたセルロースが分子内あるいは分子間の水素結合で固定され、伸びきり鎖微結晶となっている。結晶の弾性率は約140GPaである<sup>1)</sup>。一辺4nmという矩形断面からは、セルロース分子鎖が6本×6本、すなわち36本束になった状態をイメージできる。長さは明らかでなく、SEMでは少なくとも数μmにわたって連続して観察できる。200-300程度のグルコース残基ごとに4、5個のグルコース残基程度の大きさの非晶領域が存在しており、それが酸やアルカリに侵されやすい構造的欠点となっているが、一方で、マイクロフィブリルにしなやかさを付与している可能性がある。通常、水は結晶領域には入れない。吸湿や乾燥によりセルロース材料の特性が変化するのは、マイクロフィブリルの表層部分あるいは長さ方向に存在する非晶領域の凝集力変化による。

セルロースマイクロフィブリル一本について力学特性を評価した例はないが、その集合体であるクラフトパルプ繊維について引張試験で約

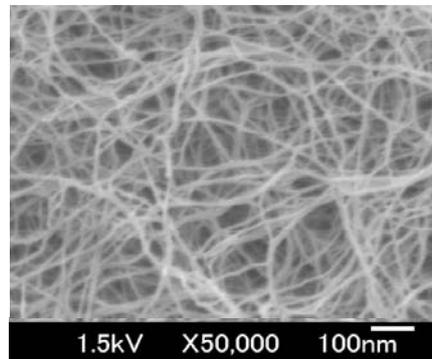


図2 木材細胞壁中のセルロースナノファイバー (京都大学、栗野達也博士提供)

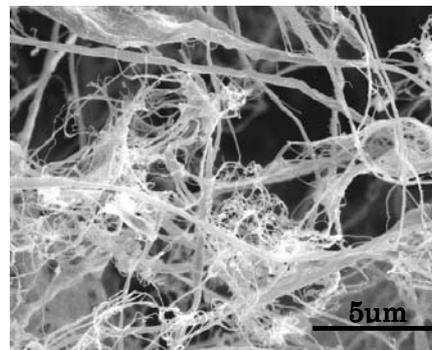


図3 ミクロフィブリル化セルロース (MFC)

100GPa の弾性率と 1.7GPa の強度が得られている<sup>2)</sup>。パルプにおいてマイクロフィブリルの約 8 割が繊維方向に配列していることを考えると、マイクロフィブリルの弾性率は結晶弾性率に近く、また、強度は少なくとも 2-3GPa はあるといえる。さらに、特筆すべき特徴は、その熱膨張の低さである。西野ら<sup>3)</sup>は、ラミー繊維材料において、繊維方向の熱膨張係数として測定限界に近い 0.17ppm/K を得ている。これは石英ガラスに匹敵する値であり、E-ガラスの約 1/50 である。また、最近、我々はセルロースナノコンポジットの開発を通じて、マイクロフィブリルシートの熱伝導率がガラス並みに大きいことを見いだしている<sup>4)</sup>。回路の集積化が一段と進み、放熱が重要な課題となっている IT 関連材料への応用が期待される。

### 3 セルロースナノファイバーおよびウィスカーの製造

木材パルプなど植物系繊維材料からのセルロースナノファイバー製造について、種々の方法が開発されている。数%濃度のパルプスラリーについて行う低濃度での解繊技術としては、高圧ホモジナイザー法<sup>5)</sup>、マイクロフリュイダイザー法<sup>6,7)</sup>、グラインダー磨砕法<sup>8,9)</sup>、凍結粉砕法<sup>10)</sup>、超音波解繊法<sup>11)</sup>がある。低濃度での解繊は均一なナノファイバーを得やすいが、解繊効率やその後の脱水プロセスに起因してコスト高である。固形分が数 10%程度のパルプ・水混合物を出発点とした解繊技術として二軸混練機などを用いた強せん弾混練法<sup>12)</sup>やボールミル粉砕法<sup>13)</sup>などがある。ポリマー存在下での混練や粉砕によるナノファイバー化は、ポリマー中への均一フィラー分散を同時に行える可能性があり、複合材料へのナノファイバー利用において有利である。

最近、セルロース表面の化学修飾により容易にナノ解繊できることが明らかにされた。すなわち、TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy radical)を触媒に安価な次亜塩素酸ナトリウムを用い、水系で非晶領域にある 6 位のセルロース水酸基を選択的にカルボキシル化すると、ナノファイバー相互の反発性が高まり、ナノファイバー化が促進される<sup>14)</sup>。ミキサ一等の極めてゆるやかな機械処理によってもマイクロフィブリルのレベルまで均一にナノファイバー化できる。ナノファイバー化の促進について酵素の利用についても検討されている<sup>15)</sup>。

植物パルプや動物性セルロースナノファイバー（チュニケート）を強酸で処理し、ホモジナイザー等で切断すると針状結晶物質、ナノウィスカーが得られる。セルロースナノウィスカーの基本的な製造技術は 1955 年に見いだされ、その後、工業化され、製薬、食品、飲料、化粧品等、様々な分野で添加剤として利用されている<sup>16)</sup>。

セルロースナノファイバーには、酢酸菌などのバクテリアが産出するものもある。ナタデココといった方が馴染みがあるかもしれない。身近なデザート食品である。植物原料は細胞壁からマトリックス成分を取り除き、機械的解繊によりナノファイバーを取り出す必要があるが、バクテリアセルロースではバクテリアが培養液中でナノファイバーを紡ぎながら移動し、かつ分裂するため、幅 50-100nm のセルロースナノファイバーが凝集することなく溶液中に均一に分散したネットワーク構造体が容易に得られる。このため、高弾性のゲル状シートとして、人工血管や傷口治療用シートなど、医療関係への応用が多く研究されている<sup>17)</sup>。乾燥シートがスピーカ振動板として用いられている例もある<sup>18)</sup>。

### 4 セルロースナノウィスカー複合材料

再生可能で環境負荷が少ないだけでなく、優れた力学特性や熱的安定性を有しているセルロースナノファイバーあるいはナノウィスカーには、植物材料イノベーションを先導する

高いポテンシャルがある。このことに今、世界中の研究者が気づきつつある。関連研究の動向調査からは、2004年頃から世界中でセルロース系ナノコンポジットの開発研究が激化し、その動きが年ごとに加速している状態が明らかになっている。

著者が知る限りでは、最初のセルロース系ナノコンポジットの開発は1987年に遡る<sup>19)</sup>。セルロースナノウィスカーによるポリスチレンやポリプロピレンの補強である。まだ、当時はナノコンポジットという概念が確立されておらず、高強度・高弾性のナノウィスカーを用いたことの特徴が見いだせないままに、研究は終了したようである。ウィスカー補強の優れた特性が最初に明らかになったのは、1995年にフランス、グルノーブルのセルロース研究者グループ(CERMAV、他)が報告したナノウィスカーとラテックスの複合材料(ウィスカー量:3-10wt%)である<sup>20)</sup>。同グループは、その後、50近い論文を発表しているが、多くは、柔らかなマトリックスを剛直なナノウィスカーのネットワークで補強するという考えに基づくもので、パーコレーション理論の適用可能な複合材料である<sup>21)</sup>。少量のナノウィスカー添加でT<sub>g</sub>より高温側での弾性率低下が大きく抑制されることを特徴としており、用途としては塗膜や生分解性フィルム、あるいはリチウムバッテリー固体電解質の補強等がある<sup>22)</sup>。また、ウィスカー表面を導電性プラスチックで覆うと、ネットワーク形成に対応して電気が流れるようになるという報告もある<sup>23)</sup>。ウィスカー原料として、チュニシン(ホヤの外皮)や麦ワラ、砂糖ダイコンパルプ、ポテトパルプといった農産廃棄物、ウチワサボテン(*Opuntia ficus*)やサイザル麻の繊維などが検討されている。

最近注目されるCERMAVグループの研究成果に、セルロースナノウィスカーによるiPP(アイソタクティックポリプロピレン)の補強がある。ポリプロピレンは多くの自動車部材に用いられている代表的な熱可塑性樹脂であり、ナノフィラーによるその性能向上は産業界が特に注目しているところである。界面活性剤(BNA, polyoxyethylene-9-nonylphenyl ether)でコーティングしたウィスカーやマレイン酸変性PPをグラフトしたウィスカーを用いると、ウィスカーがiPP中で良分散し、強度が向上することが明らかにされている<sup>24)</sup>。ポリマー中での均一分散を可能にする添加剤やセルロース表面修飾がナノコンポジット開発の鍵であることがわかる。

スウェーデンのOksmanらはガスバリア性に優れた廃棄容易な容器の開発を目指して、ポリ乳酸とナノウィスカーとの複合化について研究を進めている<sup>25, 26)</sup>。セルロースナノコンポジットの実用化に主眼を置いており、二軸混練機を用いた製造技術の研究を精力的に行っている。添加剤の工夫などにより強度特性の向上が図られている。また、最近では、電場を用いたウィスカーの配向を報告している<sup>27)</sup>。

## 5 高強度セルロースナノファイバー複合材料

著者らは、この様なナノウィスカー研究とは独立して、1996年頃から独自にセルロースマイクロフィブリルの強度を活かした材料の開発を進めてきた。マイクロフィブリルが一軸方向に配向した曲げ強度500MPaを越える木質材料の開発<sup>28)</sup>や木材からヘミセルロースやリグニンといったマトリックス成分を除きセルロースマイクロフィブリルの比率を高めた、最大曲げ強度670MPaの異方性材料の開発<sup>29, 30)</sup>である。その中で、細胞間の結合や放射組織といった強度低下につながる組織構造を取り除いた材料開発を追求した結果として、マイクロフィブリル化セルロースを基本エレメントとするナノコンポジットの開発に辿り着いた<sup>31-36)</sup>。リファイナーで予備解繊したクラフトパルプ(NBKP)を高圧ホモジナイザーによりナノ解繊したマイクロフィブリル化セルロース(MFC)をシートに加工し、そこにフェノール樹脂を

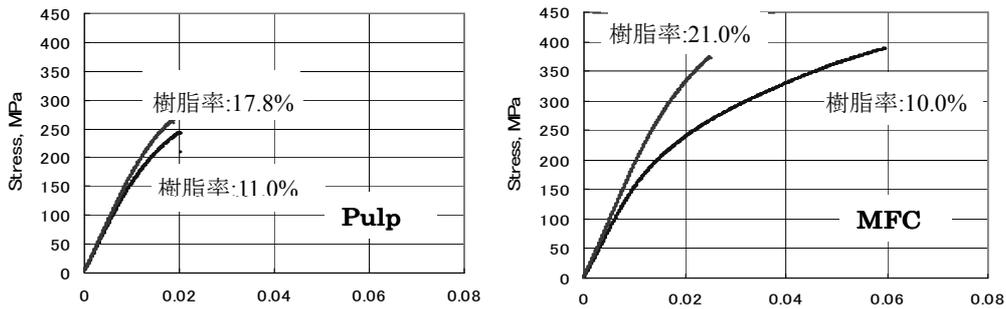


図4 MFC・フェノール樹脂複合成形物（右）とパルプ・フェノール樹脂複合成形物（左）の曲げ変形挙動

10-20%複合後、積層成形した。成形物は、上述の一軸配向材料と異なり等方性で、面内において400MPa近くの曲げ強度を示す（曲げヤング率は20GPa）<sup>35)</sup>。これは、軟鋼やマグネシウム合金に匹敵する値である。MFCコンポジットの密度は約1.5g/cm<sup>3</sup>なので、鋼鉄の1/5の軽さで鋼鉄と同等の曲げ強度を有する材料が得られたといえる。

MFC成形体の曲げ変形挙動を原料であるクラフトパルプの成形体と比較して図4に示す。パルプシートを積層複合した成形体の最大到達ヤング率および強度はそれぞれ19GPaおよび260MPaであった。図より、MFCシートから製造した成形物は、ヤング率はパルプシート成形物のそれとほぼ等しいが、破壊までのひずみが飛躍的に増大していることがわかる。パルプをマイクロフィブリルのレベルまで解繊することで、エレメント間の相互作用が増大し、伸び切り鎖結晶に由来する高強度が発現する高じん性の材料になったと思われる。

また、クラフトパルプのフィブリル化の程度と強度特性の関係について検討したところ<sup>34)</sup>、曲げ弾性率および曲げ強度は、フィブリル化の程度に対し直線的に増大するのではなく、数ミクロンのオーダーのエレメントがさらに解繊される点において、急激な増大を示すことが明らかとなった。繊維量の多い材料では、ナノファイバーの強度を発現させるために、マイクロレベルでの欠点の除去が重要であるといえる。

少量のナノファイバー添加の効果について検討した例として、マイクロフィブリル化セルロース強化PVAシートに関する研究がある。ナノファイバー添加量が増えるにつれて強度が増大し、10%のナノファイバー添加では引張強度を約2倍にまで増大できた<sup>7)</sup>。PVAとセルロースの親和性が良いことが高い補強効果が得られた理由であろう。我々は、バイオベースの樹脂であるポリ乳酸の補強について検討を進めている。アセトン溶媒中で非晶性ポリ乳酸とMFCを混合後、溶媒を除去し混練してコンパウンドを得た。熱圧成形したシートでは、10%のMFC添加で弾性率および強度をそれぞれ約1.3倍にまで増大できた<sup>37)</sup>。(図5)

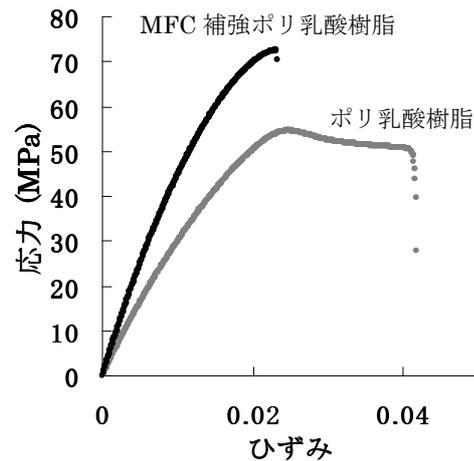


図5 ポリ乳酸樹脂におけるMFC補強の効果 (MFC10%添加)

## 6 ナノファイバー繊維強化透明材料

ナノファイバーには、透明樹脂の補強用繊維としての期待がある。ナノコンポーネントによる透明補強という考え方の基本にあるのは、光波長の1/10以下の大きさのコンポーネント（要素）は光の散乱を生じない、という物理的原理である。つまり、可視光においては、その波長：400-800nmの1/10以下の大きさの物体は、材料に混合されても散乱を生じない。このため、耐熱性あるいは強度特性に優れたナノ材料を透明樹脂中に均一分散することで、樹脂の透明性を保ったまま耐熱性あるいは強度特性を改善できる。

我々は、バクテリア（酢酸菌、*Acetobacter Xylinum*）が産出するセルロースマイクロフィブリル束が、幅 50nm と可視光波長に対して十分細く均一であることに着目し（図 6）、バクテリアセルロースによる透明樹脂の補強について検討している。バクテリアセルロースのペリクル（ナタデココの状態）からバクテリアを取り除いた後、熱を加えながらプレスで水を絞り出すと、フィルム状のシートが得られる。このシートに屈折率がセルロースに近い透明アクリル樹脂やエポキシ樹脂を注入するとシートは透明になる。繊維含有率が約 60%もあるにも関わらず、光透過率は透明樹脂に比べ 10%程度しか低下しない。高強度、低熱膨張の繊維

で補強されているので、この透明ナノ繊維強化材料は、鋼鉄に近い強度（曲げ強度：460MPa、引張強度：320MPa）とともに、ガラスやシリコン結晶に匹敵する低線熱膨張（3-7ppm/K）を示す。しかも、フレキシブルで大きく曲げられる<sup>40)</sup>。

また、ナノサイズ効果により透明性が保たれているため、幅広い屈折率を有する樹脂に対して透明補強が可能である<sup>41)</sup>。例えば、繊維を 60%含有した状態で、樹脂の屈折率を 1.53～1.64 まで変化させても、直線透過率の低減はわずか 2%以内に収まる。さらに、樹脂（ポリマー）は温度変化に伴い屈折率が変化するため、屈折率のマッチングにより透明性を得る場合は温度変化に伴って透明性が損なわれてしまうが、バクテリアセルロースで補強した複合材料は、20℃から 80℃まで温度を変化させても、透明性は全く変化しない（図 7）。バクテリアセルロースによる透明補強では、ネットワーク構造とマイクロフィブリルの高弾性率・低熱膨張性に起因して、わずか 7%の繊維添加で熱膨張係を 80ppm/K から 40ppm/K まで急激に低下できる<sup>42)</sup>。この間、直線透過率の低下は 2%である。また、セルロースナノファイバー補強材料の実用においては、セルロースの吸湿性が問題となることが多いが、セルロース表面の水酸基のみを選択的にアセチル基に置換することで、低熱膨張性や透明性を損なうことなく、透明複合材料の吸湿性をアクリル樹脂と同程度にまで抑制することができた<sup>43,44)</sup>。

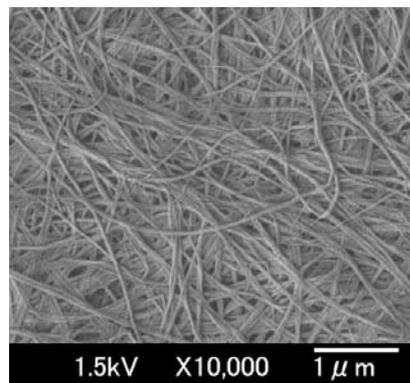


図 6 バクテリアセルロース(BC)シート  
(京都大学、伊福伸介博士提供)

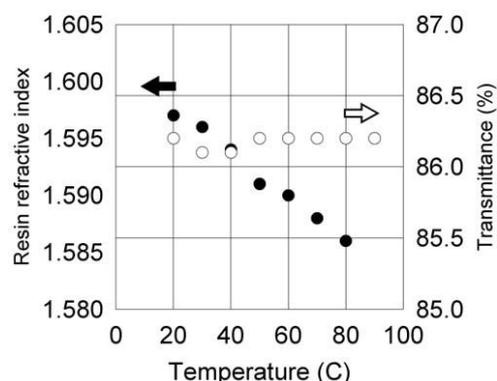


図 7 BC 補強透明材料における光透過率の温度

これらの成果を踏まえ、有機 EL (OLED) ディスプレイの透明基板 (有機 EL 素子を搭載し、ディスプレイとするための透明材料) への応用について検討した。現在の有機 EL は、低熱膨張のガラス基板上に搭載されているが、ガラス板は曲げられない。一方で、既存の透明樹脂板は曲げられるが、熱膨張が大きく、ディスプレイ製造過程で配線の切断や透明電極の破断などのトラブルが生じ、作製可能なディスプレイの仕様および出来上がったディスプレイの諸特性を低下させる要因となり得る。このことから、バクテリアセルロース補強透明材料の透明基板への応用について検討し、数々の処理プロセスの検討、改良を経て、ついにバクテリアセルロース補強透明材料上で有機 EL を発光させることに成功した<sup>45)</sup>。現在は植物繊維からの透明ナノコンポジットの開発も進めている。これまでに MFC をグラインダーで処理することで、均一なナノファイバーが得られること、それを用いたナノ繊維複合材料は、バクテリアセルロースと同等の透明性を有することが明らかになっている<sup>9)</sup>。しかし、グラインダー処理は、均一なナノファイバーを得るためには何度も処理を繰り返す必要があり、透明性の向上に反比例して、シートの強度特性が低下する<sup>46)</sup>。この点について、ネバードライのパルプやヘミセルロースを多く含むパルプを原料とすることで、損傷の少ない均一なナノファイバーが得られることが明らかになっている<sup>47,48)</sup>。

## 7 終わりに

セルロースナノファイバー材料は、工業材料としての分類では高分子材料あるいは高分子系複合材料になる。石油資源ベースの高分子材料と比較すると、セルロースは構造制御や化学修飾のバリエーションに乏しく、20世紀の物質文明を支えた華々しい高分子科学の表舞台にはいない。一方、持続可能な資源に基づく天然系材料として、木材・木質材料・紙パルプがある。古くから人類の生活を支えてきたこれらの木質系材料については、安価な大量消費型材料としてコスト削減につながる製造プロセス改良に主眼が置かれ、新たな材料開発への期待は薄い。

セルロースナノファイバーは、木材のダウンサイズで得られるエレメントの連続性という観点からは、まさに、この二つの材料、すなわち、セルロース材料と木質材料の間に存在する。しかしながら、セルロースナノファイバーをベースにして得られる材料には、この二つの材料の延長にはない高性能が得られる可能性がある。それは、高分子構造学的に言えば、伸びきり鎖微結晶のナノファイバーに基づく特性と言えるが、著者は、そこに生物材料の本質を見る。セルロースマイクロフィブリルやそのバンドル (束) は、少ない材料で茎・幹を支え、効率よく光合成を行うために、植物が長い時間をかけた進化の結果として獲得した構造であるからである。このセルロースナノファイバーのオーダーに、動かない植物が何億年にもわたり種をつないで来られた、構造用多糖としての合目的な構造制御が色濃く表れている。

アラミド繊維相当の強度特性で、石英ガラスと同等の熱膨張係数を有する幅 4nm のナノファイバーを、いつになったら人類は、常温・常圧、環境負荷の無い方式で大量に作り出すことが出来るだろうか。現在、材料では、金属、セラミックス、高分子、あるいは有機、無機という分類がなされているが、この様なセルロースナノファイバーの優れた特性を見ると、21世紀には、元素や化学構造で分類するのではなく、生物材料、非生物材料という分類が新たに出現すると考える。そこでの生物材料は、生物が進化の過程で獲得した構造に、人間の科学技術を融合させた汎用性高機能材料である。生物と人間の叡智がシンクロナイズした材料である。

生物機能の高度利用は医薬品や発酵食品では当たり前を受け止められている手法であるが、材料ではバクテリアセルロースの医療用途など、まだ特殊な分野に限られている。すべての植物の基本骨格物質であるセルロースナノファイバーの高性能が発揮した材料は、その様な生物機能の高度利用であると共に、資源的豊富さ、持続性から、特殊な材料ではなく汎用性大型材料となる。例えば、自動車の外板を鋼板から高強度ナノファイバー材料に置き換え、内装材料やタイヤをナノファイバーで高機能化することは、セルロースナノファイバーの特性を考えると可能である。この様なバイオ自動車の話をすると、「植物材料が鋼鉄に変わるなど・・・」と笑われるが、足りないのはセルロースナノファイバーを製造し、利用する人間の知恵であり、技術である。植物材料イノベーションの基盤を支える、セルロース材料学やセルロース化学のさらなる発展が望まれる。

#### 参考文献

- 1) I. Sakurada, Y. Nukushina and T. Ito, "Experimental determination of the elastic modulus of crystalline region in oriented polymers", *Journal of Polymer Science*, Vol.57, 651-660(1962).
- 2) D. H. Page and F. EL-Hosseiny, "The mechanical properties of single wood pulp fibres", *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol.9, 99-100(1983).
- 3) T. Nishino, I. Matsuda and K. Hirao, "All-cellulose composites", *Macromolecules*, Vol.37, 7683-7687(2004).
- 4) Y. Shimazaki, Y. Miyazaki, Y. Takezawa, M. Nogi, K. Abe, S. Ifuku and H. Yano, "Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofiber/Epoxy resin nanocomposites", *Biomacromolecules*, in press
- 5) A. F. Turbak, F. W. Snyder and K.R.Sandberg, "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential", *Journal of Applied Polymer Science*, Applied Polymer Symposium, Vol.37, 815-827(1983).
- 6) <http://www.woodwisdom.fi/?docId=12331>
- 7) T. Zimmermann, E. Pohler and T. Geiger, "Cellulose fibrils for polymer reinforcement", *Advanced Engineering Materials*, Vol.6, No.9, 754-761 (2004).
- 8) T. Taniguchi and K. Okamura, "New films produced from microfibrillated natural fibres", *Polymer International*, Vol.47, No.3, 291-294((1998).
- 9) S. Iwamoto, H. Yano, A. N. Nakagaito and M. Nogi, "Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers", *Applied Physics A*, Vol.81, No.6, 1109-1112(2005).
- 10) A. Bhatnagar and M. M. Sain, "Processing of cellulose nanofiber-reinforced composites", *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Vol.24, No.12, 1259-1268(2005).
- 11) H.-P. Zhao, X.-Q. Feng and H. Gao, "Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials", *Applied Physics Letters*, Vol.90, 073112(2007).
- 12) H. Yano, A. Iwatake, H. Yamauchi and N. Seki, "Production of plant originated cellulose nanofiber", *Proceedings of 55th annual meeting of Japan wood research society*, pp.105(2005) Japan wood research society.
- 13) A. Isogai, "Science of cellulose", 159-160(2003) Asakura Publishing.
- 14) T. Saito, Y. Nishiyama, J. Putaux, M. Vignon and A. Isogai, "Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose", *Biomacromolecules*, Vol.7, No.6, 1687-1691 (2006).

- 15) S. Janardhnan and M. M. Sain, "Isolation of cellulose microfibrils – An enzymatic approach", *Bioresources*, Vol.1, No.2, 176-188(2006).
- 16) A. Isogai, "Science of cellulose", 522-530(2003) Asakura Publishing.
- 17) D. Klemm<sup>1</sup>, D. Schumann, F. Kramer<sup>1</sup>, N. Hesler<sup>1</sup>, M. Hornung, H.-P. Schmauder and S. Marsch, "Nanocelluloses as innovative polymers in research and application", *Advances in Polymer Science*, Vol. 205, 49-96(2006) .
- 18) S. Yamanaka, K. Watanabe, N. Kitamura, M. Iguchi, S. Mitsunashi, Y. Nishi and M. Uryu, "The structure and mechanical properties of sheets prepared from bacterial cellulose", *Journal of Materials Science*, Vol.24, 3141-3145(1989).
- 19) A. Boldizar, C. Klason, J. Kubat, P. Naslund and P. Saha, "Prehydrolyzed cellulose as reinforcing filler for thermoplastics", *International Journal of Polymeric Materials*, Vol.11, 229-262 (1987).
- 20) V. Favier, H. Chanzy and J. Y. Cavaille, "Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers", *Macromolecules*, Vol.28, 6365-6367 (1995).
- 21) V. Favier, R. Dendievel, G. Canova, G. J. Y. Cavaille and P. Gilormini, "Simulation and modeling of three-dimensional percolating structures: case of a latex matrix reinforced by a network of cellulose fibers", *Acta Materialia*, Vol.45, No.4, 1557-1565 (1997).
- 22) M. A. S. A. Samir, F. Alloin and A. Dufresne, "Review of recent research into cellulosic whiskers: Their properties and their application in nanocomposite field", *Biomacromolecules*, Vol.6, No.2, 612-626 (2005).
- 23) L. Flandin, G. Bidan, Y. Brechet and J. Y. Cavaille, "New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties", *Polymer Composites*, Vol. 21, No.2, 165-174 (2000).
- 24) N. Ljungberg, J. Y. Cavaille and L. Heux, "Nanocomposites of isotactic polypropylene reinforced with rod-like cellulose whiskers", *Polymer*, Vol.47, 6285-6292 (2006).
- 25) A. P. Mathew, K. Oksman, and M. Sain, "Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC)", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, 2014-2025(2005).
- 26) K. Oksman, A. P. Mathew, D. Bondeson and I. Kvien, "Manufacturing process of cellulose whiskers/ polylactic acid nanocomposites", *Composites Science and Technology*, Vol.66, 2776-2784(2006).
- 27) I. Kvien and K. Oksman, "Orientation of cellulose nanowhiskers in polyvinyl alcohol", *Applied Physics A*, Vol.87, 641-643(2007).
- 28) H. Yano, A. Hirose and S. Inaba, "High strength wood-based materials", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.16, 1906-1909 (1997).
- 29) H. Yano, A. Hirose, P. J. Collins and Y. Yazaki, " Effects of the removal of matrix substances as a pretreatment in the production of high strength resin impregnated wood based materials", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.20, 1125-1126 (2001).
- 30) H. Yano, "Potential strength for resin impregnated compressed wood", *Journal of Materials Science Letters*, Vol.20, 1127-1129 (2001).
- 31) A. N. Nakagaito, H. Yano and S. Kawai, "Production of high-strength composites using microfibrillated kraft pulp", *Proceedings of 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium*, p.171-176(2002), Oregon State University.
- 32) H. Yano, S. Nakahara and A. N. Nakagaito, "The potential of microfibrillated plant fiber-based

materials”, Proceedings of 6th Pacific Rim Bio-based Composites Symposium, p.188-192(2002), Oregon State University.

33) H. Yano and S. Nakahara, “Bio-composites produced from plant microfibril bundles with a nanometer unit web-like network”, *Journal of Materials Science*, Vol.39, 1635-1638 (2004).

34) A. N. Nakagaito and H. Yano, “The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites”, *Applied Physics A*, Vol.78, No.4, 547-552 (2004).

35) A. N. Nakagaito and H. Yano, “Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure”, *Applied Physics A*, Vol.80, No.1, 155-159(2005).

36) A. N. Nakagaito, S.Iwamoto and H.Yano, “Bacterial cellulose: the ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites”, *Applied Physics A*, Vol.80, No.1, 93-97(2005).

37) A.N. Nakagaito, H. Yano, ”Toughness enhancement of cellulose nanocomposites by alkali treatment of the reinforcing cellulose nanofibers”, *Cellulose*, in press.

38) A.N. Nakagaito, H. Yano:

39) A. Iwatake, M. Nogi and H. Yano, “Cellulose nanofiber reinforced polylactic acid”, *Composites Science and Technology*, in press.

40) H. Yano, J. Sugiyama, A. N. Nakagaito, M. Nogi, T. Matsuura, M. Hikita and K. Handa, “Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers”, *Advanced Materials*, Vol.17, No.2, 153-155(2005).

41) M. Nogi, K. Handa, A. N. Nakagaito, and H. Yano, “Optically transparent bionanofiber composites with low sensitivity to refractive index of the polymer matrix,” *Applied Physics Letters*, Vol.87, No.1 (2005).

42) M. Nogi, S. Ifuku, K. Abe, K. Handa, A. N. Nakagaito and H. Yano, “Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites”, *Applied Physics Letters*, Vol.88, 133124 (2006).

43) M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo, S.Ifuku and H. Yano, “Property enhancement of optically transparent bio-nanofiber composites by acetylation”, *Applied Physics Letters*, Vol.89, 233123 (2006).

44) S. Ifuku, M. Nogi, K. Abe, K. Handa, F. Nakatsubo and H. Yano, “Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites”, *Biomacromolecules*, Vol.8, No.6, 1973-1978(2007).

45) H. Yano, M. Nogi, K. Handa and H. Kubota, “Utilization of bacterial cellulose for the substrate of organic EL display”, *Bioscience and Industry*, Vol.63, No.11, 28-29(2005).

46) S. Iwamoto, A. N. Nakagaito, H. Yano, “Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites”, *Applied Physics A*, 89, 461-466(2007).

47) K.Abe, S. Iwamoto, H. Yano: Obtaining Cellulose Nanofibers with a Uniform Width of 15 nm from Wood, *Biomacromolecules*, 8(10), 3276-3278(2007)

48) S.I wamoto, K.Abe, H. Yano, The effect of hemicelluloses on wood pulp nano-fibrillation and nanofiber network characteristics, *Biomacromolecules*, in press.

## 2. バイオナノファイバー原料としての バイオマス資源に関する国内予備調査

北海道におけるポテトパルプおよびビートパルプの製造  
および利用状況調査

**調査日時：**平成 19 年 9 月 25 日、26 日

**調査員および協力者：**

矢野浩之（調査員、京大・生存研）、中坪文明（協力者、京大・農）、西野孝（協力者、神戸大・工）、北川和男（協力者、京都市産技研）

**調査場所：**上川北部農協合理化デンプン工場、日本甜菜製糖株式会社総合研究所、ビート資料館、帯広地区甜菜農場

**目的：**バイオナノファイバーをベースとした新産業の創成を目指す国家プロジェクトにおいて、研究開発の進むべき方向、特許戦略、そのための研究コミュニティ形成を明らかにするために、海外におけるエネルギー資源作物廃棄物、農業廃棄物ならびに工業廃棄物からのバイオナノファイバー製造の可能性、その資源量、各国の研究動向について調査する必要がある。そのための準備として、国内における馬鈴薯カスや砂糖ダイコンカスの排出状況およびその特性を製造プロセスとの関連で調査した。

**調査地 1：上川北部農協合理化澱粉工場**

**北海道におけるデンプン製造の歴史ならびに調査工場の沿革**

北海道における馬鈴薯デンプンの製造の歴史は古く、遠く安政年間、函館亀田村に遡る。大正 5 年には第一次大戦の影響を受け、デンプン工場数は 18, 700 を越え、デンプンの生産も 50, 000 トンに達した。その後、工場数は減少したが、第二次大戦以降、甘味料不足を補うためのデンプン製造が盛んになり、2, 500 以上の工場が乱立した。製造法は戦後も戦前とあまり変わらない従来方式であったが、昭和 30 年に士幌町農協が初めて、デンプン製造工程の連続化と遠心分離器を精製工程に採用した大規模な合理化工場を建設した。これ以降、北海道のデンプン製造様式は急速に変化し、昭和 32 年より 36 年までに 7 つの合理化工場が相次いで建設され、従来方式の小型工場は逐次減少の過程をたどった。さらに、昭和 37 年頃より製造機械の国内開発が行われ、5 つの農協工場やいくつかの合併工場が建設された。



調査地である上川北部合理化澱粉工場は、昭和 42 年、原料の洗浄、磨砕、分離、精製、脱水、乾燥の単位操作を組み合わせ、これらの工程を迅速化、連続化することで大量生産を可能にした最新式の工場として設立されたものであり、以来、世界的なデンプン製造技術の進歩に合わせて改善が加えられ、北海道の代表的工場として発展してきた（上川北部農協合理化澱粉工場リーフレットより）



### 馬鈴薯デンプンと利用用途

馬鈴薯デンプンは、大部分は 20-70 ミクロンの粒子であり、サツマイモやキャッサバ、穀類のデンプンに比べ粒子が極めて大きい。また、糊化温度が低く膨潤しやすいため、粘度が急速に増加し粘性も強い。他のデンプンに比べ、透明度が高い点も特徴である。現在の主要な用途は、50%が異性化糖用、残りがカマボコやラーメン等インスタント食品用、片栗粉等である。

国内のデンプン需要は300万トンあるが、そのうちの250万トンがコーンスターチである。キャッサバデンプン（タピオカ）も輸入されている。これに対して、国内需給率を10%にすべく政府の補助が行われており、馬鈴薯デンプンが20万トン、甘藷デンプンが10万トン、計30万トンが国内で生産されている。タピオカデンプンが20-30円/kgであるのに対し、馬鈴薯デンプンは100円/kgである。

北海道では馬鈴薯は年間200万トン程度生産されており、このうち100-110万トンがデンプン用途であり、その20-22%がデンプンである。

### ポテトパルプの製造

上川北部農協合理化澱粉工場は、デンプン製造過程で排出される絞りかすを乾燥したポテトパルプを製造し販売している、国内唯一の工場である。なお、最新の工場では、馬鈴薯絞りかすは全量焼却しているところもある。デンプン用馬鈴薯ではデンプンが20-22%含まれる（高デンプン量品種、コナフブキ等の開発）が、一方で、馬鈴薯原料の9-10%が絞りかすとして排出される（80%が水分）。絞りかすを乾燥した「ポテトパルプ」（右写真）では、水分12.5%、炭水化物80%、粗繊維17%となっており、粗タンパク（4%）、粗脂肪（0.3%）、灰分（2%）も含まれる。脱水パルプとしては全道で10万トン排出され、その20%を固形分として考えると、ポテトパルプの生産ポテンシャルは2万トン/年となる。

馬鈴薯の収穫は8月下旬から12月初旬までの約3ヶ月であり、この間に製造されたポテトパルプは、紙袋あるいはサイロ（1-2万トンのキャパシティ）で保存される。

### ポテトパルプの用途

脱水した状態のパルプ（水分を80%程度含む）は500円/トンの価格で家畜の飼料として引き取られる。堆肥への添加も行われている。さらに乾燥してポテトパルプとしたものは、家畜飼料用として10円/kg、ワサビなどの食品増量材として30円/kgで販売している。今年になって、世界的なバイオエタノール増産の影響を受け家畜飼料が高騰したことで、家畜飼料として再注目され出した。

10年ほど前に、食物繊維としての利用を検討したことがあるが、砂など夾雑物の除去が難しく、歩留まりが低いことで実用化までには至らなかった。また、デンプンを $\alpha$ 化し、



トレーに加工するという試みもなされている。

#### ナノファイバー資源としてのポテトパルプの可能性：

今回の調査でポテトパルプの製造プロセスが明らかになった。原料である馬鈴薯の皮を残した状態で粉砕、デンプン抽出が行われるため、デンプンの濾過残渣であるポテトパルプには、土や泥などの夾雑物が含まれる。このため、ナノファイバー源としては、その除去が課題である。しかし、食品用途ではなく工業材料として考えるのであれば、1) 馬鈴薯デンプンが $\alpha$ 化により、他のデンプン材料より接着性に優れた成分に変わること、2) 固形分の約20%が粗繊維で、かつ、デンプンが80%近く残存していること、から、乾燥前のポテトパルプをリファイナーやグラインダー等の装置で機械的に処理し、加熱することで、 $\alpha$ 化したデンプンに20%程度セルロースナノファイバーが含まれたコンパウンドとなり、そのまま乾燥固化すると強固なトレーや容器が得られると考えられる。また、上記のコンパウンドについては、水溶性接着剤の増粘剤や補強剤としての用途も期待できる。

#### 調査地2：日本甜菜製糖（株）総合研究所、ビート資料館および周辺甜菜農場

##### 国内における甜菜と砂糖の生産量：

甜菜（ビート）は、アカザ科の寒冷地植物で、18世紀に砂糖が取れることが発見されてから、ヨーロッパを中心に栽培が急速に普及し、甜菜糖業の事業化が図られた。世界中で年間1億トンの砂糖が生産されているが、そのうちの約30%は甜菜由来で、残りはサトウキビ由来である。

北海道における甜菜の栽培は古く、遠く明治4年に遡る。甜菜は二年生の作物であるが、収穫は1年目に行われる。3月中旬にペーパーポッドに種まきをし、4月終わりに畑に移植、10月中旬に収穫される。甜菜は、葉と根を含めると約1.8kgで、その50%が葉、50%が砂糖を含む大根部分である。現在の作付け面積は約7万ヘクタールにのぼり、総収量は400－460万トンである

こうして生産された甜菜は16円/kgで工場に購入される。その後、低温で2月中旬まで保存しながら、糖抽出の加工を進める。現在製造されている糖は約70－80万トンで、糖生産の歩留まりは品種改良や技術改良により17%近くにまで達している（中国ではまだ12%程度とのこと）。

国内生産の砂糖が国内砂糖需要の25%を保つよう、ビート糖については60円/kgの補助金が付いており、200円/kgで購入され140円/kgで販売される。国内砂糖の25%のうち、20%がビート砂糖、5%がサトウキビ砂糖である。



### 調査企業の沿革：

日本甜菜製糖（株）は、第一次大戦による砂糖価格の高騰を背景に、大正8年に創立されたもので、我が国における甜菜糖業のパイオニアである。現在、甜菜については農業技術としては完成しており、時代に即応した事業展開を図るために、砂糖製造で培った技術を活かし、イーストやオリゴ糖、機能性素材の製造・販売も行っている。

### ビート（甜菜）砂糖の製造とビートパルプ：

大根部分は、ナタでなければ割れないほど強固である。砂糖ダイコンの成分比は、概ね水75%、糖17%、パルプ5%、その他の成分3%である。大根部分をキンピラゴボウ程度の細さに裁断し、温水で満たされた大型の糖抽出塔に下から投入し、温水と砂糖ダイコンの糖濃度の差を利用しながらショ糖を砂糖ダイコンの柔細胞中から抽出する。抽出後の原材料がビートパルプである。

ビートパルプはビート原料の約5%を占める。その組成は食物繊維：約80%、水分：約4.5%、粗タンパク：約9%、糖質：1.5%、粗脂肪：0.6%、灰分：3.0%となっている。さらに、80%の食物繊維の内訳は、ペクチン：19%、ヘミセルロース：36%、セルロース：23%、リグニン：3%であり、木材繊維と異なりリグニン量が著しく低いことが特徴である。北海道における年間のビート大根生産量を400万トンとすると、約20万トンのビートパルプが生産されていることになる。日本甜菜製糖（株）だけでも年間10万トンの乾燥ビートパルプが生産され、牛の飼料として32円－33円/kgで販売されている。

なお、東北林業大学、Han教授にお願いした中国のSugar Beet Research Instituteへの聞き取り調査では、ビートパルプの利用研究はあまり行われておらず、現在は、家畜飼料およびアルコール原料として1トン1000円（1円/kg）で取引されているとのことである。



### ナノファイバー資源としてのビートパルプの可能性：

今回の調査で、ビートでは温水抽出により、柔細胞の形態を保持したままショ糖を抽出していることがわかった。このため、ビートパルプは夾雑物が少なく、その点がポテトパルプと異なる。また、上述したように、リグニン量が3%と著しく低いため、比較的単純な機械的処理でナノファイバー化できる。純度の高いセルロースナノファイバーを得る上ではペクチン、ヘミセルロースをどの様に除去するか、が重要な課題であるが、一方で、ペクチン、ヘミセルロースをバインダー成分あるいは相溶化成分として上手く利用することができれば、ポリマーナノコンポジットのフィラーとして有用である。ビートパルプは、広範囲の産地から一つの製糖工場に持ち込まれるため、年間10万トン程度のまとまった量を安定して確保出来る可能性がある。その点も工業原料としてのポテンシャルを有しているといえる。

### 3. バイオナノファイバー原料としてのバイオマス資源に関する 海外調査

ブラジル、インドネシア、タイ、オーストラリア、韓国、北米

## 1) ブラジル

**調査日時**：平成 19 年 9 月 17 日～21 日

**調査者**：アントニオ・ノリオ・ナカガイト（京都大学生存研研究所 特任助教）

**調査場所**：Institute of Chemistry of Sao Carlos, University of Sao Paulo, Usina Santa Candida, city of Bocaina, state of Sao Paulo

From September 17<sup>th</sup> to 21<sup>st</sup>, 2007 I visited the Institute of Chemistry of Sao Carlos, University of Sao Paulo and spent a week with Prof. Sergio A. Yoshioka. His researches involve among other things, two studies related to sugar cane and ethanol. The first research consists in producing ethanol from sugar cane bagasse by enzyme assisted processes. Another study is the production of biodiesel from waste cooking oil. Biodiesel is a liquid fuel source largely compatible with petroleum based diesel fuel. The most common method for its manufacture is synthesis by reacting a glyceride-containing plant oil with a short chain alcohol such as methanol or ethanol in a step known as transesterification.

Animal and plant fats and oils are typically made of triglycerides which are esters of free fatty acids with the trihydric alcohol, glycerol. In the transesterification process, the alcohol is deprotonated with a base to make it a stronger nucleophile. As can be seen, the reaction has no other inputs than the triglyceride and the alcohol. Normally, this reaction will proceed either exceedingly slowly or not at all. Heat, as well as an acid or base are used to help the reaction proceed more quickly. The acid or base are not consumed by the transesterification reaction, thus they are not reactants but catalysts.

Almost all biodiesel is produced using the base-catalyzed technique as it is the most economical process requiring only low temperatures and pressures and producing very high conversion yield. Prof. Yoshioka is developing new alternative methods to produce biodiesel at a low cost without using alkali as catalyst.

On September 19<sup>th</sup>, I gave a small seminar entitled “Bionanocomposites based on cellulose microfibril” to graduate students of the Institute of Chemistry.

In the following week, we visited a sugar and alcohol producing plant, Usina Santa Candida in the city of Bocaina, state of Sao Paulo. The sugar cane processing up to the production of cane bagasse is described as follows.

Sugar cane consists approximately of 12wt% of fibers, 18wt% of sugar and minerals, and 70wt% of water. Cane is harvested manually (whole stem) or mechanically (chopped into 20-25 cm sections) and the transport to the factory is mainly by trucks (Fig. 1).



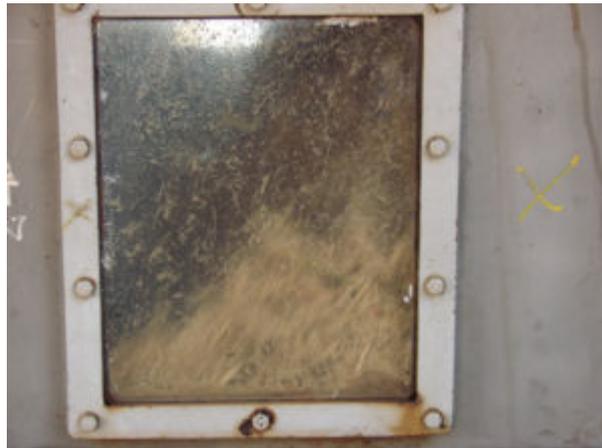
**Fig. 1** Sugar cane is transported to the factory by trucks.

The unloading is accomplished by hillo-type cranes (Fig. 2 left) or hydraulic tilter for side tipper trucks in the case of chopped cane (Fig. 2 right). The feed table receives the cane loads and transfers them to metal conveyors that carry the cane to the mills. Washing of cane is carried out on the feed tables, to remove foreign matter as earth and sand. Chopped cane is never subjected to washing as it causes the loss of sucrose in water.



**Fig. 2** Left: whole canes being fed by hillo-type crane. Right: chopped cane being unloaded.

The next stage is the cane preparation. The purpose of this section is to increase cane density to improve milling, and to achieve maximum splitting of cells to release the juice, for better extraction. There are two knife sets that cut the cane into smaller pieces to increase density. Then the cane pieces are fed into a grinder and a shredder. After preparation, the cane bed is spread into a rubber belt conveyor where an electromagnet removes ferrous material. After that the cane is fed into the mills.



**Fig. 3** Sugar cane being prepared to feed the mills.

Milling separates the juice contained in the sugar cane. Cane is passed through two rollers under a specific pressure and rotation. The cane originally holding about seven parts of juice, after passing the first milling unit the proportion drops to about 2.5. In the next mill units, the bagasse are subject to a process called imbibition, which consists of adding water in order to dilute the remaining juice to increase sucrose extraction. Cane is passed successively through a total of 6 mill units. An important although secondary objective of milling is to produce a final bagasse suitable for fast burning in the boilers.



**Fig. 4** Left: sugar cane being squeezed in the mill. Right: sugar cane bagasse ready to feed the boilers.



**Fig. 5** Sugar cane bagasse.

Bagasse consists of 46% of fibers, 4% of dissolved solids, and 50% water. The bagasse production is about 240kg to 280kg per tonne of cane. About 101 million tonnes of sugar cane bagasse is produced annually in Brazil [3]. Bagasse is fed into pressure boilers where water is converted to vapor. The steam is used to move steam turbines, and mechanical energy is obtained. The turbines power the choppers, shredders, mills and also generate electricity used in the various processes in the factory. The steam released by the turbines is reused as energy for the sugar and alcohol manufacturing processes. All of the generated bagasse is burned as fuel. The excess electricity cogenerated is sold to the consumer electricity grid.

Current mills are driven by steam turbines, however new plants tend to adopt mills coupled to electrical motors with much more efficient energy conversion. This tendency will decrease the demand for vapor generation, and as a consequence bagasse will be less required as a fuel, raising the necessity to utilize these fibers in new applications other than just being burned. One of the prospective uses would be the use of bagasse as reinforcing elements in new green bio-based composites.



**Fig. 6** Left: steam turbine driven mills. Right: boiler.

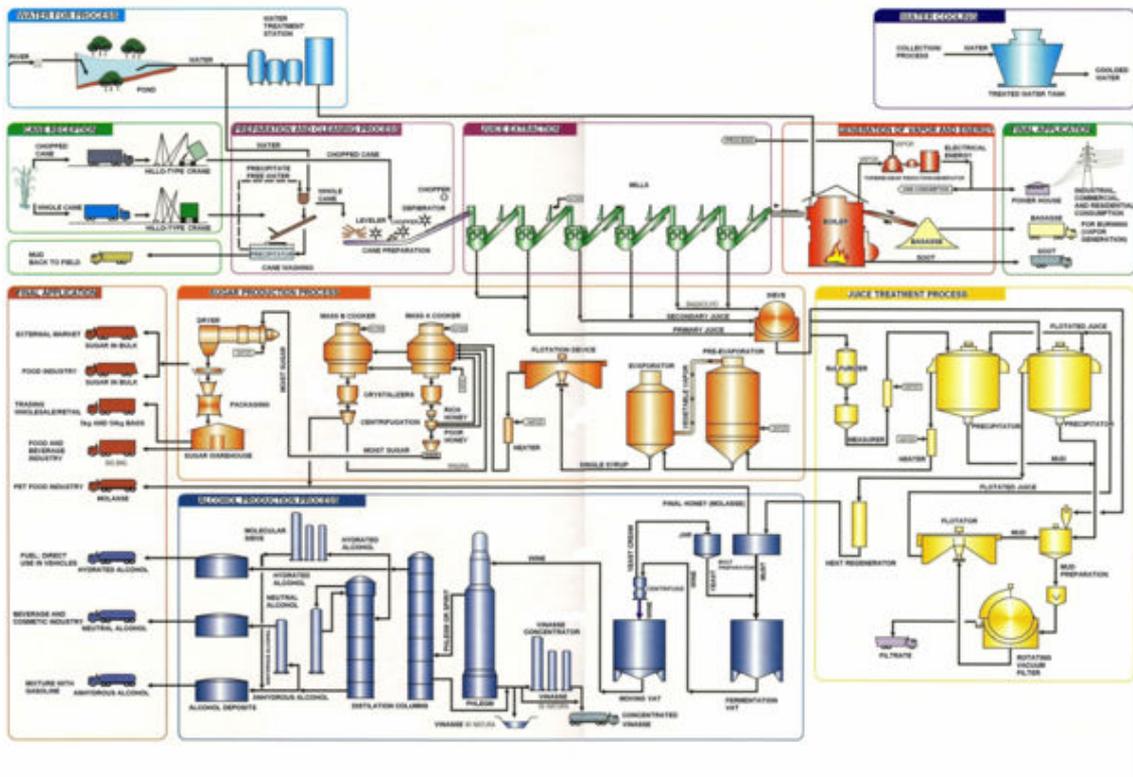


Fig. 7 Flow chart of sugar, alcohol, and energy production.

References:

1. [http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel\\_production](http://en.wikipedia.org/wiki/Biodiesel_production)
2. [http://www.copersucar.com.br/institucional/ing/academia/cana\\_acucar.asp](http://www.copersucar.com.br/institucional/ing/academia/cana_acucar.asp)
3. Satyanarayana K G, Guimaraes J L, Wypych F (2007) Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part I: Source, production, morphology, properties and applications. Composites 38: 1694-1709

## 2) インドネシア

**調査日時：**平成 19 年 10 月 30 日～11 月 2 日

**調査者：**矢野浩之（京都大学 生存圏研究所）

**調査場所：**ジャワ島：キャッサバ農地、小規模キャッサバデンプン工場、  
スマトラ島：キャッサバデンプン加工工場、  
Starch Technology Center

**キャッサバ農地、小規模キャッサバ工場：Kampung Jambatan, Sukaraja, Bogor**

**同行：Dr. Bambang Subyanto, Dr. Subyakto, Biomaterials Unit, LIPI**



写真 1

キャッサバの栽培について写真 1 に示す。写真左より、キャッサバ:植栽して 6 ヶ月ほど経ったキャッサバの芽の出ない枝を、長さ 20 cm 程度に切り取り地面に挿し木。2 週間ほどで枝から芽が出てくる。次の写真は 3 ヶ月。一番右の写真は 6 ヶ月。大体 10 ヶ月程度で収穫。それ以上だと、繊維質が増えてくる。ただ、収穫までの期間は種によって異なる。

**小規模キャッサバ工場：**本工場はローカルなスターチ製造工場としては典型的なもの。

**処理プロセスの概略：**皮を剥いたイモを農家から購入→槽内で足で踏みながら洗浄（写真 2, 上段左写）→粉砕器（針のついたドラムが回転。それにイモを押しつける）で粉砕→



写真 2 ジャワ島のローカル工場における  
キャッサバデンプン製造プロセス

振動する (3-5Hz?) フィルター上に水と共に流し込み (写真 2, 中段) → 下の水槽にデンプンが溜まり、それが水路 (幅 15cm 程度) を通って、いくつか並んだ貯留槽へ。→ フィルター上に残った絞りかすは、そのままフィルターの端部から排出。→ 排出されたカスは一個所に集められ (写真 2, 下段右)、それからこぶし大に固められて天日乾燥へ (食品として販売)。→ デンプンは、貯留槽から、直径 80 cm 程度の竹ざるに上げられ、1 日天日乾燥 (写真 2, 下段左)。本工場の処理能力は原料のイモベースで 6 ton/day.

**経費等** : キャッサバポテト (皮をむいたものを購入 9 : 800RP/kg (75RP→1 円)

デンプン : 4000RP/kg で販売 (最近では購入価格が下降気味。4700RP/kg の時も)。ここから原料費、人件費、動力費等を差し引くと、オーナーの収入は 50 万 RP/day の収入。

デンプン抽出後の絞りかす (乾燥重量で 20%以上が繊維質) : こぶし大に固めて天日乾燥し、食品用途で販売。900RP/kg。500 万 RP/month の収入。

従業員数 24 名 (男性 : 12 名、27,000RP/day. 女性:10,000RP/day, 12 名. これに食事とタバコ・コーヒーがつく)

### スマトラ島ランポン州調査

**協力者** : Dr. Enny Sudarmonowati, Research Center for Biotechnology, LIPI

ランポン州はスマトラ島南部に位置する。ゴムやオイルパームとともにキャッサバも主要な産物である。現在、中国系企業、韓国系企業、インドネシア企業が出資によるバイオエタノール工場建設が 6 ヶ所で計画中である。

### キャッサバ農地

最初に、現在建設中のキャッサバをソースとしたバイオエタノール工場を訪問した。向上内部の見学は出来なかったが、工場裏のキャッサバ栽培試験地を見学出来た。接ぎ木 (grafting) によるキャッサバ生産性向上に関する試験が行われていた。接ぎ木はタイで開発された技術であり、タイではキャッサバに関する研究が盛んである。キャッサバの野生種 (Wild) は光合成能力に優れ、一方、栽培種 (Cultivate) は、キャッサバイモの生産力に優れる。

このため、接ぎ木によって生産量が 6kg/plant から 60kg/plant へと 10 倍増大するとの話もあるそうだが、この試験地では、50ton/ha の生産量が接ぎ木で 60-100ton/ha に増大した。写真 3 は、植え付け後 7 ヶ月のイモである。14 ヶ月で倍近くまで増えるとのこと。接ぎ木で収穫量が増えるようになったことから 18 ヶ月くらいまでは農地に置いておける様になった。その間のデンプン量低下は 2-5% 程度である。現在、接ぎ木の技術はランポン州全体に急激に広がっている。



写真 3 接ぎ木 (左) と従来栽培品の比較

## キャッサバデンプン加工工場(Umas Jaya Agro)

ランポンには1000ヘクタールのキャッサバ農地があり、デンプン製造工場が60以上ある。キャッサバは1年半程度は農地に置いておくことから、生産量の季節変動は無い。デンプン含量はスマトラ産キャッサバでは24-25重量%、これに対してタイ産キャッサバは30重量%のデンプンを含むとのことである。

デンプンの抽出プロセスについて、写真4に示す。近隣の農家で栽培されたキャッサバ（訪問時は色と大きさの異なる二種



写真4 キャッサバデンプンの抽出プロセス

類があった)は、集荷後トラックで工場に運び込まれ、トラックごと計量後、洗浄プロセスに回される。その後、皮付きのままスクリー状の破砕機で砕かれた後、遠心装置でデンプン水溶液が漉し取られる。フィルター上に残った絞りかすは、圧搾装置でさらに絞られデンプン水溶液が絞り出された後、屋外に堆積される。

本工場では、1日500トンの原料キャッサバを処理し、そこから100トンのデンプン(12-13重量%の水分を含む)とともに、200トン(82-83%が水分)の絞りカスが排出される。原料キャッサバの価格は440RP/kg(上述のジャワ島では800RP/kg)。1円を75RPとして換算すると1kgあたり約6円である。デンプンは3500RP/kg(上述のジャワ島小規模工場では4000RP/kg)である。絞りかすは30RP/kgで家畜飼料として販売している。別の工場では、絞りかすを乾燥し、同じく家畜飼料として1kgあたり340RPで販売している。この工場を所有する企業、Umas Jaya Agro社は、他にも2つの工場を所有しており、トータルでデンプン生産量は日産450トンである。

なお、絞りかすは、現時点ではエタノール製造原料とすることはなく、エタノールは原料キャッサバから直接製造される。

## BBTP:Starch Technology Center (Lampung Tengah)

本センターは、Agency for the Assessment and Application of Technology の下部組織で、1981年に、JICA の支援で創設された。当初は1970年代のオイルショックに関係し、デンプンからのエタノール製造研究を行っていた。その後、1986年からはデンプンの変成等、デンプン研究に方向を転換した。しかし、世界のバイオエタノール需要の増大に伴い、2004年以降、創設時に建設したエタノール製造プラントを使用し、再度、バイオエタノールを中心に研究開発を行うようになった。年間の研究開発費は、4兆RP(約5300万円)である。プラントは50トンの原料から日産8klのエタノールを生産する能力を有している。6.5kgのキャッサバから1リットルのエタノールを得ている。キャッサバ原料を380RP/kgとして計算すると、エタノールの価格は、装置費や人件費を含まないで1リットルあたり3800RP(約50円)となる。サトウキビの糖蜜(Molasses)からのエタノールは、1リットルあたり3200RPである。本センターでは、アミロースやアミロペクチンといった酵素技術を用いたエタノールの生産性向上について研究を進めている。次年度からは、もみ殻や稲ワラ、木材などからのバイオエタノール製造についても研究を開始する予定である。

キャッサバ原料100kg中、固形分は30kg。エタノール製造後に8kgの発酵残渣が残る。この1.5-2kgが粗繊維である。これは、キャッサバ原料の1.5-2%、固形分の5-8%に相当する。この発酵残渣については、本研究センターでは、現在、グルコースに変換し、さらにエタノール化しようとしている。調査者は、この様な発酵残渣から、写真6に示す均一なセルロースナノファイバーを製造することに成功しており、発酵残渣をセルロースナノファイバー源として利用することは、グルコース化を経てエタノールを製造するよりも、より高付加価値な利用であると考えている。



写真5 エタノール製造プラントの発酵タンク

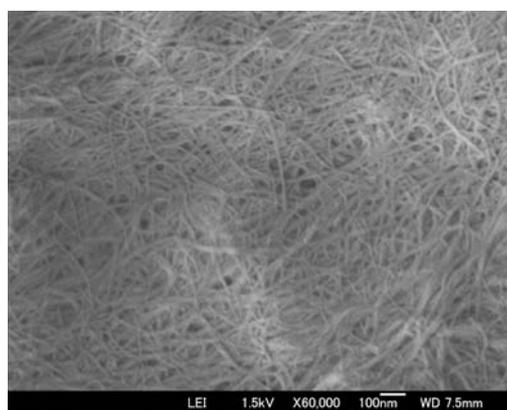
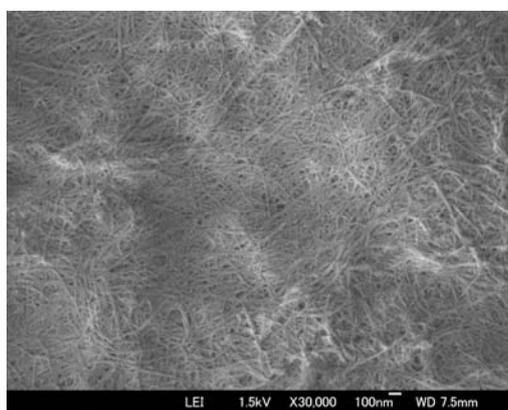


写真6 キャッサバのエタノール発酵残渣から得たバイオナノファイバー

### 3) タイ

調査員（研究協力者）

京都大学大学院農学研究科 森林科学専攻生物材料化学分野 教授 中坪文明

京都大学大学院農学研究科 森林科学専攻生物材料化学分野 准教授 高野俊幸

Kasetsart 大学林学科森林学分野 准教授 Somkid Siripatanadiloik

#### 1. はじめに

タイ国は、北緯5度から20度の熱帯にあり、5月～10月が雨季、11月～4月が乾季である。インドシナ半島の中央部に位置し、カンボジア、ラオス、ミャンマー、マレーシアの4カ国と国境を接している。国土面積は、513115 km<sup>2</sup>（日本の国土面積の約1.4倍）である。森林面積は約30%で、農地面積の比率が高い。総人口は、約6060万人（日本の総人口の約半分）、宗教は、95%が仏教徒であるが、南部：マレーシア国境地域に、数%のイスラム教徒が在住する。経済の基盤は、農業で、農林・漁業就業者比率は59%（1997年統計）を占める。

調査員は、平成20年2月16日～22日に亘り、タイ国におけるタピオカ（キャッサバ：*Manihot esculenta* Crantz.）およびサトウキビ（砂糖黍：*Saccharum officinaum*）の生産およびその利用状況について、主に、それらの農産廃棄物からのバイオナノファイバー（BNF）の生産の可能性の観点から、調査を行った。

左図に、タイ国におけるタピオカのプランテーションの分布状況を示す。分布が高いタイ国中央東部地区の Nakhon Ratchasima 県を今回の調査地として選んだ。

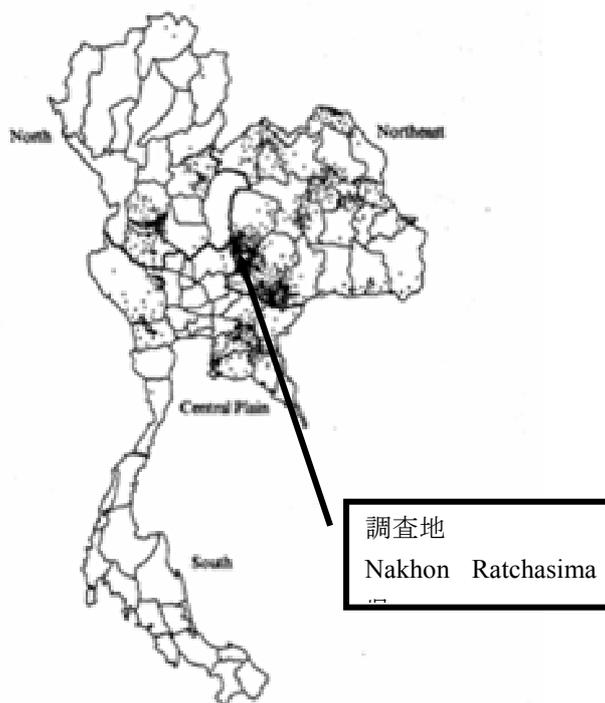


Figure 1. Distribution of cassava planted area in Thailand in 1993/94.  
Each dot represents 1000 ha.  
Source: DOAE, 1998.

## 2. タピオカの生産、および利用状況

タイにおけるタピオカの栽培面積は、約600万～700万 rai (1 ha=6.25rai) で、年間生産量は2260万トン(2006年統計)、平均生産量は1rai 当り3～5トンである。主要なタピオカの生産県は、Nakhon Ratchasima 県、Chaiyaphum 県、Chacheongsao 県、Chonburi 県、Kamphangphet 県である。(前頁参照) 今回の調査は、主要な生産地である Nakhon Ratchasima 県の Pakthongchai 区域で行った。タピオカ根茎の利用は、チップス生産とデンプン生産に大別される。その比率は、ほぼ同程度である。チップスは、そのほとんどがペレットとして輸出されているが、その他わずかの自国消費とチップ輸出がある。一方、デンプンは、輸出用と自国消費が同程度で、後者は、家庭用、食品工業用(甘味料、サゴパールなど)、製紙用、合板用、繊維用などに広範囲に利用されている。(やや古いデータ(1998年)であるが、タピオカの利用状況のデータを右図に示す。)

タピオカは、5～8月にかけて植栽され、6～12ヶ月後に収穫されるので、原料が供給されない9～10月には、工場の稼働が休止され、臨時の従業員は、解雇される。今回の調査では、タピオカの耕作地の現況、チップ製造工場(Pakthongchai チップ製造工場)、デンプン製造工場(Korat Flour Industry Co. LTD., Eiamheng Tapioca Starch Industry Co. LTD.)の見学を行った。

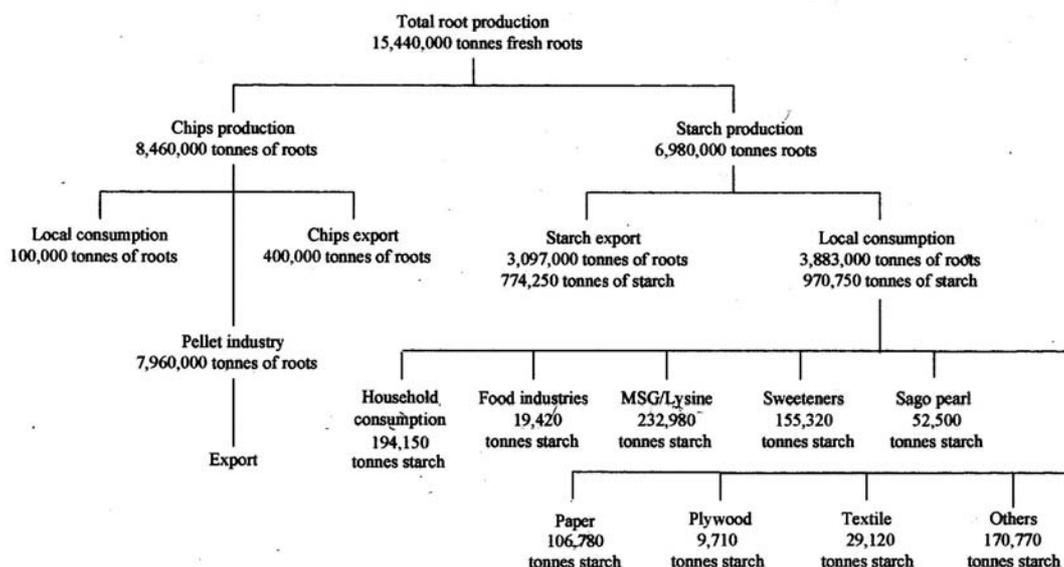


Figure 6. Distribution of cassava roots for industrial processing in Thailand in 1998.

Note: Modified starches are partially distributed over export, food, and the paper, textile and plywood industries.

Source: Modified from TTTA, 1999.

### **Pakthongchai チップ製造工場 (Nakhon Ratchasima, Soengsang)**

この工場では、1000 t/月のタピオカ塊茎 (2500Baht/t) を天日干し (4~5日間) にし、約600 t/月のタピオカチップを生産している。その他に、デンプン工場からのタピオカ抽出残渣(400~700 Baht/t)を天日干し (4~5日間し、家畜飼料(4000~7000Baht/t)を製造している。このような家内工業的な製造工場は、近辺に、数箇所点在している。製造工程は、非常に粗雑であり、持ち込まれた根茎は、洗浄、皮むきすることなく、そのままチップでチップ化され、野外で乾燥される。すなわち、製品は、皮を含み、砂・泥などが混入している。したがって、このチップからBNFを製造するためには精製工程が不可欠である。一方、天日干しされたタピオカ抽出残渣は家畜飼料に利用されているので、BNF製造に際し、それとの競合は避けられない。



写真1：タピオカチップの天日干し



写真2： タピオカチップ (拡大図)



写真3：タピオカ抽出残渣の天日干し

## **Korat Flour Industry Co. LTD** (Nakhon Ratchasima, Soengsang)

この工場は、日産 400 トンの製造設備（1 系列）を有する中規模のデンプン製造工場（従業員：180 名）であり、360,000 t/年のタピオカ塊茎（2400Baht/t）から、90,000 t/年のタピオカデンプンを生産し（収率：約 25%）、その他に、バーク（皮）が 7200t/年（2%）（シアン成分を比較的多く含む）、抽出残渣が 120,000～130,000 t/年（35～37%）得られている。デンプンは、主に、日本、台湾、香港、中国、マレーシアに輸出されている。バーク（皮）は、マッシュルーム生産の培地、家畜飼料として利用されている。抽出残渣（含水率：75～80%）（4000～7000Baht/t）は、通常、10%がタブレット、20%が食用酢の製造、70%が家畜飼料に供されている。タブレットは、通常、ヨーロッパに輸出されているが、昨年、7,000 t の韓国からの発注（用途不明）があった。製造工程は、持ち込まれた根茎は、人手による除根、大きさ調整の後、機械によるはく皮―洗浄―破碎―抽出―ろ過し、抽出液と抽出残渣を得る。抽出液からは、濃縮乾燥後、タピオカデンプンを得る。工場廃液は、メタン発酵による燃料用メタンガス製造に利用されている。したがって、この工程から排出されるバーク（皮）と抽出残渣が、BNF の原料の候補となりえる。

バーク（皮）については、枝、根などが混入しているため、BNF の製造の原料としては不相当と考えられる。抽出残渣については、パルプ化の必要がなく酵素処理のみで BNF が製造できると思われ、BNF の製造原料としての可能性が高いが、家畜飼料および最近のバイオエタノール生産原料としての利用と競合する。



写真 4：タピオカのストックヤード



写真 5：タピオカ搬入工程



写真 6：メタン発酵装置のドーム（タピオカ抽出残渣）



写真7：タピオカ皮むき工程



写真8：デンプン抽出工程



写真9：タピオカの皮などの残渣

**Eiamheng Tapioca Starch Industry Co. LTD. (Nakhon Ratchasima, Soengsang, Tambon Khutbot)**

この工場は、日産 800 トンの製造設備（3 系列、1 系列は製紙用デンプン製造専用ライン）を有する最新鋭（2000 年稼動）の大規模のデンプン製造工場であり、1200,000 t/年のタピオカ塊茎から、300,000 t/年のタピオカデンプンを生産し、抽出残渣が 420,000 t/年(300～700Baht/t, 含水率：75～80%)得られている。デンプンは、30%が輸出に、70%が国内向けである。抽出残渣は、家畜飼料として利用されている。この工場と上述の中規模工場の生産内訳は、ほぼ同様である。また、本工場のオーナーは、国会議員であり、選挙中のため不在であり、面会できなかったが、工場の責任者に面会した。なお、最新鋭設備であるため、写真撮影は不可であった。ここでも、家畜飼料および最近のバイオエタノール生産原料としての利用と競合する。



写真10 タピオカ抽出残渣

### 3. サトウキビの生産、および利用状況

タイにおけるサトウキビの栽培面積は、667万 rai (1 ha=6.25rai) で、年間生産量は4960万トン(2005年統計)、平均生産量は1rai 当り7.4tである。主要なサトウキビの生産県は、Nakhon Ratchasima 県、Khon Kaen 県、Karnchanaburi 県、Suphanburi 県、Nakhon Sawan 県である。今回の調査は、タピオカの主要生産地と重なる Nakhon Ratchasima 県の Pakthongchai 区域で行った。サトウキビは、4~7月に春植え(中部地域)、10~12月に秋植え(北部・東北部)され、9~12ヶ月後に収穫されるので、原料が供給されない7~9月には、タピオカの工場と同様に、工場の稼働が休止される。今回の調査では、砂糖製造工場(N.Y.Sugar Co.LTD)の見学を行った。

#### N.Y.Sugar Co.LTD. (Nakhon Ratchasima, Soengsang, Amphur Kornburi)

まず工場に到着して驚いたのは、搬入待ちの200~300台のトラックが搬入待ちをしており、場合によっては、2日間待たされることもあるとのことである。この工場では、まず Farmer's manager と会談した後、Process manger を交えて、バンコック出張のため不在であった director (Manoo Leopairoj 氏)と約30分間のインターネット会議を行った。BNF製造には大変興味を持たれたが、バガスをBNFの製造に用いた場合の代替エネルギーが問題であると指摘された。これについては、バガス中のセルロースのみをBNFに利用し、その残渣をエネルギーに利用する方策が考えられた。この会議の後、director の直接の許可を得て、見学を行った。

この工場は、20,000 t/日のサトウキビ(700Baht/t)から、10%の砂糖(2,000 t/日, 14,000Baht/t)、77%のバガス(15,400t/日, 500Baht/t, 含水率:50%)、15%の糖蜜(3,000 t/日, 1000~2000Baht/t)、4%のスラッジを生産している。

砂糖は、70%が輸出用、30%国内向けである。排出されるバガスは全て、工場の自家発電のための燃料として利用されている。過剰の電気(100,000kW/h)は、電力会社に販売している。糖蜜は、バイオエタノール原料として、外販している。スラッジは、農家に無償提供している。

製造工程は、持ち込まれたサトウキビは、カッティングー粉碎ー抽出ーろ過し、抽出液と抽出残渣であるバガスに分別される。抽出液は、再ろ過によりスラッジが取り除かれ、次いで、1次濃縮後、2次濃縮により砂糖が製造される。バガスは、ほとんどが野積みされていたが、一部、雨季の燃料用に別途保管される。

BNFの利用の可能性としては、抽出残渣であるバガスが対象となるが、前述のエネルギーとの競合、および再パルプ化が必要な可能性が考えられる。



写真1 1 サトウキビを満載したトラック



写真1 2 工場から排出されるバガス



写真1 3 貯蔵用のバガス

(付属データ)

現地で、工場見学の際いただいたタピオカ抽出残渣、バガス・サンプルの含水率を測定したので、その結果を付記しておく。

サンプル	含水率 (%)
タピオカ抽出残渣 (K社)	71.1
タピオカ抽出残渣 (E社)	79.6
バガス (N社)	44.4

#### 4. おわりに

以上、東北タイ地域（Nakhonratchasima）のタピオカとサトウキビの生産状況とその利用の現状を、4ヶ所の工場見学を通して調査した。水の豊富な Bangkok 周辺から米作に好ましい地域が広がり、次第に水の供給の制限を受ける高地である、この地域は米作りよりはタピオカとサトウキビ生産に適した地域であり、特にこの地域のタピオカ生産は農地の 90%を占めている。従って、Bangkok を発し東北へ 300Km の Nakhon r atchasima に至る道路は米作の田んぼから畑作のタピオカへと変化する。原料依存性のタピオカおよびサトウキビ工場は、この地域に点在し、それらの工場へ向かう、タピオカおよびサトウキビ満載のトラックに頻繁に遭遇し、それらのトラックの方向から自ずと工場の所在地が解るほどである。建設中のバイオエタノールプラントも見受けられ、今後、BNFの利用を考えていく上で、バイオエタノールとの競合は不可避である。最後に、調査の感想であるが、タイ国での情報収集には、人脈が重要であり、適切な情報を得るためには、人脈の活用が肝要であることを痛感した。



写真14 タピオカ畑



写真15 建設中のバイオエタノールプラント

#### 4) オーストラリア

**調査日時：**平成 20 年 2 月 14 日～21 日

**調査者：**矢野浩之（京都大学生存圏研究所）

**調査場所：**クイーンズランド工科大学、オーストラリア科学産業研究機構林産物研究所、オーストラリア紙・パルプ研究所（モナシュ大学）

クイーンズランド工科大学（Queensland University of Technology）

Sugar Research and Innovation

受け入れ研究者：Ian O'Hara: Senior Research Fellow, Tom Rainey: 研究員

Sugar Research and Innovation は、ブリスベン市内にあるクイーンズランド工科大学にある Center for Tropical Crops に所属している。スタッフと学生を含め、20 名程度のグループである。50% が企業、50% が Ministry（おそらく州政府）の出資で、サトウキビからの糖成分の抽出技術とともに、Bagasse からのパルプ製造や木質材料製造に関する研究を進めている。現在、オーストラリアでは 20 名程度の研究者がバガスの利用について研究を行っているが、この Queensland University of Technology は、その中心的存在である。



写真 1 Tom Rainey 研究員

これまで同じクイーンズランド州内のマッカウェイ(Mackay)で独立した研究施設として活動を行っていたが、2年前に Queensland University of Technology に移ってきた。

サトウキビの糖蜜(Molasses)やバガスのセルロースからのバイオエタノール製造が、最近の Sugar Research and Innovation の重要テーマであり、関連予算も多くつき始め、人員もさらに 10 名ほど増やすとのことである。すでにマッカウェイに、1 日で、800kg のバガスから、80 リットルのエタノールと 40kg のリグニンを製造するプラントを建設している。これまで、バガスについては、オーストラリアでは、燃焼して発電をしているところもあるが、バガスを貯蔵するスペースが限られ、サトウキビ工場から排出されるバガスの約 80%は燃やして廃棄しているという。ブラジルと異なり、エネルギー利用の面ではあまり進んでいない印象を得た。

バガスの有効利用として、Tom Rainey 研究員は、紙用パルプの製造について研究している。同氏は、アデレード大学の化学工学科を卒業し、製紙会社で働いた後、現在のグループに加わった。オーストラリアのバガスはパルプ化後の濾水性が悪く、抄紙速度が遅い。これは、オーストラリアでは技術の進歩もあり、サトウキビから徹底的にサトウを搾り取っており、そのため、副産物として得られるバガスの繊維は、破断し曲がっていたり、細かな繊維が含まれる。これに対して、例えば、アルゼンチンのバガスは真っ直ぐで、得られるパルプの性質も良いとのことである。Rainey 研究員は、工場で排出されるバガスの繊維を分級(Separation)し、細かな部分を取り除くことで濾水性の改善、抄紙速度の向上に成功している。

バガスは、木材に比べリグニンを取り除きやすく、蒸解に要する時間は、木材の 1/4 程

度で良い。例えば、140℃、3%NaOHの条件であれば、木材で30分かかるところをバガスは7-8分で蒸解を終えることができる。パルプ化に用いる部分は、茎の外皮部分(Bast fiber、60-70wt%)で、髓(Pith、30-40wt%)は使用しない。外皮は、40-45%がセルロース、18-21%がリグニン、25-35%がヘミセルロース(多くはXylan)である。現在、オーストラリアでは、乾量で400万トンの外皮が利用可能である。従って、バガス由来のセルロースナノファイバーは、年間16万トン程度と見積もれる。

パルプ原料としてのバガスの特徴は、

原料費がユーカリの1/4。なお、パルプとしてはユーカリが800US\$/tonであるのに対し、700US\$/ton。これは、バガスパルプの質が良くないためである。なお、リサイクルパルプは150US\$/ton

バガスを集めるシステムはすでに出来ているが、輸送費等のコストの点では半径50km以内で集めることが望ましい。

現在、世界におけるバガスの産出量は170百万トン(乾燥重量ベース)。サトウキビの葉も加えると、サトウキビのバイオマス資源量は、340百万トンと見積もられている。これは、世界の木材年間消費量1750百万トン(Rowell, 1998)と比較して、決して少ない量ではない。リグニンを除去しやすい点、ナノファイバー化を考えた場合マクロな繊維の破断は大きな障害とはならない点、等を考えると、バガスからのセルロースナノファイバーの製造は、パルプやバイオエタノールより高い付加価値が得られる有効利用法として検討に値する。今回の訪問では、Sugar Research and Innovationのメンバーを対象に調査員が行っている植物系ナノファイバーの製造と利用に関する研究講演を行ったが、大変興味を持たれた。

## オーストラリア科学産業研究機構林産物研究所

(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, CSIRO、Forest Biosciences)

受け入れ研究者：Dr. Noel Clark, Dr. Warwick D. Raverty

オーストラリア科学産業研究機構（CSIRO）は科学・産業に関わる国の研究機関として幅広い分野をカバーしている。その中で、今回訪問した林産物研究所は、木質バイオマス資源に関する研究開発において世界を代表する歴史ある研究所であり、今回訪問調査を行った紙・パルプ研究は、木材保存、木質材料などの研究と共に多くのスタッフを抱える重要な分野として位置づけられている。林産物研究所（組織替えにより 2008 年より Forest Biosciences）の研究費の 40 - 45% は外部資金である。

紙・パルプ研究グループでは、インクジェット印刷による電子ペーパーの開発、そのためのシート表面改質といった次世代エレクトロニクスデバイスを指向した研究から、梱包用厚紙の耐久性評価試験法の開発、といった実用的な研究まで幅広い研究が行われている。最近の重要なテーマは、木質資源からのバイオエタノール製造、ヘミセルロースからの有用ケミカルス製造である。バイオエタノール製造に関しては、製造プロセス開発だけでなく、輸送を含めた製造システムの開発が行われており、ガソリンとの混合、バイオマス生産地で粗バイオエタノールまで製造してから、都会のハブとなる工場で最終製品に仕上げ、輸送にかかるコスト、エネルギーを低減する、といったアイデアに基づく研究が集中的に行われている。紙・パルプに関するナノテクノロジーについては、現在は行われていないが、今後の研究テーマとして大変興味を持っており、関連分野の研究者を新たにスタッフとして北米から迎えるとのことであった。



## オーストラリア紙・パルプ研究所 (モナシュ大学)

Australian Pulp & Paper Institute (Monash University)

受け入れ研究者：Prof. Gil Garnier, Dr. Ian Parker, Dr Warren Batchelor

オーストラリア紙・パルプ研究所は、モナシュ大学化学工学科所属の研究所で、同大学のクレイトンキャンパス内にある。オーストラリアにおける紙・パルプ研究の拠点として、産業界との連携のもと研究と教育を行っている。

これまでCSIRO、紙・パルプ研究グループと共同で、印刷用紙の表面修飾に関する大型プロジェクトを産業界と国からの研究経費で7年間行ってきた。現在は、その後継大型プロジェクトの立ち上げを検討している。その中で、紙・パルプにおけるナノテクノロジーは重要なテーマの一つと考えられている。具体的な内容については紹介されなかったが、林産物の高度利用、高付加価値化の観点からのナノテクノロジー開発は、産業界からの期待も大きい、とのことである。

調査者は、調査者らが行っているバイオナノファイバー製造、バイオナノファイバー材料に関する研究について講演を行ったが、参加者も多く、活発な議論を行うことが出来た。研究所の所長であるProf. Gil Garnierを始めとする主要メンバーとの懇談からは、オーストラリアにおける紙・パルプ研究分野での大型プロジェクトとして、ナノテクノロジーを盛り込んだテーマが提案される可能性は極めて高いと感じられた。



## 5) 韓国

調査員：李承桓（産総研バイオマス研究センター）

### 韓国エネルギー技術研究院未来源泉技術研究本部（Korea Institute of Energy Research）

ナノ素材研究センター

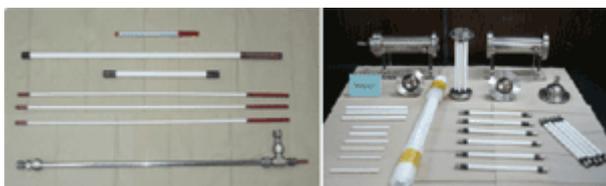
Dr. Han Sung-Ok

ナノ素材研究センターは分離膜素材、吸水/吸着素材、天然繊維を利用した環境にやさしい高分子複合材料、触媒素材など可能性エネルギー新素材開発及び応用研究を実行している。主な研究内容を以下のようなものである。

- Environment-friendly biocomposites using electron-beam irradiated natural fibers
- Honeycomb made of inorganic sheet having nanoporous adsorbents for VOC abatement or dehumidification
- Inorganic membranes for CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and bioethanol recovery
- Inorganic aerogel and hollow sphere for thermal insulation
- High photo-luminescent phosphors for white LED



Adsorptive honeycomb rotor and TSA system for VOC concentration



Ceramic membranes and their module for mid-temperature carbon dioxide separation



LED chips and LED bulbs for illumination

Dr. Han は韓国工業化学会 2007 年の春の学術大会期間中に、環境・エネルギー特別シンポジウムの中で “ナノ天然資源を利用したナノバイオハイブリッドエネルギー素材” という題目の小研究グループ会議を開催した。研究所、大学、業界などで 80 名が参加してナノセルロースの製造技術、特性、国内外開発動向などについて議論を行った。Dr. Han はナノバイオハイブリッドエネルギー素材について、また国立森林科学院の研究者は“ナノセルロース製造技術”、特許庁の研究者は“ナノ天然素材及びこれを利用したエネルギー特許動向分

析”などについて発表を行い議論を行った。

まだ、具体的な研究成果の発表は見当たらないが、このようなシンポジウムが開かれるように、今後、韓国でもナノセルロースの製造及び複合材料への応用研究が活発に行われることがわかる。

## ソウル大学

ソウル大学森林科学部環境材料科学専攻

バイオ複合材料及び接着科学研究室

(Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science)

Dr. Kim Hyun-Joong

Dr. Kim の研究室は環境にやさしいとしてバイオ複合材料の開発を活発に行っている。天然繊維を含めて籾殻などの副農産物も天然フィラーとして用いている。マトリックス樹脂としては生分解性樹脂を主に利用している。最近ではナノセルロースを含めた天然のフィラーの利用も始めて、ナノ技術を利用した先端のバイオナノ複合座量の研究を通じて高付加価値のある製品の開発に力を入れている。

下の図は Dr.Kim の Homepage からの写真を引用している。また、最近の複合材料に関する発表論文を載せた。



[Thermal Properties of Bio Flour-Filed Polypropylene Bio-Composites With Different Pozzolan Contents](#), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 89(3), 821~827

[Preparation of SIS/SBS-based UV-cross-linkable Pressure Sensitive Adhesives using the Thiol-ene Reaction](#), Journal of Adhesion Science and Technology, 2007, 21(7), 589~603

[The Curing Performance of UV curable Semi-Interpenetrating Polymer Network Structured Acrylic Pressure Sensitive Adhesives](#), Journal of Adhesion Science and Technology, 2007, 21(7), 575~588

[Effects of natural-resource-based Scavenger on Adhesion Properties and Formaldehyde Emission of Engineerd Flooring](#), Journal of Adhesion and Technology, 2007, 21(3-4), 211~225

[Thermal Properties of Bio Flour-Filed Polypropylene Bio-Composites With Different Pozzolan Contents](#), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, 89(3), 821~827

[Effects of natural-resource-based scavengers on the adhesion properties and formaldehyde emission of engineered flooring](#), Journal of Adhesion Science and Technology, 2007, 21(3-4), 211~225

[The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene \(MAPP\) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites](#), Composites Part A: Applied science and manufacturing, 2007, 38(6), 1473~1482

[Effect of different compatibilizing agents on the mechanical properties of lignocellulosic material filled polyethylene bio-composites](#), Composite Structures, 2007, 79, 369~375

[Effect of compatibilizing agents on rice-husk flour reinforced polypropylene composites](#), Composite Structures, 2007, 77(1), 45~55

[Thermal properties of bio-flour-filled polyolefin composites with different compatibilizing agent type and content](#), Thermochimica acta, 2006, 451(1-2), 181~188

[Properties of lignocellulosic material filled polypropylene biocomposites made with different manufacturing processes](#), Polymer Testing, 2006, 25(5), 668~676

[Enhanced Interfacial Adhesion of Bioflour-Filled Poly\(propylene\) Biocomposites by Electron-Beam Irradiation](#), Macromolecular Materials and Engineering

[Biodegradability of bio-flour filled biodegradable poly\(butylene succinate\) bio-composites in natural and compost soil](#), Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5), 1117~1127

[Thermal Properties of Lignocellulosic Filler-Thermoplastic Polymer Bio-Composites](#), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

[Biodegradability and Mechanical Properties of Agro-Flour-Filled Polybutylene Succinate Biocomposites](#), Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(4), 1513~1521

[Thermal Properties of Agro-Flour-filled Biodegradable Polymer Bio-Composites](#), Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2005, 81(2), 299~306

## 6) 北米

調査日時：平成 20 年 1 月\*\*日～\*\*日

調査者：能木雅也（京都大学生存圏研究所）

調査場所： ゴードンカンファレンス、ブリティッシュコロンビア大学、トロント大学

### 1. ゴードンリサーチカンファレンス

**Crowne Plaza, Ventura, California**

**January 13-18, 2008**

今回のゴードンリサーチカンファレンス複合材料部門は、“Realization of Multi-Functional Composites by Nano Scale Control（ナノスケール制御による多機能コンポジットの実現）”をテーマに掲げて開催された。規定定員に達する 135 名の研究者が最先端の研究発表と活発な議論が繰り広げ、複合材料分野がナノコンポジットの時代を迎えた雰囲気になり満ち溢れていた。

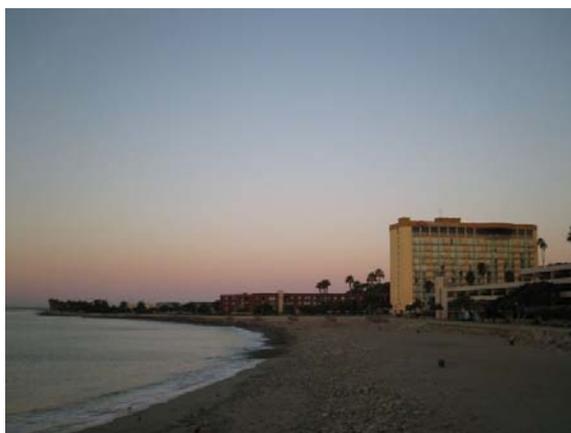


写真 1 ゴードンリサーチカンファレンス会場

### セルロースナノファイバーに関する研究報告

Prof. Oksman による "Cellulose nanowhiskers reinforced biopolymers"に関する研究報告が行われた。フィラーとしてセルロースナノウィスカー（CNW）、マトリクスにはポリビニルアルコール(PVA)またはセルロースアセテートブチレート（CAB）を用い、二軸混練機によるコンポジット製造を検討していた。主な内容は以下の 4 点である。1) CNW 水懸濁液と CNW フリーゾドライのプラスチック混練の検討（両者とも同じ機械特性を示した）、2)界面活性剤（リン酸エステル）の効果（添加量が増えるに従い機械特性は悪化）、3)可塑化剤の効果（機械特性が向上）、4)CNW 磁場配向によるナノコンポジット開発。

### 複合材料分野におけるセルロースナノコンポジットの研究動向・評価

座長 Prof. Prijs は開会の辞において、ナノスケール制御コンポジットとして樹木を例に挙げ、石油に依存しない天然資源を利用したナノコンポジットへの強い期待を語っていた。しかしながらこの分野では“シリカ・クレイ・カーボンナノチューブ”が主要フィラーであり、セルロースを始めとしたバイオマスナノコンポジット研究はほとんどされていない。

Prof. Oksman の講演は非常に多くの質問を受け、セルロースナノコンポジットに対する関心の高さを物語っていた。しかしながら質問内容は、セルロースナノファイバーの基本性能、コンポジットの作成方法・評価方法など基本的な内容が多く、複合材料分野ではセルロースナノファイバーは非常になじみの薄い材料であり、セルロースナノコンポジットに関する研究はまだ浸透していないと実感した。



写真2 ゴードン会議集合写真  
(最前列右5人目 Chair: Prof. Peijs、左4人目 Prof. Oksman)

機関 ブリティッシュコロンビア大学 (University of British Columbia)

部局 森林学部 (Faculty of Forestry, Department of wood science)

所在地 Main mall, Vancouver, BC, Canada



写真3 Forest Science Centre 外観

#### 所属機関の概要

ブリティッシュコロンビア大学(UBC)はバンクーバー市西端にある州立の総合大学で、のべ4万8千人の学生が学ぶ西部カナダ最大の大学であり、トロント大学やマギル大学に次ぐカナダ国内における有数の名門大学である。林学部は Forest Science Center 内にあり、UBC 開校の5年後の1920年に設立され、莫大な森林資源を持つカナダの林学、林産学分野の研究の発展に貢献してきた。林学部は Forest Resources Management、Forest Science、Wood Science の三学科によって構成され、現在では70を超える研究室があり、海外から多くのポスドク研究者や留学生を受け入れ、多岐にわたる研究が行われている。

#### 氏名・所属

助教授 John F Kadla 博士

John F Kadla 博士は、Wood Science 学科の Advanced Biomaterials Chemistry 研究室を運営し、現在は、5名のポスドク研究員と6名の大学院生の計8カ国の国際色豊かなメンバーで構成されている。John 博士は1998年にノースカロライナ州立大学の助手、2002年には同大助教授を勤め、2003年よりブリティッシュコロンビア大学のスタッフとして現職を勤めている。また、John 博士はアメリカ化学会の Cellulose and Renewable Materials の Secretary や Chair を務めている。

#### 専門とする研究分野

ノースカロライナ州立大学では Hou-Ming Chang 教授の下、リグニン化学や紙・パルプ科学など木質材料科学の研究を中心に展開を図って来た。具体的にはパルプ化によるパルプの単離の合理化を目的にセルロース含有量の多い樹種の選抜や、遺伝子操作によりパルプ化が容易となる樹種の創製に従事し、また、創製した樹種の近赤外分光法による評価法を確立するなど、専門分野は多岐にわたる。近年では有機化学的手法を積極的に取り入れ、セルロース分子やリグニン分子に誘導体化を施し、新規な機能性の材料を創製するなど、

より精密な分子レベルでの材料設計に特化し始めている。特にセルロースの位置選択的誘導体化によるセルロースの分子挙動や機能性制御について強い興味を持ち、現在ではこの研究をテーマとした複数のプロジェクトが進行している。また、セルロースに位置選択的な化学修飾を施し、微細かつ規則的にパターンニングされたハニカム状の構造体の開発や、アセチル化されたセルロースを用いたナノサイズの粒子の開発等、セルロースナノ材料の開発を中心に研究を展開し、**Biomacromolecules** など、天然高分子の専門誌に成果を報告している。更に最近ではセルロースナノファイバーの調製に有効であるエレクトロスピンニングについての研究を開始している。また、セルロースと同様に木材の主要構成成分であるリグニンの利用したナノコンポジットの研究開発についても取り組み、世界的な評価を受けている。

## 最近のトピックス

### 1. セルロース誘導体を用いたナノハニカム状の薄層フィルムの調製

非常に微細な多孔質フィルムはフォトニック結晶やマイクロリアクター、マイクロアレーチップや、組織培養の足場などとしての利用が広く考えられ、そのような多孔質材料の開発が精力的に行われている。近年、高分子を有機溶媒に溶かした溶液表面に水蒸気を吹き付ける事によって、溶液表面において水の液滴が鋳型の役割を果たし、微細かつ均質なハニカム構造をした薄層フィルムの製造法が開発されている。同様の方法を用いて、これまでにセルロース誘導体を出発原料としたハニカム状フィルムの作成が試みられており、いくつかの報告がなされているがそれらはいずれも不均質なものであった。John 博士は均質なハニカム材料の創製には高分子の親水基と疎水基のバランス、およびそれらの官能基の置換位置が重要であることに着目し、2,6 位には疎水基、3 位には親水基を選択的に導入したセルロース誘導体を合成し、ハニカム状フィルムの作成を行った。得られたフィルムは非常に均質なハニカムパターンを形成し、その様子が SEM により広視野において観察されている。現在はカナダ政府から資金援助を受け、疎水基および親水基の置換位置を変えてフィルム形成能の違いを調べたり、相転移機能を持つ親水性官能基を導入し、温度や pH による形質変化を引き起こす機能性フィルムの作成を試みている。

### 2. エレクトロスピンニングによるセルロースアセテートナノファイバーの作成

これまでに、酢酸セルロースにジオールを添加することにより、ジオールが水素結合によってセルロースを架橋するために、非常に粘稠なゲルを形成するという知見を得ている。この特性を利用してエレクトロスピンニング法によるセルロースナノファイバーの作成を試みている。溶液の粘性はナノレベルの均質なナノファイバーの作成において非常に重要な要素となる。現在はエレクトロスピンニング装置の試作機が完成し、溶媒や添加するジオールの鎖長を変化させて、均質なナノファイバーを得るための条件検討を行っている。最近ではセルロース溶剤として認知され始めたイオン性液体を用いて検討も行っている。今後はセルロースアセテートの位置選択性や、アセチル置換度、セルロース重合度などがナノファイバーの形状に及ぼす影響について調べて行く予定である。また、ナノファイバー作成後、脱アセチル化によって純粋なセルロースナノファイバーを作成することも検討している。このことと関連して、セルロースアセテートの溶解性や相分離挙動などの溶液物性に付いての知見から多孔質のナノ粒子の開発にも成功している。

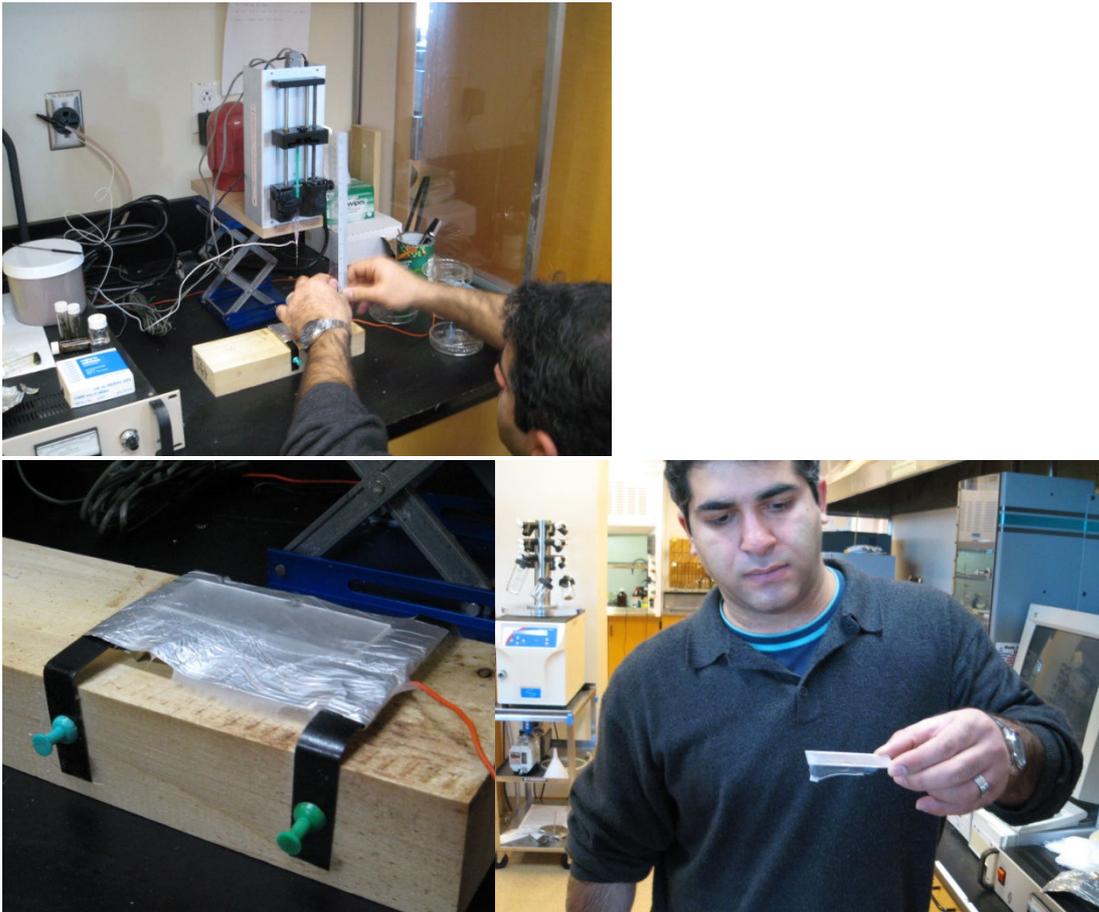


写真4 エレクトロスピンされたセルロースマット

### 3. リグニン由来のカーボンファイバーコンポジットの作成

パルプ化処理の際に得られる副産物であるリグニンが炭素材料へと変換可能である事に着目し、廃棄物であるリグニンの炭素繊維への変換を行っている。リグニンを熔融紡糸した後、不活性ガス雰囲気下、加熱することによりカーボンファイバーが得られる。現在、高強度性能が要求される車体などの低コスト化を目的に、リグニン由来の炭素繊維補強プラスチックの創製を行いつつある。

#### 実験設備

壁一面に計4台ドラフト装置が設置され、有機化学実験は全てドラフト内で行われる。また、3箇所真空ラインが設置されており、無水反応や、無酸素下での重合反応を行うための設備が整えられている。更に研究室内で300MHzのNMRや元素分析装置を所有しており有機合成を行うには申し分無い環境となっている。また、示差走査熱量計(DSC)や熱量計測定装置(TGA)などの熱分析装置や、動的粘弾性測定装置(DMA)やレオメーターなどの粘弾性測定装置、その他にはサイズ排除クロマトグラフィー(GPC)、顕微IR、X線散乱測定装置などを所有しており、有機合成に始まり、得られた試料のキャラクタリゼーションを行い、その材料の物性や機能性を評価するに至るまでの一連のことが研究室内で賄えるようになっている。

### 3. トロント大学

(University of Toronto, Canada)

受け入れ研究者の氏名、所属部署：

M. M. Sain (教授)、Centre of biocomposites and Biomaterials Processing



写真5 University of Toronto, Faculty of Forestry 外観

**現在の専門分野：** バイオベースナノコンポジット、木質プラスチック複合材料  
**セルロースナノ材料に関する活動状況**

これまで、木粉または植物繊維/プラスチック複合材料の研究開発を行ってきた。同研究所に大豆油 (soybean oil) などのバイオプラスチックに関する研究室があるため、all bio-based composites や食品トレイなどの発泡材料に関する研究も行っていた。ここ数年は、セルロースナノファイバーに関する研究が占める割合が多くなっているようである。



写真6 二軸混練機

写真



7 Injection molding machine とその成型物 (椅子の座面)

#### 最近のトピック

特筆すべきことは、大学内の建物に小規模なプラントスケール射出成型機を組み立てて

いることである。二軸混練機や他の射出成型機に比べると、現在はあまり本格稼働していないようであるが、今後はこの装置を用いて自動車用セルロースコンポジットの開発が期待される。また、大豆油を用いたセルロースナノファイバー透明コンポジットの研究開発も積極的に行われているようである。



写真8 小規模プラントスケール射出成型機（左上）、発泡食品トレイとその金型（右上）  
ならびにシート成型機（下）

#### 4. 各種バイオマス資源からのナノファイバー製造

## 4. 1 植物からのナノファイバー製造と物性比較

### 1. はじめに

植物細胞壁の基本骨格であるセルロースマイクロフィブリルは、その優れた物理的性質とナノファイバー形状により、複合材料の補強材やフィルター等、幅広い分野での利用が期待されている。また、セルロースナノファイバーの利用は、植物系バイオマス（未利用木材や農業廃棄物等）の資源化促進の一助となると考える。

植物原料からマイクロフィブリルを単離する際、高圧ホモジナイザーやグラインダー等を用いた機械的解繊がしばしば行われる。しかしながら、マイクロフィブリルが織り成す複雑な多層構造（図1）や乾燥パルプ中に生じるフィブリル同士の凝集は、均一な解繊を行う際に大きな障壁となる。

本稿では、木材をはじめとする種々の植物原料からセルロースナノファイバーを単離する手法を検討し、得られたナノファイバーの形状や物理的性質について報告する。

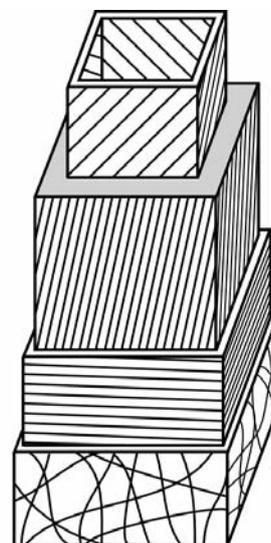


図1 木材細胞壁の模式図

### 2. 方法

はじめに、木粉（ラジアータマツ、粒径  $250\mu\text{m}$ ）を用いてナノファイバーの単離を試みた。脱脂した木粉に亜塩素酸塩法およびアルカリ処理を行うことによってマトリックス成分（リグニンおよびヘミセルロース）を除去した後、グラインダーによる解繊処理を行った。得られた繊維についてSEM観察を行うとともに、濾過製膜により得られた繊維シートの引張試験を行った。その他の原料として、稲わらおよびポテトパルプ（じゃがいもデンプンの搾りかす）にも同様の単離処理および分析を行い、得られた結果の比較および考察を行った。

### 3. 結果および考察

乾燥溶解パルプをグラインダーにより一回解繊した場合、単離される繊維の径は15-100nmと不均一である（図2左）。これは、パルプ中のマイクロフィブリルが水素結合により強固に凝集しているため、一度のグラインダー処理では十分に解繊出来ないことを意味する。それに対して木粉の場合、マトリックス除去処理から解繊処理までの工程において、試料を未乾燥状態に保つことによってフィブリル間の水素結合を防ぎ、グラインダーによる解繊を容易にした<sup>1)</sup>。結果、一度のグラインダー処理により約15nmの均一な繊維径をもつナノファイバーが得られることが確認された（図2右）。図2を比較すれば、乾燥パルプおよび木粉から得られるナノファイバーの均一性においてその差は歴然である。

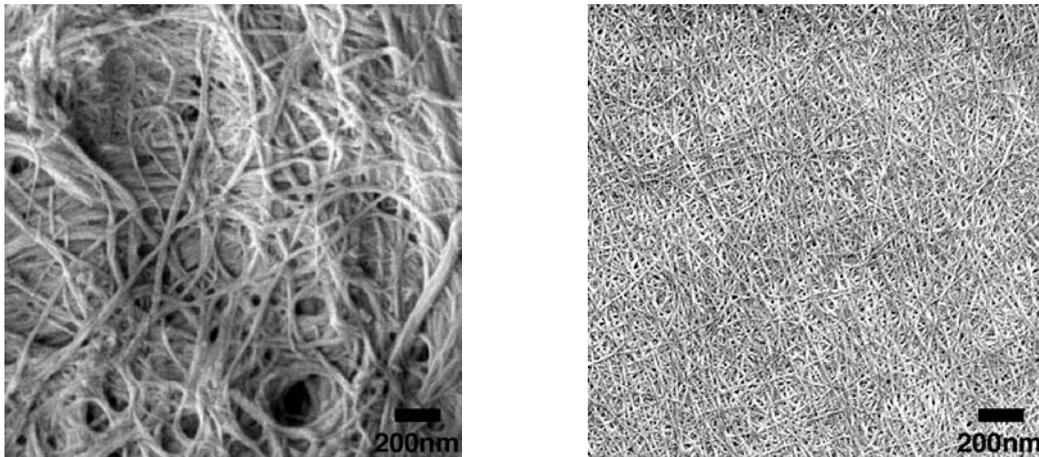


図2 グラインダー処理により得られるセルロースナノファイバー  
(左: 乾燥溶解パルプ、右:木粉)

このように木粉から得られたナノファイバーの繊維径は可視光波長（400-800nm）に対して十分に小さく光の散乱を生じないため、透明樹脂と複合化しても高い透明性は保持される<sup>2)</sup>（図3）。さらに、高い物性を有するセルロースにより補強されているため、得られる複合体は高強度かつ低熱膨張性を示す。

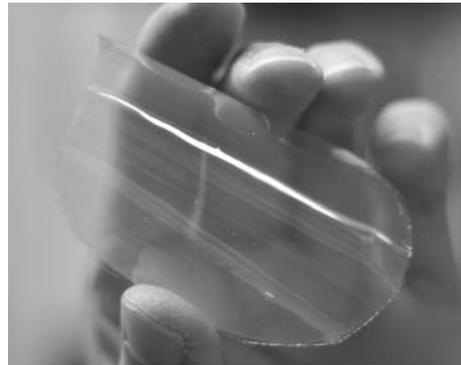


図3 木材ナノファイバー由来の透明複合体

試料を未乾燥状態に保ちながら解繊処理を行うこの手法を、木材以外の植物原料に用いてナノファイバーの単離を行った。得られた繊維の観察結果を

図4に示す。稲わらおよびポテトパルプともに、一度のグラインダー処理により木粉同様に均質なナノファイバーが観察される。しかし詳細に観察すると、各原料から単離されるナノファイバーの繊維径には多少の違いが見られる。原料間における繊維径の違いは、解繊前の細胞壁にも同様に観察されるため、この違いはマイクロフィブリルの凝集様式に

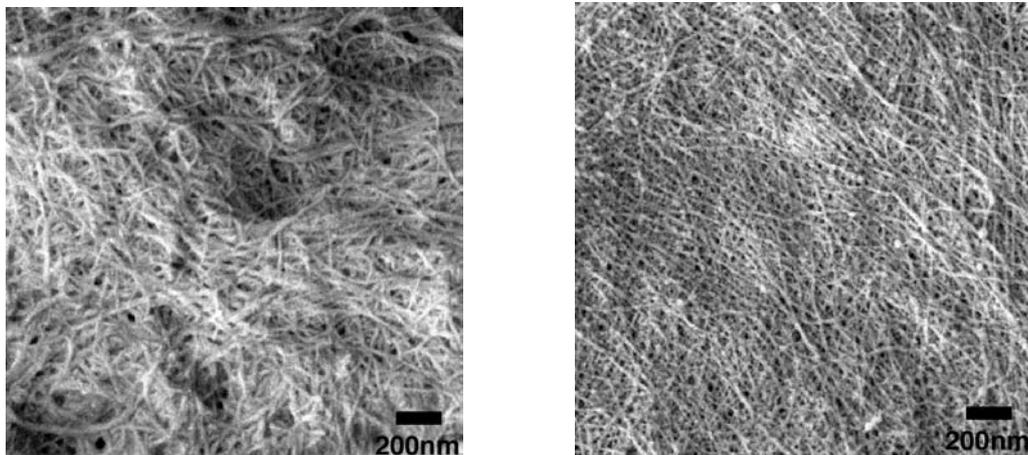


図4 グラインダー処理により得られるセルロースナノファイバー  
(左: 稲わら、右:ポテトパルプ)

起因しているのかも知れない。

各原料から単離されたナノファイバーから、濾過製膜によってシートを作製し、引張試験を行った。原料間に生じるシート密度の違いを考慮し、全ての密度を 1.55 (セルロースの密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )に相当) としてヤング率および強度を算出し比較した (図 5)。

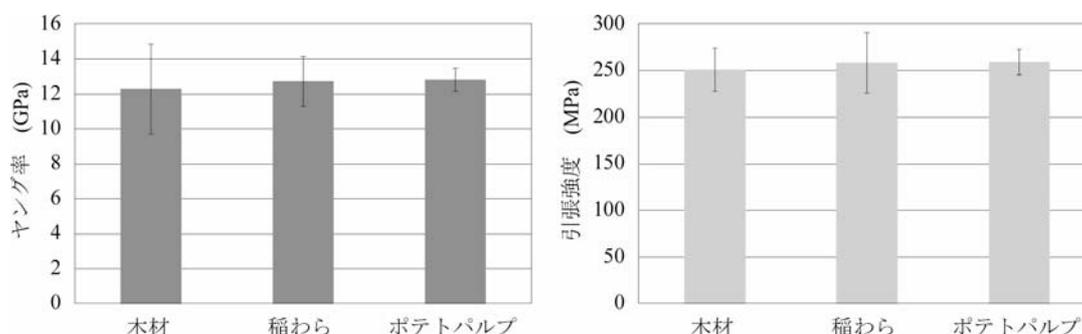


図 5 各原料から単離したナノファイバーシートのヤング率 (左) および引張強度 (右)  
(密度 1.55 に換算)

ヤング率および引張強度ともに、原料間での違いは見られず、単離されたナノファイバーの物理的性質はいずれの原料に関しても同等であると示唆される。また、得られたナノファイバーにおけるセルロースの結晶性も原料間の差は確認されなかった。樹体を支持する仮道管を主とする針葉樹由来のマイクロフィブリルと、養分を貯蔵する柔細胞を主とするポテトパルプ由来のマイクロフィブリルにおいて、その物理的性質に差が見られないことは興味深い。

#### 4. おわりに

比較的簡便な手法により、様々な植物原料からナノファイバーを単離可能であることが分かった。また、その物理的性質にも大きな差はないため、出発原料によってナノファイバーの用途が制限されることがないと考えられる。

セルロースの分子もしくは結晶レベルでの性質については数多くの研究がなされているが、今後はマイクロフィブリルレベルでのセルロースの性質を明らかにすることを課題としたい。

#### 参考文献

- 1) K. Abe *et al*, *Biomacromolecules*, 8, 3276 (2007)
- 2) H. Yano *et al*, *Adv. Mater.*, 17(2), 153 (2005)

## 4.2 キャッサバパルプ、馬鈴薯パルプ、砂糖大根パルプからの バイオナノファイバーの製造

キャッサバ、馬鈴薯、砂糖大根（シュガービート）から澱粉やショ糖を取った後の絞りかす（パルプ）について、成分分析、植物繊維以外の成分除去手法の検討を行うとともに、得られた植物繊維をグラインダーにより解繊処理し、FE-SEM による観察を行った。財団法人 食品分析センターに依頼して行った成分分析の結果についても併せて示す。

### 1) キャッサバパルプ

インドネシア、ジャワ島のキャッサバ澱粉工場で採取。濾過スクリーン上に残った澱粉抽出残渣で、未乾燥品。

#### <パルプ精製処理とセルロース収率>

以下の処理により、澱粉、ヘミセルロース、リグニンを除去した。

Cassava (Wet) 100g → (Dry) 22.2g

↓

80% EtOH 100°C 15min×3回

・ 16.2g (0.33g)

↓

2% KOH 90°C 2h×2回

1. 3.2g (0.03g)

2. 2.4g (0.02g)

↓

Wise 80°C 1h×3回

(Sodium chlorite 1g)

(Acetic acid 0.2mL)

・ 1.8g (0.04g)

#### <結果>

#### 収率

(Wet ベース) 100g → 1.8g (0.42g) 1.8%

(Dry ベース) 22.2g → 1.8g (0.42g) 8.3%

最終精製物については、ヨウ素澱粉反応はほとんどみられなかった。EtOH 処理により白色沈澱が生じた。ヨウ素デンプン反応が見られたことから、この沈殿物はデンプンであると考えられる。上述のパルプ精製処理ではデンプンを完全に除去することは出来なかった。なお、原材料が少なくグラインダー処理に供することが出来なかったため、パルプの構造のみを観察した。ナノファイバー径は 15-20nm で、ほぼ均一であった。

<SEM>

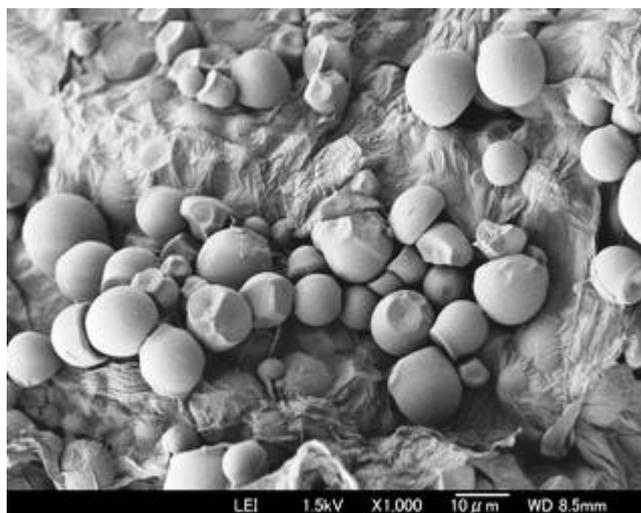


Fig 1. 未処理 (×1,000)

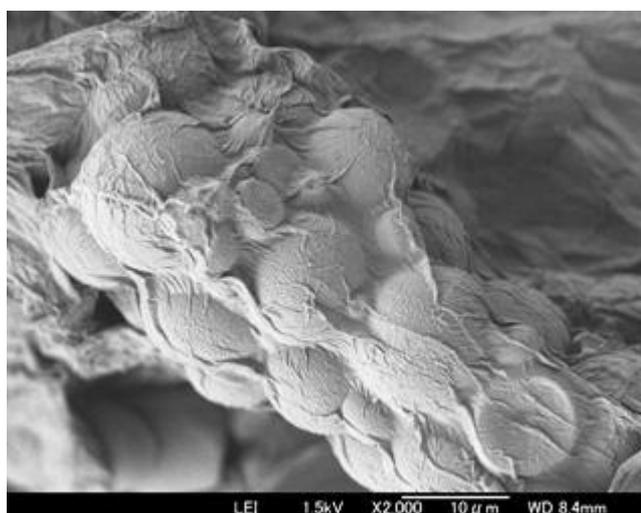


Fig 2. 未処理 (×2,000)

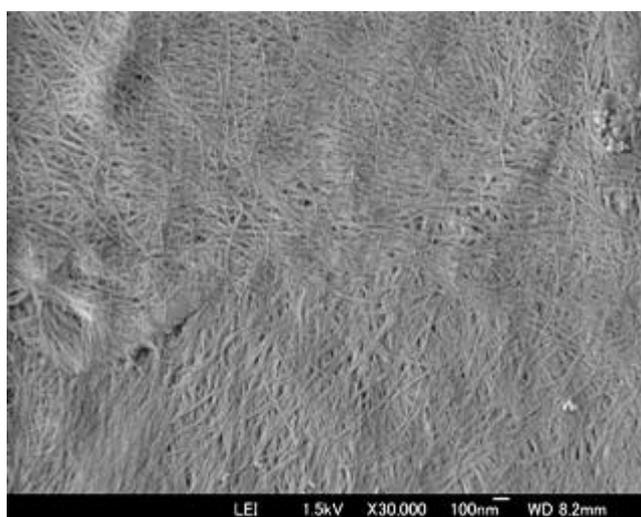


Fig 3. 処理後 (×30,000)

## 2) キャッサバパルプ (現地天日乾燥品)

インドネシア、ジャワ島のキャッサバ澱粉工場で、こぶし大の球状に固めた後、天日乾燥を行ったデンプン含有パルプ。

### <パルプ精製処理とセルロース収率>

Cassava (Dry) 400g

↓

80% EtOH 100°C 15min×3回

• 258.8g (2.59g)

↓

2% KOH 90°C 2h

• 44.9g (0.90g)

↓

4% KOH 90°C 2h

• 16.8g (0.34g)

↓

Wise 80°C 1h×3回

(Sodium chlorite 7g)

(Acetic acid 1.4mL)

• 14.6g (0.15g)

↓

4% KOH 90°C 2h

• 13.0g (0.13g)

### <粗繊維成分分析>

Sohxlet (Benzene : EtOH=2 : 1) 6h

• 5g → 5g<sup>(A)</sup>

Holocellulose (Wise)

• 2.5g<sup>(A)</sup> → 2.4g<sup>(B)</sup> (96%)

α-Cellulose

(17.5% NaOH → 10% Acetic acid)

• 1g<sup>(B)</sup> → 0.80g (80%)

Lignin (Klason)

• 1g<sup>(A)</sup> → 0.04g (4%)

### <結果>

収率

(Dry) 400g → 13.0g (4.11g) 4.1%

Table 1. 成分分析結果 (%)

Hemicellulose	α-Cellulose	Lignin	Others
19.2	76.8	4.0	0.0

Table 2. 食品成分分析結果 (%)

水分	粗蛋白脂肪等	粗繊維	可溶無窒素物
9.9	1.5	4.4	84.2

Dry のサンプルは、水を加えることで Wet と同様の外観になった。また、ヨウ素澱粉反応がわずかにみられた。EtOH 処理では、澱粉と考えられる白色沈澱が生じた。解繊処理後のナノファイバーは、15-20nm の幅で、均一であった。解繊残りも認められなかった。

<SEM>

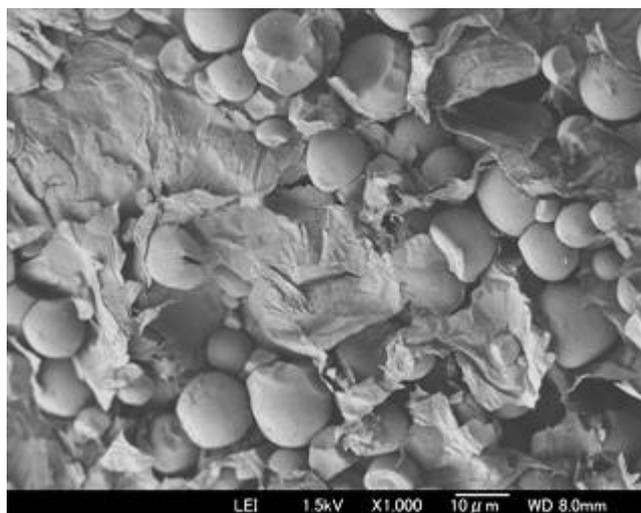


Fig 4. 未処理 (×1,000)

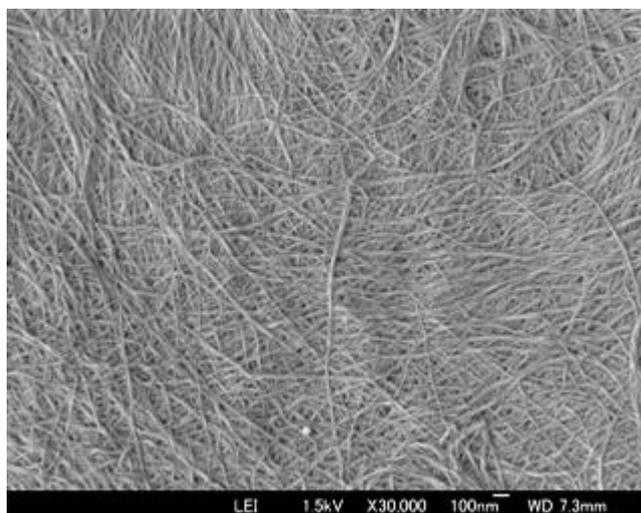


Fig 5. 処理後 (×30,000)

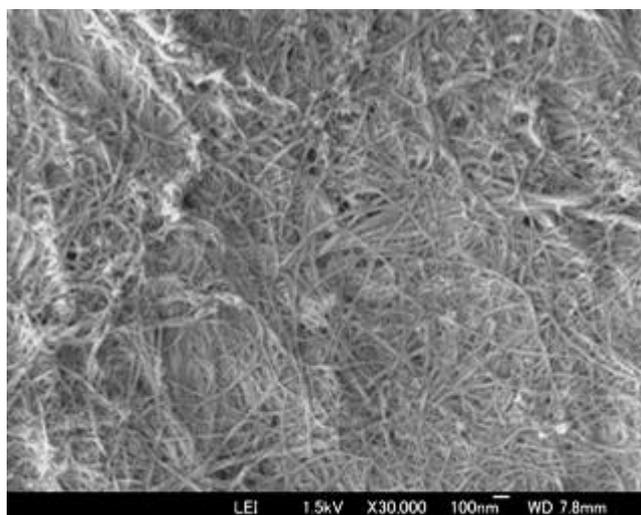


Fig 6. グラインダー処理後 (×30,000)

### 3) シュガービートパルプ

北海道、シュガービート工場より入手したショ糖抽出パルプを試料とした。

<u>&lt;パルプ精製処理とセルロース収率&gt;</u>	<u>&lt;粗繊維成分分析&gt;</u>
Sugar beet (Wet) 600g → (Dry) 42.6g	Sohxlet (Benzene : EtOH=2 : 1) 6h
↓	• 5g → 5g <sup>(A)</sup>
Water 60°C 7Days	Holocellulose (Wise)
• 17.3g (0.17g)	• 2.5g <sup>(A)</sup> → 2.4g <sup>(B)</sup> (96%)
↓	
2% KOH 80°C 2h×2回	<u>α-Cellulose</u>
1. 8.4g (0.08g)	(17.5% NaOH → 10% Acetic acid)
2. 8.0g (0.08g)	• 1g <sup>(B)</sup> → 0.93g (93%)
↓	
Wise 80°C 1h×3回	<u>Lignin (Klason)</u>
(Sodium chlorite 3g)	• 1g <sup>(A)</sup> → 0.01g (1%)
(Acetic acid 0.6mL)	
• 7.7g (0.15g)	

#### <結果>

#### 収率

(Wet ベース) 600g → 7.7g (0.48g) 1.3%  
 (Dry ベース) 42.6g → 7.7g (0.48g) 18.1%

Table 3. 成分分析結果 (%)

Hemicellulose	α-Cellulose	Lignin	Others
6.7	89.3	1.0	3.0

Table 4. 食品成分分析結果 (%)

水分	粗蛋白脂肪等	粗繊維	可溶無窒素物
94.1	0.9	1.4	3.6

温度によるサンプルの変質 (85°C以上) を防ぐため、KOH 処理時の温度を 80°Cに設定した。60°Cの温水で処理することで、大まかな糖の除去が可能であるが、あらかじめミキサーなどの処理をすることで、より効率よく抽出できた。ヨウ素澱粉反応がごくわずかにみられた。バイオナノファイバーはキャッサバと同様に、幅 15-20nm で解繊残りも見られず、均一であった。

<SEM>

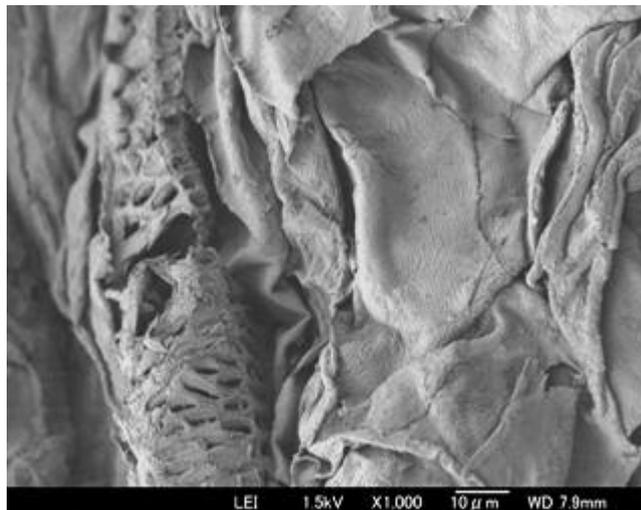


Fig 7. 未処理 (×1,000)

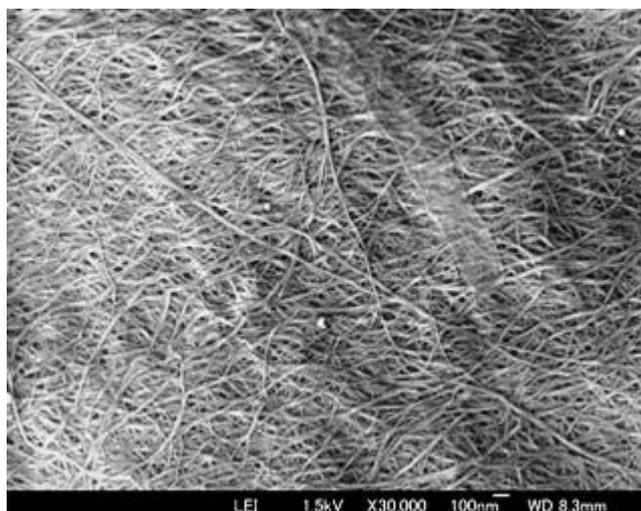


Fig 8. 処理後 (×30,000)

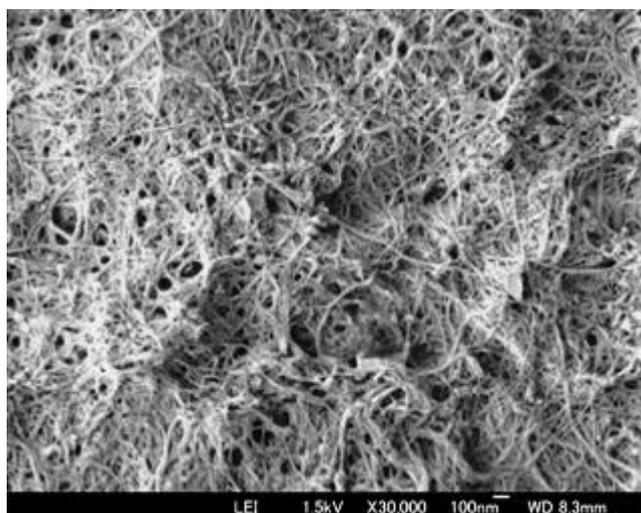


Fig 9. グラインダー処理後 (×30,000)

#### 4) シュガービートパルプ (乾燥品)

北海道、シュガービート工場でショ糖抽出後にパルプを乾燥したものを試料とした。

##### <パルプ精製処理とセルロース収率>

Sugar beet (Dry) 100g  
↓  
Water 60°C 7Days  
• 60.3g (0.60g)  
↓  
2% KOH 80°C 2h×2回  
3. 23.0g (0.23g)  
4. 22.5g (0.23g)  
↓  
Wise 80°C 1h×3回  
(Sodium chlorite 9g)  
(Acetic acid 1.8mL)  
• 21.5g (0.22g)

##### <粗繊維成分分析>

Sohxlet (Benzene : EtOH=2 : 1) 6h  
• 4.4g → 4.4g<sup>(A)</sup>  
  
Holocellulose (Wise)  
• 2.5g<sup>(A)</sup> → 2.4g<sup>(B)</sup> (96%)  
  
 $\alpha$ -Cellulose  
(17.5% NaOH → 10% Acetic acid)  
• 1g<sup>(B)</sup> → 0.78g (78%)  
  
Lignin (Klason)  
• 1g<sup>(A)</sup> → 0.02g (2%)

##### <結果>

##### 収率

(Dry) 100g → 21.5g (1.28g) 22.3%

Table 5. 成分分析結果 (%)

Hemicellulose	$\alpha$ -Cellulose	Lignin	Others
21.1	74.9	2.0	2.0

Table 6. 食品成分分析結果 (%)

水分	粗蛋白脂肪等	粗繊維	可溶無窒素物
1.4	12.3	20.7	65.6

キャッサバと同様に、水を加えることで Wet と同様の外観になった。ヨウ素澱粉反応はわずかにみられた。グラインダー処理時、他のサンプルに比べて非常に早く砥石間を通過したが、均一なナノファイバーが得られた。ナノファイバー製造効率の観点からは優れた原料であるといえる。

<SEM>

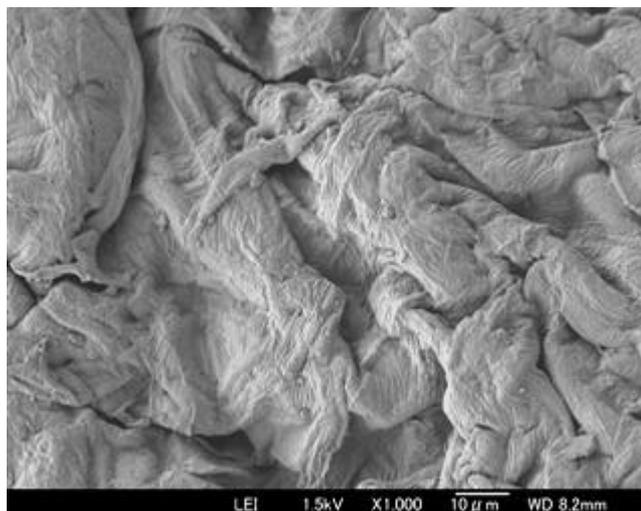


Fig 10. 未処理 (×1,000)

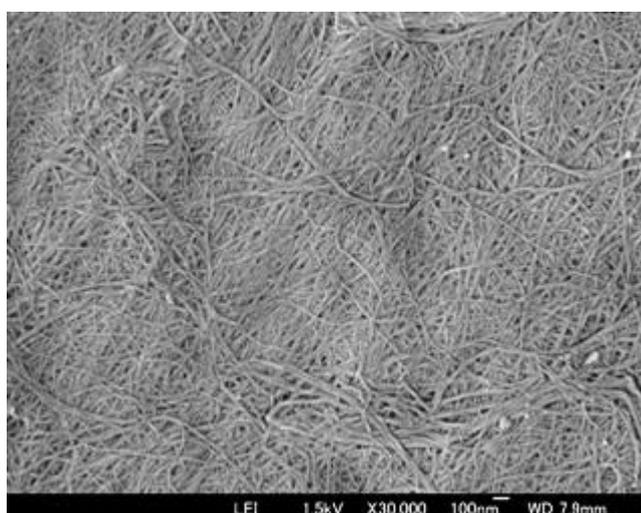


Fig 11. 処理後 (×30,000)

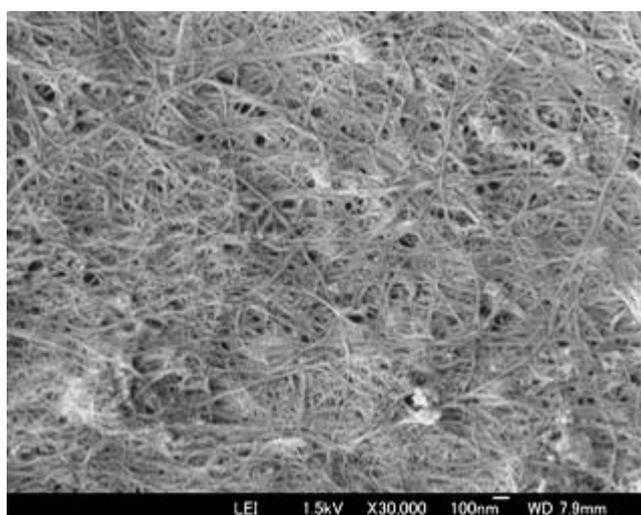


Fig 12. グラインダー処理後 (×30,000)

## 5) 馬鈴薯パルプ (乾燥品)

北海道の馬鈴薯澱粉工場における澱粉抽出パルプの乾燥品を試料とした。

<p>〈パルプ精製処理とセルロース収率〉</p> <p>Potato (Dry) 100g</p> <p>↓</p> <p>80% EtOH 100°C 15min×3回 ・ 73.5g (0.25g)</p> <p>↓</p> <p>2% KOH 90°C 2h×2回 1. 22.2g (0.22g) 2. 18.1g (0.18g)</p> <p>↓</p> <p>Wise 80°C 1h×3回 (Sodium chlorite 7g) (Acetic acid 1.4mL) ・ 16.3g (0.33g)</p>	<p>〈粗繊維成分分析〉</p> <p>Sohxlet (Benzene : EtOH=2 : 1) 6h ・ 5g → 5g<sup>(A)</sup></p> <p>Holocellulose (Wise) ・ 2.5g<sup>(A)</sup> → 2.4g<sup>(B)</sup> (96%)</p> <p>α-Cellulose (17.5% NaOH → 10% Acetic acid) ・ 1g<sup>(B)</sup> → 0.78g (78%)</p> <p>Lignin (Klason) ・ 1g<sup>(A)</sup> → 0.01g (1%)</p>
--	---

ヨウ素澱粉反応は少しみられた。EtOH 処理

### 〈結果〉

#### 収率

(Dry) 100g → 16.3g (0.98g) 16.6%

Table 7. 成分分析結果 (%)

Hemicellulose	α-Cellulose	Lignin	Others
21.1	74.9	1.0	3.0

Table 8. 食品成分分析結果 (%)

水分	粗蛋白脂肪等	粗繊維	可溶無窒素物
12.4	6.4	19.3	61.9

により、澱粉と考えられる白色沈澱が生じた。ナノファイバー径は概ね 15-20nm であったが、それより細い 10nm あるいはそれ以下の部分も観察された。

<SEM>

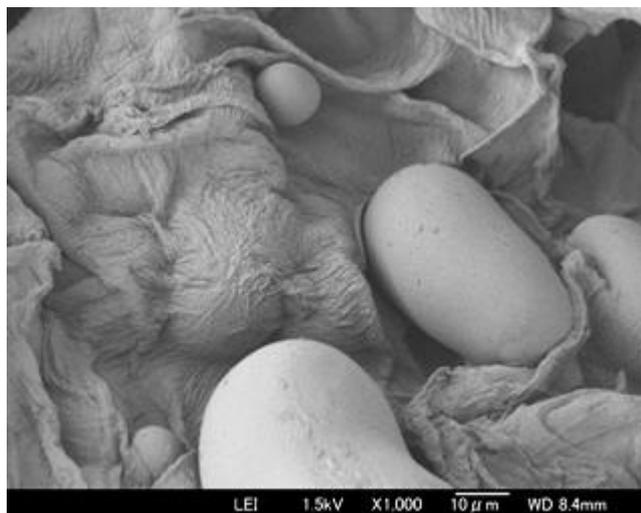


Fig 13. 未処理 (×1,000)

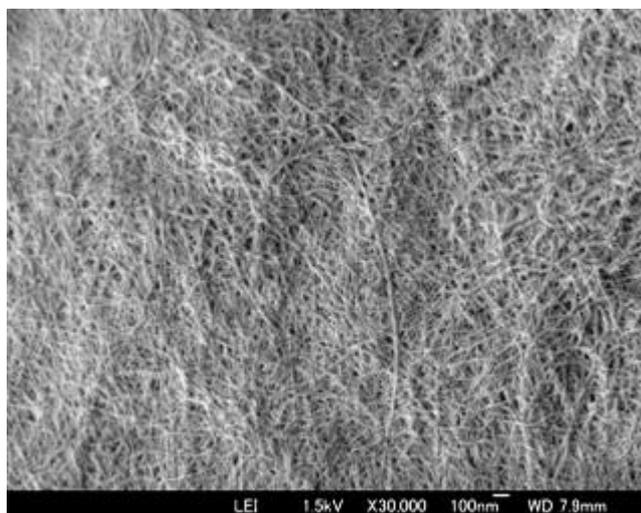


Fig 14. 処理後 (×30,000)

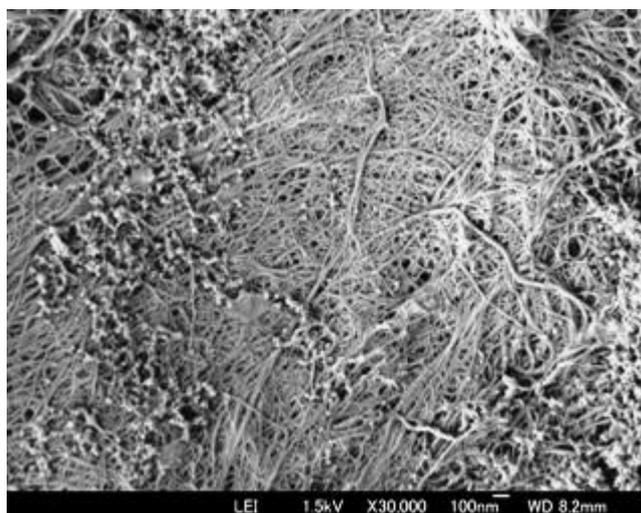


Fig 15. グラインダー処理後 (×30,000)

## 〈まとめ〉

農産廃棄物であるキャッサバ、砂糖大根、馬鈴薯のパルプから、簡易な処理によってセルロースナノファイバーを得ることが出来た。また、処理過程でのセルロースの減少は少ないといえた。

サンプルは、あらかじめミキサーなどの処理をすることで、以後の処理効率をあげることができると考えられる。しかし、サンプルが乾燥品である場合、未乾燥品（乾燥履歴のないもの）に比べ、デンプン等、粗繊維以外の成分の除去効率が低下し、セルロースナノファイバーの製造が困難であった。

グラインダーによる処理の後は、すべて細胞壁がほぐれており、細胞のまま存在するものは確認されなかった。

FE-SEM による観察の結果、セルロースマイクロフィブリル束の幅は原料によらず概ね 15-20nm であったが、馬鈴薯パルプでは、同一サンプル中で、より細い繊維も観察された。また、成分分析の結果から、均一なナノファイバーを効率よく製造するには、ヘミセルロースの除去、およびキャッサバ、馬鈴薯については澱粉の除去について、さらに検討する必要があるといえる。

## 〈参考文献〉

- K. Abe, S. Iwamoto, H. Yano., *Biomacromolecules.*, 8 (2007) 3276-3278  
Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15nm from wood
- E. Dinand, et al., *Food Hydrocolloids.*, 13 (1999) 275-283  
Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp
- M. E. malainine, et al., *Composites Science and Technology.*, 65 (2005) 1520-1526  
Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell

## 4. 3 様々なバイオマス資源からのナノファイバー製造

### ナノファイバー原料リスト

1. 針葉樹 (ラジアータパイン)
2. 針葉樹 (ダグラスファー)
3. 広葉樹 (ブナ)
4. 稲わら
5. バガス (サトウキビ搾りかす)
6. タケおよびタケノコ
7. オオカナダモ
8. コットンリンター
9. ポテトパルプ (未乾燥および乾燥)
10. シュガービート (糖抽出後未乾燥ビートおよび乾燥シュガービートパルプ)
11. キャッサバ (乾燥のみ)
12. 焼酎かす
13. クラフトパルプ (未乾燥、リグニン 3-4%およびリグニン 6-7%)
14. サルファイトパルプ (未乾燥、1.蒸解→2.アルカリ処理→3.漂白処理)
15. サーモメカニカルパルプ (未漂白および半皿し)
16. ケミサーモメカニカルパルプ (乾燥および未乾燥)
17. グラインドパルプ
18. テンセル
19. キュプラ

### 参考写真

バクテリアセルロース

ブナ柔細胞 (京都大学農学研究科 栗野博士撮影)

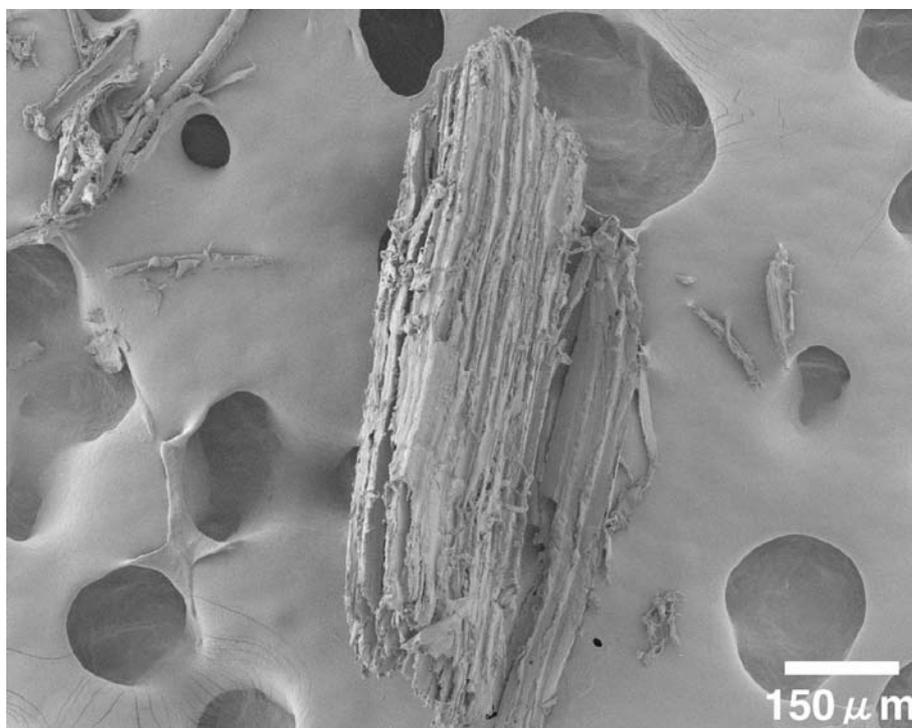
アビセル (微結晶セルロース)

### ナノファイバー製造の基本的な方法

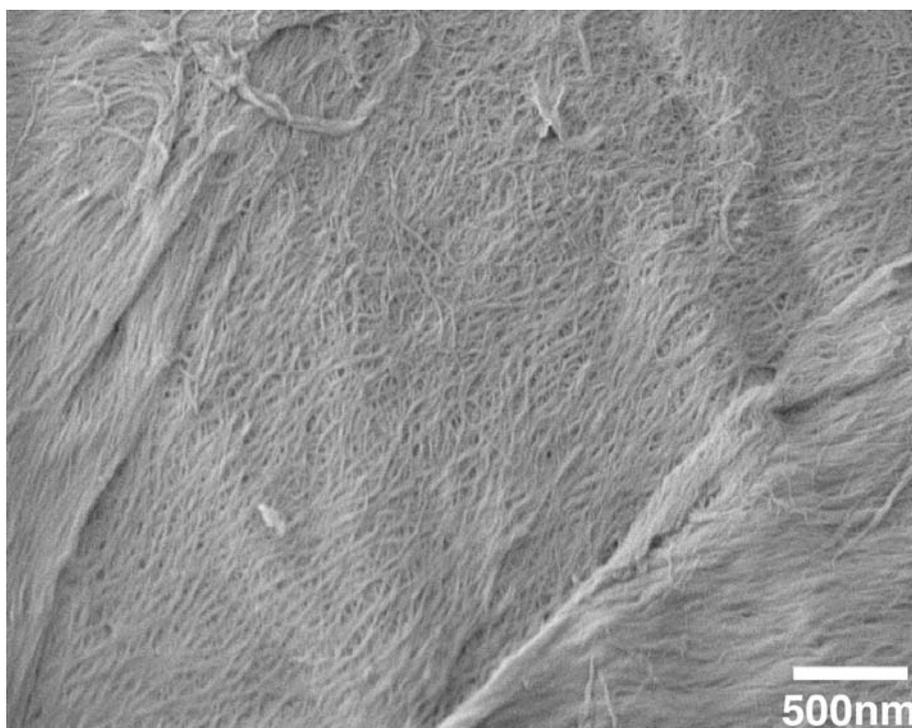
1. 脱脂 (トルエン : エタノール=1:2、6 時間)
2. 亜塩素酸塩処理 (70-80°C、1 時間、原料に応じて 1-5 回繰り返し行う)
3. アルカリ処理 (2-4wt%水酸化カリウム、室温で一晩および 90°C、2 時間)
4. 原料に応じて 3、4 を繰り返し行う。
5. 精製試料を 1wt%水懸濁液に調製し、グラインダーによる解繊処理 (基本的には 1 回)

針葉樹 (ラジアータパイン)

解繊前 (×100)

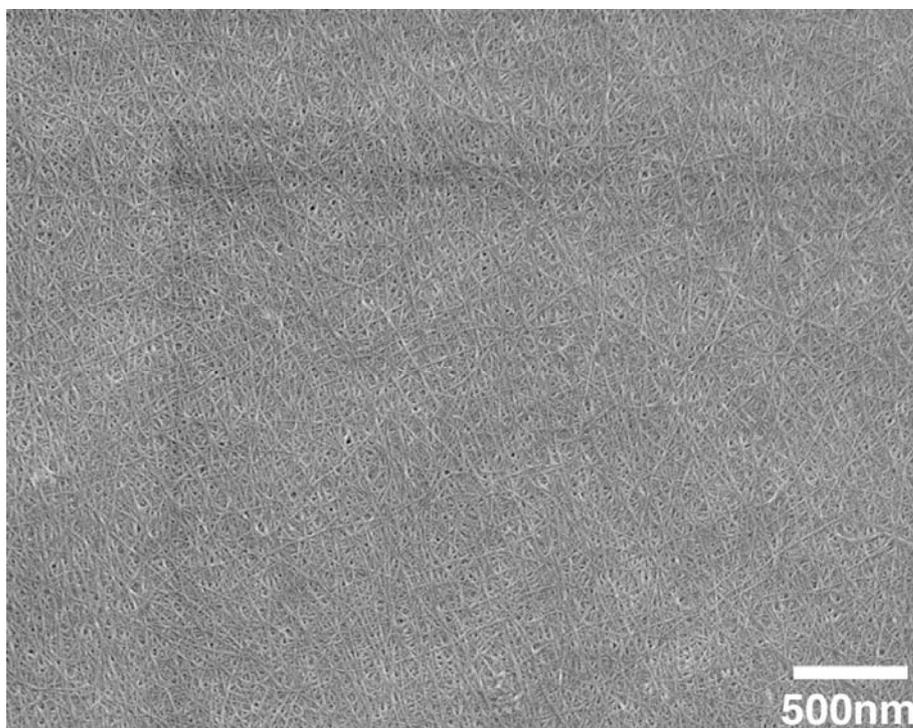


解繊前 (×30,000)

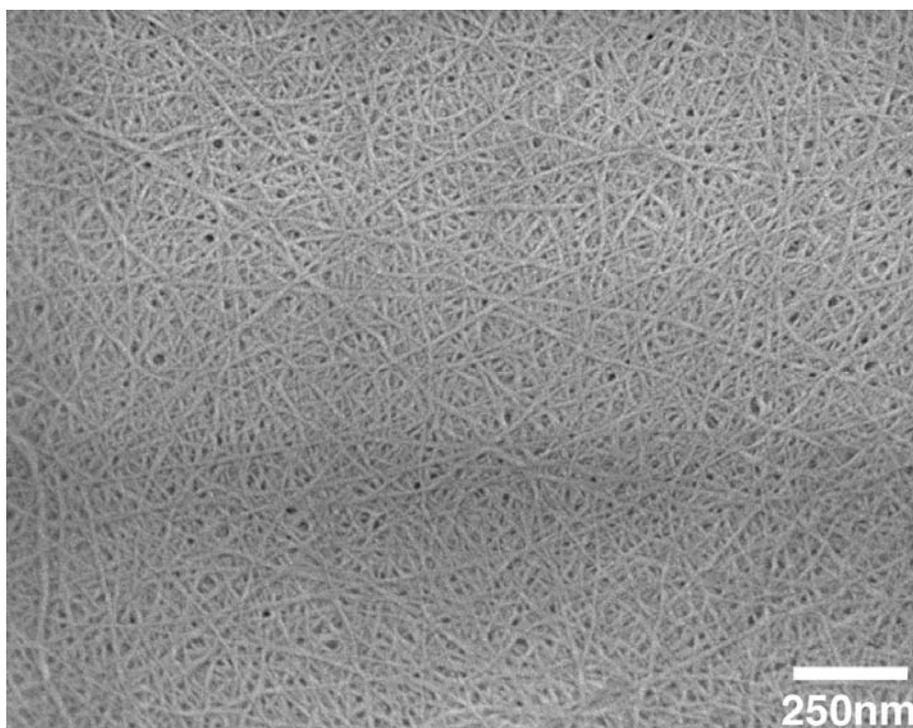


針葉樹 (ラジアータパイン)

解繊後 (×30,000)

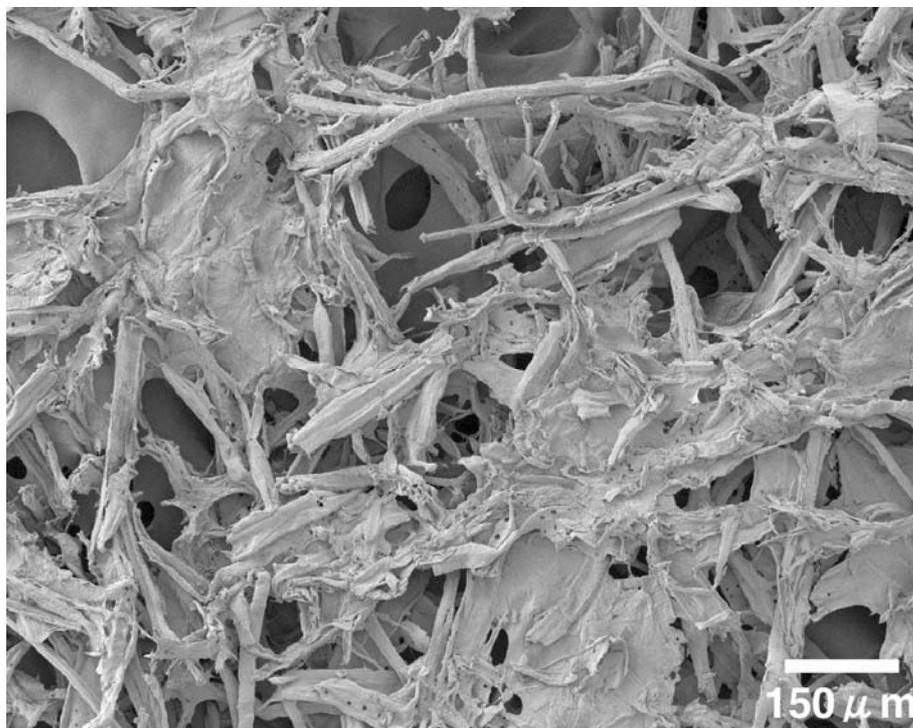


解繊後 (×60,000)

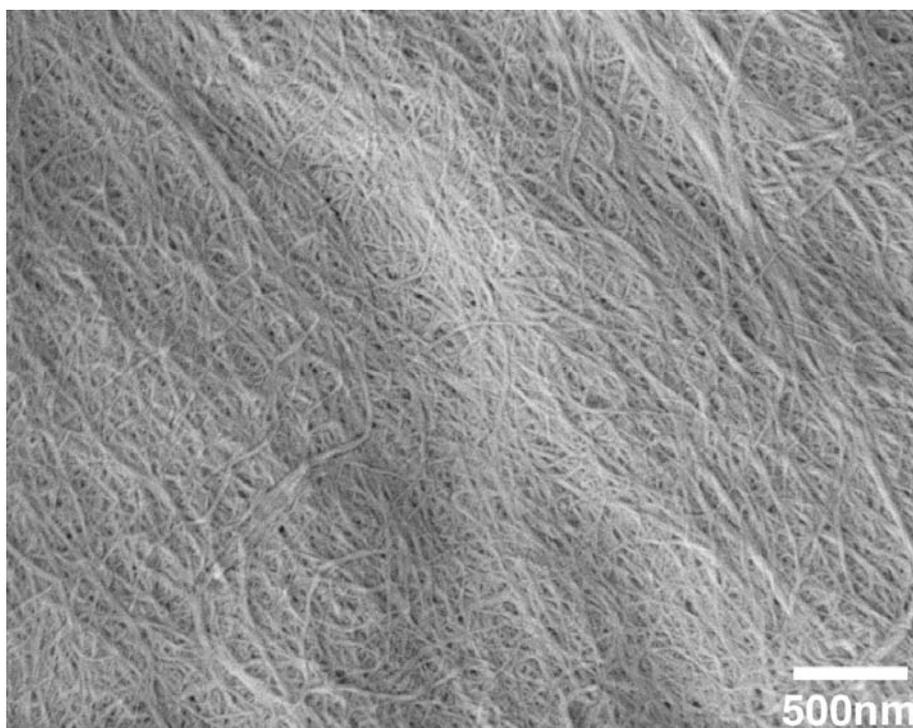


針葉樹 (ダグラスファー)

解繊前 (×100)

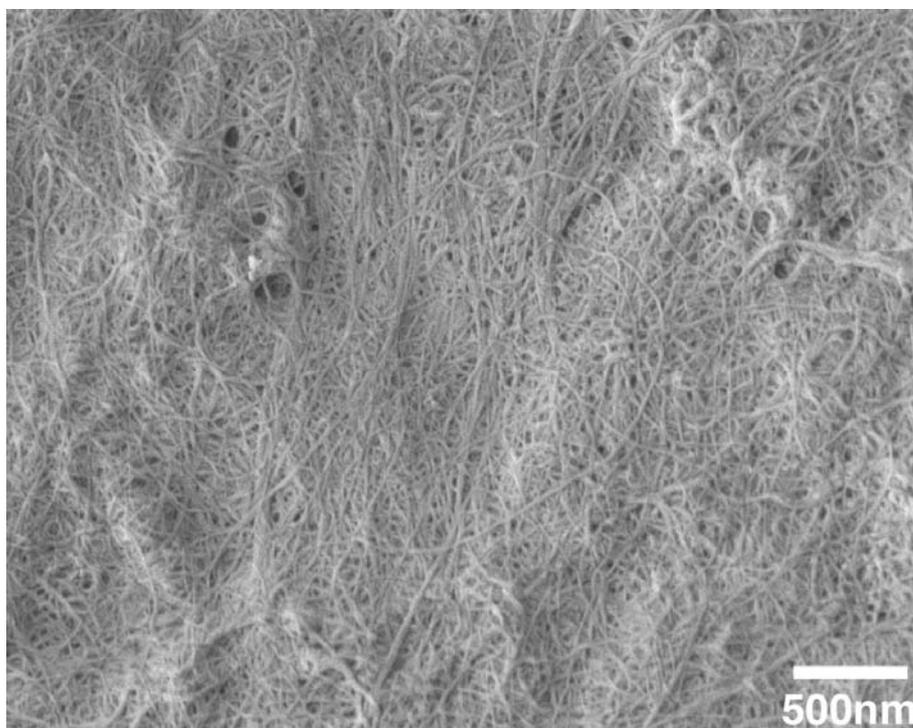


解繊前 (×30,000)

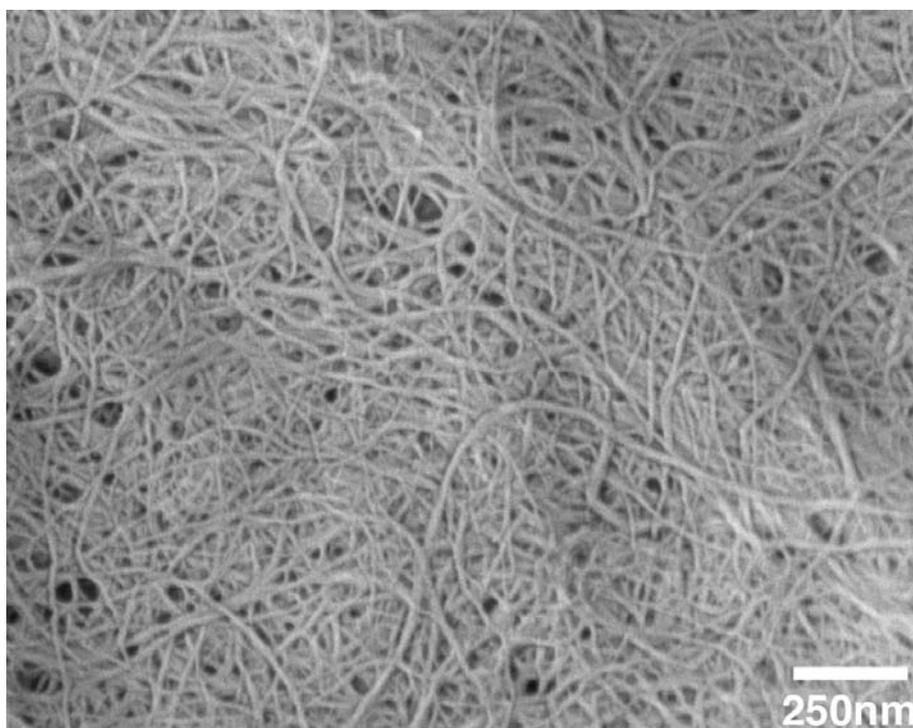


針葉樹 (ダグラスファー)

解繊後 (×30,000)

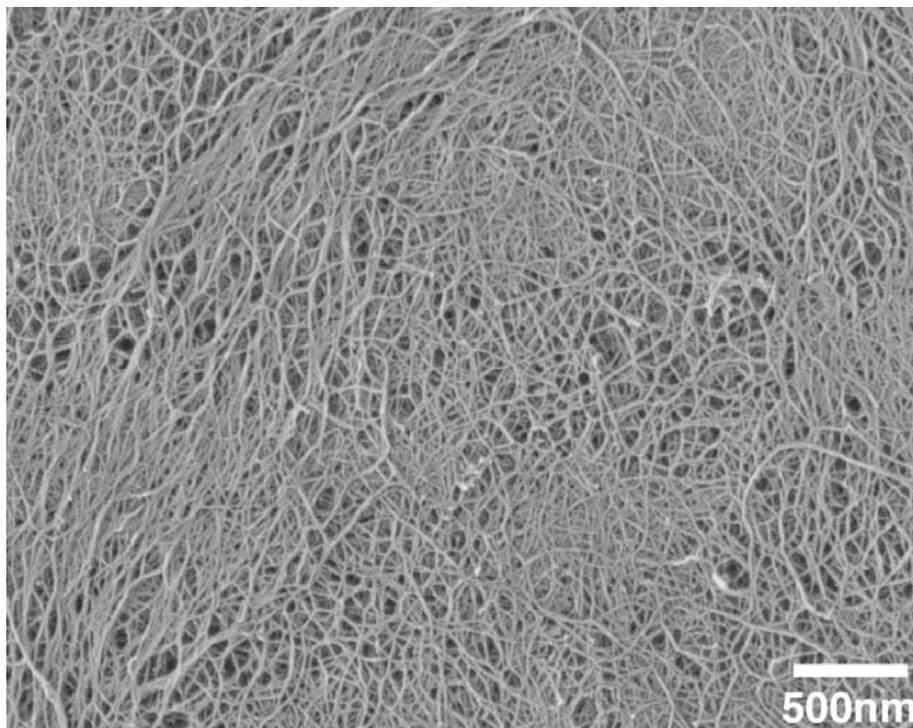


解繊後 (×60,000)



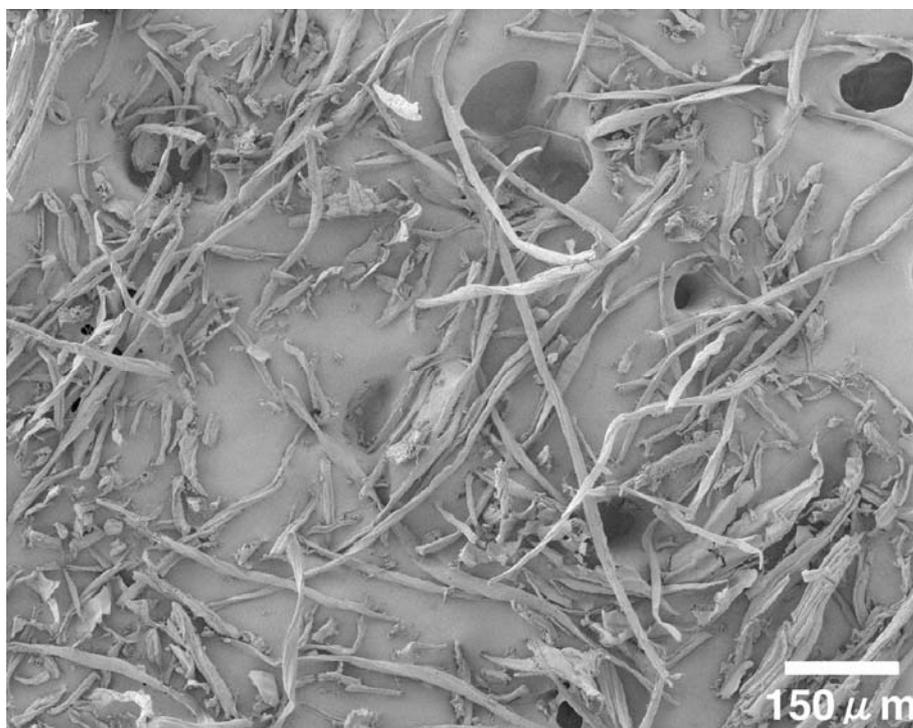
針葉樹 (ダグラスファー)

解繊後 (×30,000、フリーズドライ)

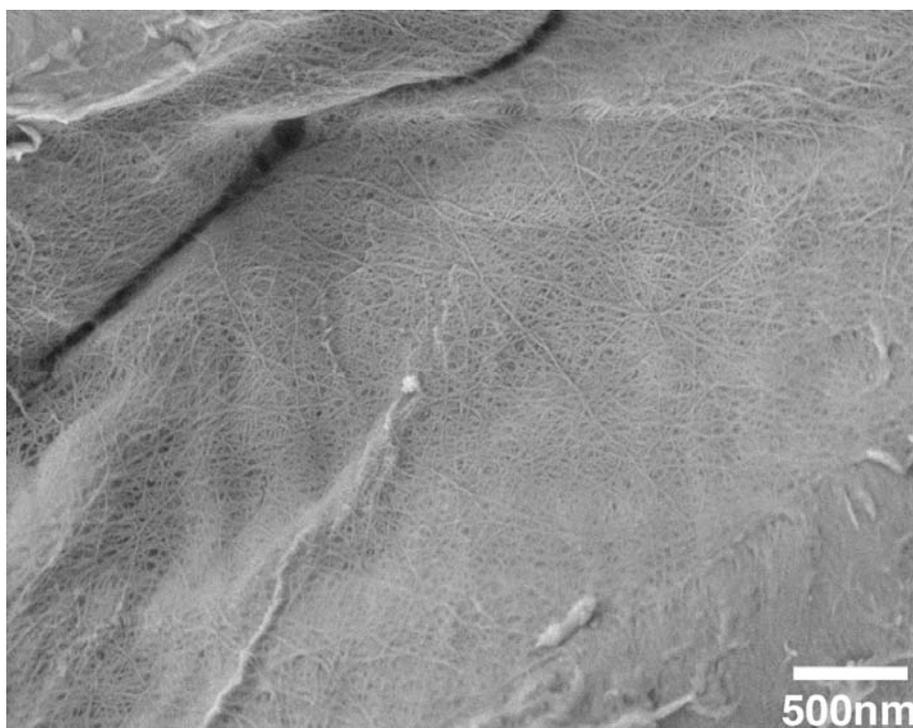


広葉樹 (ブナ)

解繊前 (×100)

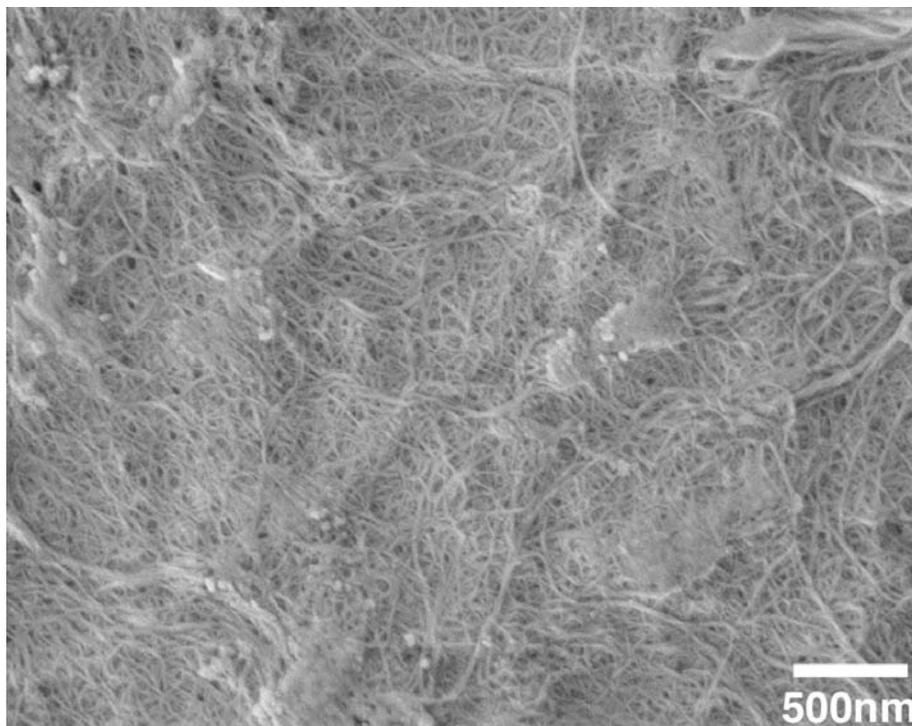


解繊前 (×30,000)

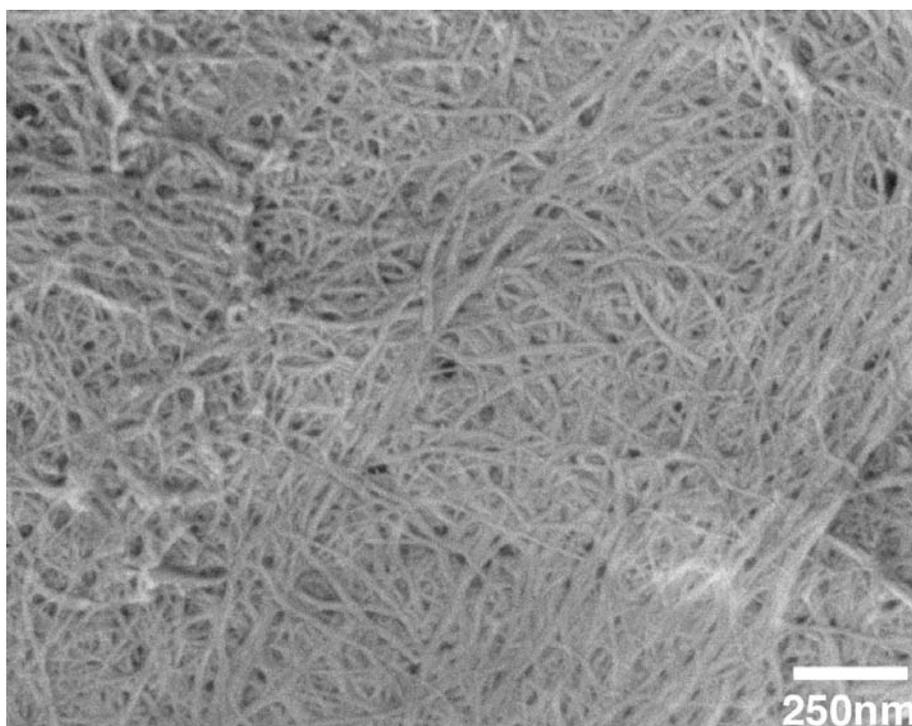


広葉樹 (ブナ)

解繊後 (×30,000)

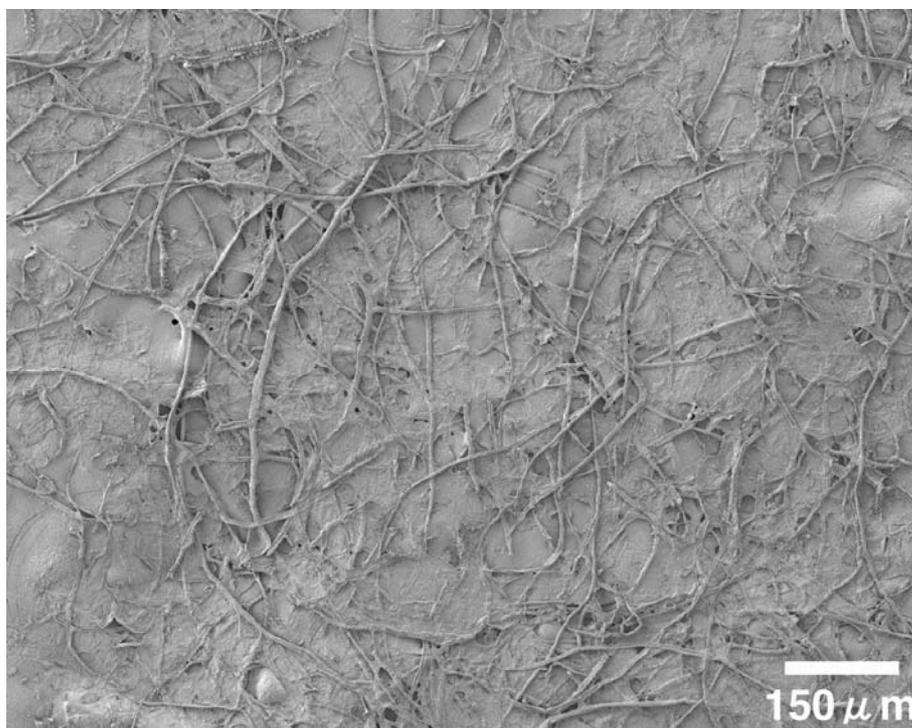


解繊後 (×60,000)



## 稲ワラ

解繊前 (×100)

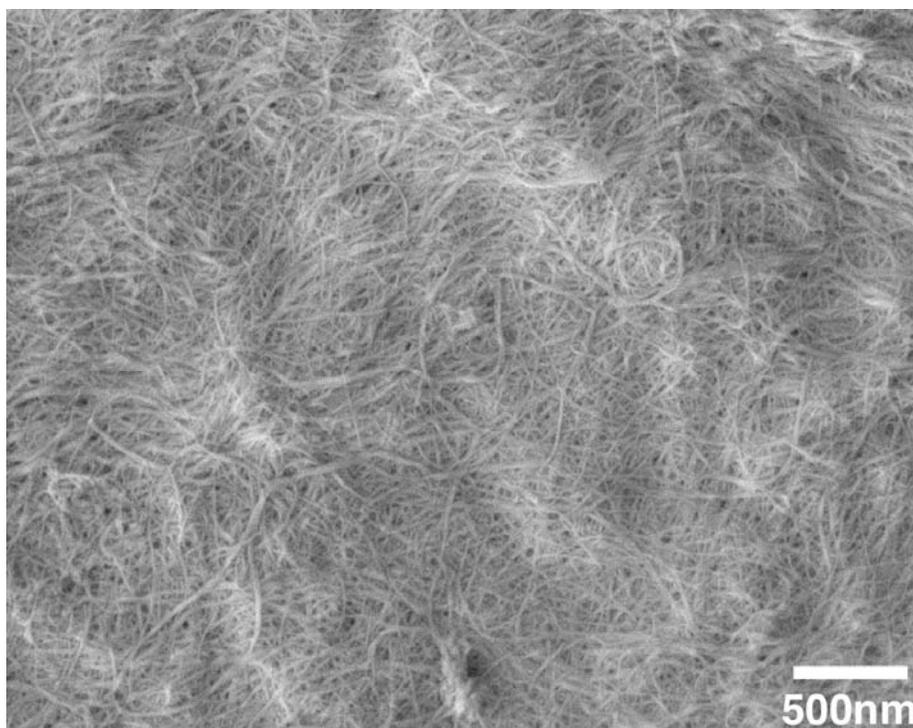


解繊前 (×30,000)

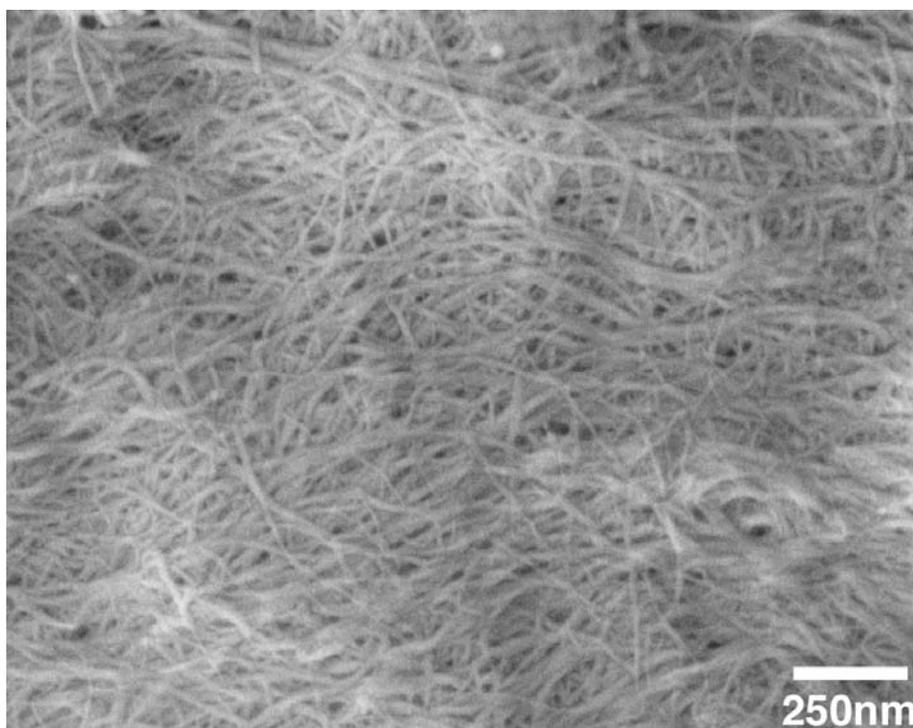


## 稲ワラ

解繊後 (×30,000)

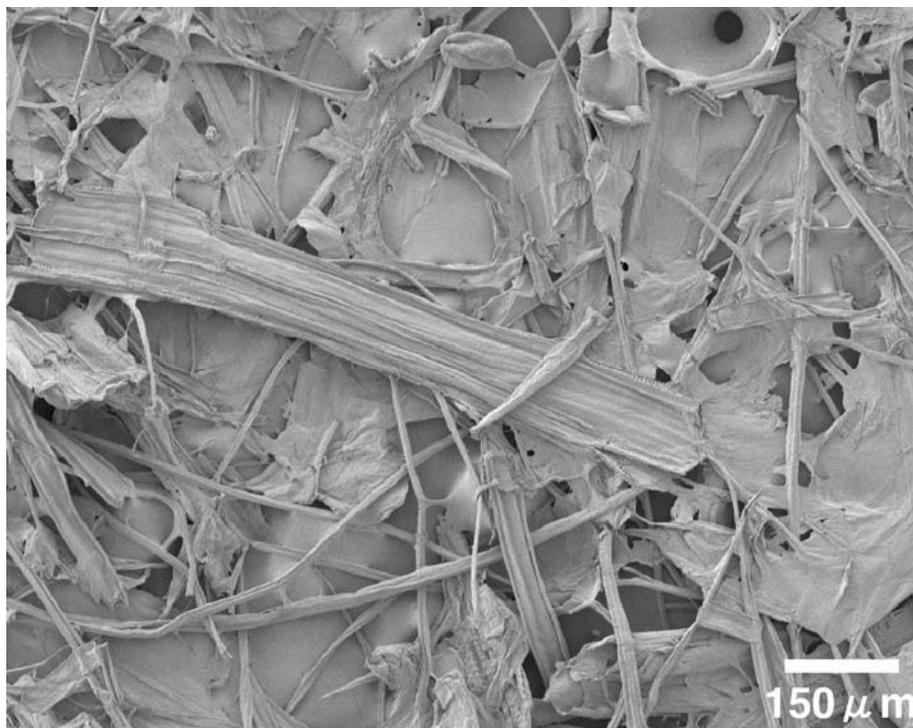


解繊後 (×60,000)

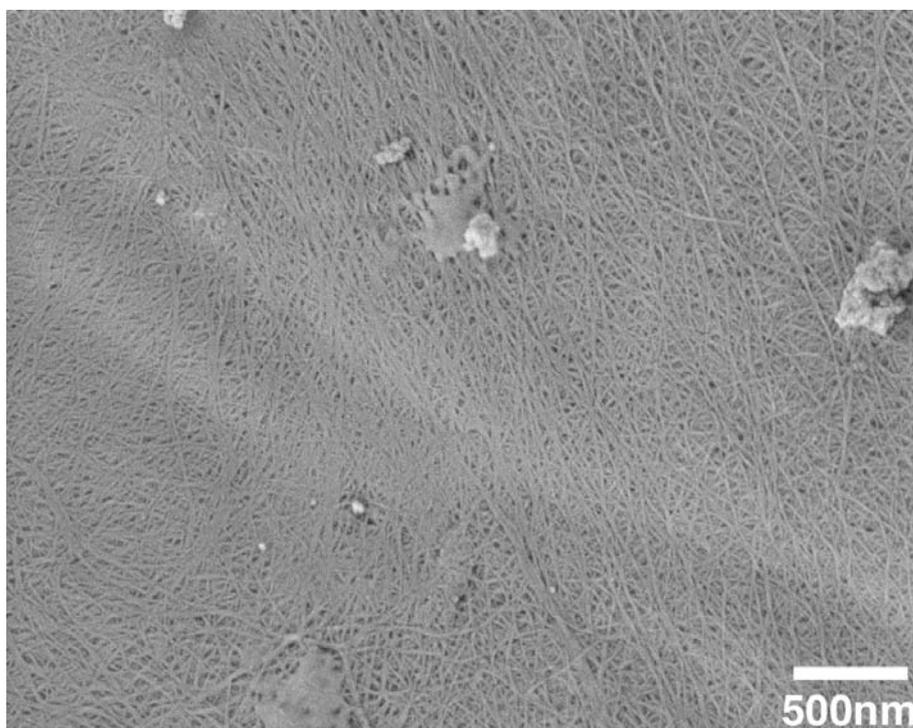


バガス (サトウキビ搾りかす)

解繊前 (×100)

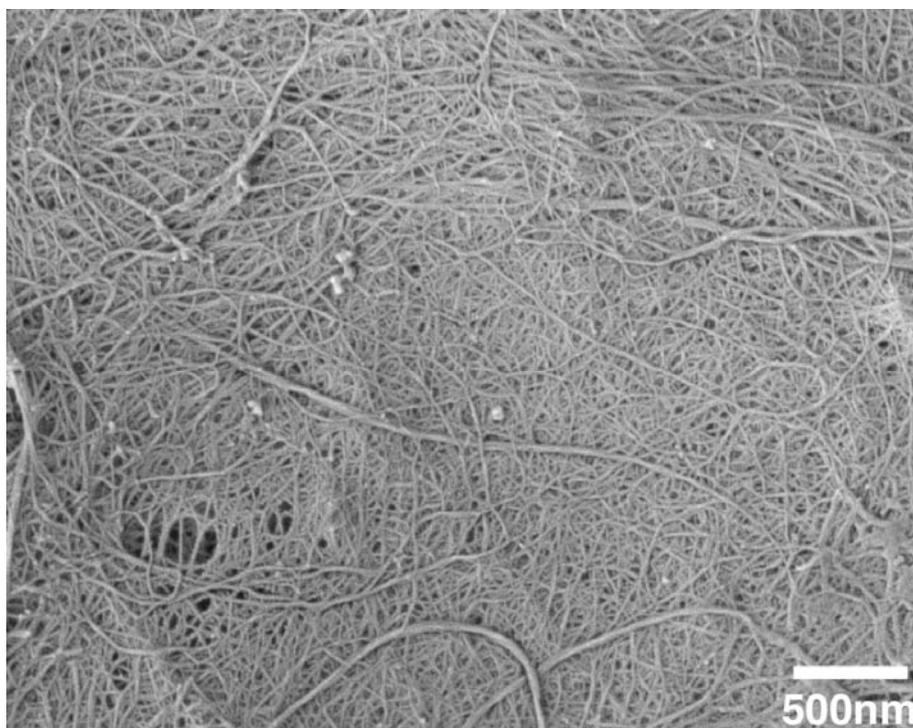


解繊前 (×30,000)

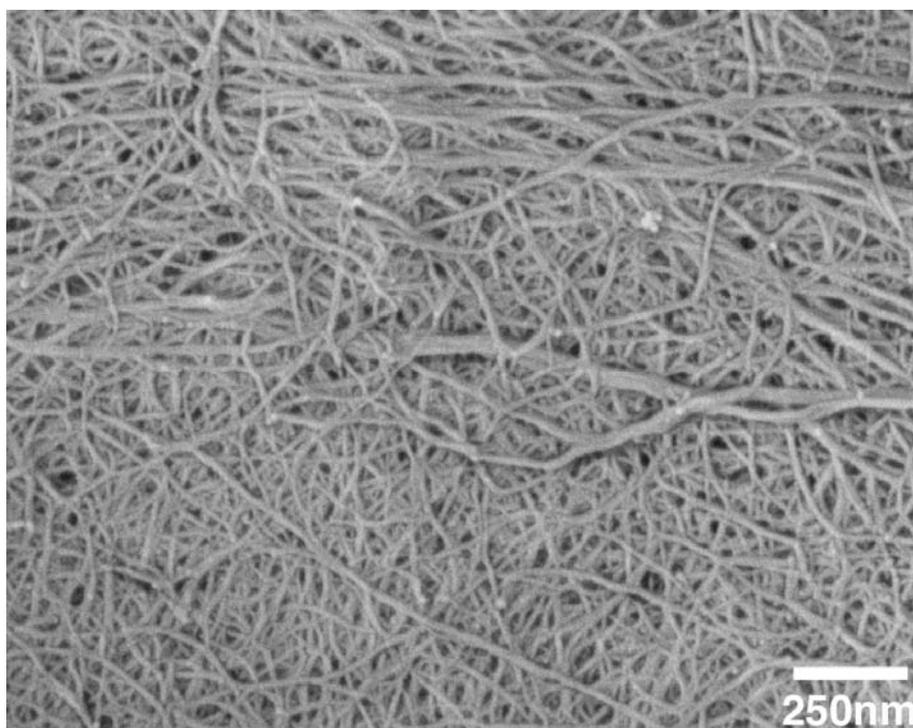


バガス (サトウキビ搾りかす)

解繊後 (×30,000)

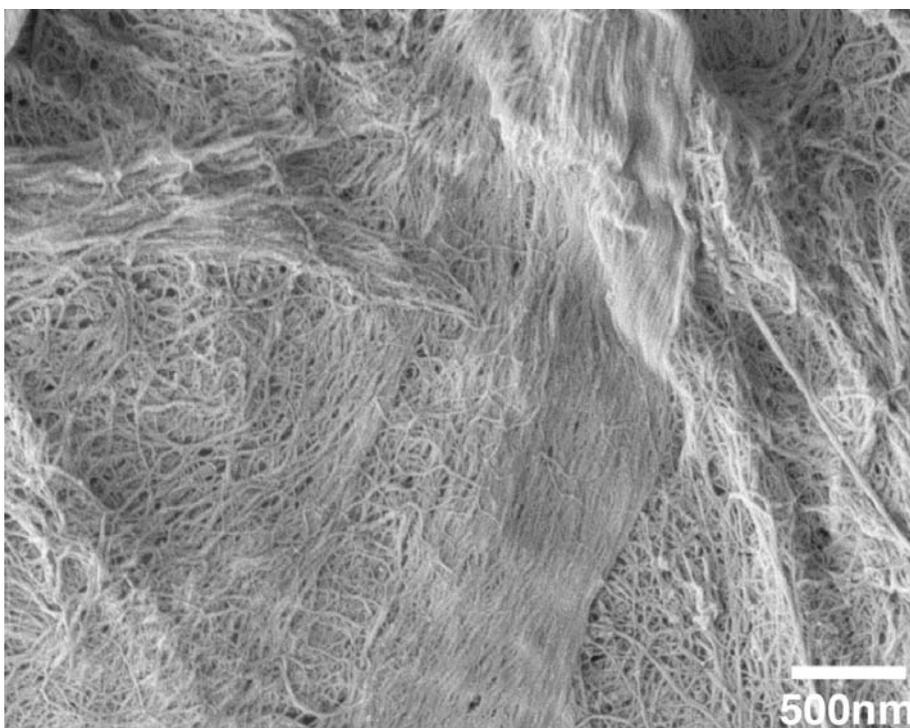


解繊後 (×60,000)

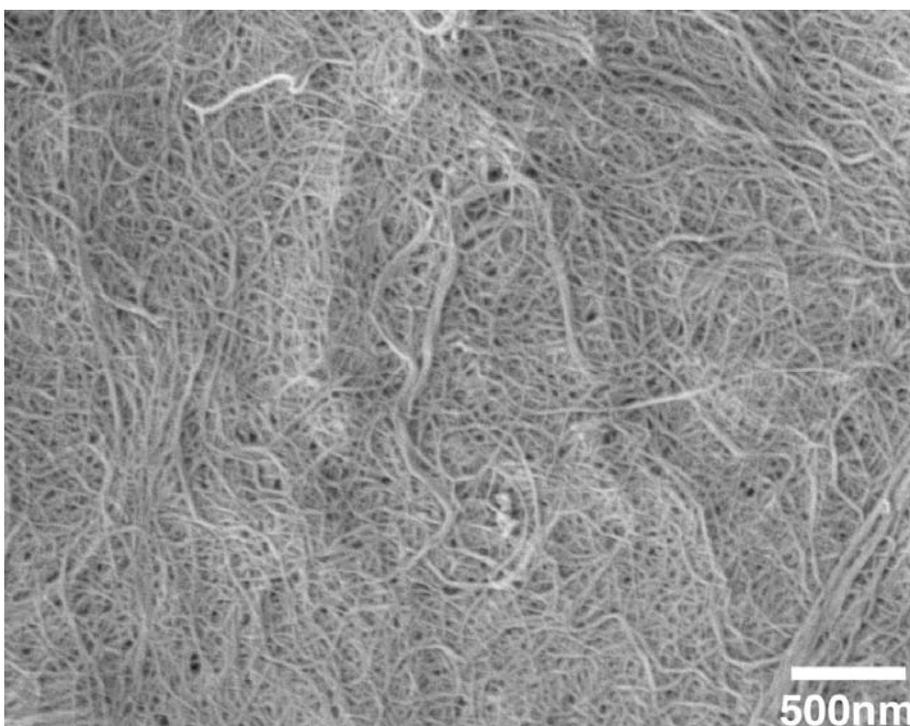


# 竹

リグニン有り解繊後 (×30,000)

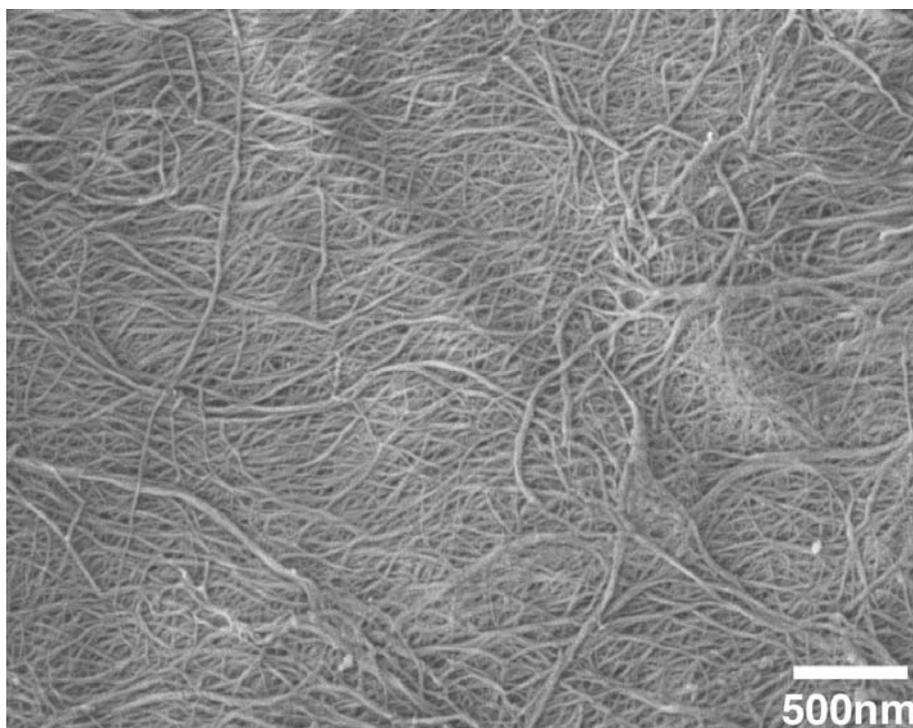


リグニン除去後解繊 (×30,000)



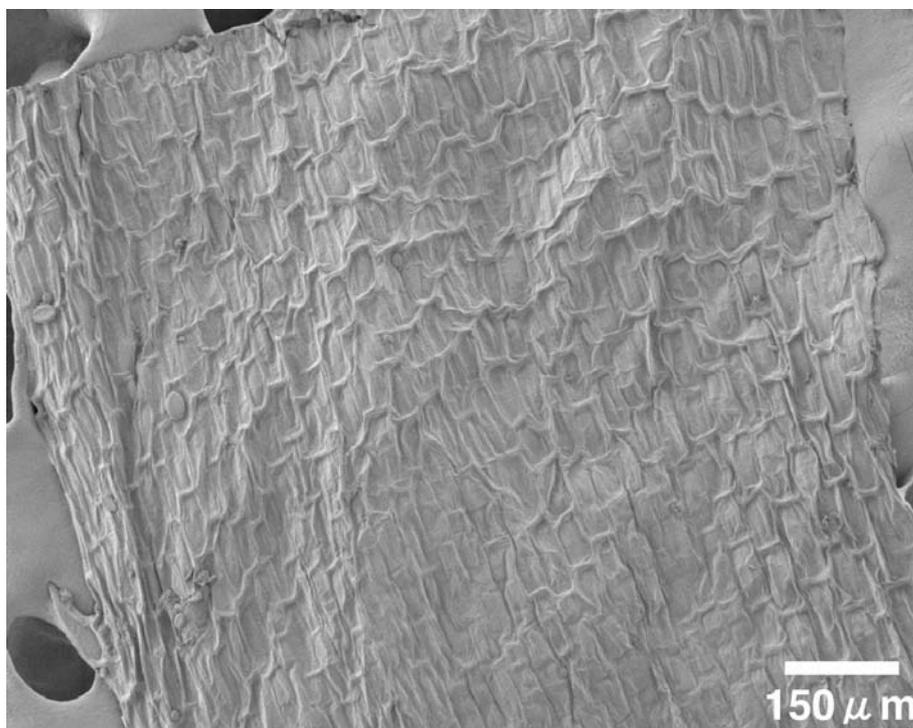
タケノコ

解繊後 (×30,000)

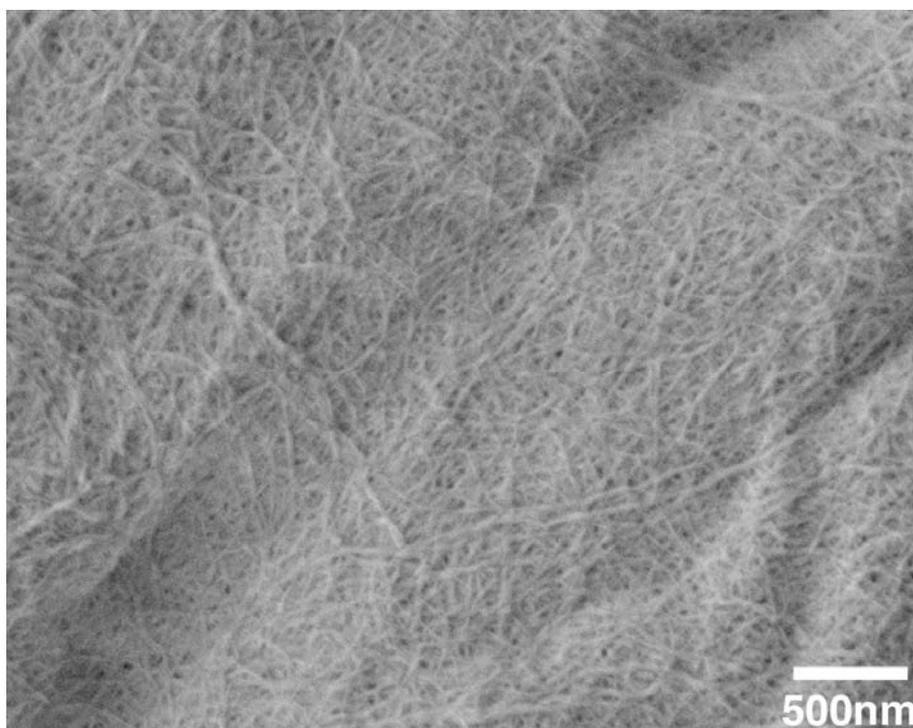


# オオカナダモ

解繊前 (×100)

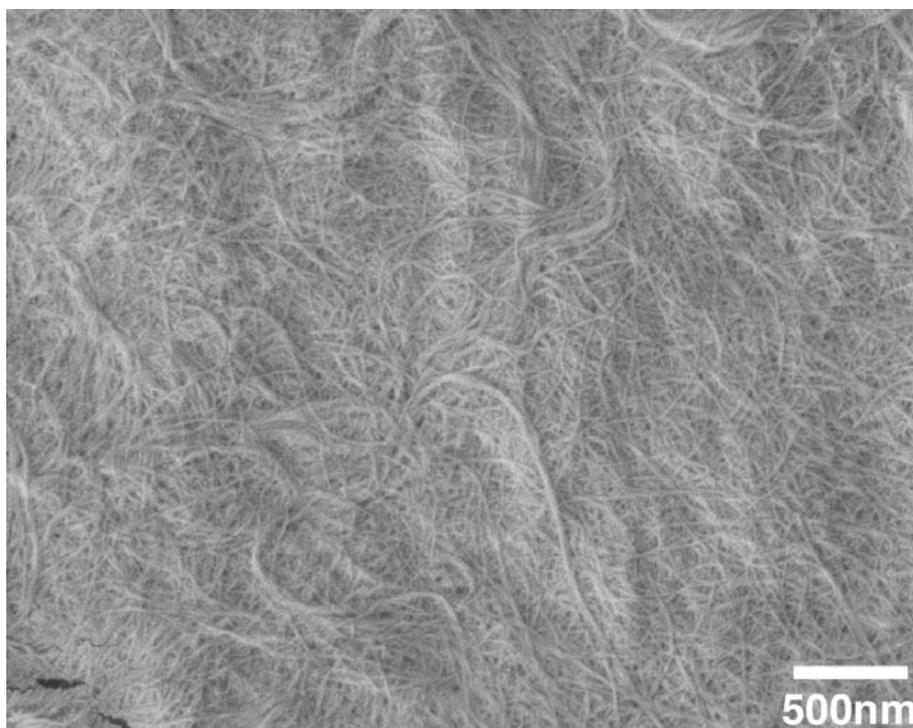


解繊前 (×30,000)

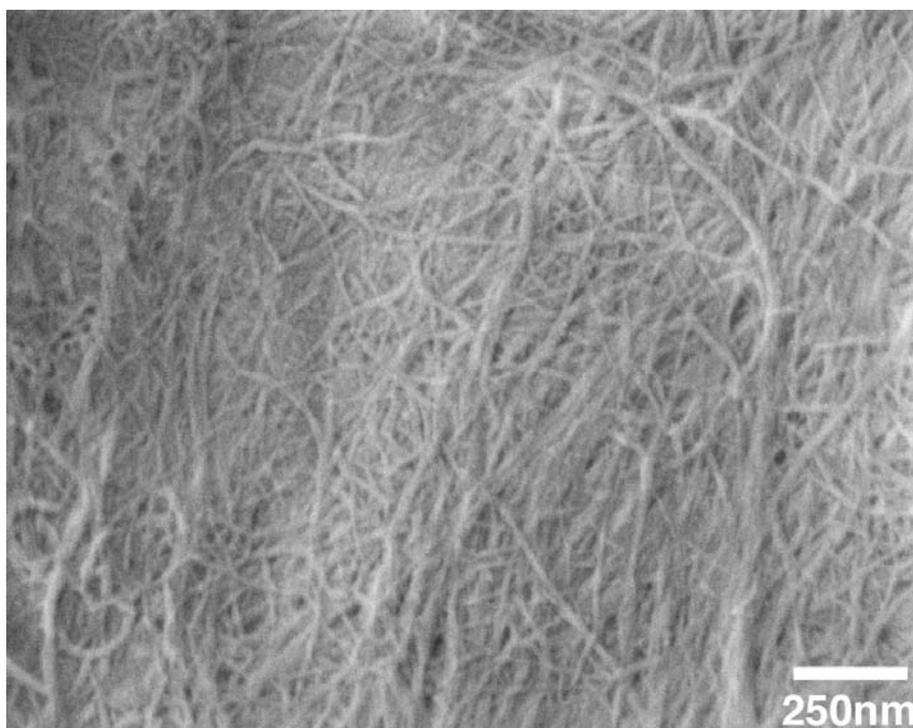


オオカナダモ

解繊後 (×30,000)

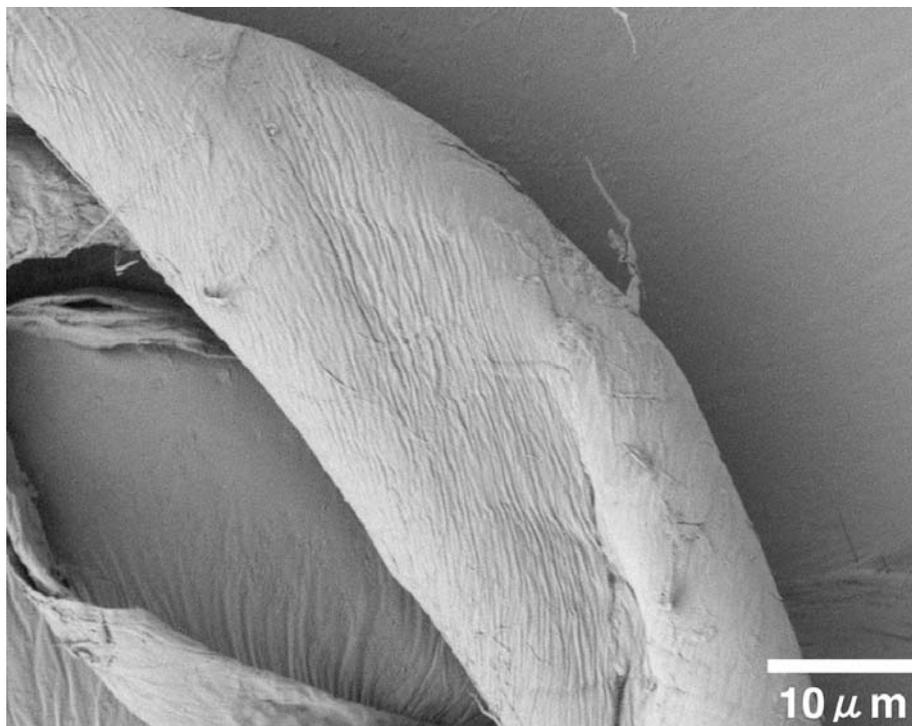


解繊後 (×60,000)

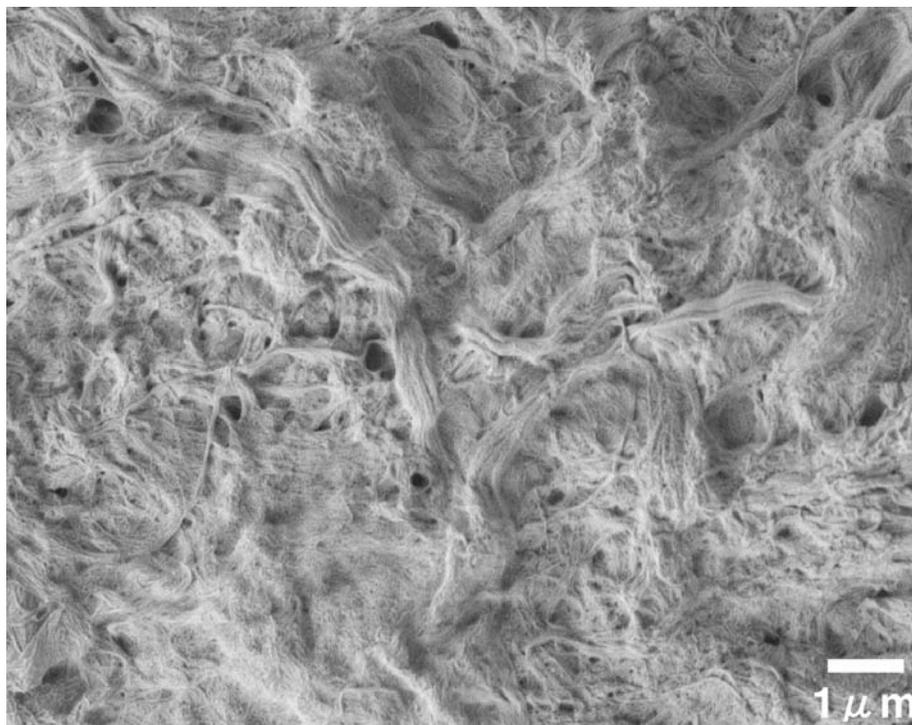


コットンリンター

解繊前 (×2,000)

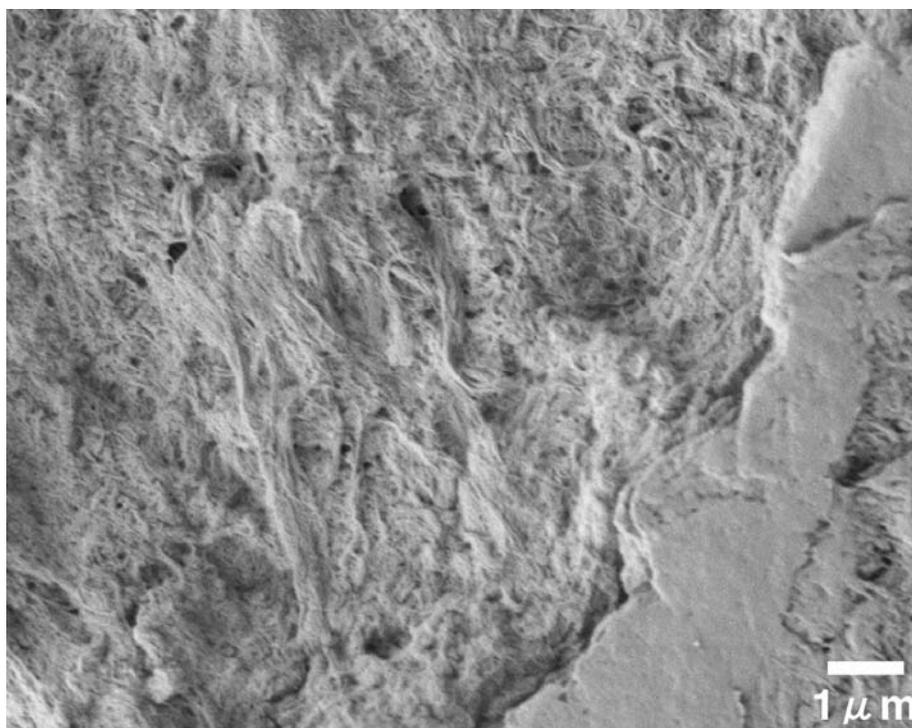


解繊後 (グラインダー3パス) (×10,000)

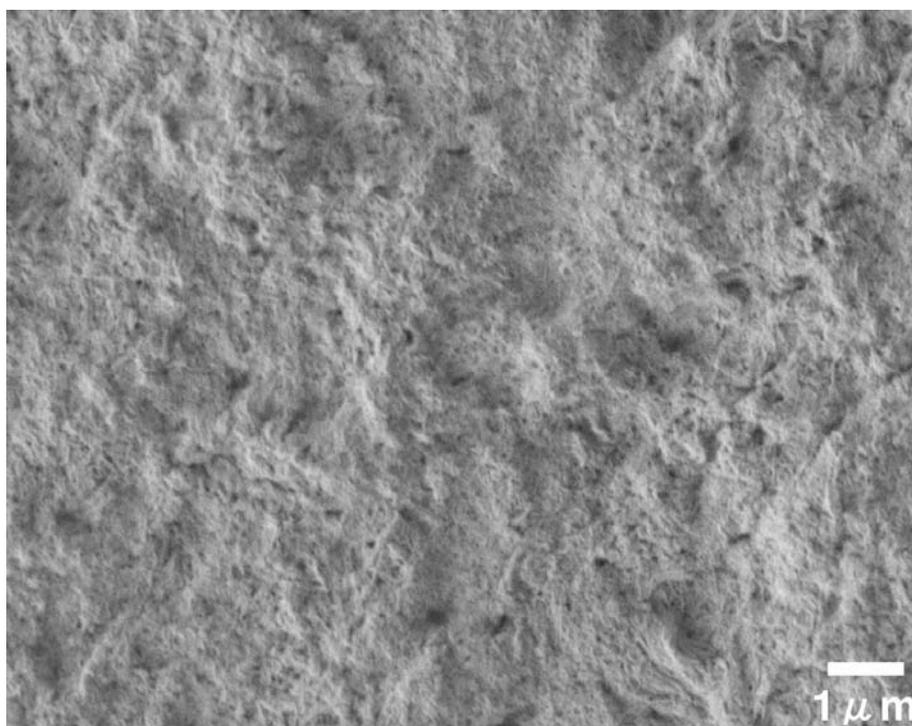


## コットンリンター

解繊後 (グラインダー6パス) (×10,000)

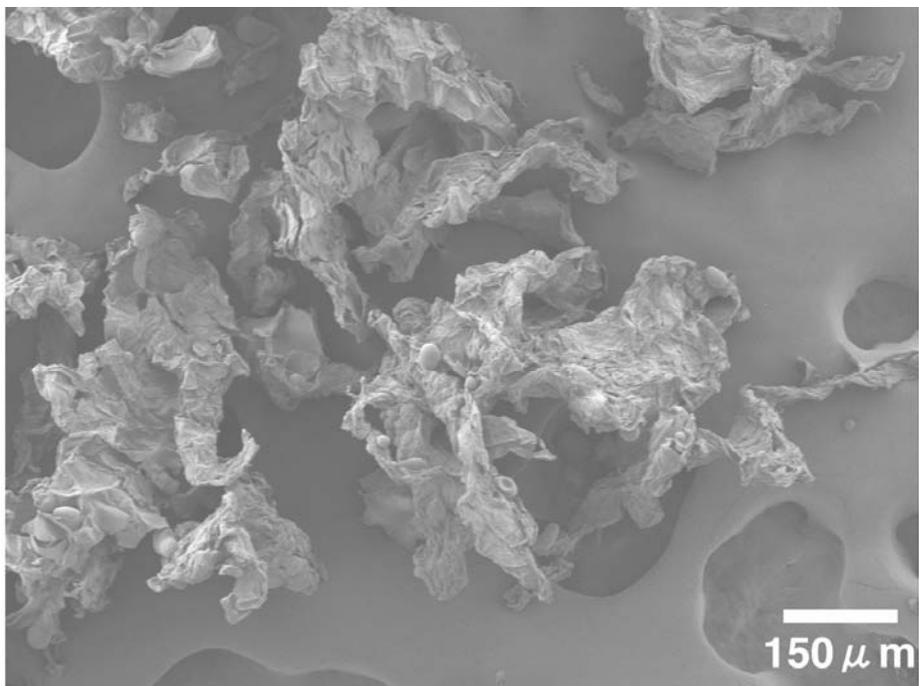


解繊後 (グラインダー10パス) (×10,000)

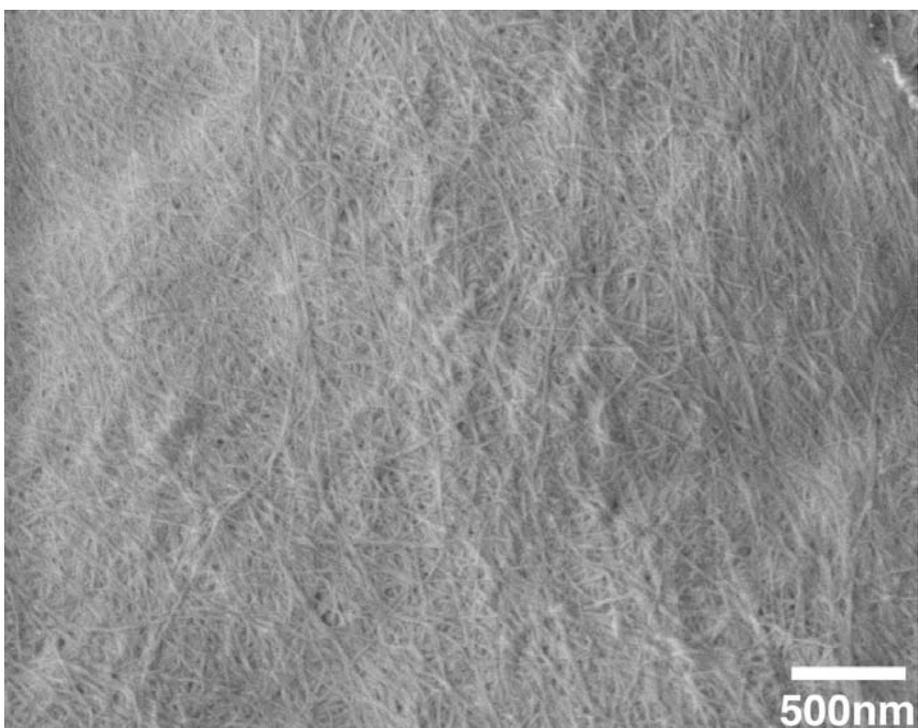


乾燥ポテトパルプ

解繊前 (×100)

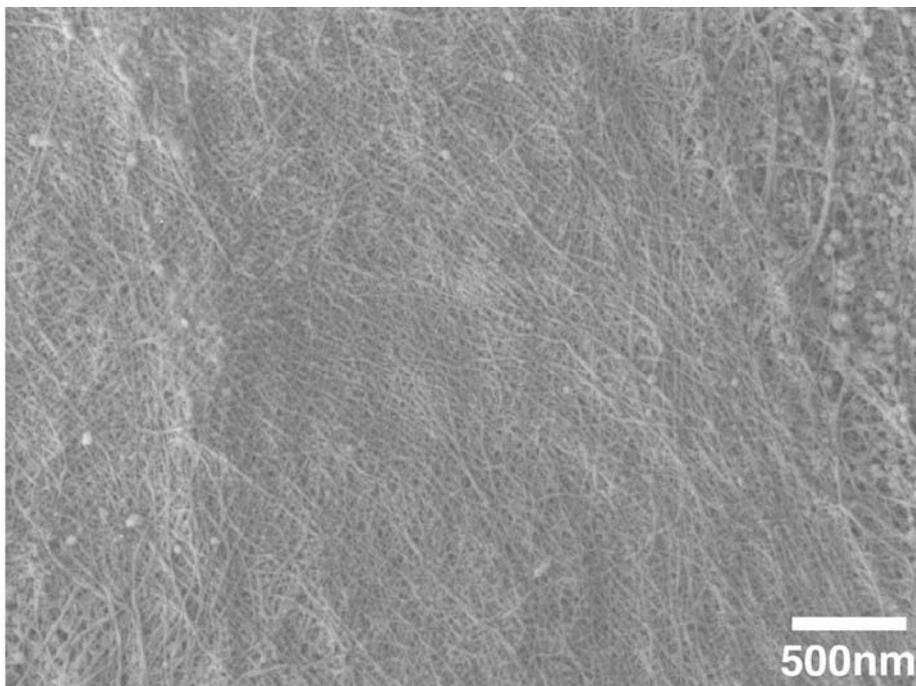


解繊前 (×30,000)

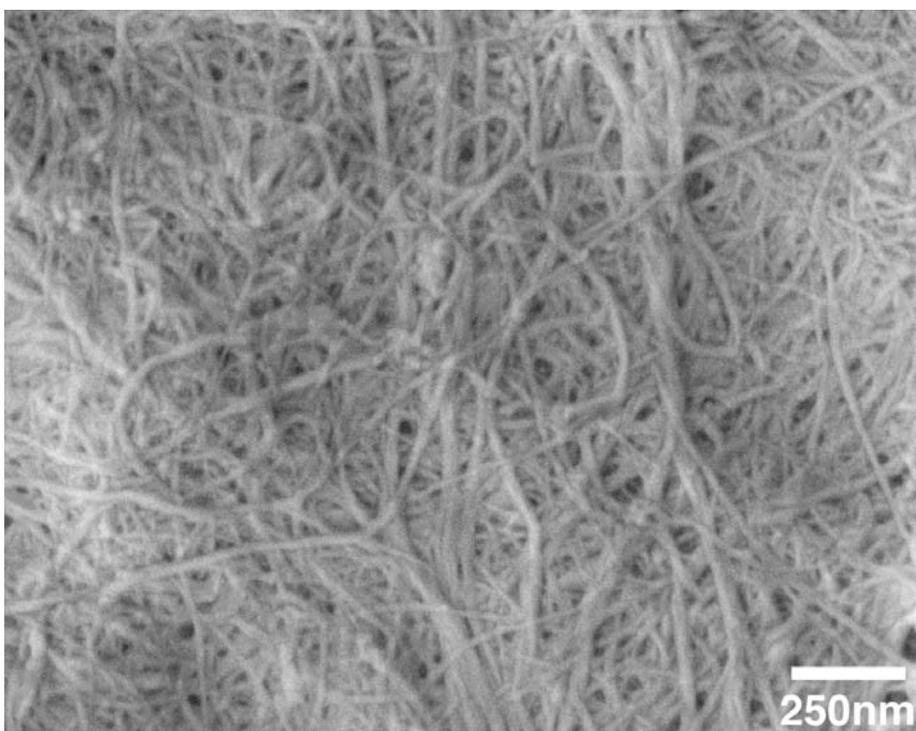


乾燥ポテトパルプ

解繊後 (×30,000)

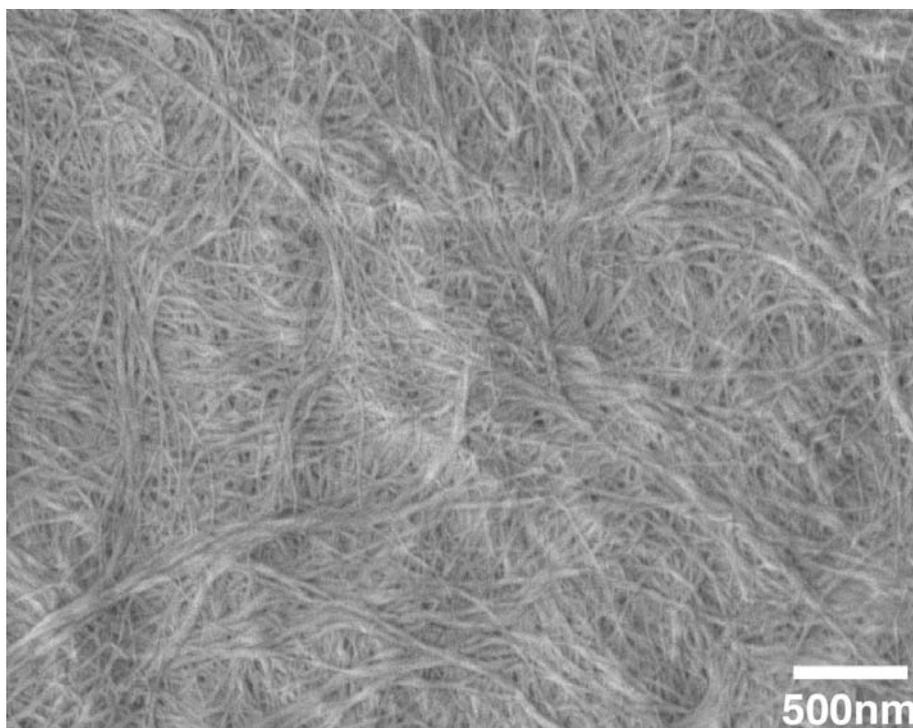


解繊後 (×60,000)

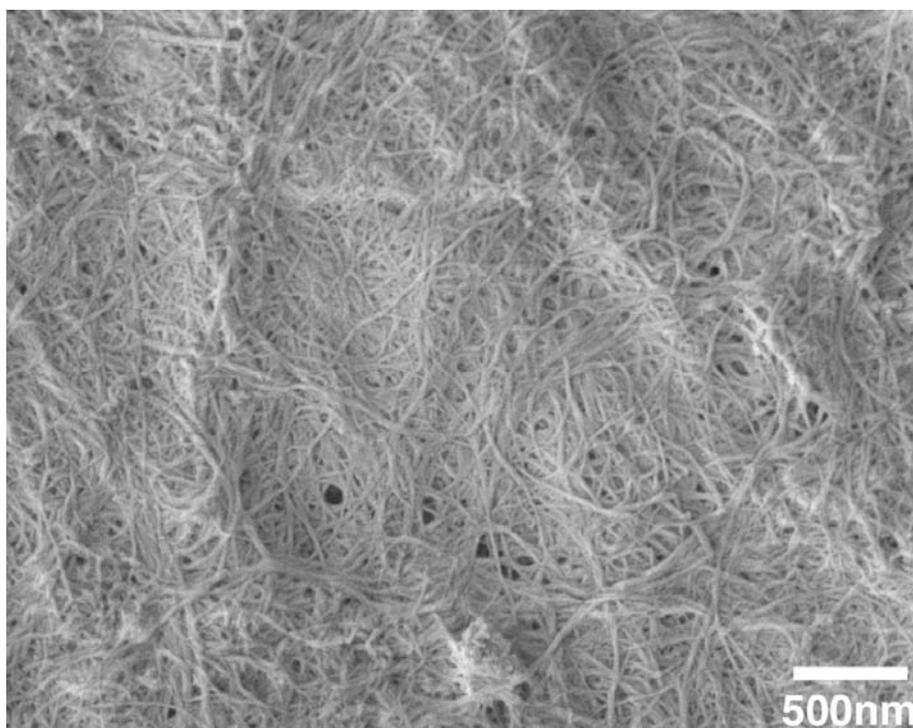


未乾燥ポテトパルプ

解繊前 (×30,000)

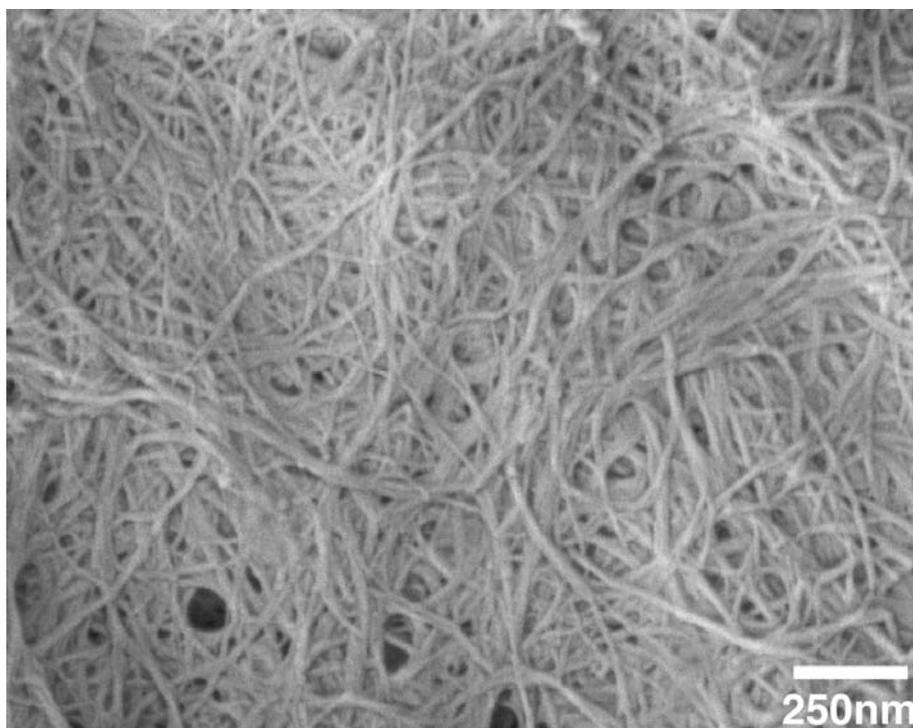


解繊後 (×30,000)



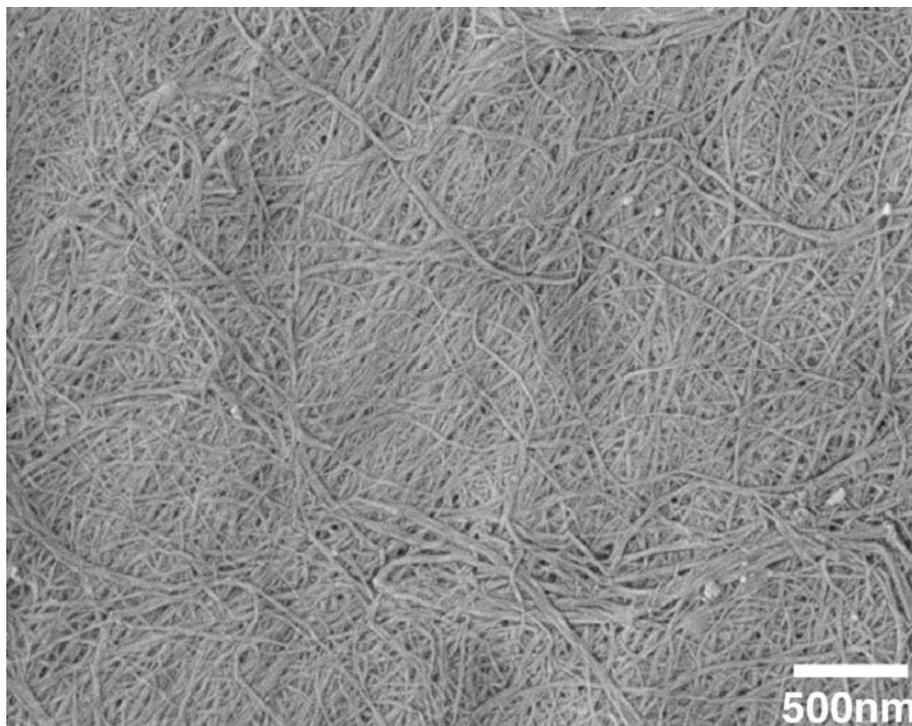
未乾燥ポテトパルプ

解繊後 (×60,000)

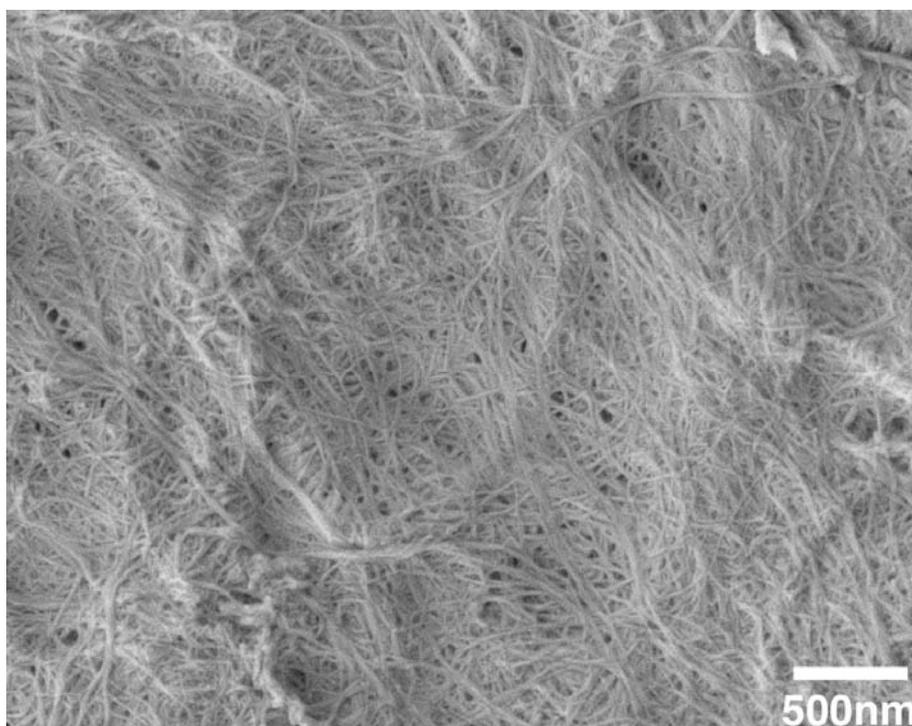


乾燥シュガービートパルプ

解繊前 (×30,000)

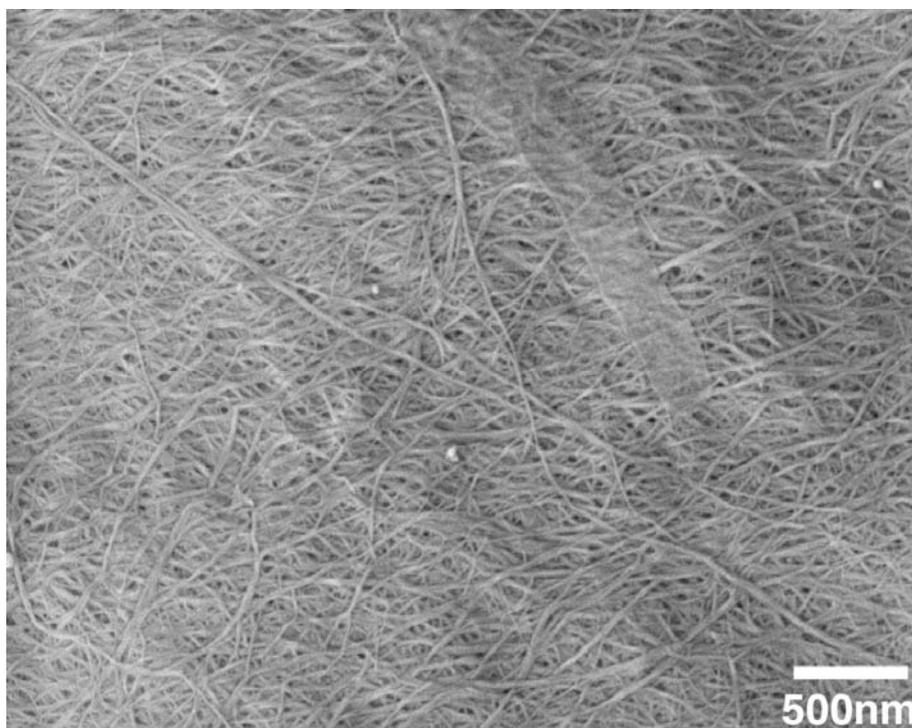


解繊後 (×30,000)

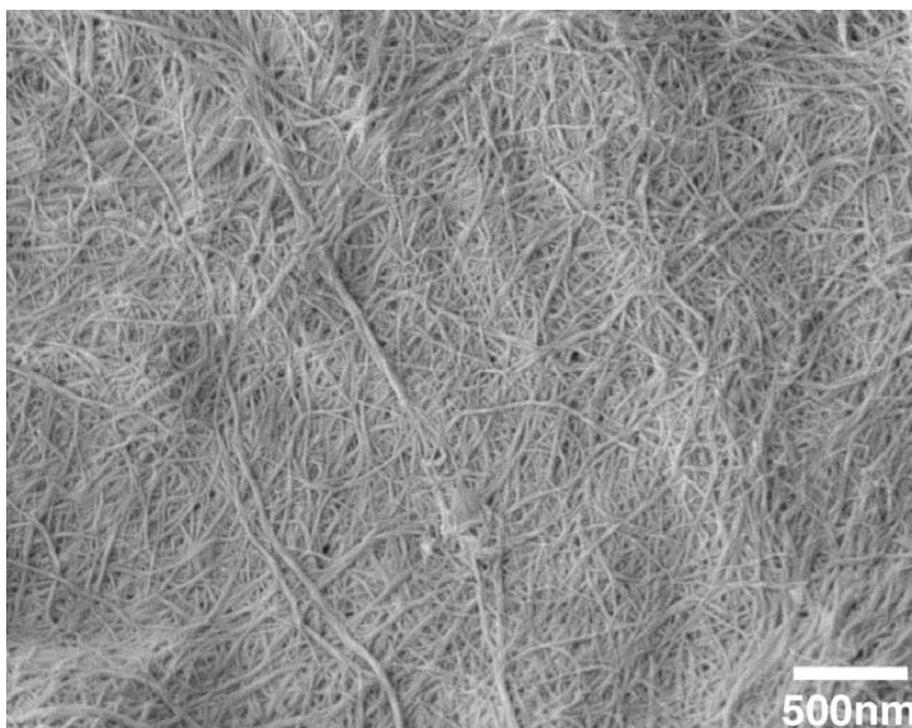


未乾燥シュガービートパルプ

解繊前 (×30,000)

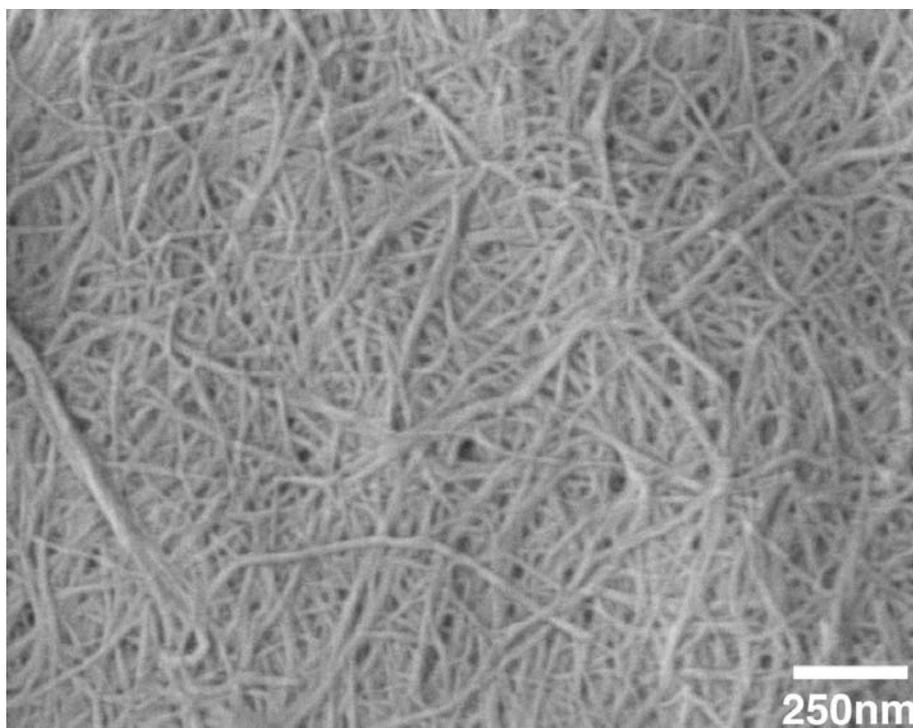


解繊後 (×30,000)



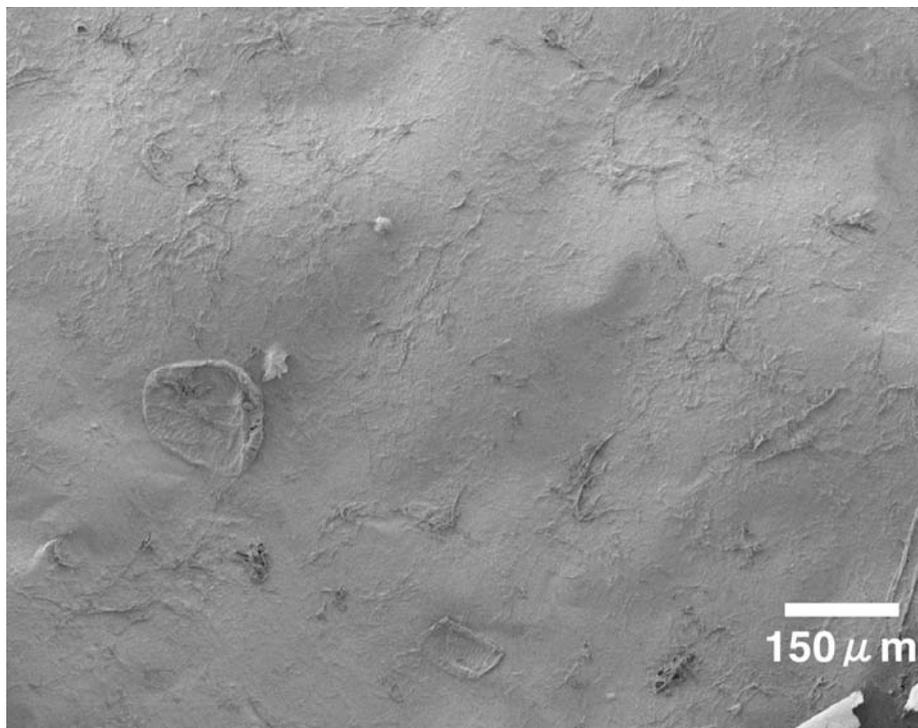
未乾燥シュガービート

解繊後 (×60,000)

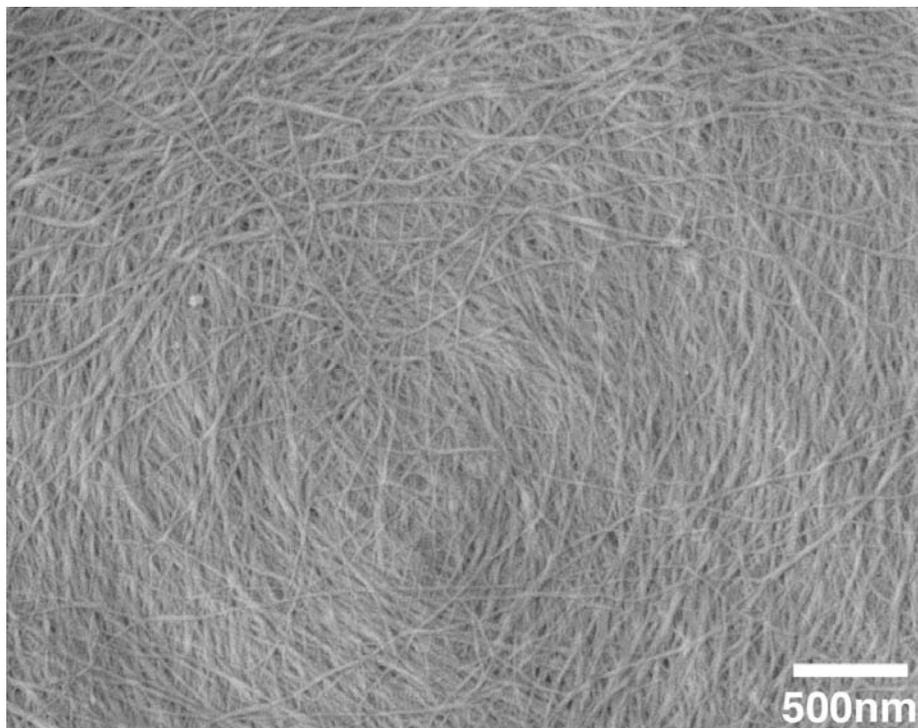


乾燥キャッサバ

解繊前 (×100)

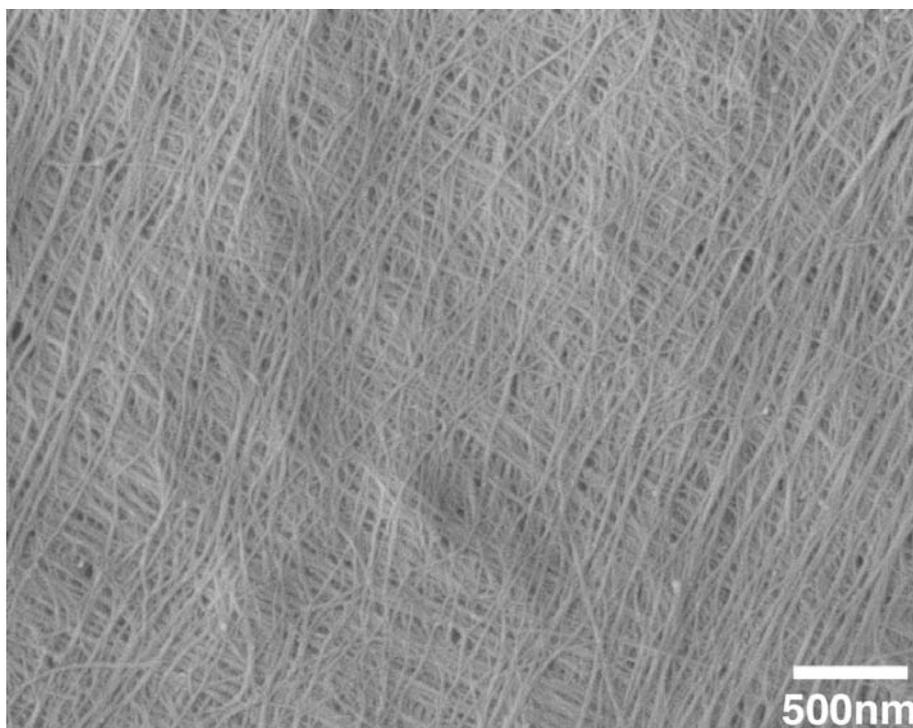


解繊前 (×30,000)

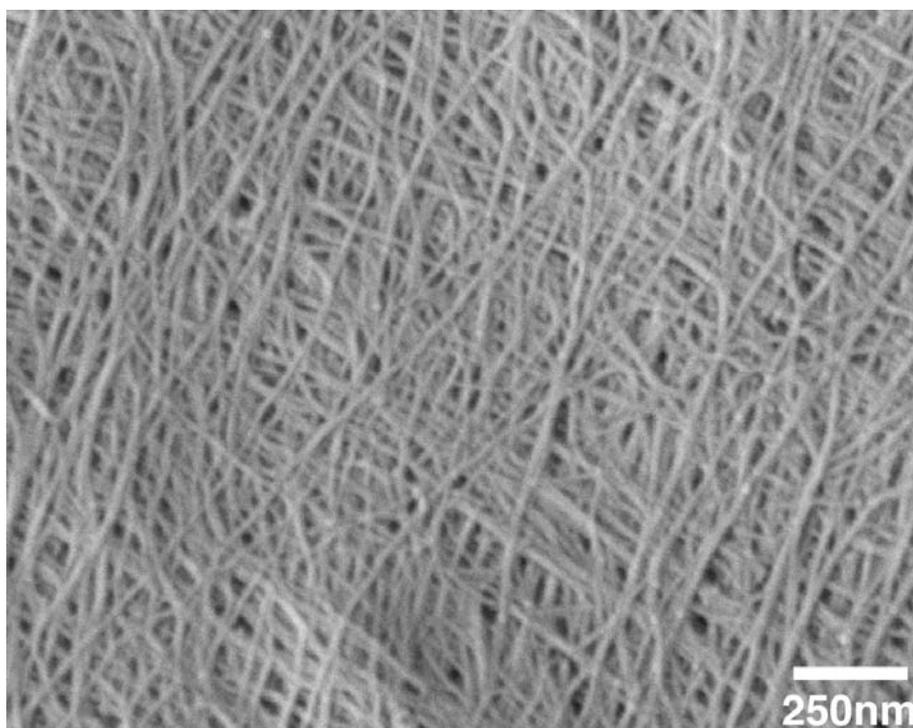


乾燥キャッサバ

解繊後 (×30,000)

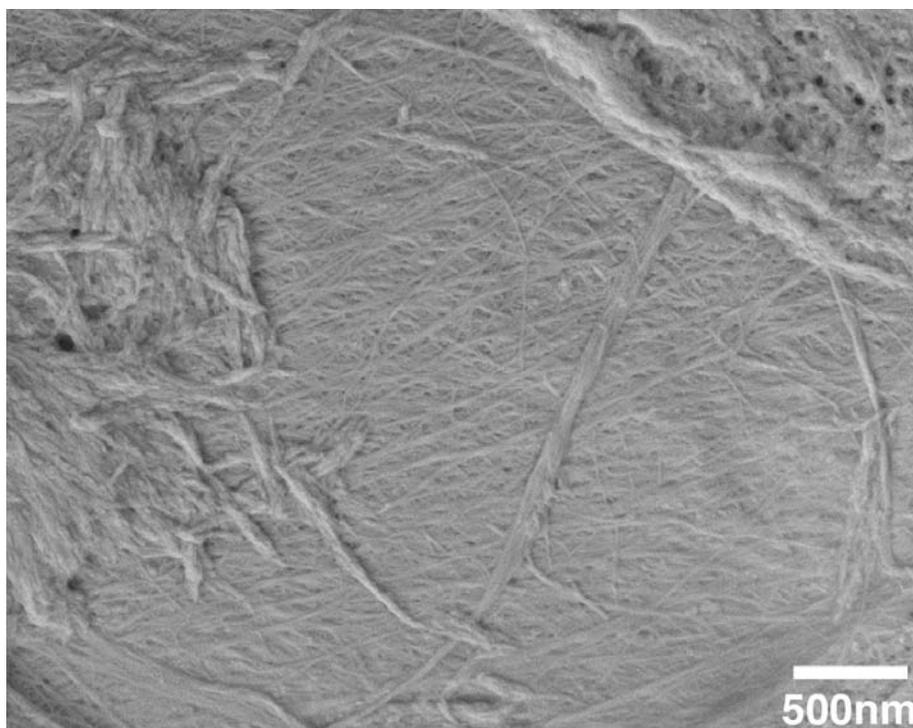


解繊後 (×60,000)

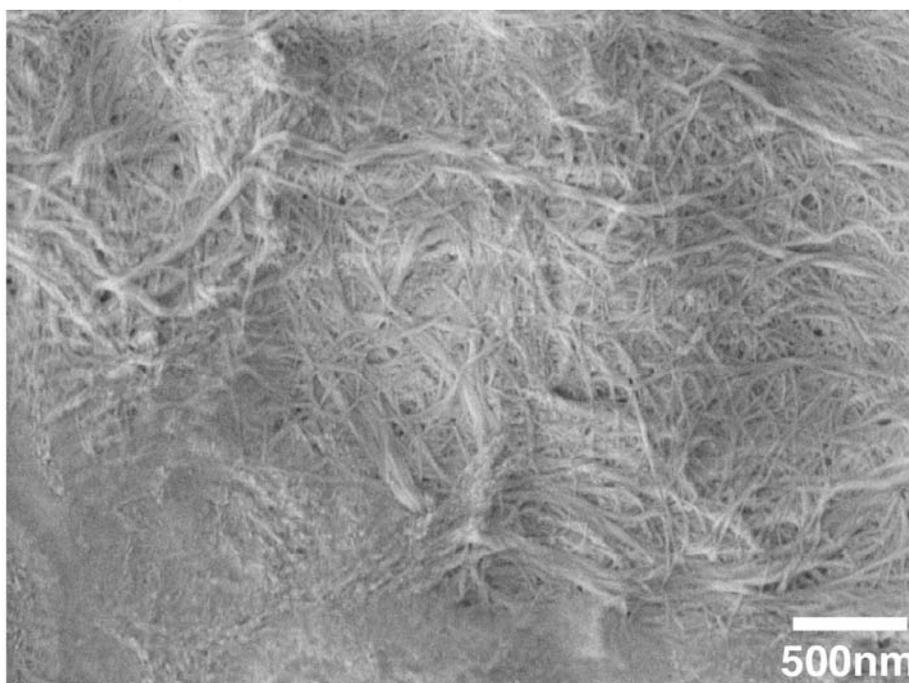


未乾燥焼酎かす

解繊前 (×30,000)

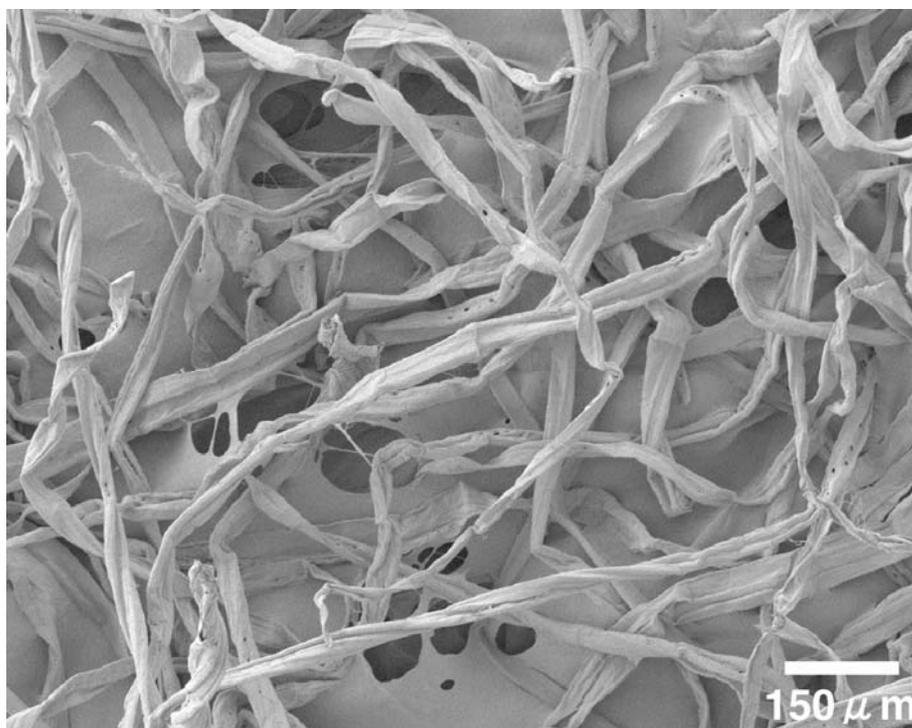


解繊後 (×30,000)

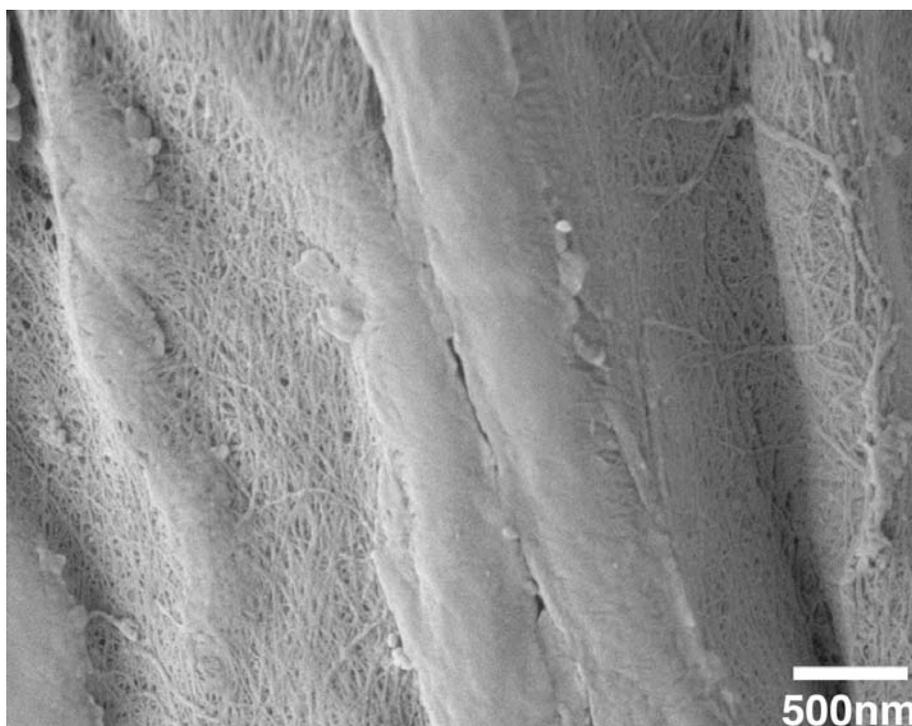


未乾燥クラフトパルプ (リグニン 3-4%)

解繊前 (×100)

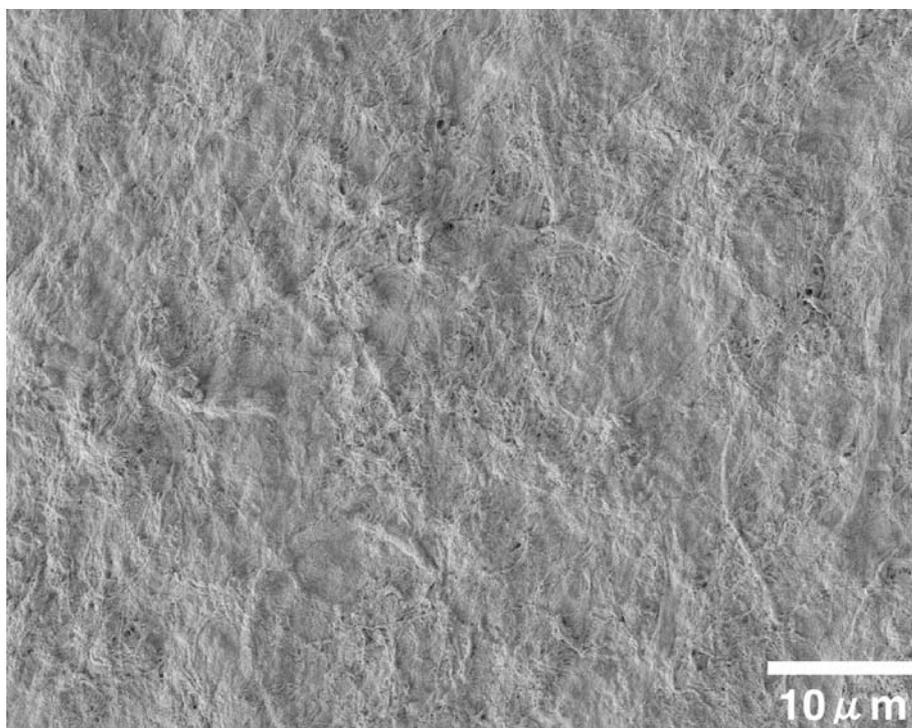


解繊前 (×30,000)

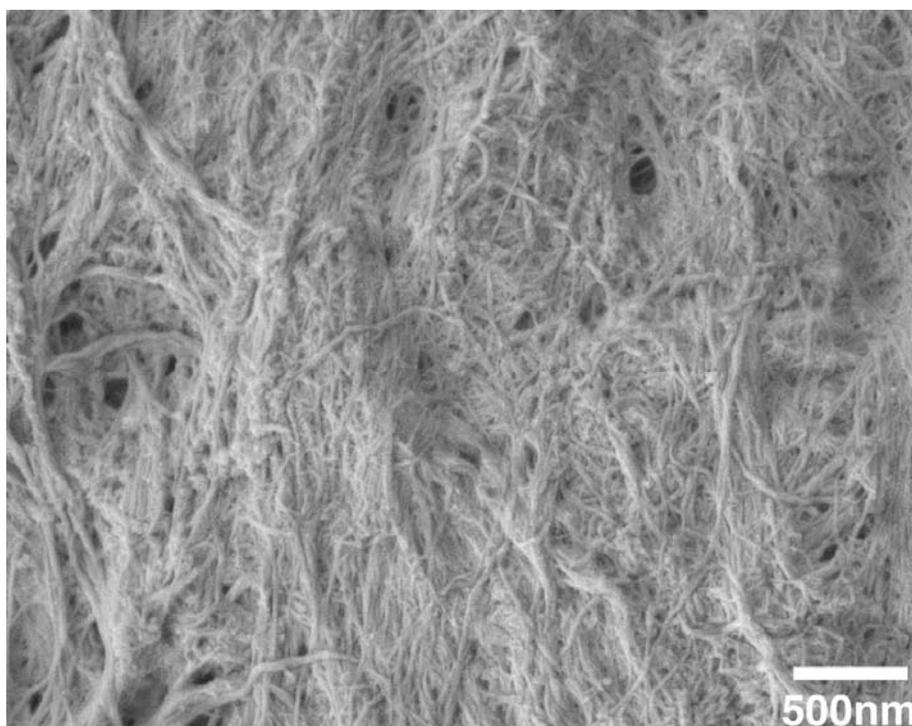


未乾燥クラフトパルプ (リグニン 3-4%)

解繊後 (×2,000)

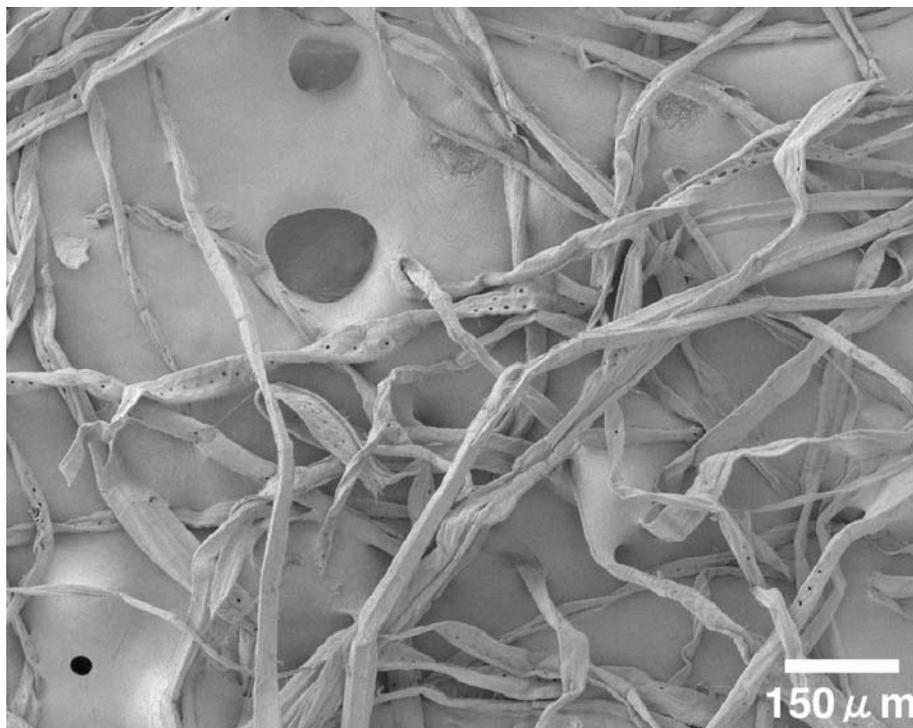


解繊後 (×30,000)

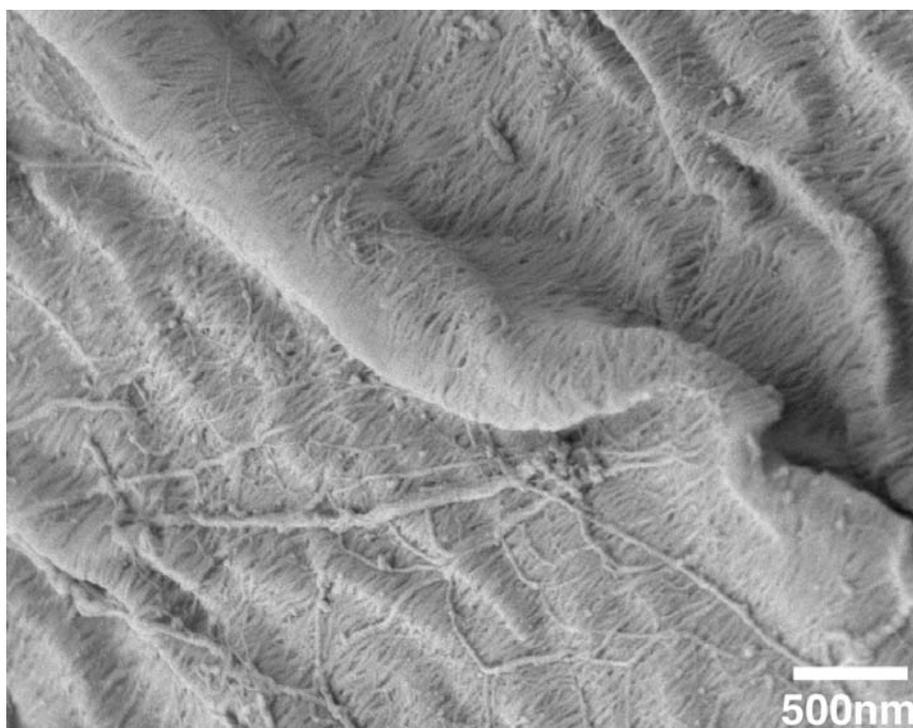


未乾燥クラフトパルプ (リグニン 6-7%)

解繊前 (×100)

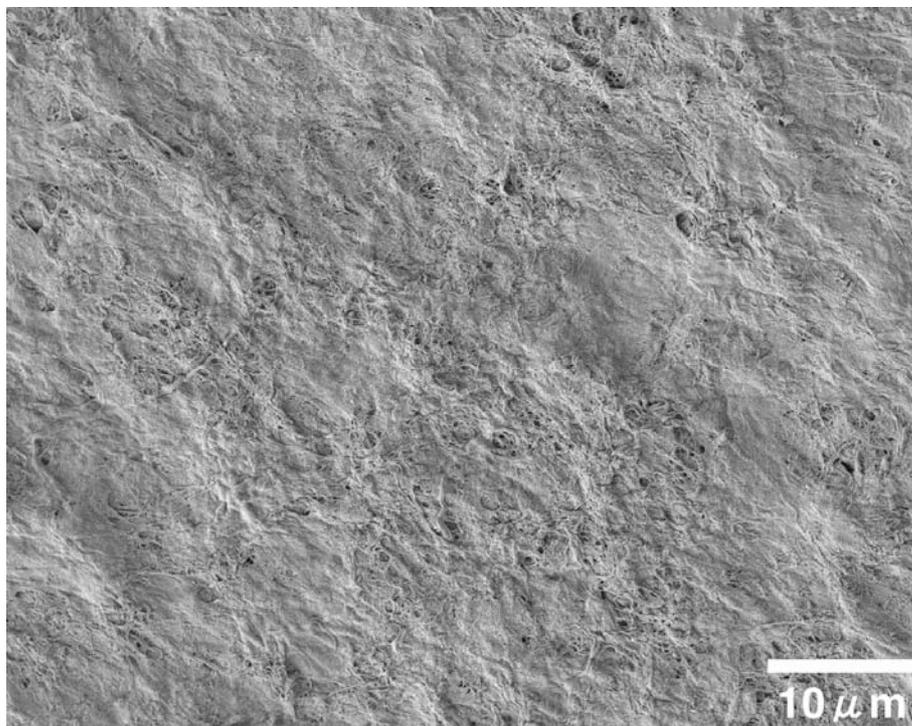


解繊前 (×30,000)

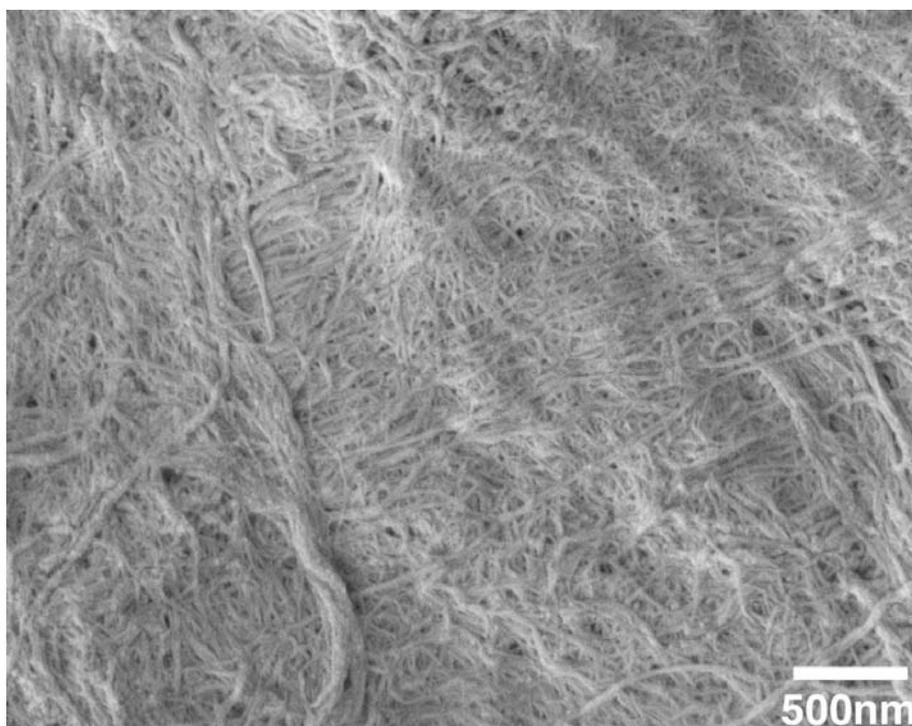


未乾燥クラフトパルプ (リグニン 6-7%)

解繊後 (×2,000)

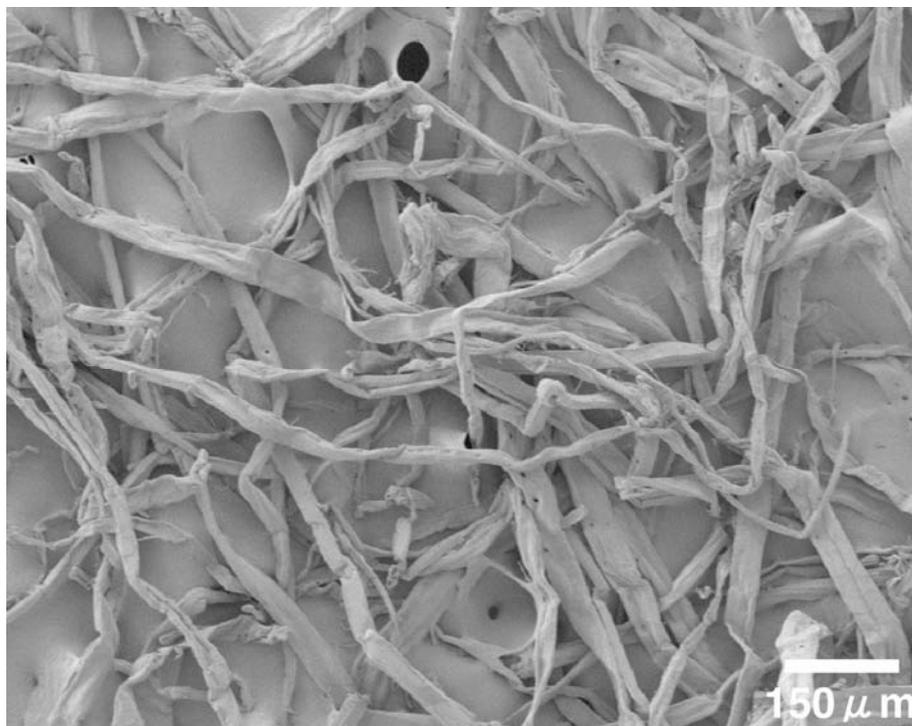


解繊後 (×30,000)

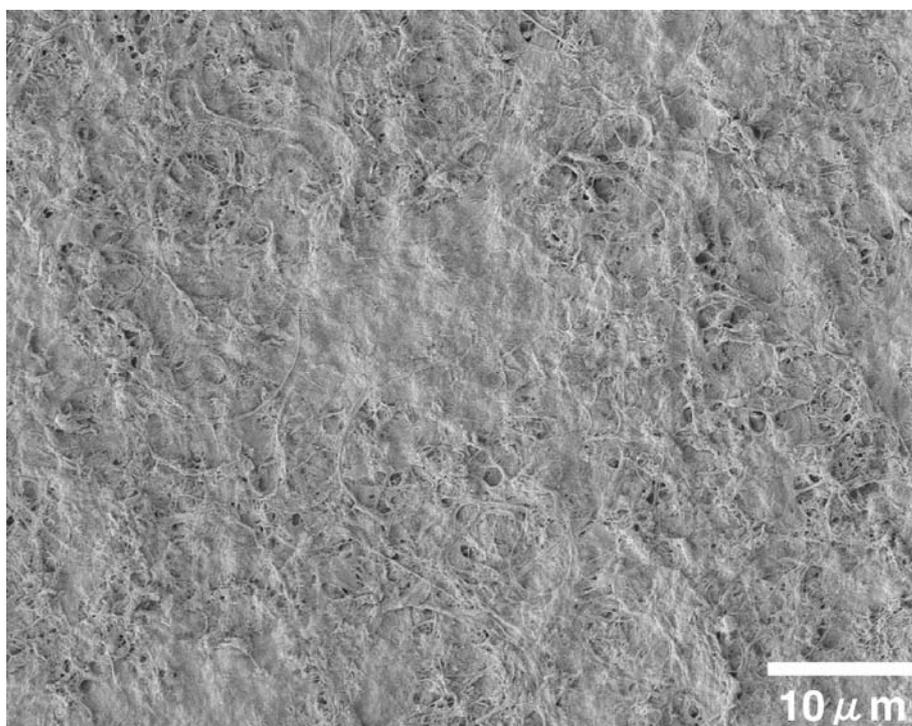


未乾燥サルファイトパルプ (1. 蒸解処理)

解繊前 (×100)

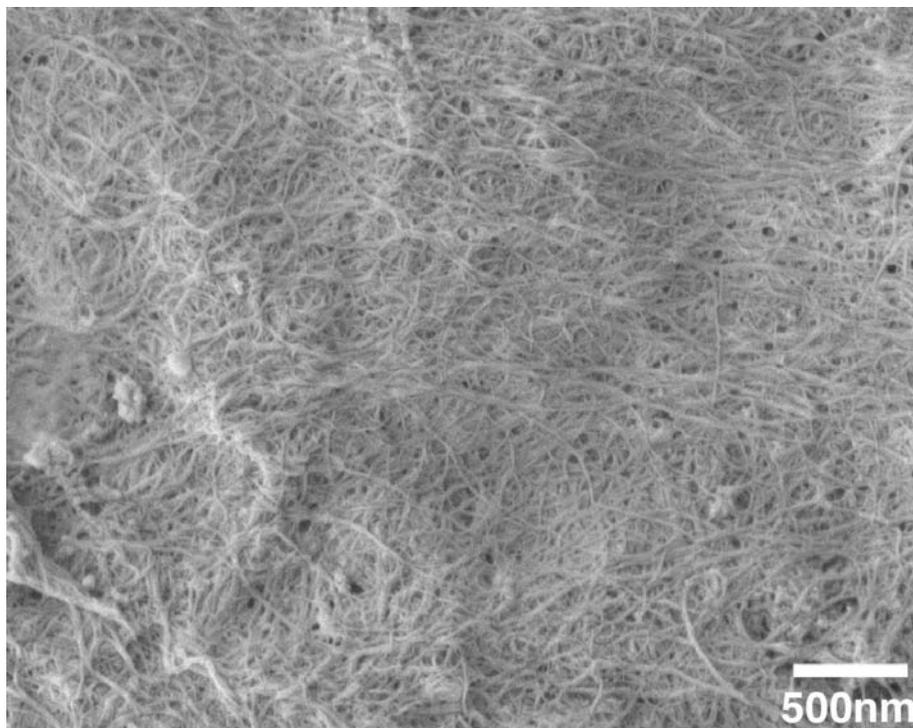


解繊後 (×2,000)



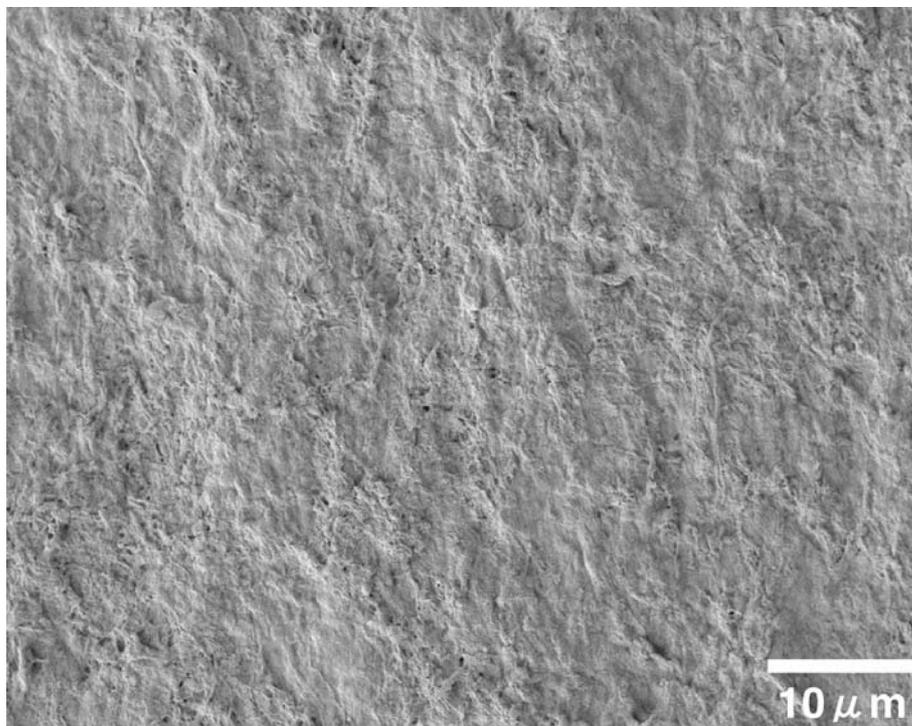
未乾燥サルファイトパルプ (1. 蒸解処理)

解繊後 (×30,000)

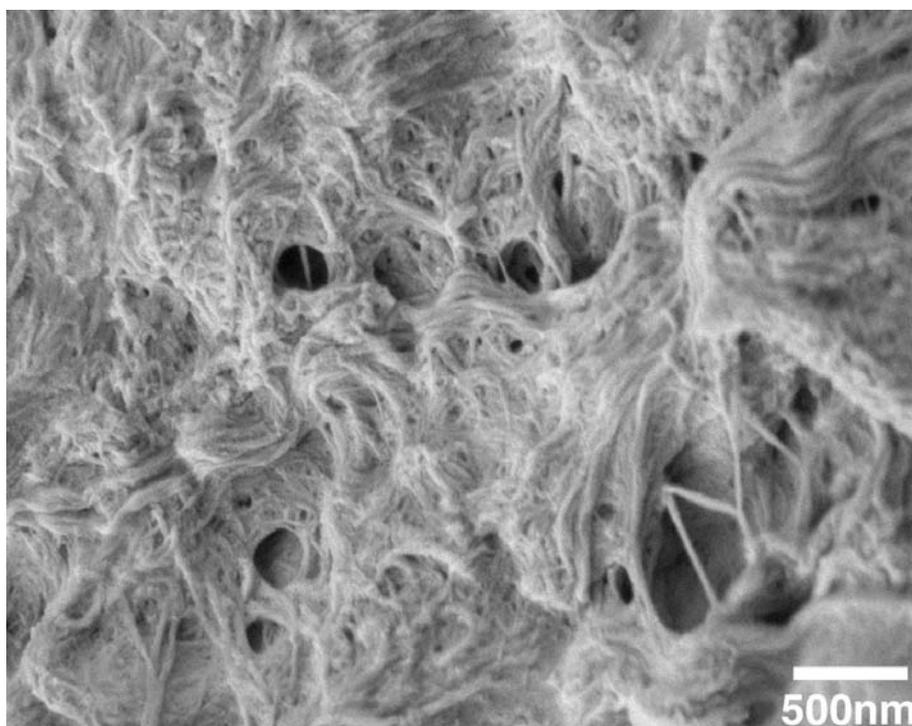


未乾燥サルファイトパルプ (2. アルカリ処理)

解繊後 (×2,000)

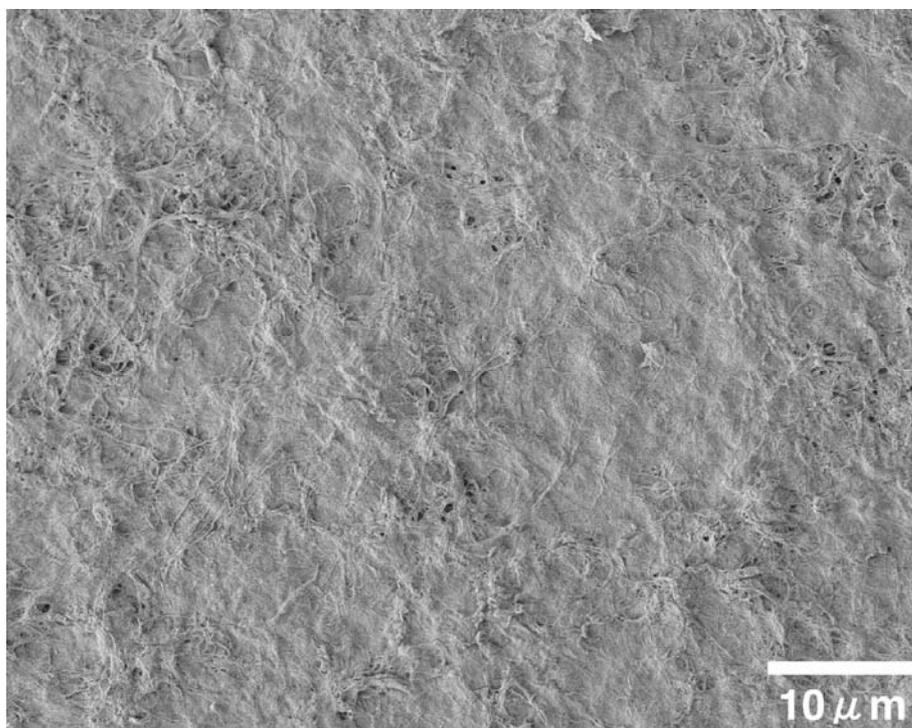


解繊後 (×30,000)

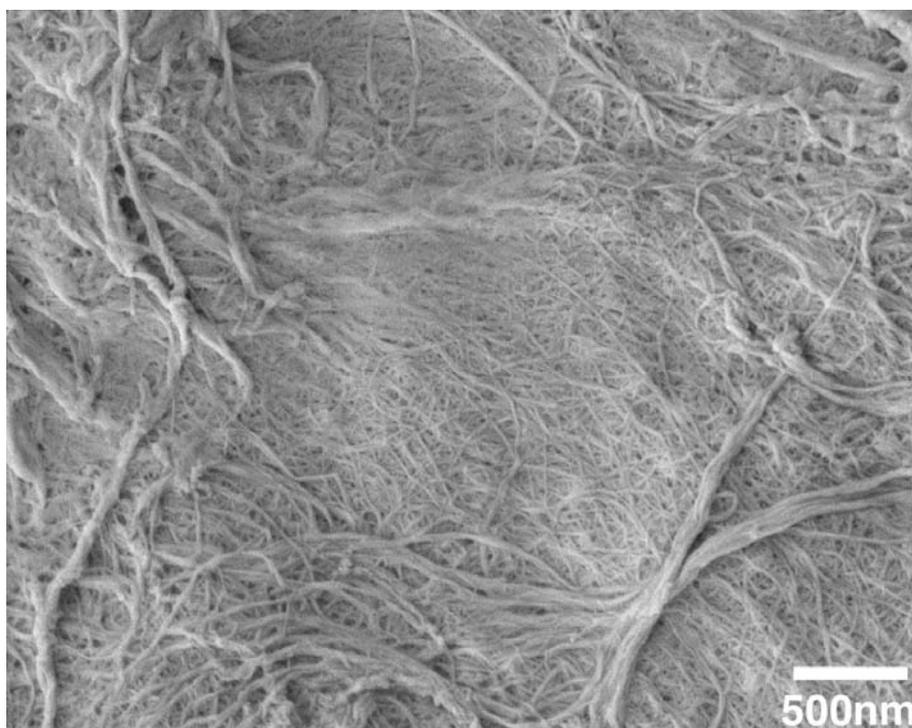


未乾燥サルファイトパルプ (3. 漂白処理)

解繊後 (×2,000)

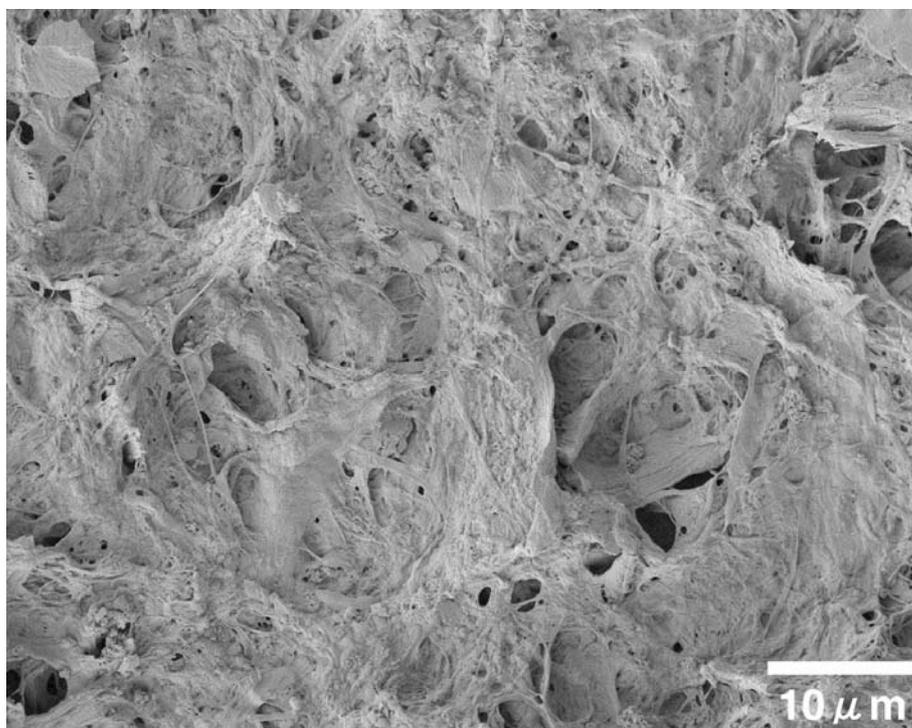


解繊後 (×30,000)

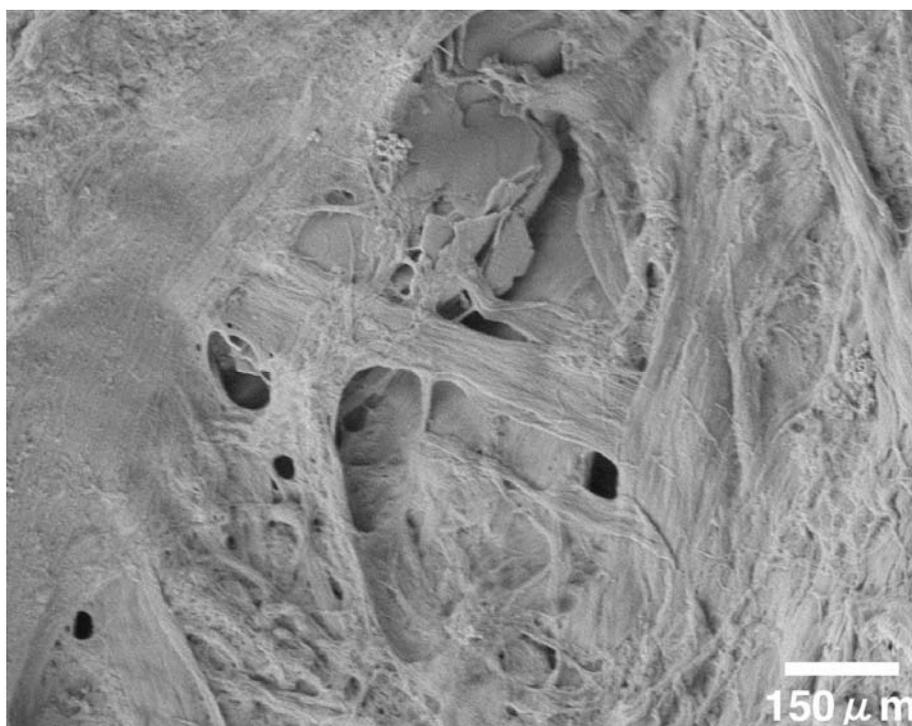


乾燥サーモメカニカルパルプ (未漂白)

解繊後 (×2,000)

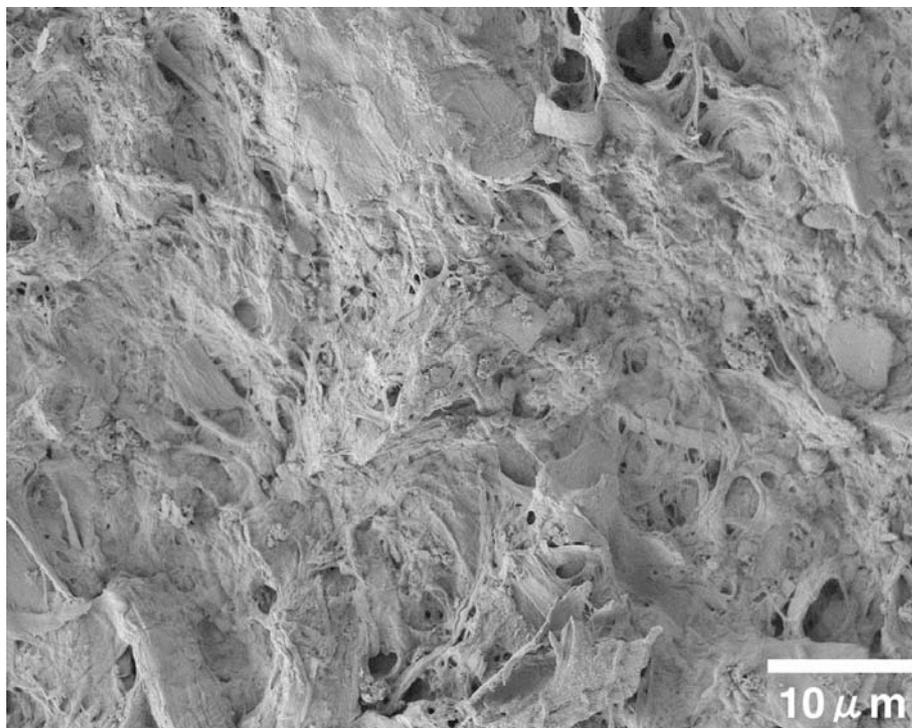


解繊後 (×10,000)

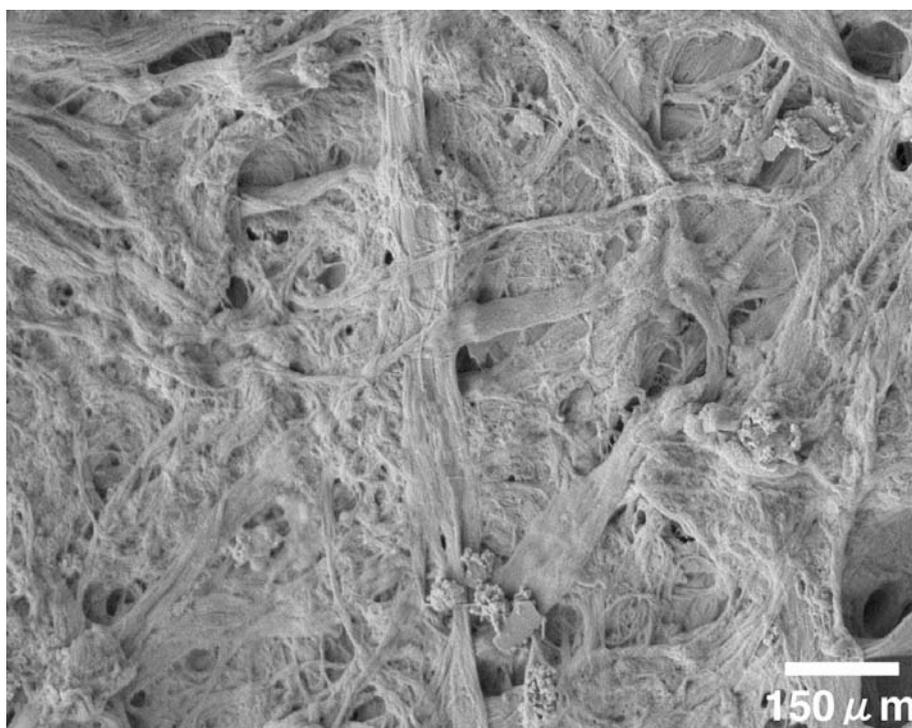


乾燥サーモメカニカルパルプ (半晒し)

解繊後 (×2,000)

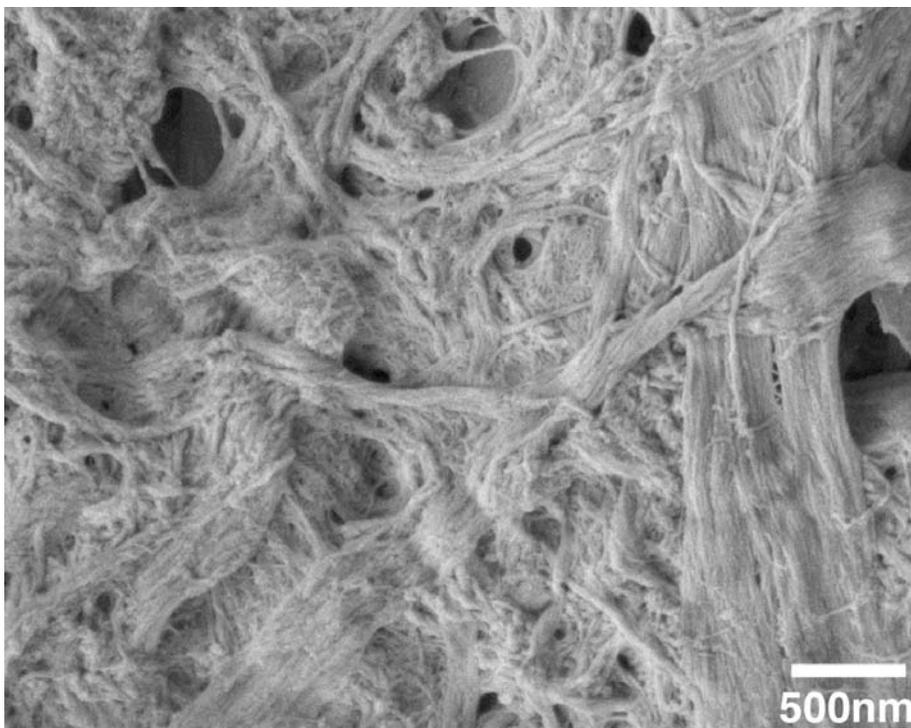


解繊後 (×10,000)



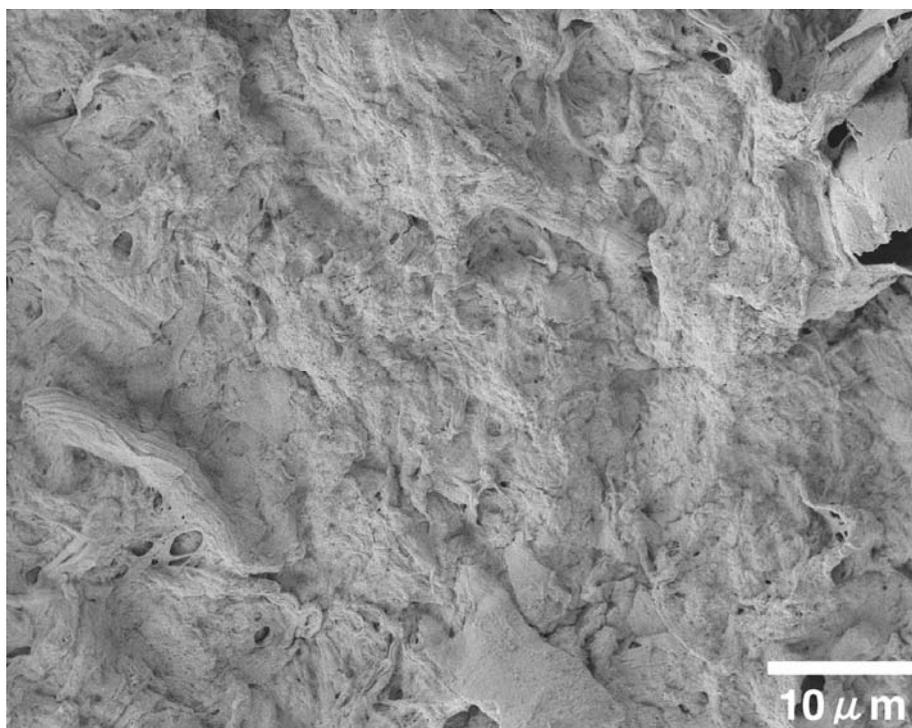
乾燥サーモメカニカルパルプ (半晒し)

解繊後 (×30,000)

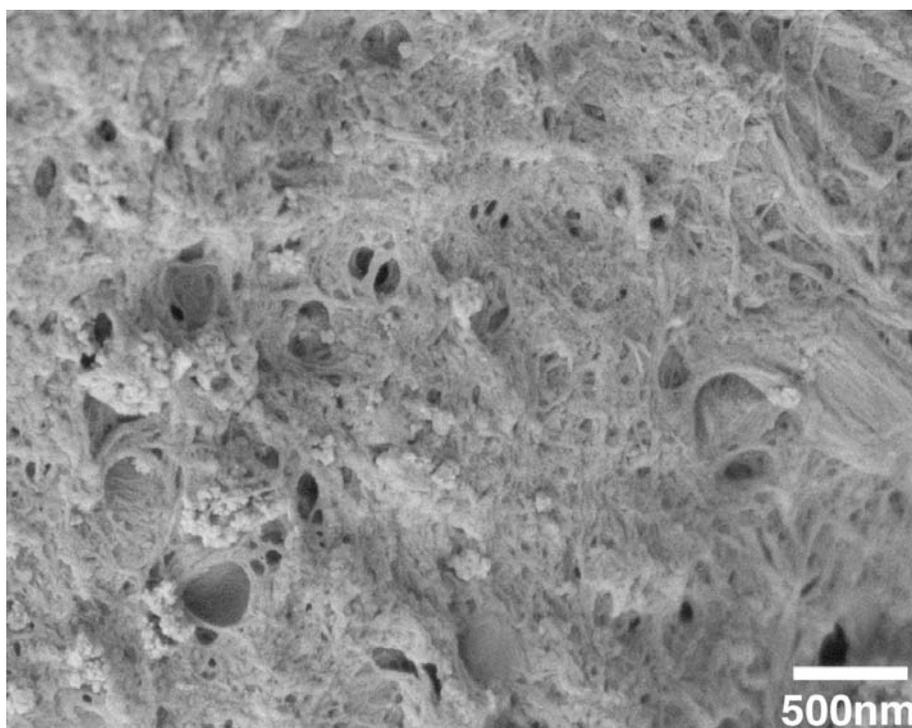


乾燥ケミサーモメカカルパルプ

解繊後 (×2,000)

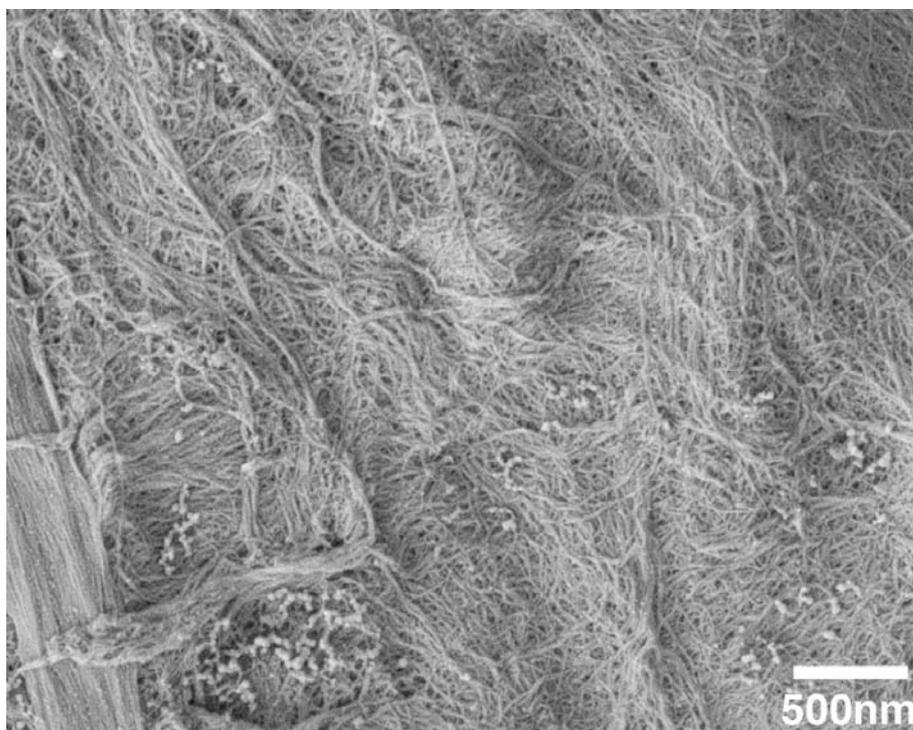


解繊後 (×30,000)



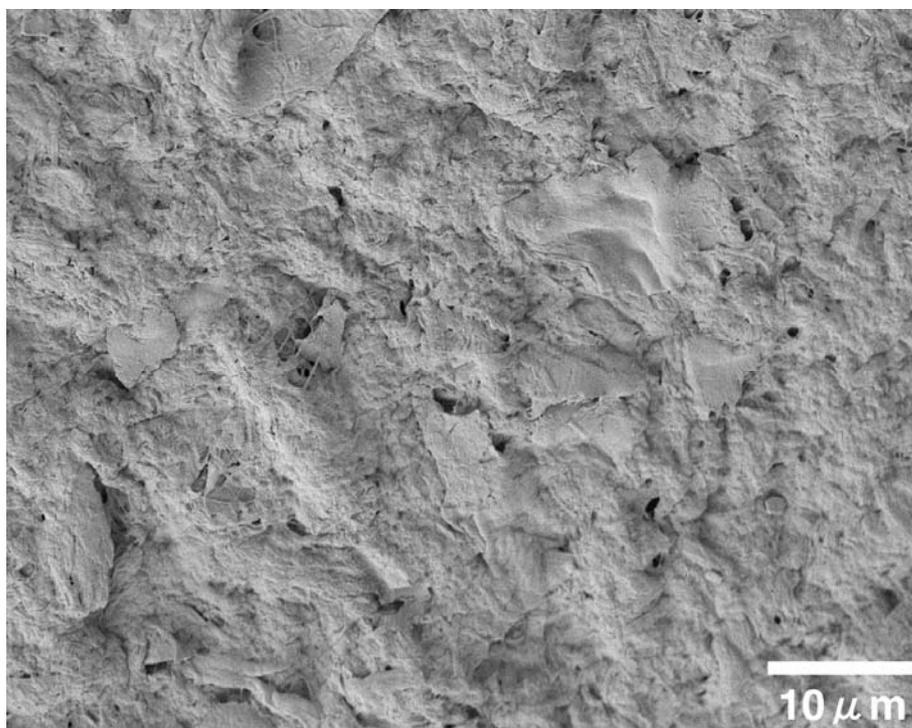
乾燥ケミサーモメカニカルパルプ

解繊後脱リグニン処理 (×30,000)



未乾燥ケミサーモメカカルパルプ

解繊後 (×2,000)

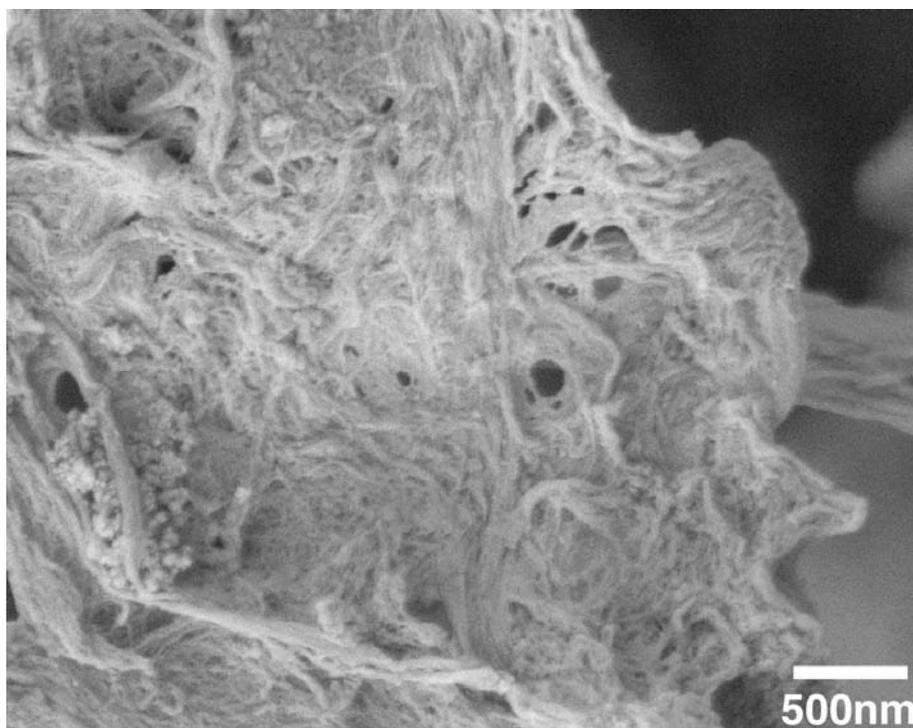


解繊後 (×30,000)



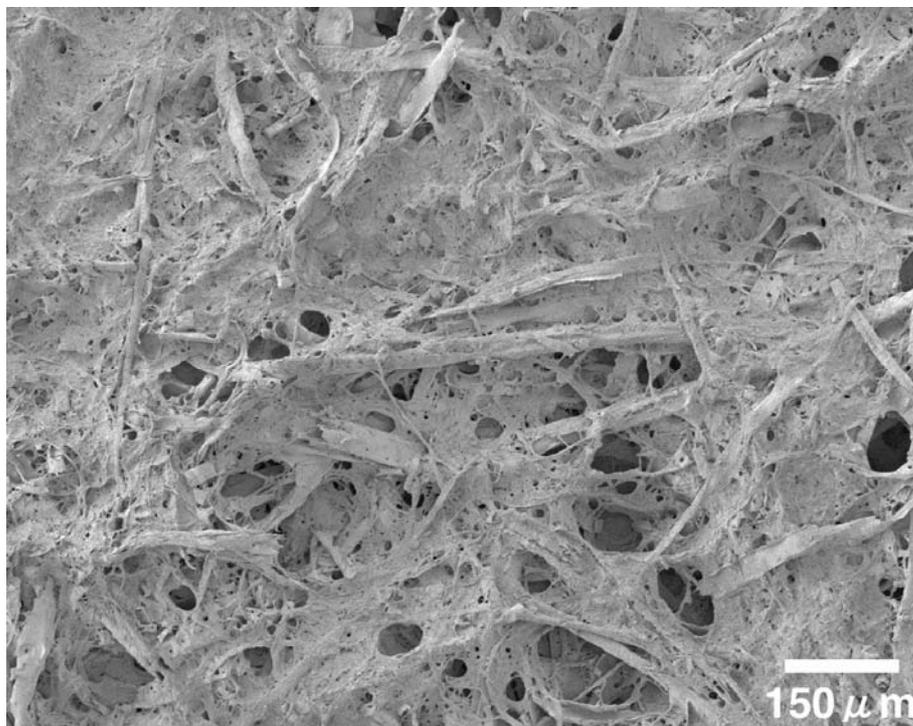
未乾燥ケミサーモメカニカルパルプ

解繊後（×30,000、フリーズドライ）

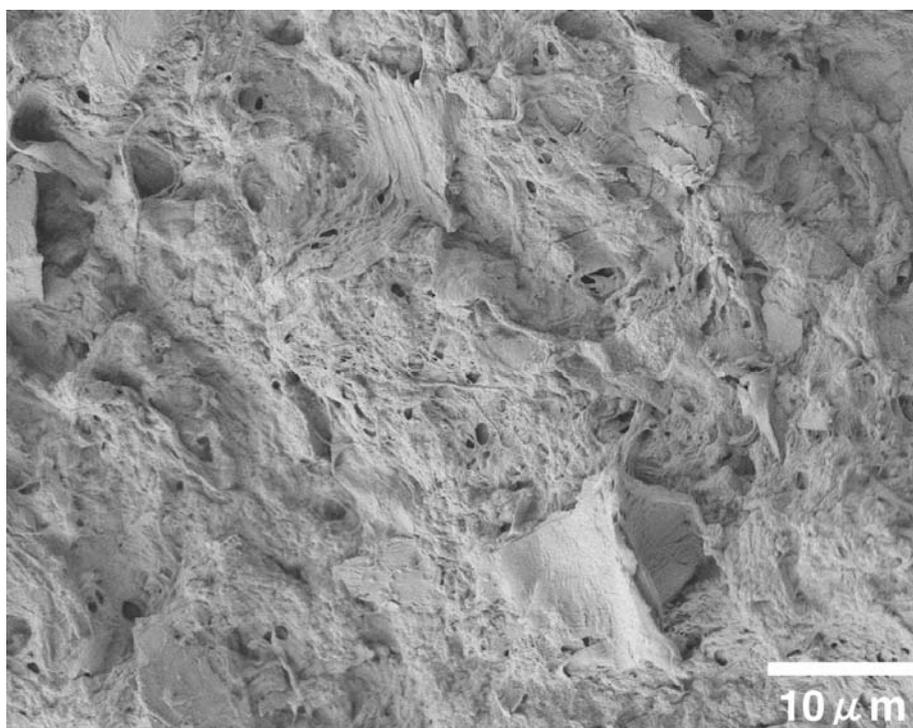


グラインドパルプ (未漂白)

解繊前 (×100)

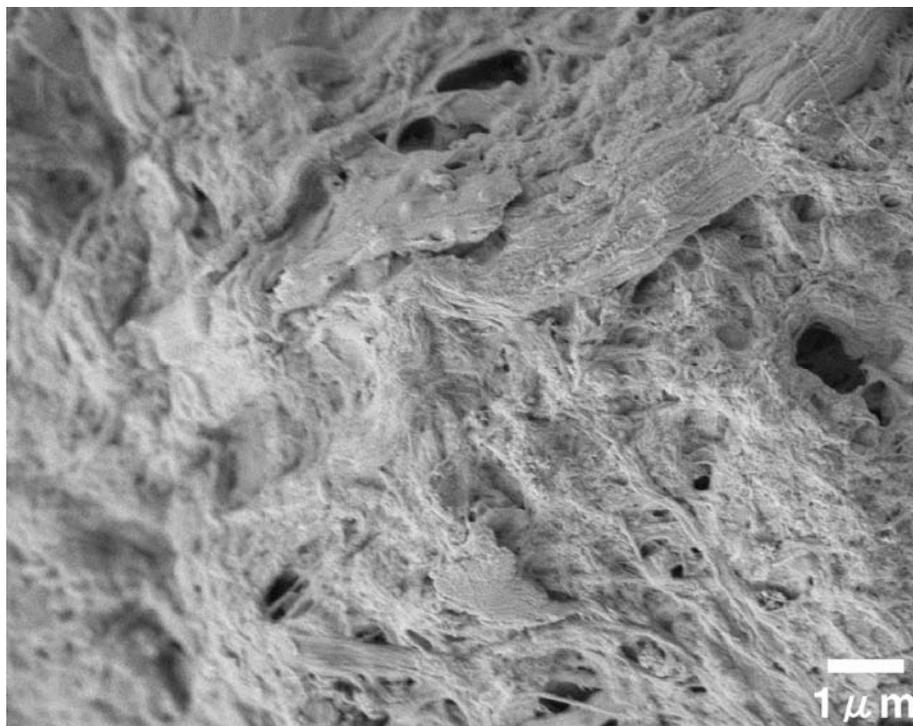


解繊後 (×2,000)



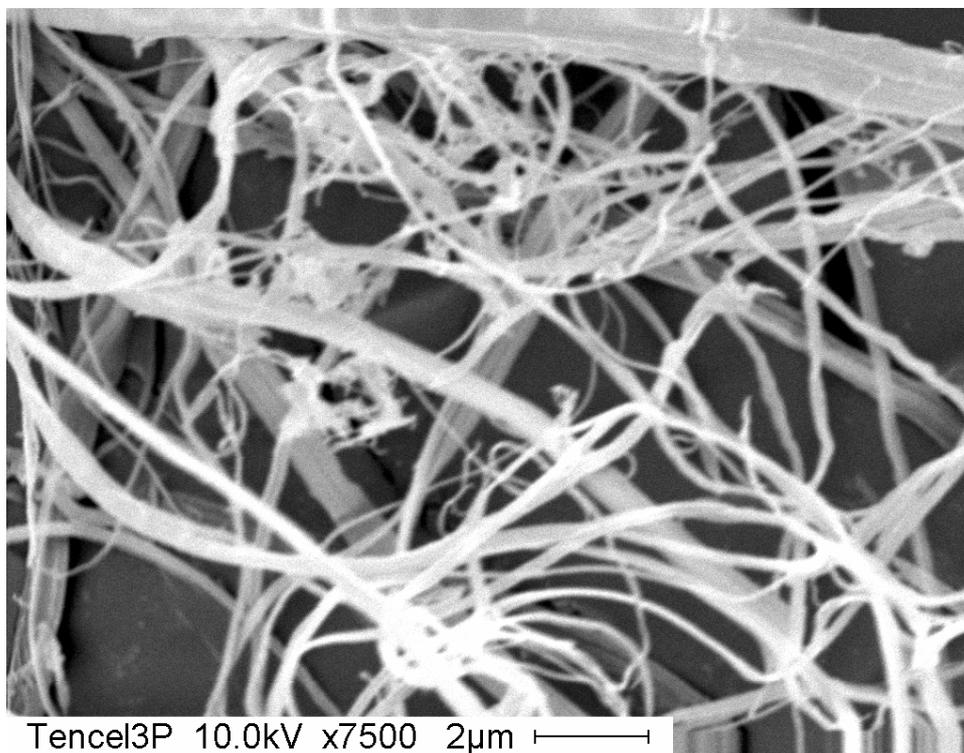
グラインドパルプ (未漂白)

解繊後 (×10,000)

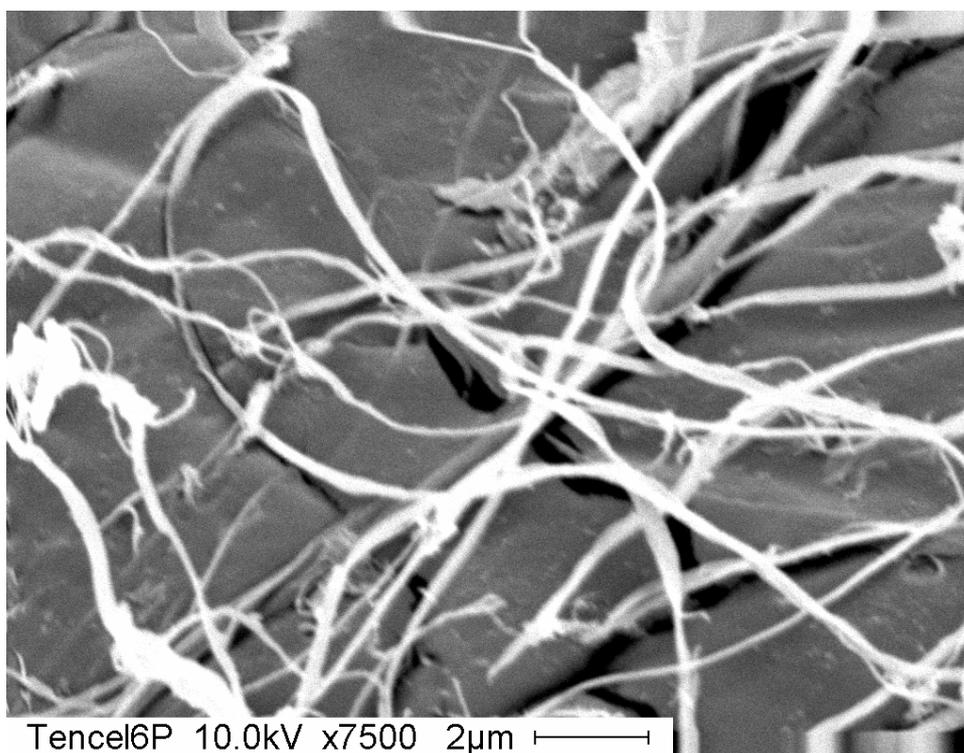


テンセル

解繊後（グラインダー3パス）（×7,500）



解繊後（グラインダー6パス）（×7,500）



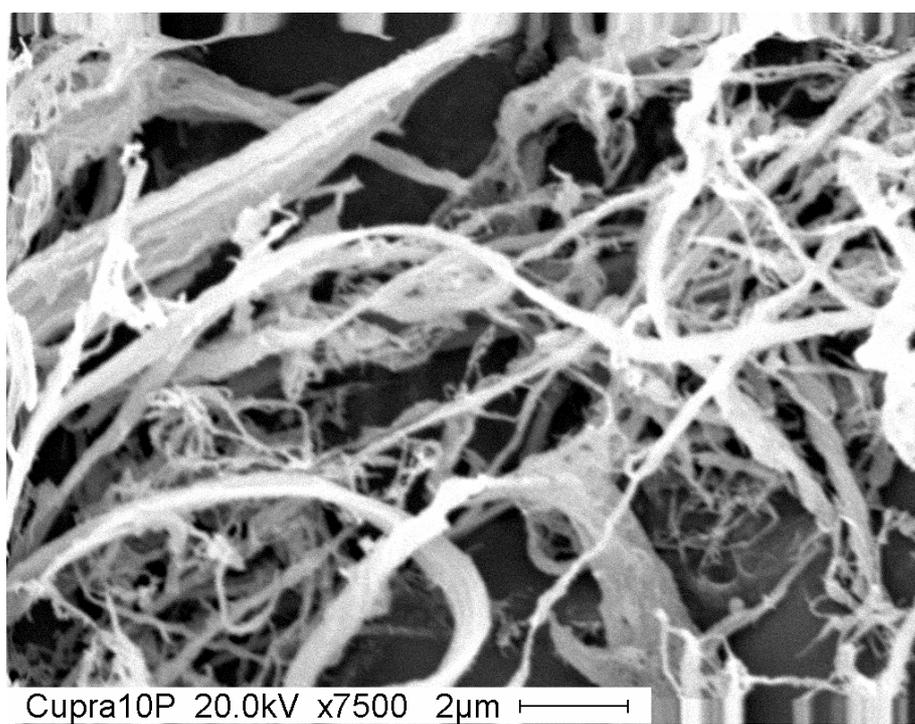
## テンセル

解繊後（グラインダー10パス）（×7,500）



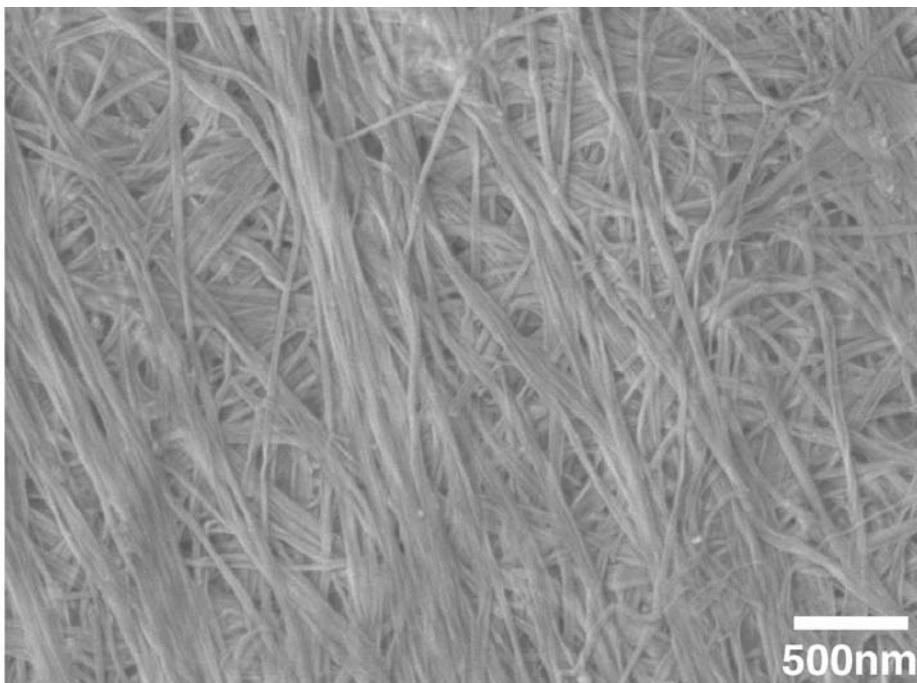
## キュプラ

解繊後（グラインダー10パス）（×7,500）

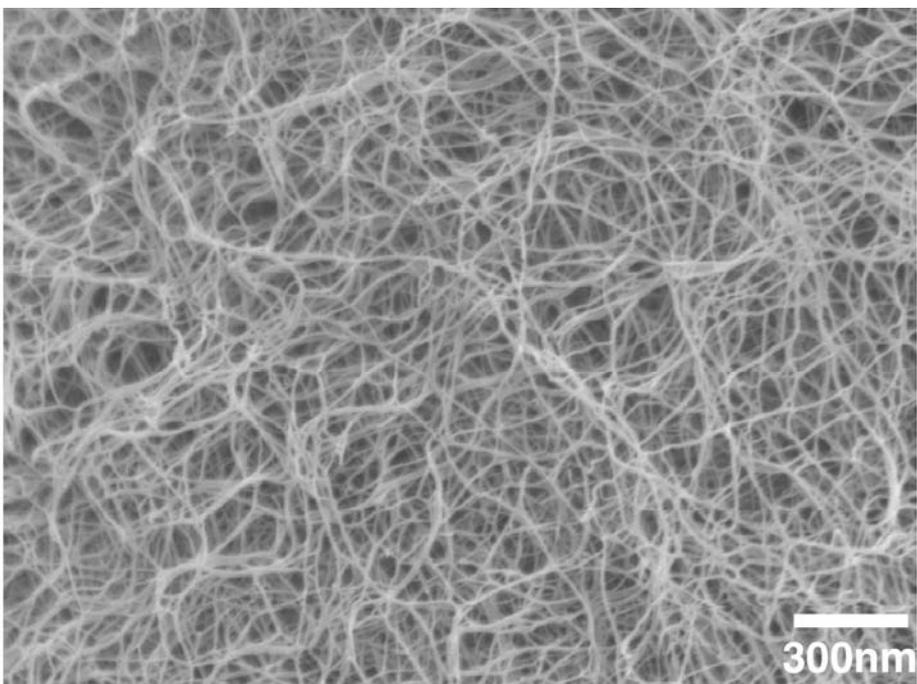


参考写真

バクテリアセルロース (×30,000)

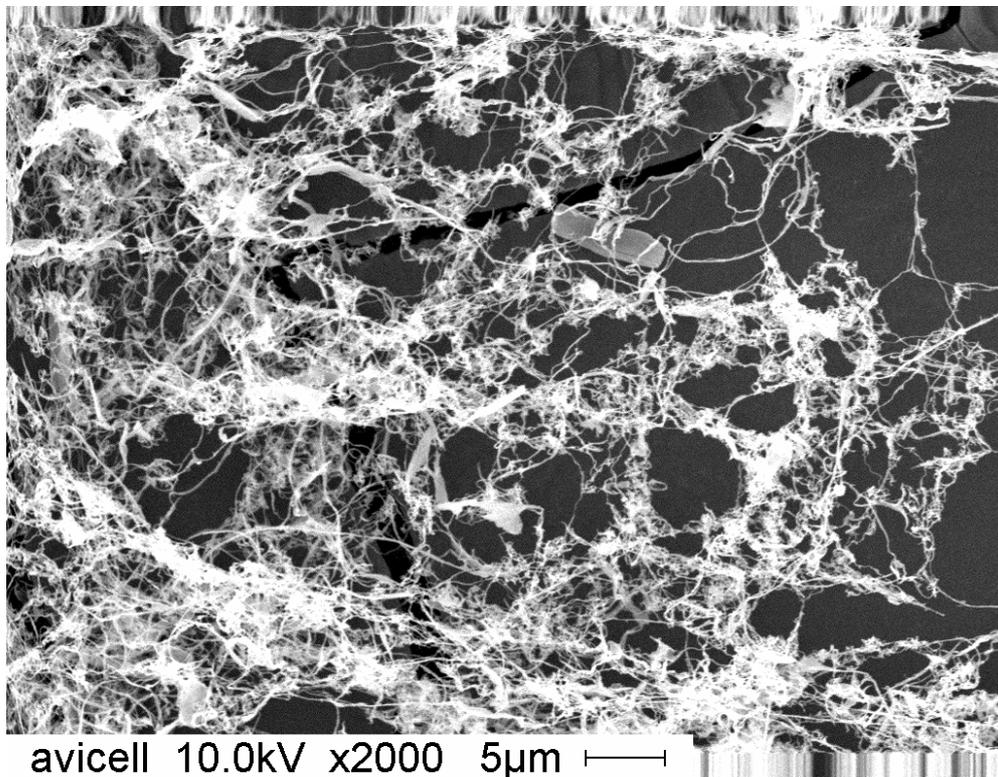


セルロース堆積直後のブナ柔細胞壁 (×50,000、未解繊)

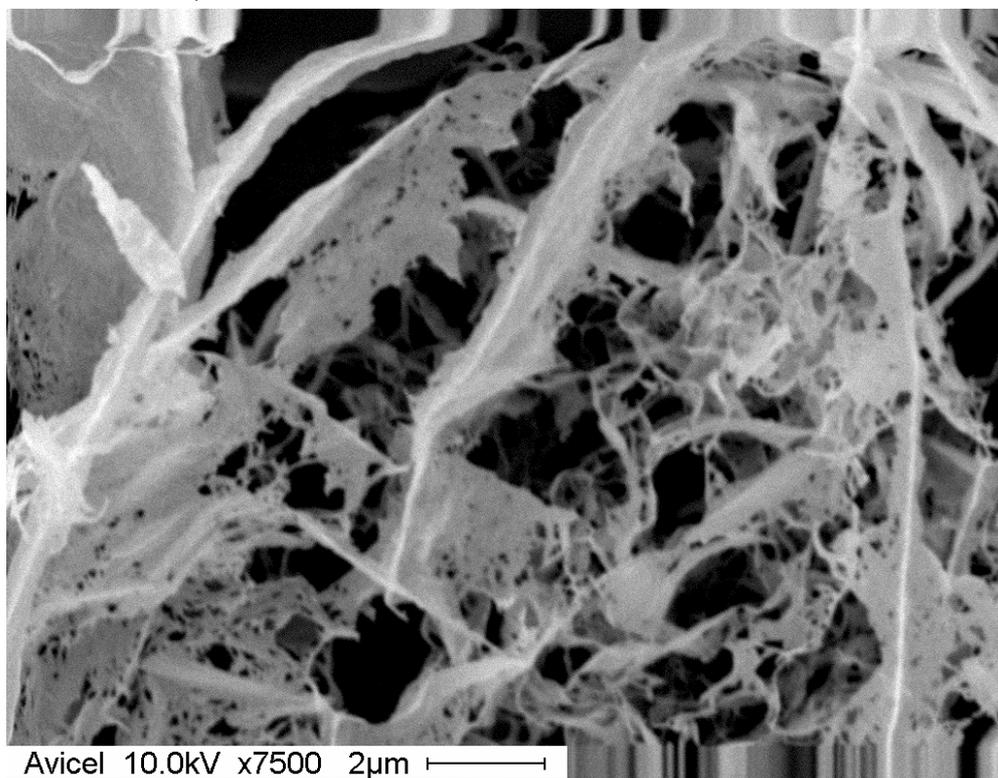


アビセル (微結晶セルロース)

解繊無し (×2,000)

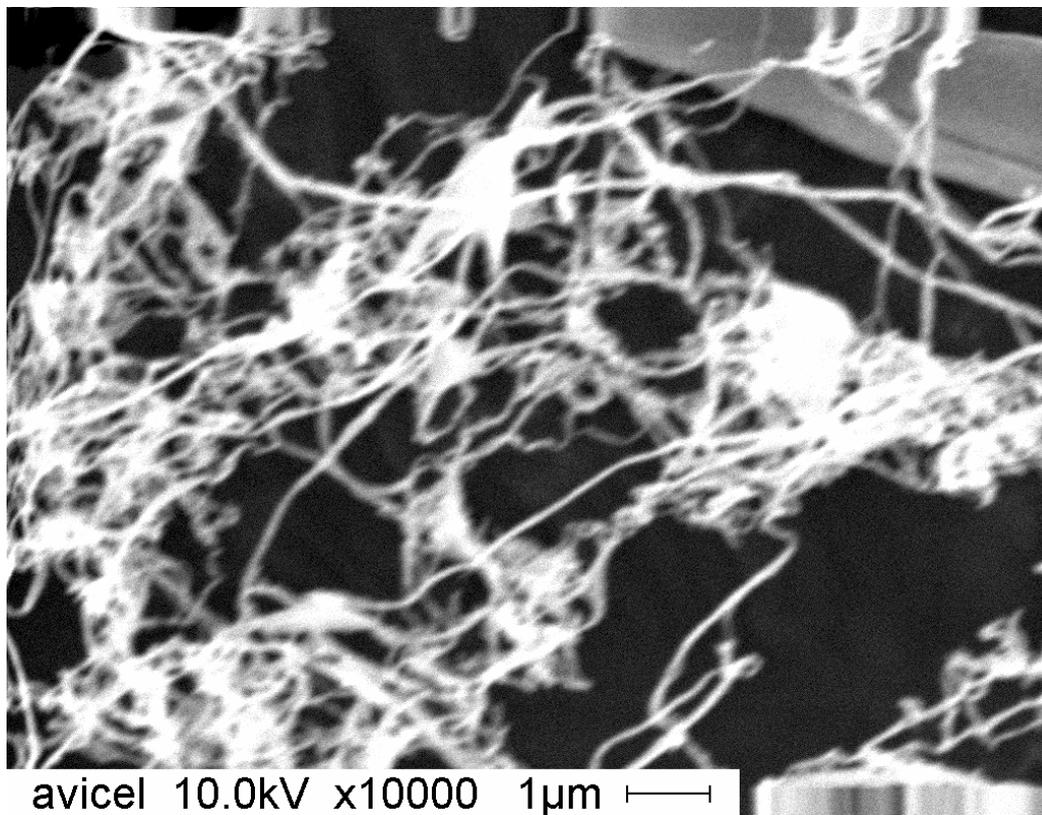


解繊無し (×7,500)



アビセル (微結晶セルロース)

解繊無し (×10,000)



## 5. バイオマス資源量

## 目次

第 1 章 世界のバイオマス量	123
1. バイオマスの種類と分類	
2. 地球レベルでのバイオマス資源量	
1) バイオマス資源の賦存量と 1 次生産量	
2) 一次生産量	
3) 人類利用一次生産量	
第 2 章 農林水産バイオマスと廃棄系バイオマス	133
1. 農林水産バイオマス (FAO 統計)	
1) 全体	
2) 農作物全般	
3) 主要農作物の生産量	
4) 主要農林産物の生産量	
2. 非木材繊維品生産量	
3. 廃棄系バイオマスとエネルギーポテンシャル	
1) 世界のバイオマスエネルギー賦存量	
2) 米国のバイオマス賦存量	
3) 欧州のバイオマス賦存量	
4) 東南アジアのバイオマス賦存量	
5) 日本のバイオマス賦存量	
第 3 章 植物バイオマスの組成	156
1. 植物バイオマスのリグノセルロース組成	
1) DOE のバイオマス組成データ	
2) 非木材繊維品 (non-wood fiber) のリグノセルロース組成	
3) 文献から収集したバイオマス組成	
2. 植物バイオマスの糖組成	
第 4 章 主要な穀物等の食品分析データ	174
1. 日本：五訂増補日本食品標準成分表	
2. 海外の食品成分表	
3. 廃棄系バイオマスの成分 (参考)	

## 第1章 世界のバイオマス量

### 1. バイオマスの種類と分類

バイオマスは生物が産する生物有機体の集積物を示す生物学的用語であり、本来は生産系集積物を意味している。しかし、今日では環境問題とバイオマスの産業的利用の観点から、生産活動系から排出される生物系廃棄物を意味することも多くなってきている。日本工業規格 (K3600-1188) では「地球生物圏の物質循環系に組み込まれた生物体又は生物体から派生する有機物の集積」と定義しており、生産系バイオマスと廃棄物や副生物である廃棄系バイオマスとを合わせてバイオマスとしている。その主なものには、農産物、木材などの農林水産業における産物と、木質系廃棄物、動物の糞尿、繊維質系廃棄物、都市ごみなどが含まれる。最近では、下水汚泥や古紙あるいは廃食用油などの生活系バイオマスが増大傾向にあり、その有効利用が問題となっている。バイオマスを生産系と廃棄・副生系に大別し、図1にまとめて示した。バイオマスは化石燃料と異なり再生産が可能である一方で、形態が多種多様であり、また散在しているため、一定量の原料の確保が困難であるなどの特徴を有する。

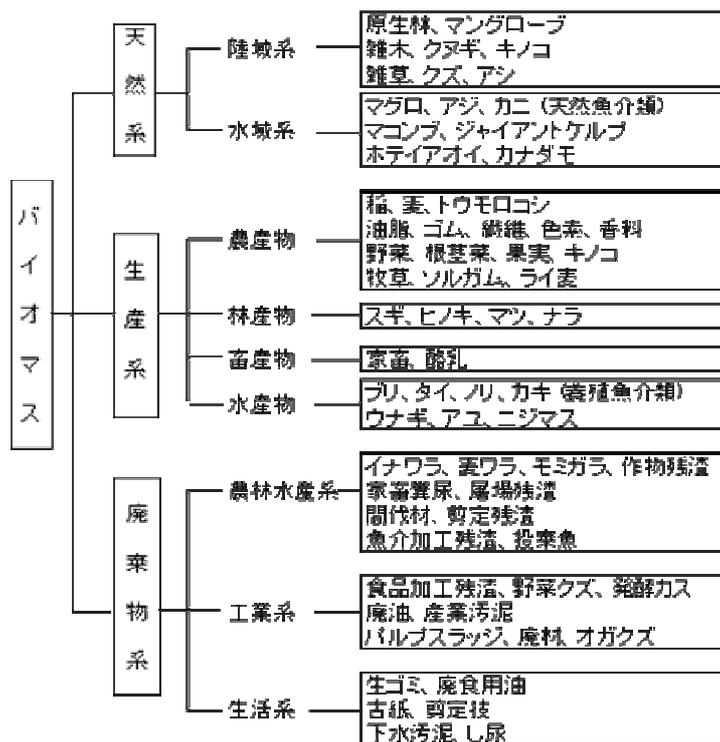


図1. バイオマス資源の分類

### 2. 地球レベルでのバイオマス資源量

バイオマス資源量を示す指標として、現存量 (stock)、賦存量 (potential)、一次生産量(primary productivity)、利用可能量 (availability) などの指標が用いられる。現存量

は現時点で地球上に存在するバイオマス資源量であるが、賦存量は、一般的に以下の3通りで定義される。通常、「賦存量」は潜在賦存量を意味し、利用の可否に関係なく理論的に算出する年間あたりの生産可能なバイオマスの量である。また、「最大可採量」は、地理的要因で利用できない量を除いた可採量である。「利用可能量」は狭義の可採量で、最大可採量のうち、技術的・経済的に収集・利用が可能なバイオマス資源量であり、代替エネルギーとして利用可能な資源量、エネルギー量を推計する場合に重要である。また、一次生産量は1年間に生産されるバイオマス資源量である。

表1. バイオマス賦存量の定義

項目	説明
潜在賦存量(賦存量)	種々の制約条件を考慮せず理論的に求められる、潜在的な資源の上限値。
最大可採量	当然考慮すべき地理的要因等の制約要因を考慮した上で最大利用可能と考えられる量。
期待可採量(利用可能量)	利用技術等の制約要因を考慮した上で、開発利用の可能性が期待される量。

## 1) バイオマス資源の賦存量と1次生産量

### ① Whittaker のデータ

現在も、最も頻繁に引用されている地球レベルのバイオマス量を示すデータに、1970年代に米国 USDA の R.H. Whittaker らが試算したデータがある(表1)。それによると、陸地のバイオマス現存量は約1兆8000億トンとされ、その92.5%は地球上に森林として蓄えられている木質系バイオマスが占めている。また、木質系バイオマスの一次生産量は、少なくとも年間で約800億トンとされている。このデータは、最近もしばしば日本のバイオマスエネルギーの調査報告書や大学での講義資料で引用されているが、引用データでは、引用文献の違いや、合計の数値の四捨五入等によりバラツキが見られる。

Whittaker らのデータは、陸地および海洋のそれぞれの生態系別面積と植物の光合成能(クロロフィル量)をベースに計算された1次生産量から算出しているが、基礎となっている数値は1950年のデータである。

このデータでは、海洋系の一次生産量は大陸系の約1/2程度とかなり高い生産性を示しているが、海洋系のバイオマス資源量(現存量)は全体の2%程度できわめて少ない。これは、海洋系のバイオマス資源は一般に寿命が短く蓄積性が少ないために、年間のバイオマス現存量がきわめて低くなる。ちなみに、海洋系の再生(置換)期間は平均25日となっている(表1)。また、Whittaker らは、人類が陸地から収穫できるバイオマス量は13億トンに対して、水系から収穫できるバイオマス量は1,700万トンと報告している。さらに、バイオスフェアにおける総クロロフィル量は240百万トンで、その90%は陸地に存在するとしている。(Human Ecology, 1(4), 357-369 (1973))。

表1. Whittaker らのデータ (1975)

生態系のタイプ	面積	平均単位 面積生産量	一次 生産量	バイオマ ス 存在密度	バイオマス 現存量	最短 再生時間
	(百万 km <sup>2</sup> )	(g・dryC/ m <sup>2</sup> /年)	(10 億トン C /年)	(kg・dryC / m <sup>2</sup> )	(10 億トンC)	(年)
Tropical rain forest	17	2200	37.4	45	765	20.45
Tropical monsoon forest	7.5	1600	12	35	262.5	21.88
Temperate evergreen forest	5	1320	6.6	35	175	26.52
Temperate deciduous forest	7	1200	8.4	30	210	25
Boreal forest	12	800	9.6	20	240	25
Mediterranean open forest	2.8	750	2.1	18	50.4	24
Desert and semidesert scrub	18	90	1.62	0.7	12.6	7.78
Extreme desert, rock, sand or ice sheets	24	3	0.07	0.02	0.48	6.67
Cultivated land	14	650	9.1	1	14	1.54
Swamp and marsh	2	2000	4	15	30	7.5
Lakes and streams	2	250	0.5	0.02	0.04	0.08
<b>陸地合計</b>	<b>149</b>	<b>774.51</b>	<b>115.4</b>	<b>12.57</b>	<b>1873.42</b>	<b>16.23</b>
Open ocean	332	125	41.5	0.003	1	0.02
Upwelling zones	0.4	500	0.2	0.02	0.01	0.04
Continental shelf	26.6	360	9.58	0.01	0.27	0.03
Algal beds and reefs	0.6	2500	1.5	2	1.2	0.8
Estuaries & mangroves	1.4	1500	2.1	1	1.4	0.67
<b>海洋合計</b>	<b>361</b>	<b>152.01</b>	<b>54.88</b>	<b>0.01</b>	<b>3.87</b>	<b>0.07</b>
<b>地球合計</b>	<b>510</b>	<b>333.87</b>	<b>170.28</b>	<b>3.68</b>	<b>1877.29</b>	<b>11.02</b>

出典: Whittaker, R. H.; Likens, G. E. (1975). "The Biosphere and Man", in Leith, H. & Whittaker, R. H.: Primary Productivity of the Biosphere. Springer-Verlag, 305-328. ISBN 0-3870-7083-4. ; Ecological Studies Vol 14 (Berlin) :<http://en.wikipedia.org/wiki/Biomass>

表2 引用例 1 : バイオマスハンドブック (2002)

エコシステム型	面積 [10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup> ]	純一次生産量		現存バイオマス	
		平均 [dryC-t/(ha・ 年)]	地球全体 [10 億-tC/年]	平均 [dryC-t/ha]	地球全体 [10 億-tC]
熱帯多雨林	17.0	22.0	37.4	1450	765
熱帯季節林	7.5	16.0	12.0	350	260
温帯常緑林	5.0	13.0	6.5	350	175
温帯落葉樹林	7.0	12.0	8.4	300	210
亜寒帯林	12.0	8.0	9.6	200	240
疎林・低木林	8.5	7.0	6.0	60	50

森林小計	57.0		79.9		1700
サバンナ	15.0	9.0	13.5	40	60
温帯草地	9.0	6.0	5.4	16	14
ツンドラ・高緯度草地	8.0	1.4	1.1	6	5
砂漠・半砂漠低木林	18.0	0.9	1.6	7	13
極砂漠(岩, 砂, 氷)	24.0	0.03	0.07	0.2	0.5
耕地	14.0	6.5	9.1	10	14
沼地・沼沢地	2.0	30.0	6.0	150	30
湖沼・河川	2.0	4.0	0.8	0.2	0.05
大陸合計	149	7.82	117.5	122	1837
海洋合計	361	1.55	55	0.01	3.9
全地球	510	3.36	172.5	36	1841

出典: 中川仁: バイオマスハンドブック p33(2002)

表 3. 引用例 2: 東京大学環境学専攻福田健二准教授 講義資料(2003)

Management of Technology 2003 supplementary Module Title: 自然生態系における再生産過程

地球上のバイオームの一次生産とバイオマス

生態系のタイプ	面積 (10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup> )	単位面積あたり純一次生産量 (g/m <sup>2</sup> /year)		世界全体での 純一次生産量 バイオマス	
		範囲	平均	(10 <sup>9</sup> t)	(10 <sup>12</sup> t)
熱帯林	24.5	1000 ~ 3500	2000	49.4	1025
温帯林	12.0	600 ~ 2500	1250	14.9	385
亜寒帯林	12.0	400 ~ 2000	800	9.6	240
疎林・低木林	8.5	250 ~ 1200	700	6.0	50
熱帯草原(サバナ)	15.0	200 ~ 2000	900	13.5	60
温帯イネ科草原	9.0	200 ~ 1500	600	5.4	14
ツンドラ・高山草原	8.0	10 ~ 400	140	1.1	5
砂漠・半砂漠	42.0	0 ~ 250	40	1.7	13
耕地	14.0	100 ~ 3500	650	9.1	14
沼沢・湿地	2.0	800 ~ 3500	2000	4.0	30
湖沼・河川	2.0	100 ~ 1500	250	0.5	0.05
陸域合計	149.0		773	115	1837
外洋	332.0	2 ~ 400	125	41.5	1
大陸棚・湧昇海域	27.0	400 ~ 1000	360	9.8	0.278
藻場・サンゴ礁・入江	2.0	200 ~ 4000	1800	3.7	2.6
海洋合計	361.0	500 ~	152	55	3.9
地球全体の合計	510		333	170	1841

(Whittaker 1978)

出典: [http://www.k.u-tokyo.ac.jp/mot/01/slide/01\\_04\\_abstract.pdf](http://www.k.u-tokyo.ac.jp/mot/01/slide/01_04_abstract.pdf)

表 4. 引用例 2: 電力中央研究所報告(1992)

生態系のタイプ	面積 10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup>	単位面積当りの純一次生産 g/m <sup>2</sup> /年		世界の純一次生産 10 <sup>9</sup> t/年		単位面積当りの生物量 kg/m <sup>2</sup>		世界の生物量 10 <sup>12</sup> t	
		範囲	平均	範囲	平均	範囲	平均		
熱帯多雨林	17.0	1000~3500	2200	37.4	6~80	45	765		
熱帯季節林	7.5	1000~2500	1600	12	6~60	35	260		
温帯常緑樹林	5.0	600~2500	1300	6.5	6~200	35	175		
温帯落葉樹林	7.0	600~2500	1200	8.4	6~60	30	210		
北方針葉樹林	12.0	400~2000	800	9.6	6~40	20	240		
疎林と低木林	8.5	250~1200	700	6	2~20	6	50		
サバナ	15.0	200~2000	900	13.5	0.2~15	4	60		
温帯イネ科草原	9.0	200~1500	600	5.4	0.2~5	1.6	14		
ツンドラと高山草原	8.0	10~400	140	1.1	0.1~3	0.6	5		
砂漠と半砂漠	18.0	10~250	90	1.6	0.1~4	0.7	13		
岩質および砂質砂漠と氷原	24.0	0~10	3	0.07	0~0.2	0.02	0.5		
耕地	14.0	100~3500	650	9.1	0.4~12	1	14		
沼沢と湿地	2.0	800~3500	2000	4	3~50	15	30		
湖沼と河川	2.0	100~1500	250	0.5	0~0.1	0.02	0.05		
陸域合計	149.0		773	115		12.3	1837		
外洋	332.0	2~400	125	41.5	0~0.005	0.003	1		
湧昇海域	0.4	400~1000	500	0.2	0.005~0.1	0.02	0.008		
大陸棚	26.6	200~600	360	9.6	0.001~0.04	0.01	0.27		
藻場と珊瑚礁	0.6	500~4000	2500	1.6	0.04~4	2	1.2		
入江	1.4	200~3500	1500	2.1	0.01~6	1	1.4		
海洋合計	361.0		152	55		0.01	3.9		
地球合計	510.0		333	170		3.6	1841		

出典: 品田、村松、電力中央研究所報告「植物による炭酸固定に関する文献調査」(1992)

Whittaker らのこのデータは、かなり古いデータにもかかわらず、生態系に対応した細かいデータが他に少なく、また、地球レベルでの 1 次生産量や存在量 (stock) の精確な評価が難しいために引用されているようである。

## ②FAO の森林バイオマス量統計

森林のバイオマス量 (biomass stock) に関しては FAO (世界農業食糧機構) の「GLOBAL FOREST RESOURCES ASSESSMENT 2005」が 2006 年に公表されている。FAO は世界各国から提供されたデータをベースに地球レベルでの、森林蓄積量 (growing stock)、森林バイオマス量 (biomass stock)、森林炭素量 (carbon) を推計している。また、地上バイオマス、地下バイオマス (主として根)、土壌中、litter 別の量も推計している。統計は 1990 年、2000 年、2005 年に集計されており、2005 年の統計は、世界 229 ヶ国中、147 ヶ国(64.2%)のデータ (森林面積比で 87.7% ) をベースにまとめられている。

2005 年の世界の森林面積は 3,952 百万 ha で、1990 年の 4,077 百万 ha、2000 年の 3,988 百万 ha に比べれば、それぞれ 3.1%、1.0%の減少となっている。2005 年の森林蓄積量は 4,342 億トン、地上バイオマス量は 4,478 億トン、地上炭素量は 2,212 億トンである (表 5)。本報告書の全文を添付資料 1 として添付した。

表 5. Global Forest Resources Assessment 2005

Region / Subregion	Forest area (1000 ha)	Growing stock (million m3)	Above-ground	
			biomass (million t)	Carbon in AGB (million t)
Eastern and Southern Africa	226 534	10 015	22 630	11 316
Northern Africa	131 048	2 523	5 193	2 598
Western and Central Africa	277 829	52 420	69 706	34 704
<b>Africa</b>	<b>635 412</b>	<b>64 957</b>	<b>97 530</b>	<b>48 618</b>
East Asia	244 862	19 743	13 915	6 959
South and Southeast Asia	283 127	24 202	34 442	17 027
Western and Central Asia	43 588	3 166	2 820	1 410
<b>Asia</b>	<b>571 577</b>	<b>47 111</b>	<b>51 177</b>	<b>25 395</b>
<b>Europe</b>	<b>1 001 394</b>	<b>107 264</b>	<b>70 269</b>	<b>35 018</b>
Caribbean	5 974	441	971	465
Central America	22 411	2 906	4 115	2 057
North America	677 464	75 235	62 574	31 286
<b>North and Central America</b>	<b>705 849</b>	<b>78 582</b>	<b>67 660</b>	<b>33 809</b>
Oceania	206 254	7 361	17 656	8 063
South America	831 540	128 944	143 489	70 338
<b>WORLD</b>	<b>3 952 025</b>	<b>434 219</b>	<b>447 781</b>	<b>221 242</b>

出典 : FAO: LG. Marklund & DA. Schoene, Global Forest Resources Assessment 2005, working paper 106/E , Rome(2006)

また、2005年の地下バイオマス量、Dead wood量、地中炭素量を表6にまとめて示した(表6)。FAOによれば、2005年の世界の森林バイオマス量(炭素量換算)は、地上バイオマス量、地下バイオマス量とDead wood量を加えて、約322Gt C(322×10<sup>9</sup>t-C: 3,220億トン炭素換算量)としている。これは、IPCC(Intergovernmental Panel on Climate Change)が2000年に報告した359Gt Cよりも若干低い結果となっている。

なお、今回のデータでは、森林バイオマス量とほぼ同等の312Gt Cが、soil(地下30cm)とlitterに存在するとしている。ちなみに深さ1mまでのsoilを考慮すると448Gt Cになるとしている。

表6 森林バイオマス量と炭素量(2005)

	Above-ground	Below-ground	Dead wood	小計	in litter	in soil	小計
バイオマス量(百万トン)	447,781	83,186	80,286	611,253	-	-	-
炭素量(百万トン)	221,242	61,409	38,697	321,348	25,028	286,729	311,757

出典：FAO: LG. Marklund & DA. Schoene, Global Forest Resources Assessment 2005, working paper 106/E, Rome(2006)

なお、FAOでは世界の商業用森林蓄積量の推移についても報告している(表7)。

表7. 商業用森林蓄積量(commercial growing stock)

Region / Sub-region	Commercial growing stock (million m3)		
	1990	2000	2005
Eastern and Southern Africa	2 519	2 321	2 234
Northern Africa	754	762	767
Western and Central Africa	13 336	13 162	13 407
<b>Africa</b>	<b>16 609</b>	<b>16 245</b>	<b>16 408</b>
East Asia	14 013	15 976	17 065
South and Southeast Asia	12 705	9 717	8 160
Western and Central Asia	1 813	1 867	1 890
<b>Asia</b>	<b>28 531</b>	<b>27 561</b>	<b>27 115</b>
<b>Europe</b>	<b>66 063</b>	<b>60 648</b>	<b>61 245</b>
Caribbean	175	245	283
Central America	717	599	563
North America	64 816	66 376	66 968
<b>North and Central America</b>	<b>65 709</b>	<b>67 220</b>	<b>67 815</b>
Oceania	3 849	3 777	3 751
South America	28 052	26 666	25 992
<b>WORLD</b>	<b>208 813</b>	<b>202 116</b>	<b>202 325</b>

### ③IPCC の炭素蓄積量

2000 年にモンテリオールで開始された IPCC 第 16 回会合で採択された特別レポート「Land Use, Land Use Changes, and Forestry(2000/5)」には、地球上の植生と地球規模の炭素蓄積量をまとめている。これによると、熱帯林、温帯林、亜寒帯林を合わせた森林面積は 4,170 百万 ha、植生量（バイオマス量）は 359Gt C、深さ 1m までの森林炭素蓄積量は 787Gt C である（表 8）。

地球規模全体では、地上の植生量は 466Gt C、土壌炭素蓄積量は 2,011Gt C で、合計 2,477Gt C とされている。なお、FAO 及び IPCC のバイオマス量（炭素蓄積量）は、Whittaker らのデータに比べると 1/4 から 1/5 以下である。

表 8. 植生及び深さ 1 m までの土壌炭素プール中の地球規模炭素貯蔵量（IPCC:2000）

生物群	面積 ( 10 ha)	地球規模での炭素蓄積 ( G t C )		
		植 生	土 壌	合 計
熱帯林	1.76	212	216	428
温帯林	1.04	59	100	159
亜寒帯林	1.37	88	471	559
熱帯サバンナ	2.25	66	264	330
温帯草地	1.25	9	295	304
砂漠、準砂漠地帯	4.55	8	191	199
ツンドラ	0.95	6	121	127
湿地	0.35	15	225	240
耕地	1.60	3	128	131
合 計	15.12	466	2011	2477

出典：IPCC 「Land Use, Land Use Changes, and Forestry」(2000/5)

また、IPCC の第三次評価報告書「気候変化 2001 (Third Assessment Report: Climate Change 2001) The Scientific Basis - WG I」では、上記の結果に加えて、MRS の Moony らの植生量 654 Gt C、一次生産量 62.6Gt C（Atjay らは 59.9Gt C）とする結果が引用されている（表 9）。

表9. 炭素蓄積量と一次生産量 (IPCC:2001)

Biome	Area (10 <sup>9</sup> ha)		Global Carbon Stocks (PgC) <sup>f</sup>						Carbon density (MgC/ha)				NPP (PgC/yr)		
	WBGU <sup>a</sup>	MRS <sup>b</sup>	WBGU <sup>a</sup>			MRS <sup>b</sup>			IGBP <sup>c</sup>	WBGU <sup>a</sup>		MRS <sup>b</sup>		Atjay <sup>a</sup>	MRS <sup>b</sup>
			Plants	Soil	Total	Plants	Soil	Total		Plants	Soil	Plants	Soil		
Tropical forests	1.76	1.75	212	216	428	340	213	553	120	123	194	122	13.7	21.9	
Temperate forests	1.04	1.04	59	100	159	139 <sup>e</sup>	153	292	57	96	134	147	6.5	8.1	
Boreal forests	1.37	1.37	88 <sup>d</sup>	471	559	57	338	395	64	344	42	247	3.2	2.6	
Tropical savannas & grasslands	2.25	2.76	66	264	330	79	247	326	29	117	29	90	17.7	14.9	
Temperate grasslands & shrublands	1.25	1.78	9	295	304	23	176	199	7	236	13	99	5.3	7.0	
Deserts and semi deserts	4.55 <sup>h</sup>	2.77	8	191	199	10	159	169	2	42	4	57	1.4	3.5	
Tundra	0.95	0.56	6	121	127	2	115	117	6	127	4	206	1.0	0.5	
Croplands	1.60	1.35	3	128	131	4	165	169	2	80	3	122	6.8	4.1	
Wetlands <sup>g</sup>	0.35	-	15	225	240	-	-	-	43	643	-	-	4.3	-	
Total	15.12	14.93 <sup>h</sup>	466	2011	2477	654	1567	2221					59.9	62.6	

<sup>a</sup> WBGU (1988): forest data from Dixon *et al.* (1994); other data from Atjay *et al.* (1979).

<sup>b</sup> MRS: Mooney, Roy and Saugier (MRS) (2001). Temperate grassland and Mediterranean shrubland categories combined.

<sup>c</sup> IGBP-DIS (International Geosphere-Biosphere Programme – Data Information Service) soil carbon layer (Carter and Scholes, 2000) overlaid with De Fries *et al.* (1999) current vegetation map to give average ecosystem soil carbon.

<sup>d</sup> WBGU boreal forest vegetation estimate is likely to be too high, due to high Russian forest density estimates including standing dead biomass.

<sup>e</sup> MRS temperate forest estimate is likely to be too high, being based on mature stand density.

<sup>f</sup> Soil carbon values are for the top 1 m, although stores are also high below this depth in peatlands and tropical forests.

<sup>g</sup> Variations in classification of ecosystems can lead to inconsistencies. In particular, wetlands are not recognised in the MRS classification.

<sup>h</sup> Total land area of 14.93 × 10<sup>9</sup> ha in MRS includes 1.55 × 10<sup>9</sup> ha ice cover not listed in this table. In WBGU, ice is included in deserts and semi-deserts category.

出典: IPCC の第三次評価報告書、Climate Change 2001: The Scientific Basis: 「The Carbon Cycle and Atmospheric Carbon Dioxide」

## 2) 一次生産量

バイオマスの純生産量 (一次生産量: net primary productivity) を示すデータとして、阿部勲監修の「木材科学講座 I」に引用されているデータがある。ここでは、地球全体の1次生産量は、1,552 億トン/年となっており、Whittaker らの 1,725 億トン/年よりは、若干低い数値が報告されている。海洋の1次生産性の数値は両方で良く一致している。

表 9a. バイオマス 1 次生産量

	純生産量	
	億トン/年	%
全地球上	1,552	100
陸地上	1,003	64.6
森林	646	41.6
草地	150	9.7
その他	207	13.3
海洋	549	35.4

出典: 船岡正光、木質系有機資源の新展開、p2、シエムシー出版 (2005)

引用元: 阿部勲ほか、木材科学講座 I、海青社、p12(1998)

また、依田恭二らは、世界の陸地のバイオマス現存量（ストック）は乾燥重量にして約1.2兆トン（乾燥重量）、炭素量で6,000億トン-C、地球のバイオマスの純一次生産量を1,289億トン/年(645億トン-C/年)と報告している。

表 10. バイオマス賦存量と一次生産量

	Whittaker	IPCC	依田恭二*
バイオマス賦存量(億トン)	18,410	4,660(陸地)	6,000
一次生産量(億トン/年)	1,725	599~626	645

\*依田恭二：地球科学, 16(2), 78-85 (1982)

一次生産量については、植物が吸収する可視光線の量と純一次生産量(NPP)が比例することから、気象衛星ノア衛星などのデータを利用して、モデル構築により NPP を推定する方法が開発されているが、条件や仮定の差異によりデータは変動する。表 11 に Field らの結果を示した。光合成能に基づく一次生産量は陸地で **564 億トン-C/年**と推定されている。また、世界エネルギー会議（World Energy Council:WEC）が「Survey of Energy Resources 2007」に引用している SE. Running らの報告では、2001 年の一次生産量は **557 億トン-C/年**、2002 年で **555 億トン-C/年**とされている。

日本でも栗屋らが、1998 年の陸地植生の NPP は年間 **568 億トン-C/年**と報告している（表 12）。

このように、陸地植生の一次生産量は **550~570 億トン-C/年**程度と考えられる。

表 11. 衛星データから算出した一次生産量

	陸地	海洋	計
光合成一次生産量	$56.4 \times 10^9$ トン C/年	$48.5 \times 10^9$ トン C/年	$104.9 \times 10^9$ トン C/年
単位面積一次生産量	426 g C/m <sup>2</sup> /年	140 g C/m <sup>2</sup> /年	—

Field, C. B., et.al., (1998) Primary production of the Biosphere: Integrating Terrestrial and Oceanic Components. Science 281, 237-240

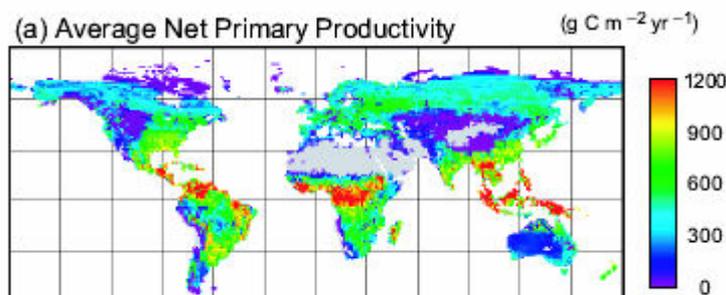


図 1. 1979 -2001 の平均一次生産量の分布。

表 12. 植生タイプ別一次生産量 (栗屋ら 2004)

IGBP植生タイプ <sup>17)</sup>	面積 (10 <sup>6</sup> km <sup>2</sup> )	NPP総量 (炭素Pg 年 <sup>-1</sup> )	NPP平均値 (炭素g 年 <sup>-1</sup> )	Larcher植生タイプ <sup>1)</sup>	平均値(Larcher) (炭素g m <sup>-2</sup> 年 <sup>-1</sup> )
常緑針葉樹林	6.4	2.46	385.8	北方針葉樹林	360.0
常緑広葉樹林	12.1	11.94	988.3	熱帯雨林	990.0
落葉針葉樹林	2.0	0.59	300.8	(北方針葉樹林の一部)	360.0
落葉広葉樹林	3.2	2.02	623.8	温帯落葉樹林	540.0
混交林	6.3	2.63	421.1	*	-
閉鎖した灌木	2.6	1.05	409.1	乾性低木林・硬葉樹林	315.0
疎な灌木	18.1	2.97	164.4	*	-
木本性サバンナ	10.2	6.18	606.2	サバンナ	405.0
草原性サバンナ	9.3	5.44	583.4	サバンナ	405.0
草地	11.0	3.51	317.8	草原・ステップ	270.0
湿地	1.3	0.29	226.0	沼沢地	135.0
農地	14.0	8.08	575.6	農作物	292.5
市街地	0.3	0.13	518.5	*	-
農地と自然植生混在	13.9	8.93	639.9	*	-
雪氷	16.6	0.00	0.3	乾性・乾性砂漠	1.4
荒地・疎な植生	18.4	0.54	29.1	乾性・乾性砂漠	1.4
その他	0.0	0.00	0.0	*	-
小さな島	0.1	0.03	442.8	*	-
陸域全体	145.7	56.80	389.8	陸域	351.0

IGBP分類項目: AVHRR 1kmデータを用いて作られたIGBPカテゴリーの植生図を用いた。

\*: IGBPに該当する植生タイプをLarcherでは絞りきれなかった。「混交林」は各森林項目に包含され、「疎な灌木」はサバンナの一部かもしれない。「農地と自然植生混在」は、Larcherの多くの項目に分散すると考えられる。「市街地」と「その他」に該当する項目はない。IGBP植生図では「小さな島」は無視されているが、PathFinderデータでは陸として扱われている。しかし、Larcherに該当する項目はない。

### 3) 人類利用一次生産量

人間が利用可能な一次生産量については、Haberl らの報告がある (Quantifying and mapping the human appropriation of net primary production in earth's terrestrial ecosystems:2007)。人間が利用可能な一次生産量は地上部で 10.2 Pg C とされている。

表 13. 利用可能バイオマス量

NPP-related carbon flows	Total NPP		Aboveground NPP	
	Pg C/yr	%	Pg C/yr	%
Potential vegetation (NPP <sub>0</sub> )	65.51	100.0	35.38	100.0
Actual vegetation (NPP <sub>act</sub> )	59.22	90.4	33.54	94.8
Human-induced alteration of NPP (ΔNPP <sub>LC</sub> )	6.29	9.6	1.84	5.2
Human harvest (NPP <sub>h</sub> )	8.18	12.5	7.22	20.4
Human-induced fires	1.14	1.7	1.14	3.2
Remaining in ecosystem (NPP <sub>r</sub> )	49.90	76.2	25.18	71.2
HANPP <sub>total</sub>	15.60	23.8	10.20	28.8
Backflows to nature*	2.46	3.7	1.50	4.2

\*On-site backflows of harvested biomass to ecosystems, i.e., unused residues, harvest losses, feces of grazing animals, and roots killed during harvest.

出典: Helmut Haberl et.al., PNAS 104(31), 12942-12947(2007)

## 第2章 農林水産バイオマスと廃棄系バイオマス

### 1. 農林水産バイオマス (FAO 統計)

最新版 (2006 年) の FAO データベースから主要作物等の生産量を検索し、世界の農林水産物の生産量をまとめた。http://www.fao.org/waicent/portal/statistics\_en.asp

#### 1) 全体

FAO の農業、畜産、林業、水産の生産統計から、集計されているすべての産物 (牛乳、ワイン、ビールなどの加工品も一部含む) の年間生産量をまとめると、約 330 億トン (重量) となる (表 1)。陸地植生物として、ワイン、ビールを除いた農林水産物と林産物を合計すると、246.6 億トン (重量) となる

表 1. 世界の農林水産物生産量 (2006 年:百万トン重量)

農作物	畜産物	森林産物	水産物	合計
8,370	8270	16,285	157	33,082

#### 2) 農作物全般

表 2 に農作物のグループ別生産量をまとめて示した。

表 2. 農作物グループ別生産量 (2006)

種類	生産量(百万トン)
Beer and wine 類	193.0
Cereals 類	2,221.1
Fibres, vegetal origin 類	29.3
Fruits (exc melons) 類	526.5
Nuts 類	11.1
Oilcrops 類	743.5
Pulses 類	60.2
Roots and Tubers 類	736.7
Rubber, gums, waxes 類	9.9
Selected fodder crops 類	972.6
Spices 類	7.3
Stimulants 類	16.6
Sugarcrops 類	1,649.7
Sugars 類	155.4
Tobacco 類	6.7
Vegetable oils 類	127.1
Vegetables (inc melons) 類	903.4
計	8,370.2

### 3) 主要農作物の生産量

穀物、砂糖作物、イモ類、繊維作物、天然ゴム、油糧作物、豆類、野菜類の生産量を集計した。

#### ① 穀物

大麦、トウモロコシ、米、小麦の 2006 年度の世界生産量は、それぞれ、139 百万トン、695 百万トン、635 百万トン、606 百万トンである。

表 3. 主要穀物の年間生産量

穀物の生産量(2006) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Barley	6.13	16.95	22.44	89.05	4.07	138.64
Buckwheat	0.00	0.12	1.00	1.24	0.00	2.36
Maize	46.26	368.64	203.02	76.74	0.56	695.23
Millet	17.79	0.32	12.89	0.75	0.04	31.78
Mixed grain	0.00	0.29	0.01	4.04	0.00	4.33
Oats	0.23	6.21	1.63	14.38	0.66	23.10
Rice, paddy	21.13	33.35	576.52	3.46	0.15	634.61
Rye	0.04	0.52	1.11	11.57	0.02	13.26
Sorghum	26.11	18.02	10.69	0.66	1.00	56.49
Triticale	0.01	0.29	0.60	9.85	0.60	11.34
Wheat	25.10	107.21	272.19	191.38	10.08	605.95

#### ② 砂糖作物

サトウキビおよび砂糖大根の 2006 年度の世界生産量は、それぞれ 1,392 百万トン、256 百万トンである。南北アメリカで生産されるサトウキビの生産量は、世界の 1/2 を占める。

表 4. 砂糖作物の年間生産量

砂糖作物の生産量(2006) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Sugar beet	5.68	31.98	36.22	182.53	0.00	256.41
Sugar cane	92.54	688.29	569.85	0.06	41.62	1,392.37

#### ③ イモ類

キャッサバ、ジャガイモ、サツマイモの 2006 年度の世界生産量は、226 百万トン、315 百万トン、123 百万トンである。

表5. イモ類の年間生産量

イモ類の生産量(2006) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北 アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Cassava	122.09	37.04	67.01	0.00	0.20	226.34
Potatoes	16.45	40.72	129.62	126.51	1.79	315.10
Sweet potatoes	12.90	2.58	107.32	0.08	0.63	123.51
Taro (cocoyam)	9.55	0.03	1.92	0.00	0.37	11.87
Yams	49.60	1.23	0.23	0.00	0.34	51.40
Yautia (cocoyam)	0.00	0.39	0.00	0.00	0.00	0.39

## ④ 繊維作物

綿及びジュートの2006年の世界生産量は、それぞれ24百万トン、3百万トンである。FAOで統計が取られていない他の非木材繊維(non-wood fiber)の生産量については別途報告する。

表6. 繊維作物の年間生産量

繊維作物(fiber crops)の生産量(2006) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北 アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Cotton lint	1.78	6.24	15.77	0.45	0.60	24.84
Flax fibre and tow	0.01	0.00	0.72	0.24	0.00	0.97
Jute and Jute-like fibers	0.05	0.03	3.04	0.00	0.00	3.11
Sisal and other agave fibers	0.08	0.33	0.02	0.00	0.00	0.43

## ⑤ 天然ゴム

天然ゴムの2006年度の世界生産量は約10百万トンである。

表8. 天然ゴムの年間生産量

天然ゴムの生産量(2006) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北 アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Natural rubber	0.48	0.20	9.23	0.00	0.00	9.92

## ⑥ 豆類

ビーンズ、 Chickpea、ピーの2006年度の世界生産量は、それぞれ19.5百万トン、8.2百万トン、10.6百万トンである。

表 8. 豆類の年間生産量

豆類の生産量(2006年) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北 アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Bambara beans	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08
Beans, dry	2.86	7.58	8.70	0.40	0.02	19.56
Broad beans, horse beans, dry	1.32	0.18	2.26	0.72	0.10	4.58
Chick peas	0.32	0.40	7.37	0.04	0.11	8.24
Cow peas, dry	4.76	0.06	0.14	0.03	0.00	4.99
Lentils	0.11	0.94	2.32	0.05	0.04	3.46
Lupins	0.03	0.08	0.00	0.14	0.17	0.43
Peas, dry	0.38	3.50	2.39	3.90	0.39	10.56
Pigeon peas	0.34	0.03	3.29	0.00	0.00	3.65
Vetches	0.09	0.09	0.18	0.74	0.00	1.10

## ⑦ 油糧作物

ココナッツ、グラウンドナッツ、オイルパーム、ナタネ、綿実、大豆の 2006 年度の世界生産量は、それぞれ 55 百万トン、44 百万トン、48 百万トン、176 百万トン、72 百万トン、222 百万トンである。米国の大豆生産量は世界の 85% を占める。

表 9. 油糧作物の年間生産量

油糧作物の生産量(2006) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北 アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Castor oil seed	0.03	0.11	1.00	0.00	0.00	1.14
Coconuts	1.80	3.92	47.51	0.00	2.09	55.32
Copra	0.19	0.26	4.71	0.00	0.20	5.37
Cottonseed	2.89	9.18	30.67	0.60	0.84	44.17
Groundnuts, with shell	8.97	2.50	36.26	0.01	0.03	47.77
Linseed	0.16	1.39	0.76	0.24	0.01	2.57
Oil palm fruit	17.09	9.61	147.45	0.00	1.46	175.60
Oilseeds, nec	1.24	0.09	3.39	0.18	0.00	4.91
Olives	2.64	0.24	2.54	11.49	0.02	16.93
Palm kernels	1.69	0.60	8.26	0.00	0.10	10.64

Rapeseed	0.09	10.05	21.42	16.96	0.44	48.97
Safflower seed	0.01	0.18	0.36	0.00	0.04	0.58
Seed cotton	5.24	16.90	47.02	1.39	1.44	72.01
Sesame seed	0.98	0.15	2.21	0.00	0.00	3.34
Soybeans	1.42	190.09	26.33	3.61	0.06	221.50
Sunflower seed	0.87	5.34	5.32	19.71	0.10	31.33

⑧ 野菜類

キャッサバ、キュウリ、ナス、タマネギ、トマト、スイカの 2006 年度の世界の生産量は、それぞれ 69 百万トン、44 百万トン、32 百万トン、62 百万トン、126 百万トン、101 百万トンである。

表 10. 野菜類の年間生産量

野菜類の生産量(2006) 単位:百万トン						
	アフリカ	南北 アメリカ	アジア	欧州	オセアニア	世界合計
Artichokes	0.17	0.23	0.12	0.75	0.00	1.27
Asparagus	0.00	0.40	6.17	0.26	0.02	6.85
Beans, green	0.55	0.28	4.57	0.98	0.04	6.42
Cabbages and other brassicas	2.04	2.29	52.20	12.43	0.04	68.99
Carrots and turnips	1.23	3.43	12.80	8.99	0.38	26.83
Cauliflowers and broccoli	0.30	1.78	13.54	2.33	0.20	18.14
Chillies and peppers, green	2.47	3.19	17.06	3.15	0.05	25.92
Cucumbers and gherkins	1.16	2.03	35.40	5.27	0.02	43.89
Eggplants (aubergines)	1.50	0.16	29.36	0.90	0.00	31.93
Garlic	0.37	0.60	13.40	0.82	0.00	15.18
Leeks, other alliaceous veg	0.01	0.03	1.09	0.86	0.00	1.99
Leguminous vegetables, nec	0.39	0.32	0.38	0.21	0.00	1.30
Lettuce and chicory	0.27	5.27	13.86	3.55	0.17	23.13
Maize, green	1.46	5.65	0.86	0.86	0.38	9.20
Mushrooms and truffles	0.01	0.46	1.72	1.05	0.06	3.30
Okra	1.39	0.06	3.94	0.01	0.00	5.39
Onions (inc. shallots), green	0.49	0.32	2.29	0.30	0.17	3.56
Onions, dry	5.44	8.71	38.84	8.38	0.26	61.64

Other melons (inc.cantaloupes)	1.43	3.29	20.83	2.34	0.09	27.98
Peas, green	0.61	1.18	4.60	1.19	0.09	7.67
Pumpkins, squash and gourds	1.67	2.26	13.17	3.67	0.24	21.00
Spinach	0.08	0.46	12.66	0.58	0.01	13.78
String beans	0.16	1.79	0.29	0.41	0.00	2.65
Tomatoes	14.34	22.39	66.99	21.33	0.50	125.54
Watermelons	4.41	5.43	85.74	4.90	0.12	100.60

#### 4) 主要農林産物の生産量

2006年の森林産物の生産量は163億トンで、工業用丸太材、一般丸太材、燃料木材が主要な林産物である。

表 11. グループ別林産物の生産量 (2006)

グループ	生産量(百万トン)
Fibreboard 類	67.5
Industrial Roundwood(C)類	1,070.9
Industrial Roundwood(NC)類	594.6
Industrial Roundwood 類	1,665.4
Other Indust Roundwd 類	145.3
Paper and Paperboard 類	365.1
Paper 類-Board Ex Newsprnt 類	326.8
Pulp for Paper 類	193.8
Pulpwood and Particles 類	0.0
Pulpwood, Round&Split 類	520.2
Roundwood (C)類	1,286.3
Roundwood (NC)類	2,249.3
Roundwood 類	3,535.6
Sawlogs and Veneer Logs 類	999.9
Sawnwood 類	424.8
Total Fibre Furnish 類	389.2
Wood Fuel 類	1,870.2
Wood Pulp Exc Mechanical 類	141.9
Wood Pulp 類	177.6
Wood-Based Panels 類	260.1
計	16,284.6

## 2. 非木材繊維品生産量

木材及び非木材繊維品 (non-wood fiber) の世界での生産量については、USDA の Rowell らの報告がある。この報告では、木材生産量が 1,750 百万トン (乾燥重量) であるのに対し、非木材繊維品生産量は 2,283 百万トン (乾燥重量) となっている (表 12)。 Rowell らは、これらの非木材繊維の繊維長、繊維径についても報告している (表 13)。

表 12. 主要な繊維製品生産量

Fiber Source	World (dry metric tons)
Wood	1,750,000,000
Straw (wheat, rice, oat, barley, rye, flax, grass)	1,145,000,000
Stalks (corn, sorghum, cotton)	970,000,000
Sugar cane bagasse	75,000,000
Reeds	30,000,000
Bamboo	30,000,000
Cotton staple	15,000,000
Core (jute, kenaf, hemp)	8,000,000
Papyrus	5,000,000
Bast (jute, kenaf, hemp)	2,900,000
Cotton linters	1,000,000
Esparto grass	500,000
Leaf (sisal, abaca, henequen)	480,000
Sabai grass	200,000
TOTAL	4,033,080,000

出典: RM. Rowell et.a., AL. Leao et.al.,(ed.)「Lignocellulosic-Plastics Composites」(1997)

表 13 . 主要非木材繊維の長さ と 径

Fiber type	Fiber dimension (mm)		
	Length	Average length	Width
Cotton	10 to 60	18	0.02
Flax	5 to 60	25 to 30	0.012 to 0.027
Hemp	5 to 55	20	0.025 to 0.050
Manila hemp	2.5 to 12	6.0	0.025 to 0.040
Bamboo	1.5 to 4	2.5	0.025 to 0.040
Esparto	0.5 to 2	1.5	0.013
Cereal straw	1 to 3.4	1.5	0.023
Jute	1.5 to 5	2.0	0.02
Deciduous wood	1 to 1.8	1.2	0.03
Coniferous wood	3.5 to 5	4.1	0.025

出典: RM. Rowell;「Composites from Agri-Based Resources」,Proceeding No. 7286, Forest Products Society (1996)

表 14. 非木材繊維品の米国及び世界の生産量（百万トン）

		<u>Potential Availability for Pulping in Million B</u>	
<u>Fiber Type</u>		<u>United States</u>	<u>Worldwide</u>
Agricultural Residues	Wheat Straw	76.0	600.0
	Other Cereal Straws	12.4	290.0
	- Barley Straw	7.0	195.0
	- Oat Straw	5.0	55.0
	- Rye Straw	0.4	40.0
	- Rice Straw	3.0	360.0
	Grass Seed Straw	1.1	3.0
	Seed Flax Straw	0.5	2.0
	Subtotal Straw	93.0	1,255.0
	Corn Stalks	150.0	750.0
	Sorghum Stalks	28.0	252.0
	Cotton Fibers	8.6	89.0
	- Cotton Staple Fiber	3.5	18.3
	- Cotton Linters (First and Second Cut)	0.5	2.7
	- Cotton Stalks	4.6	68.0
Sugar Cane Bagasse	4.4	102.2	
Subtotal Other Agricultural Residues	191.0	1,193.2	
	<b>Subtotal Agricultural Residues</b>	<b>284.0</b>	<b>2,448.2</b>
Nonwoody Crop Fibers	Stem Fibers	0.0	13.9
	- Jute, Kenaf, Hemp, etc. (of which 3 Million BDMT are bast fibers)		
	Leaf Fibers	0.0	0.6
	- Sisal, Henequen, Maguey, Abaca (of which 0.08 Million BDMT are abaca)		
	<b>Subtotal Nonwoody Crop Fibers</b>	<b>0.0</b>	<b>14.5</b>
Natural-Growing Plants	Reeds (Estimate)	0.0	30.0
	Bamboo (Estimate)	0.0	30.0
	Papyrus (Estimate)	0.0	5.0
	Esparto Grass (Estimate)	0.0	0.5
	Sabai Grass	0.0	0.2
	<b>Subtotal Natural-Growing Plants</b>	<b>0.0</b>	<b>65.7</b>
	<b>Total All Nonwood Fibers</b>	<b>284.0</b>	<b>2,528.4</b>

Note:  
\* Fibers available for delivery to pulp mills. BDMT = Bone Dry Metric Ton.

Source: Joseph Atchison, "Present Status and Future Prospects for Use of Nonwood Plant Fibers for Paper Grade Pulps," Presentation at American Forest & Paper Association 1994 Pulp and Fiber Fall Seminar, Tucson, Arizona, November 14-16, 1994, Table 2.

Rowell らの論文での非木材繊維の生産量に関するデータは、J. Atchison らの論文 (1993) がベースとなっている。J. Atchison らは米国及び世界の「non-wood fiber」の生産量について詳細なデータを報告している (表 14)。それによれば、穀物ワラ類が世界で

1,255 百万トン、農作物残渣が 1,193 百万トン、栽培繊維作物が 14.5 百万トン、天然繊維植物が 65.7 百万トンと合計で、2,528 百万トンとしている。この中で、サトウキビバガスの生産量は 102.2 百万トン、竹の生産量は 30 百万トン（推定値）とされている。

なお、米国の非木材繊維品の生産量は、284 百万トンで世界の約 11%である。

### 3. 廃棄系バイオマスとエネルギーポテンシャル

地球温暖化問題と石油価格の高騰により、バイオマスエネルギーに関する関心は世界的に高まっている。特に廃棄物バイオマスとエネルギー作物の賦存量をベースとしたバイオマスエネルギーの賦存量については多くの検討がなされてきた。これまで報告されたデータをまとめてみた。

#### 1) 世界のバイオマスエネルギー賦存量

バイオマスエネルギーの賦存量（供給可能量、ポテンシャル）についてはこれまでも幾つかの研究事例が見られる。バイオマスエネルギーの賦存量の考え方とデータを NEDO の資料（新エネルギー海外情報 2000 年 02 号 p 115）を中心に紹介する。

採取可能なバイオマス賦存量は、地球上における植物が光合成によって生産しているバイオマスの純 1 次生産量（光合成によって固定された全エネルギー量から植物の呼吸によって消費される量を差し引いた純生産）に等しい、とすることができる。そして、この自然植生の純 1 次生産量は、陸上の森林だけでも 250 億トン～350 億トン・C/年の生産量があるといわれており、この数値は人類の年間消費エネルギーの約 10 倍に相当するとされている。

しかしながら、この光合成により生産された 1 次バイオマスは、既に人類をはじめ様々な生物にとっての食料として利用されており、さらに人類が営む社会活動において、食料以外の用途として様々な形でバイオマスを利用している。従って、エネルギー源としての賦存量を評価・推定するに際しては、これら既存のバイオマス利用との競合を考慮する必要がある。

このような競合を考慮しながら、エネルギー源としてのバイオマス賦存量を評価する場合には、その対象は大きく 2 つに分けられる。1 つは、現時点において既に生産されながらも十分に利用されていない「廃棄物系バイオマス」、もう一つが現時点では十分な生産を行っていない未利用地・低利用地をエネルギーのために使用し生産する「プランテーション系バイオマス」である。

バイオマスエネルギーの賦存量（あるいはポテンシャル）は、これまでもいくつかの推定例が見られるが、それらにおいても概ね廃棄物系、プランテーション系という分類がなされている。

① バイオマスエネルギーの現在の賦存量（2000年試算）

NEDOではエネルギー源としてのバイオマスは廃棄物系とプランテーション系に分け、賦存量の試算した。廃棄物系バイオマスの推定では、バイオマス資源の発生源となる農産・林産物生産量並びに家畜頭数に対し、廃棄物発生率・残さ率等を仮定した上で積算する方法を用いた。FAOの統計と表15の廃棄物発生率から計算した。一方、燃料木材量はFAOの統計を利用しているが、エネルギープラントの賦存量については、現状の土地利用形態における「牧草地+その他」の10%がプランテーション用地に転用可能と仮定し、各地域の平均単位面積当りの生産量（単収）を乗して計算している。

また、エネルギーへの換算は、単位資源量当りのエネルギー量（GJ/t）を林産系廃棄物：15（GJ/t）、農業系廃棄物：12（GJ/t）、畜産系廃棄物：15（GJ/t）と仮定している。

表 15. 廃棄物の残渣率と発生率

対象バイオマス		残さ率・発生率の 考え方（※）	残さ率・発生率（t/t） （air-dry-ton）
林産系	丸太残余	丸太生産量×残さ率	丸太生産量 あたり発生量
	燃料木材残余	燃料木材生産量×残さ率	燃料木材生産量 あたり発生量
	黒液	パルプ生産量×発生率	木材パルプ生産量 あたり発生量
	用材くず	用材生産量×発生率	用材生産量 あたり発生量
農業系	穀物残余	穀物生産量×残さ率	穀物生産量 あたり発生量
	サトウキビ 残余	サトウキビ生産量×残さ率	サトウキビ生産量 あたり発生量
	バガス	サトウキビ生産量×発生率	サトウキビ生産量 あたり発生量
畜産系	牛糞	牛頭数×発生率	牛1頭 あたり発生量
	羊・山羊糞	羊・山羊頭数×発生率	羊・山羊1頭 あたり発生量
	豚糞	豚頭数×発生率	豚1頭 あたり発生量
	水牛・駱駝糞	水牛・駱駝頭数×発生率	水牛・駱駝1頭 あたり発生量
	鶏糞	鶏頭数×発生率	鶏1頭 あたり発生量

出所：林産系…“バイオマス・フローを考慮した世界土地利用エネルギーモデルの開発”（山本、山地、  
電力中央研究所報告、Y96001、1996）<sup>7)</sup>等より作成  
農業系、畜産系…“Renewable Energy”（T.B.Johansson et al,1993）<sup>1)</sup>

これらの仮定を元に推計した結果、世界の廃棄系バイオマス量は6,618百万トン、プランテーションバイオマス量は9,131百万トン、燃料木材バイオマス量は1,376百万トンとしている(表16)。エネルギー量に換算すると総計で約300EJ(エクサジュール:×10<sup>18</sup>)と推定される(表17)

表16. 世界のバイオマス賦存量(単位:百万トン)

地域	廃棄系バイオマス量				プランテーション系		合計
	林産系	農業系	畜産系	小計	エネルギー作物	燃料木材	
アジア	391	1,247	1,034	2,672	2,364	662	5,698
オセアニア	29	54	77	160	885	7	1,052
ヨーロッパ	333	488	292	1,113	1,495	65	2,673
北米	517	433	147	1,097	1,293	75	2,465
南米	130	275	365	770	1,112	144	2,026
アフリカ	136	154	342	632	1,708	378	2,718
その他地域	19	90	65	174	275	45	494
合計	1,555	2,741	2,322	6,618	9,132	1376	17,126

出典: NEDO、新エネルギー海外情報 00-2 号

表17. 世界のバイオマスエネルギー賦存量(単位: PJ)

	廃棄物系			プランテーション系		合計
	林産系	農業系	畜産系	エネルギー作物	燃料木材	
アジア	5,871	14,961	15,512	47,286	13,237	96,867
オセアニア	431	647	1,156	17,697	131	20,062
ヨーロッパ	5,001	5,854	4,379	29,905	1,302	46,441
北米	7,748	5,193	2,209	25,867	1,502	42,519
南米	1,946	3,301	5,473	22,243	2,888	35,851
アフリカ	2,035	1,844	5,126	34,153	7,563	50,721
その他地域	292	1,083	971	5,497	893	8,736
合計	23,326	32,883	34,826	182,649	27,518	301,202

出典: NEDO、新エネルギー海外情報 00-2 号

② 将来のバイオマスエネルギー賦存量

NEDO がまとめた将来（2020年～2100年）のバイオマスエネルギーの賦存量の主な推定事例を表 18 に示す。研究者等により前提条件が異なるため、結果にばらつきや幅は見られるが、将来的なポテンシャルとして概ね 200～300（EJ）程度と推定されている。

表 18. バイオマスエネルギーの賦存量の主な推定事例

研究者等（年）	結 果
RIGES <sup>1)</sup> （Johanssonら）	バイオマスエネルギー供給量を 2025 年には 145EJ、2050 年には 206EJに。145EJの 55%はプランテーションから供給。
Larson <sup>2)</sup>	2025 年の途上国におけるエネルギープランテーションによる供給可能量はアジア：31.2EJ、アフリカ：18.4EJ、ラテンアメリカ：22.3EJ。
土手ら <sup>3)</sup>	2100 年のプランテーションによる供給可能量はシナリオに応じて 0～844（EJ）の幅で変動。
杉山ら <sup>4)</sup>	2010 年～2020 年にはプランテーションにより 33.5EJのバイオマスエネルギーを供給。2100 年における供給可能量は、シナリオに応じて 0～353（EJ）の幅で変動。
山本ら <sup>5)</sup>	2050 年にはエネルギー作物により 80EJ、バイオマス残余により 82EJを供給。2100 年にはそれぞれ 154EJ及び 113EJを供給。
WEC <sup>6)</sup>	バイオマスエネルギー供給量を 1990 年の 47EJから 2020 年には 70EJに増進。うち、新型（商業用）バイオマスエネルギーを現在の 5EJから 25EJに。
Dessus et.al. <sup>6)</sup>	バイオマスエネルギー供給量を 2020 年には 135EJとする。うち 51%は商業用森林から、17%は非商業用森林から（以上木材）、20%は廃棄物から、12%はプランテーションのエネルギー作物から供給。
EPA <sup>6)</sup>	バイオマスエネルギー供給量を 2025 年には 136EJ、2050 年には 215EJに。

出典：新エネルギー海外情報 00-2 号

- 1) “Renewable Energy” (T.B.Johansson et al,1993)
- 2) “CO 2 Mitigation Potential of Biomass Energy Plantation in Developing Regions（平成 6 年度「地球再生計画」に関する調査報告書参考資料集）” (Larson,1995)
- 3) “森林系バイオマス・エネルギーの供給量予測”（土手、小木、資源と環境、Vol.6,No.6,1997）
- 4)杉山大志、斎木博、渡部良朋、中園聡、藤野純一、電力中央研究所報告、Y95006(1995)
- 新エネルギー海外情報 00-2 号
- 5) “世界土地利用モデルによるバイオマスエネルギーポテンシャルの評価”（山本、山地、電力中央研究所報告、Y96002、1996）
- 6) “エネルギー・資源ハンドブック”（エネルギー資源学会編、P232、1997）より引用

同様に、東京大学の山本らも、1991 年～1999 年頃に発表されたデータから、2050 年～2100 年での将来のバイオマス賦存量（供給可能量）をまとめている（表 19）。いずれも、エネルギー作物あるいはバイオマス残産の推定値にバラツキが大きい。

一方、ブラジルの JR. Moreira は、2001 年～2003 年に発表された、世界のバイオマスエネルギー賦存量をまとめている（表 20）。2050 年に比べると、2100 年ではバイオマス

賦存量が、人口増大による食糧との競合や耕地面積の減少により、穀物、セルロース由来のバイオマスエネルギーが減少するとしている。

表 19. バイオマス供給可能量の予測値

	評価期間	年	地域	エネルギー作物 [EJ/年]	まき(薪) [EJ/年]	バイオマス残さ [EJ/年]	合計 [EJ/年]
Hall <sup>a)</sup>	1991	1911	82	-	-	87	-
Dessus, et al. <sup>b)</sup>	1985~2050	2050	10	15	65	26	106
Johansson, et al. <sup>c)</sup>	1985~2050	2050	10	128	10	68	206
Alcamo <sup>d)</sup>	1990~2100	2050	13	-	-	74	74
		2100		-	-	208	208
IPCC-BI <sup>e)</sup>	2025~2100	2050	7	135	-	48	183
		2100	-	229	-	96	325
Fischer, et al. <sup>f)</sup>	1990~2050	2050	11	147~207	91~110	132~135	370~453
GLUE-11 <sup>g)</sup>	1961~2100	2050	11	110	-	72	182
		2100		22	(378)	114	136

- a) D. Hall (1991)  
b) B. Dessus and F. Pharabod (1992)  
c) T. Johansson, et al.: RIGES (Renewable-Intensive Global Energy Scenario) (1993)  
d) J. Alcamo: CWS (Conventional Wisdom Scenario) (1994)  
e) R. Watson, et al.: BI (Biomass-Intensive Variant) (1996)  
f) G. Fischer and L. Schrattenholzer (2001), ここでの作物の供給可能量は余剰耕地によるものではなく草地によるもの。  
g) H. Yamamoto, K Yamaji and Fujino (1999), GLUEの新型燃料用丸太の供給可能量は理論的な可能性を示したもので試算値、またエネルギー作物のポテンシャルは計算条件のパラメーター設定に依存して大きく変化し得るものとの留保あり。

出典：バイオマスハンドブック、p346

表 20. 世界のバイオマス賦存量と液体燃料生産ポテンシャルの推定

Author(s)	Study publication date	Time Frame of estimates (and low / high for ranges)	Type of estimates (technical or economic potential, feedstock types included)	Raw biomass energy potential (exajoules per year)			Liquid biofuels energy potential after conversion (exajoules per year) <sup>a</sup>	Notes
				Crops (grains, sugars, cellulose)	Biomass waste (agricultural, forest, other)	Total		
IPCC Third Assessment Report: Mitigation	2001	2050	Technical	440	N/A	440	154	Declines due to increasing food requirements
		2100	Technical	310		310	109	
Fischer and Schrattenholzer (IIASA)	2001	2050, Low	Technical	240	130	370	130	Economic estimate for 2050 assumes continued technology improvements, cost reductions to ethanol
		2050, High	Technical	320	130	450	158	
Yamamoto et al	2001	2050	"Practical" (lower than technical)	110	72	182	64	Assumes declining land availability due to population pressure
		2100		22	114	136	48	
Moreira	2002	2100	Technical (crop waste included in total estimate)	1301	N/A	1301	455	Emphasizes high efficiencies from coproduction of liquid biofuels and electricity
Lightfoot and Greene	2002	2100	Technical (just energy crops)	268	N/A	268	94	Looks only at dedicated energy crops, not food crops
Hoogwijk et al	2003	2050, Low	Technical	0	33	33	12	Wide range of input assumptions used
		2050, High	Technical	1054	76	1130	396	

<sup>a</sup> Estimates with <sup>a</sup> were made by IEA, based on converting author's biomass energy estimate to liquid fuels at a 35% energy conversion rate, similar to rate assumed by Moreira, Lightfoot and Greene and others when co-generating with electricity, and assuming a slight improvement for 2050. Note that none of the liquid biofuels potential estimates account for the possibility that some biomass may be used for traditional purposes, which could "divert" up to 50 exajoules.  
A/NR = assessed but not reported; N/A = not assessed  
Source: Fulton and Howes, 2004

出典：Moreira, JR, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 11(2), 313-333(2006)

## 2) 米国のバイオマス賦存量

米国農務省 (USDA) とエネルギー省 (DOE) は、2005 年に共同で調査レポート「**Biomass as Feedstock for a Bioenergy and Bioproducts Industry. The Technical Feasibility of a Billion-ton Annual Supply**」を作製している。この調査レポートの目的は、2030 年までに米国の石油消費量の 30% をバイオ燃料に代替するために必要なバイオマス量、約 10 億トンが、米国内で調達可能かどうか検討することであった。調査の結果、森林資源として 368 百万トン、農業資源として 933 百万トン、合計 13 億トンのバイオマス資源が調達可能であり、目標の 10 億トンを超過するバイオマスが入手可能であるとしている(図 1)。

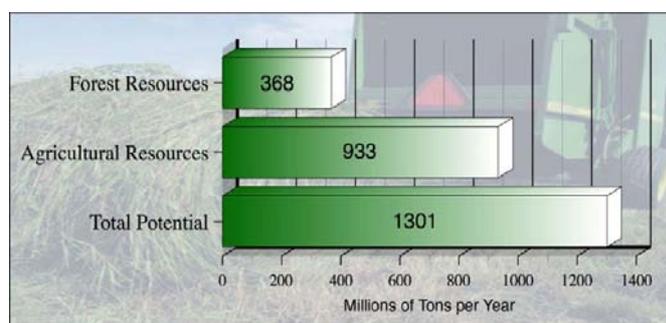


図 1. 米国バイオマス賦存量

森林地は、持続的に毎年約 370 百万トンのバイオマスを生産する可能性を持っている。その内訳は、伐採残渣、燃料木材、剪定残渣、加工残渣などで、各 40~70 百万トンで構成されている(図 2)。

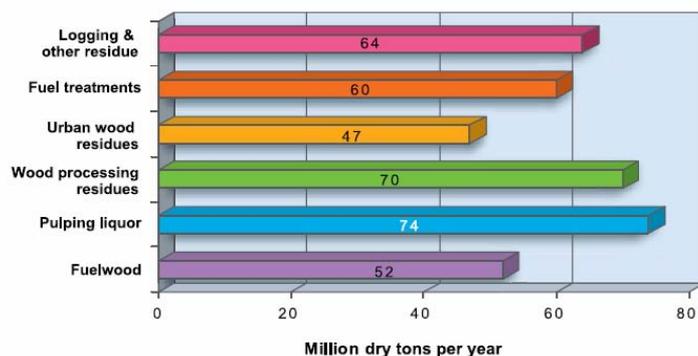


図 2. 森林バイオマスの賦存量

一方、農業用地からは、ほぼ 10 億トンの持続的なバイオマスが供給される。その内訳は、作物残渣が 446 百万トン、加工残渣が 87 百万トン、バイオ燃料用穀粒が 87 百万トンである(図 3)。

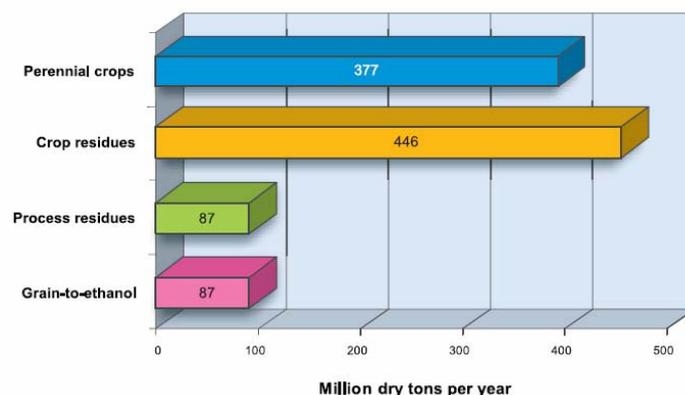


図3. 農業バイオマス賦存量の内訳

### 3) 欧州のバイオマス賦存量

欧州におけるバイオマスエネルギーの賦存量については、「Biofuels in the European Union/A Vision for 2030 And Beyond (2006)」において、2010年～2030年のEU25ヶ国の賦存量（バイオマス資源アベイラビリティ）が集計されている。それによると、2003年で69百万トン（石油換算）であった賦存量は、2030年には243～316百万トン（石油換算）に増大するとしている（表21）。

表21 バイオマス資源賦存量（EU25ヶ国）

Mtoe（百万トン石油換算）	Biomass consumption, 2003	Potential, 2010	Potential, 2020	Potential, 2030
Wood direct from forest (increment and residues)	67	43	39-45	39-72
Organic wastes, wood industry residues, agricultural and food processing residues, manure		100	100	102
Energy crops from agriculture	2	43-46	76-94	102-142
<b>TOTAL</b>	<b>69</b>	<b>186-189</b>	<b>215-239</b>	<b>243-316</b>

出典：Biofuels in the European Union/A Vision for 2030 And Beyond (2006)

一方、北欧のバイオ燃料研究機関が推計したEUでの農作物残渣量（エネルギー用ワラ類）は、2.5～3.5百万トンと報告されている（表22）。さらに、NEDOの報告によれば、2005年のEU主要国の固形バイオマス燃料の合計は、約38百万トン（石油換算）とされている（表23）。

表 22. 欧州の農作物バイオマス賦存量（ワラ類）

	年	2000 年	2015 年	2015 年	2015 年
	単位	現状	Reference	Environmental	Market
総ワラ類発生量	トン	6,484,000	5,857,000	4,840,000	6,758,001
エネルギー用ワラ類採集可能量	トン	2,663,000	2,445,000	1,414,000	3,494,000
	pj	37.4	34.3	19.8	49.0
エネルギー作物栽培可能面積	ha	186,000	168,800	160,000	85,000

出典：(SN10) Riso Energy Report2/ New and emerging bioenergy technologies

表 23. EU における固形バイオマス燃料の種類と生産量（2005 年：石油換算トン）

国名	丸太	ペレット	木質廃棄物			有機物				黒液	合計
			ウッドチップ	おが屑	その他	わら	作物残渣	動物	その他		
フランス***	7.419	-	1.135			-	0.314	-	-	0.801	9.669
スウェーデン	0.768	-	2.547			1.052				3.571	7.937
フィンランド	1.120	0.022	2.305			0.015				3.145	6.608
スペイン	2.729	0.001	0.305		0.139	0.056	0.460	0.000	0.381	0.104	4.176
オーストリア	1.514	0.579	0.141	-	0.399	0.002	-	0.005	0.298	0.569	3.507
ポルトガル	2.507	-	0.020	-	0.053	-	-	-	-	0.134	2.715
デンマーク**	0.583	0.078	0.161	-	-	0.441	-	-	-	-	1.264
エストニア	0.287	-	0.310			-	-	-	-	-	0.597
英国	0.204	-	0.081			0.304				-	0.589
ベルギー	0.192	-	0.134			0.020				0.041	0.387
アイルランド	0.043	0.000	0.123			-	-	0.050	-	-	0.217
ルクセンブルグ	0.015	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.015
合計	17.382	0.681	7.854			3.399				8.364	37.681

\*推計 \*\*短期伐採林 0.155Mtoe を含む。\*\*\*海外県を含む。

注記：ドイツとポーランドのデータは含まれない。したがって、この表は EU25 カ国の固形バイオマス由来の一次エネルギー生産のうち 64.2%を対象としている。

出典：NEDO 海外レポート：http://www.nedo.go.jp/kankobutsu/report/1007/1007-02.pdf

#### 4) 東南アジアのバイオマス賦存量

日本の地球環境産業技術研究機構（RITE）は、平成 10～14 年度に実施した「バイオマス資源を原料とするエネルギー変換技術に関する調査」で東南アジアにおけるバイオマスエネルギー賦存量を調査している。その結果、近隣アジア諸国で現在未利用のバイオマスエネルギーを合計すると、日本の 1 次エネルギー総供給量（約 23EJ/年）を上回る賦存量が存在するとしている(表 24)。

表 24. アジア地域のバイオマス賦存量（単位：EJ）

	廃棄物系				プランテーション系	合計
	林産系	農業系	畜産系	小計		
中国	1.7	10	6.2	18	16	35
インド	1.1	7.0	6.3	14	3.5	18
タイ	0.1	1.0	0.3	1.5	0.7	2.2
インドネシア	1.0	1.8	0.8	3.6	1.9	5.5
マレーシア	0.4	0.5	0.1	1.0	0.1	1.1
フィリピン	0.1	0.5	0.2	0.9	0.3	1.2
総計	4.5	21.2	14.0	39.7	22.8	42.6

出典：「バイオマス資源を原料とするエネルギー変換技術に関する調査Ⅰ～Ⅲ」  
 (財)地球環境産業技術研究機構、平成 11～13 年

また、RITEの調査では、廃棄物系バイオマスとエネルギープランテーションに分けて、それぞれのエネルギーポテンシャルを推定している。アジア主要国の農業系廃棄物のエネルギーポテンシャル（PJ）を表25に示した。この表に示したエネルギーポテンシャルは、農産物の生産量と廃棄物の発生比率、および廃棄物のエネルギー換算計数から計算された。表25から明らかのように、アジア地域においては、稲作に伴う廃棄物のエネルギーポテンシャルが最も高く、小麦に由来するものがそれに次いでいる。地域別では、農業生産高が大きい中国、インドがアジア全体の67%を占める。中国の穀物の生産比率は、小麦、米、トウモロコシが26%、47%、22%となっており、米が多いものの特定の穀物に偏っていない。

この他、林産系廃棄物のポテンシャルを表26に示した。

表25. アジアの農業系廃棄物のエネルギー賦存量（単位：PJ）

種類	日本	中国	インドネシア	タイ	インド	その他 アジア地域
穀物	小麦	13	2,548	0	0	1,502
	米	286	4,541	1,056	479	2,841
	トウモロコシ	0	2,131	162	89	177
	その他	4	297	0	4	358
	小計	303	9,516	1,219	573	4,878
根菜作物	12	351	46	39	63	72
サトウキビ	収穫時残余	7	416	133	229	1,286
	バガス	4	223	71	122	689
	小計	11	638	205	351	1,975
合計	326	10,506	1,469	962	6,916	5,816

表26. アジアの林産系廃棄物のエネルギー賦存量（単位：PJ）

種 類		日 本	中 国	インドネシア	タイ	インド	その他 アジア地域
丸太	製材用・丸太用原木	112	432	233	0	131	357
	パルプ用・パーティ クルボード	39	55	83	0	9	25
	その他	3	290	23	20	39	131
	小 計	154	778	338	20	179	514
燃料木材		3	572	436	103	788	640
用材	合板	35	74	88	1	2	57
	製材品・枕木	199	247	66	3	160	209
	ベニア板（単板）	2	1	0	0	0	18
	小 計	236	322	155	4	162	285
黒液		169	32	43	7	18	23
合 計		562	1,704	972	134	1,147	1,462

なお、電力中央研究所では、統計データや人工衛星画像（リモートセンシング技術）を活用したバイオマス賦存量を推計している。各国の統計データに基づいてアジア地域 21カ国の地域別バイオマス賦存量を、未利用系を含めて推計し、そのデータを地理情報システム（GIS）を用いてマッピングした画像を、Google を活用して公開している。

<http://asia-biomass.com/>

#### 5) 日本のバイオマス賦存量

日本のバイオマスの利・活用については「バイオマス・ニッポン総合戦略」を基本に実施されている。2002年の戦略策定時のバイオマス賦存量は213.8百万トンであった（図4）。2005年に「バイオマス・ニッポン総合戦略」は見直され、バイオマス賦存量も修正された（図5）。バイオマスの発生量及び賦存量、利用率（熱利用以外も含む）の現状を整理すると表27に示すようになる。2005年のバイオマス賦存量は213.3百万トンで、2002年と大きくは変化していない。

#### ○ 2002年(戦略策定時)

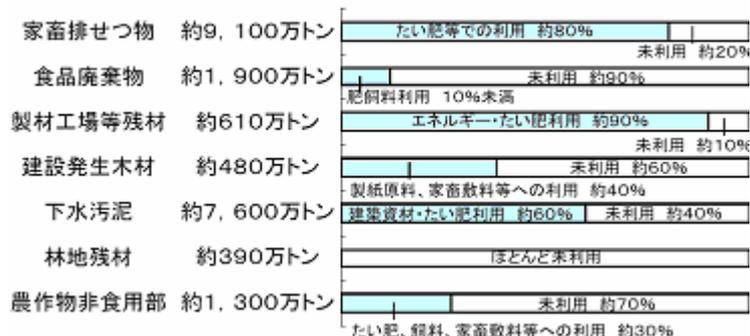


図4. 日本のバイオマス賦存量(2002年)

○ 2005年(現在)

家畜排せつ物	約8,900万トン	たい肥等での利用 約90%	未利用 約10%
食品廃棄物	約2,200万トン	肥飼料利用 約20%	未利用 約80%
製材工場等残材	約500万トン	エネルギー・たい肥利用 約90%	未利用 約10%
建設発生木材	約460万トン	製紙原料、家畜敷料等への利用 約60%	未利用 約40%
下水汚泥	約7,500万トン	建築資材・たい肥利用 約64%	未利用 約36%
林地残材	約370万トン	ほとんど未利用	
農作物非食用部	約1,300万トン	たい肥、飼料、家畜敷料等への利用 約30%	未利用 約70%

図 5. 日本のバイオマス賦存量(2005年)

バイオマス・ニッポン総合戦略においては、バイオマスの賦存量とその有効利用の2010年目標を次のように定めている。廃棄物系バイオマスの年間の賦存量は、湿重量約32,700万トン、乾燥重量約7,600万トン、エネルギー換算約1,270PJ(原油換算約3,280万KL)、炭素量換算約3,050万トンであり、2010年度において炭素量換算で80%以上の利活用を目指すとしている。

表 27. バイオマス賦存量と利用率(2005)

		発生量 [湿重量万t]	賦存量 <sup>*1</sup> [原油換算万kL]	炭素換算量 <sup>*2</sup> [万tC]	利用率
廃棄物系 バイオマス <sup>*3</sup>	家畜ふん尿	約8,900	約600	約530	約90%
	食品廃棄物	約2,200	約100	約90	約20%
	紙	約3,600	約1,400	約1,300	約60%
	黒液	約7,000	約470	約470	約100%
	下水汚泥	約7,500	約100	約80	約60%
	製材工場等残材	約500	約230	約220	約90%
	建設発生木材	約460	約210	約200	約60%
	小計 <sup>*4</sup>	約30,200	約3,110	約2,890	約7割
未利用 バイオマス	林地残材	約370	約170	約160	ほとんどない
	農作物非食用部	約1,300	約490	約470	約30%
	小計 <sup>*4</sup>	約1,700	約660	約630	約2割
合計 <sup>*4</sup>		約31,900	約3,770	約3,520	—

また、未利用バイオマスの年間の賦存量は、湿重量約1,700万トン、乾燥重量約1,500万トン、エネルギー換算約260PJ(原油換算約660万KL)、炭素量換算約640万トンであり、炭素量換算で2010年度において25%以上を利活用することを目標としている。

一方、電力中央研究所は、全国市町村別のバイオマス賦存量データとGIS(Geographical Information System、地理情報システム)データベースを組み合わせ、バイオマス賦存量と利用可能量を実際の地理と結びつけたシステムを構築し、地域別に5項目18種のバイ

オマス賦存量と利用可能量を表示している (<http://app1.infoc.nedo.go.jp/>)。この方法による日本全国の代表的なバイオマス種ごとの賦存量の集計結果を「バイオマス・ニッポン総合戦略 2005」のバイオマス賦存量と比較して表 28 に示した。

表 28. バイオマス・ニッポン総合戦略との比較(H18)

**バイオマス・ニッポン総合戦略の賦存量との比較(H18)**

バイオマス種	GIS 賦存量推計値(万トン)	新たなバイオマス・ニッポン 総合戦略の推計値(万トン)
林地残材	335	370
製材所廃材	1,040	500
果樹剪定枝	100	-
公園剪定枝	15	-
建築解体廃材	519	460
建築解体廃材	401	-
新・増築廃材	118	-
稲わら・もみ殻等	1,128	1,300
稲わら	920	-
もみ殻	126	-
麦わら	82	-
畜産廃棄物	7,381	8,900
乳用牛	2,099	-
肉用牛	1,854	-
養豚	2,251	-
排卵鶏	681	-
ブロイラー	495	-
食品廃棄物	2,242	2,200
植物性残渣	487	-
生活系厨芥類	1,109	-
計	23,383	13,730

一方、日本エネルギー学会が 2001 年に実施した調査では、予測賦存量は 1,547PJ、エネルギー利用可能量は 1,117PJ と報告されている (表 29)。バイオマスエネルギーの利用可能量は、石油換算で 2,903 万 KL に相当する。

表 29. バイオマス資源のエネルギー賦存量

	エネルギー量(PJ)	
	予測賦存量	エネルギー利用可能量
林地残材	93.3	66.6
製材廃材	120.4	50.1
建築廃材	111.2	106.7
未利用樹、ささ、竹	214	214
古紙	312.6	44

稲わら	116	77.4
もみ殻	25	7
家畜糞尿	182.7	182.7
食品販売廃棄物	32	32
食品加工廃棄物	218	218
廃食用油	16	12
厨芥ごみ(家庭)	25	25
下水汚泥	77.6	77.6
し尿	3.4	3.4
合計	1,547	1,117
原油換算(万 kl)	4,022	2,903

出典:平成 13 年度新エネルギー導入促進基礎調査  
(バイオマスエネルギーの利用・普及政策に関する調査)報告書,  
社団法人日本エネルギー学会,平成 14 年 5 月

また、エネルギー総合研究所の調査によれば、日本におけるバイオマスの賦存量は石油換算で約 1,286 万 kl、現状の利用可能量は約 569 万 kl と報告されている。表 30 にその集約結果を示す。

表 30. 日本におけるバイオマス賦存量と利用可能量

分類	バイオマス種	賦存量		利用可能量		バイオマス・ニッポン総合戦略による賦存量 <sup>(注)</sup> (万トン/年)
		万トン/年 <sup>*1</sup>	(原油換算) 万 kl/年 <sup>*2</sup>	万トン/年 <sup>*1</sup>	(原油換算) 万 kl/年 <sup>*2</sup>	
木質系 (1)	林地残材	157	58.7	10	3.7	370 (被害木、間伐材を含む)
木質系 (2)	製材所廃材	590	247.5	105	43.9	500
木質系 (3)	建築廃材	464	194.7	241	101.0	460
農業系	稲わら	915	232.1	685	173.7	1,200 (農業系全般 稲わら・ 茎・初穀込み)
畜産系 (1)	家畜糞尿 (乳肉牛糞)	2,948	63.1	295	6.3	8,900 (全部の畜産系)
畜産系 (2)	家畜糞尿 (鶏糞・豚糞)	765	71.6	69	6.4	
畜産系 (3)	家畜糞尿 (鶏糞・ブロイラ)	495	144.3	45	13.0	
汚泥系	下水汚泥 (完全乾燥)	215	81.5	183	69.4	7,500 (濃縮汚泥ベース)
食品系 (1)	生活系厨芥類	1,055	93.1	1,052	92.8	2,200 (生活系+厨芥類+食品工場)
食品系 (2)	事業系厨芥類	640	56.5	443	39.1	
食用油	廃食用油	42	43.1	19	19.4	—
合計		—	1286.2	—	568.7	—

\*1: 電中研データ

\*2: エネルギー総合工学研究所計算値

注: 「バイオマスニッポン」(第4巻)(2006.3)より

(出典:各種データよりエネルギー総合工学研究所で作成)

更に、三菱総研は、日本のバイオマス賦存量とエタノール得量を 2002 年に調査している。日本でのバイオマスをすべて利用すると、約 1,000 万トンのバイオエタノールが製造可能である。1990 年時点での我が国のバイオエネルギー利用量は、紙パルプ産業における黒液・廃材利用とごみ発電を合わせ石油換算約 500 万トン (208PJ)、また、間伐材を除く残渣系バイオマスの供給総量は 1,547PJ と算出されている (表 31)。

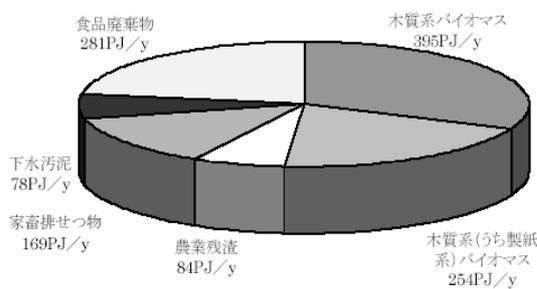
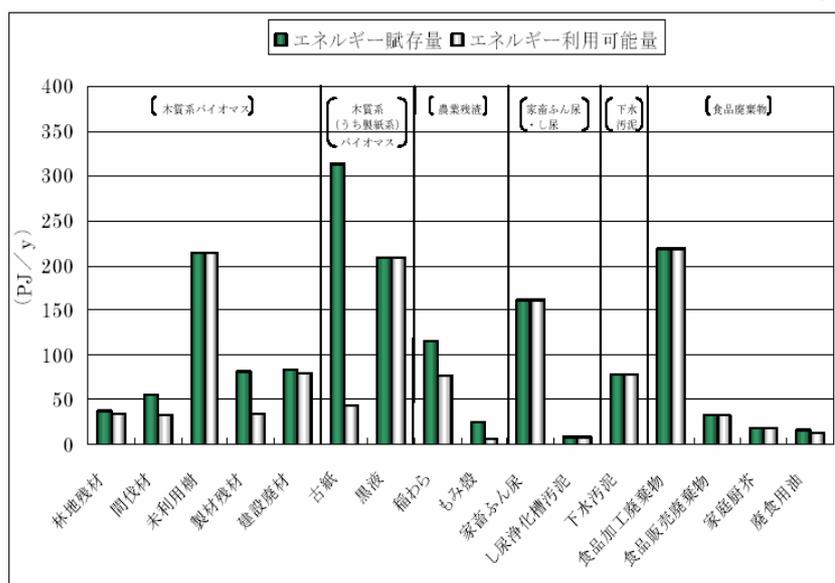
表 31. 日本のバイオマス賦存量とエタノール得量

資源	賦存量	利用可能量	エタノール得量*	バイオマス発生比率
	万トン/年	万トン/年	万トン/年	
古紙	1,991	280	99	0.65/紙
稲わら	1,015	678	194	1.40/米
もみ殻	219	61	13	
林地残材	214	196	59	0.89/木材
間伐材	323	187	56	
未利用樹	1,230	1,230	389	
製材残材	465	193	58	0.82/木材
建築残材	477	458	137	
合計			985	

㈱三菱総合研究所「平成14年度 新エネルギー等導入促進基礎調査

バイオマスエネルギー開発・利用戦略に関する調査研究」より

数値はPJ=ペタジュール (=10<sup>15</sup>J)  
1PJ=2.6万kL(原油換算)



出典) 経済産業省委託調査 平成14年度 新エネルギー等導入促進基礎調査 バイオマスエネルギー開発・利用戦略に関する調査研究(平成14年12月、㈱三菱総合研究所)

図 6. 日本のバイオマス賦存量とエネルギー可能量

この調査でのエネルギー賦存量、利用可能量はそれぞれ 1,667PJ/y（原油換算：4,334 万 kL）、1,261PJ/y（原油換算：3,279 万 kL）であり、これは我が国の 2000 年の一次エネルギー総供給 23,385PJ/y（原油換算：60,801 万 kL）の 7.1%、5.4%に相当する。賦存量は十分にあるといえる。利用可能量の内訳を見ると、木質系バイオマスが約 3 割と最も多く、次いで食品廃棄物、製紙系バイオマス（黒液含む）の順となっている。現状のエネルギー利用量は、黒液利用を含めても利用可能量の 13%、含まないと 4%ときわめて低調と言える。

なお、セルロースバイオマスに関する調査では、エネルギー賦存量で 925PJ、エネルギー利用可能量として 495PJ と報告がある（表 32）

表 32. セルロース系バイオマスの賦存量

バイオマス種 (カッコ内は含水率)	エネルギー賦存量		エネルギー利用可能量	
	重量	熱量換算(HHV)	重量	熱量換算(HHV)
【木質系バイオマス】 林地残材 (15%)	214万t/年	37PJ/年	196万t/年	34PJ/年
間伐材 (15%)	323万t/年	56PJ/年	187万t/年	33PJ/年
未利用樹 (15%)	1,230万t/年	214PJ/年	1,230万t/年	214PJ/年
製材残材 (15%)	465万t/年	81PJ/年	193万t/年	34PJ/年
建築廃材 (15%)	477万t/年	83PJ/年	296万t/年	52PJ/年
小 計			2,102万t/年	367PJ/年
【製紙系バイオマス】 古紙 (10%)	1,991万t/年	313PJ/年	280万t/年	44PJ/年
小 計			280万t/年	44PJ/年
【農業残渣】 稲わら (30%)	1,015万t/年	116PJ/年	678万t/年	77PJ/年
もみ殻 (30%)	219万t/年	25PJ/年	61万t/年	7PJ/年
小 計			739万t/年	84PJ/年
合 計	—	925PJ/年	—	495PJ/年

注1) 建築廃材は再生資源利用率38%(平成12年度建設副産物実態調査結果、国土交通省)を除いたものをエネルギー利用可能量とした。

注2) エネルギー賦存量: 国内で発生する資源全てを対象  
エネルギー利用可能量: エネルギー賦存量から既にマテリアル利用分を除いたものを対象

注3) エネルギー利用可能量は発電や熱利用といったエタノール以外のエネルギー利用用途と競合する点に留意が必要である。

出典) 平成14年度新エネルギー等導入促進基礎調査「バイオマスエネルギー開発・利用戦略に関する調査研究」より抜粋

### 第3章 植物バイオマスの組成

植物バイオマスの成分表示については、リグノセルロース成分であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンの組成を示す場合と、バイオマスの構成多糖類の糖組成を示す場合がある。前者は植物バイオマスからバイオエタノールを生産する場合に、バイオマスの前処理工程、糖化工程、発酵工程の効率や収率を予測するための重要な指標となる。一方、後者は、バイオマスの化学的、物理的特性の指標となる。なお、セルロース量をグルコース量、ヘミセルロース量をキシラン量で代表させて表示している場合がある。

バイオマスのリグノセルロース組成及び糖組成のデータを、バイオマス及びバイオエタノール発酵関連の文献、インターネット情報から収集した。

#### 1. 植物バイオマスのリグノセルロース組成

##### 1) DOE のバイオマス組成データ

アメリカエネルギー省 (DOE) では、「バイオマスプログラム」のサイトで、バイオマスの組成と性質に関するデータベース、「Biomass Feedstock Composition and Property Database」を提供している。このデータベースでは、19種のバイオマスについて、37件のデータが収録されている。ほとんどのデータは、American Society for Testing and Materials (ASTM：米国材料試験協会)の分析法に基づく分析結果とされている。

ただ、これらのデータの出典は、1993年～1994年頃の各種レポートやドキュメントである。表1にデータベースの概要を示した。データベース全体を添付資料2として添付した。

表1. DOE バイオマス組成データベース (概要)

サンプル	品種	出典	リグノセルロース組成(%)		
			セルロース	ヘミセルロース	総リグニン
Black Locust	Robinia pseudoacacia	Iowa State University Ames, IA USA	40.38	17.58	28.55
Eucalyptus	Saligna	Bioenergy Development Corporation Kamae, HI USA	48.07	12.69	26.91
Hybrid	Caudina, DN-34	University of Minnesota Crookston, MN USA	41.05	17.03	24.28
	DN-34	USDA-FS North Central forestry Experiment Station, Rhinelander, WI Ashland, WI USA	40.25	21.98	23.74
	DN-182	USDA-FS North Central forestry Experiment Station, Rhinelander, WI Ashland, WI USA	42.18	21.29	23.34

	NC-5260	USDA-FS North Central forestry Experiment Station, Rhinelander, WI Ashland,WI USA	45.08	20.31	21.54
	DN-17	USDA-FS NSF Exp. Station, Rhinelander, WI Mondovi,WI USA	43.67	20.5	23.54
	DN-182	USDA-FS NSF Exp. Station, Rhinelander, WI Mondovi,WI USA	45.52	20.75	23.58
American Sycamore	Platanus occidentalis	Oak Ridge National Laboratory Oak Ridge,TN USA	38.6	17.78	24.1
Sugarcane Bagasse	Gramineae Saccharum var. 65-7052	Hawaiian Cane and Sugar Paia,HI Maui USA	39.01	24.91	23.09
	Saccharum spp.	Hawaii Sugar Planters Association Kunia,HI Oahu USA	38.6	23	23.1
Sericea Lespedeza	Serala	University of Auburn Auburn,AL USA	38.29	16.66	24.08
Switchgrass	Alamo	Texas AandM Stephenville,TX USA	30.97	24.39	17.56
	Cave-in-Rock	Auburn University Auburn,AL USA	30.74	22.49	13.15
	Kanlow	Auburn University Auburn,AL USA	30.27	24.59	16.33
	Cave-in-Rock	Virginia Polytechnic University ,VA USA	31.6	27.89	19.98
	Cave-in-Rock high yield	USDA-ARS, Lincoln, NE Ames,IA USA	31.17	26.18	16.78
	EYxFF-H	USDA-ARS, Lincoln, NE Ames,IA USA	32.52	27.64	17.7
	Trailblazer	USDA-ARS, Lincoln, NE Ames,IA USA	32.06	26.24	18.14
	Blackwell	USDA-ARS, Lincoln, NE Mead,NE USA	33.08	25.25	17.54
	EYxFF-L	USDA-ARS, Lincoln, NE Mead,NE USA	32.58	26.06	17.5
	Trailblazer	USDA-ARS, Lincoln, NE Mead,NE USA	34.44	25.46	19.96

Big Bluestem	Genotype, Greene County, AL	Auburn University Auburn,AL USA	33.41	23.74	19.35
Tall Fescue	John Stone	Iowa State University Ames,IA USA	24.83	18.81	12.63
	KY31	Iowa State University Ames,IA USA	24.46	19.45	14.72
	Martin	Iowa State University Ames,IA USA	25.17	19.23	13.46
	John Stone	Iowa State University Ames,IA USA	24.89	18.3	10.88
Sweet Sorghum	Cultivar M81E	Iowa State University Ames,IA USA	22.48	13.81	11.34
Forage Sorghum	Sorghum-sudangrass hybrid FRR201	Iowa State University Ames,IA USA	34.01	16.5	16.09
Eastern Cottonwood (Populus Deltoides)	Stoneville #66	Westvaco Central Forest Research Center Wickliffe,KY USA	42.2	16.6	25.6
Monterey Pine (Pinus Radiata)		Wood Technology Div., Forest Research Inst. Rotorua North Island, New Zealand	41.7	20.5	25.9
Wheat Straw (Triticum aestivum)	Thunderbird	Colorado State University Fort Morgan,CO USA	32.64	22.63	16.85
Agave		Tequilla Brewing Mexico	30.69	16.91	16.87
yellow Poplar			42.06	18.93	23.35
Solka Floc			88.57	7.71	6.07
Cellulose sludge		Paper Manufacturing Chile	31.35	9.82	15.33

出典 : <http://www.eere.energy.gov/biomass/progs/search1.cgi>

## 2) 非木材繊維品 (non-wood fiber) のリグノセルロース組成

第2章で紹介した、非木材繊維品の生産量を報告している USDA の Rowell らは、これらの非木材繊維のリグノセルロース組成についても報告している。

表 2. 非木材繊維の組成

Fiber type	セルロース	リグニン	ペントサン (ヘミセルロース)	灰分	シリカ
Stalk fiber	-----	-----	--- (%) ---	-----	-----
Rice	28 ~ 48	12 ~ 16	23 ~ 28	15 ~ 20	9 ~ 14
Wheat	29 ~ 51	16 ~ 21	26 ~ 32	4.5 ~ 9	3 ~ 7
Barley	31 ~ 45	14 ~ 15	24 ~ 29	5 ~ 7	3 ~ 6
Oat	31 ~ 48	16 ~ 19	27 ~ 38	6 ~ 8	4 ~ 6.5
Rye	33 ~ 50	16 ~ 19	27 ~ 30	2 ~ 5	0.5 ~ 4
Cane fiber					
Sugar	38 ~ 48	19 ~ 24	27 ~ 32	1.5 ~ 5	0.7 ~ 3.5
Bamboo	26 ~ 43	21 ~ 31	15 ~ 26	1.7 ~ 5	0.7
Grass fiber					
Esparto	33 ~ 38	17 ~ 19	27 ~ 32	6 ~ 8	--
sabai	--	22	24	6	--
Reed fiber					
<i>Phragmites communis</i>	44 ~ 46	22 ~ 24	20	3	2
Bast fiber					
Seed flax	43 ~ 47	21 ~ 23	24 ~ 26	5	--
Kenaf	45 ~ 57	15 ~ 19	22 ~ 23	2 ~ 5	--
Jute	45 ~ 53	21 ~ 26	18 ~ 21	0.5 ~ 2	--
Core fiber					
Kenaf	37 ~ 49	15 ~ 21	13 ~ 24	2 ~ 4	--
Jute	41 ~ 48	21 ~ 24	18 ~ 22	0.8	--
Leaf fiber					
Abaca (manila)	60	8 ~ 15	13	1.1	--
Sisal(abaca)	47 ~ 62	7 ~ 9	21 ~ 24	0.6 ~ 1	--
Seed hull fiber					
Cotton linter	80 ~ 85	--	--	0.8 ~ 2	--
Wood fiber					
Coniferous	40 ~ 45	26 ~ 34	7 ~ 14	<1	--
Deciduous	38 ~ 49	23 ~ 30	19 ~ 26	<1	--

出典: RM. Rowell;「Composites from Agri-Based Resources」,Proceeding No. 7286, Forest Products Society (1996)

### 3) 文献から収集したバイオマス組成

最近のバイオマス組成の情報をバイオエタノール関連文献、総説、インターネット情報から収集した。組成の表示方法の統一されていないため、全体の一覧表の作成は困難なため、林木、農作物・残渣、廃棄物、その他の種類別にまとめた。

① 林木

<ソフトウッド、ハードウッド>

	ソフトウッド	ハードウッド
セルロース(%)	41-50	39-53
ヘミセルロース(%)	11-33	19-36
リグニン(%)	19-30	17-24
リグニン H/G/S-ratio (%)	2-18/82-98/trace	0/22-66/44-86

出典:(11) H.B. Klinke et.al., Appl/Microbial. Biotechnol 66,10-26(2004)

<スギ、ブナ>

材の組成 (wt%)

木材	杉	ブナ
セルロース	52.8	56.6
ヘミセルロース	17.3	24.7
リグニン	31.4	21.3

出典:種田大介、化学装置,2005年3月号 p37-p41

<スギ、コジイ>

セルロース系バイオマスの成分組成			
	スギ	コジイ	建築 廃材
セルロース	37.0	40.4	42.6
ヘミセルロース	27.0	36.7	26.2
リグニン	34.0	22.9	28.1
灰分	0.6	0.8	0.5
アルコール・ ベンゼン可溶成分	3.8	2.0	4.2

出典:上野義基、化学工学、70(8) 407- 410 (2006)

<ポプラ、スズカケ、マツ>

名前	ポプラ Poplar	スズカケ Sycamore	マツ Pine
組成成分(/100g)			
セルロース	41.3	44.7	40.4
ヘミセルロース	32.9	29.4	24.9
リグニン	25.6	25.5	34.5
粗タンパク	2.1	1.7	0.7
灰分	1.0	0.8	0.5
計	102.9	102.1	101.0

出典:D.L. Klass, Biomass for renewable energy, fuel, and chemicals, Academic Press (1998)

<ブラックローカス、ハイブリッドポプラ、ユーカリ、マツ> (% dry basis)

原料	ハードウッド			ソフトウッド
	ブラックローカス	ハイブリッドポプラ	ユーカリ	マツ
セルロース	41.61	44.70	49.50	44.55
Glucan 6C	41.61	44.70	49.50	44.55
ヘミセルロース	17.66	18.55	13.07	21.90
Xylan 5C	13.86	14.56	10.73	6.30
Arabinan 5C	0.94	0.82	0.31	1.60
Galactan 6C	0.93	0.97	0.76	2.56
Mannan 6C	1.92	2.20	1.27	11.43
リグニン	26.70	26.44	27.71	27.67
灰分	2.15	1.71	1.26	0.32
Acids	4.57	1.48	4.19	2.67
Extractives	7.31	7.12	4.27	2.88
Heating value (GJ <sub>HHV</sub> /tonne <sub>dry</sub> )	19.5	19.6	19.5	19.6

出典: (H359) C.N. Hamelinck et al., Biomass and Bioenergy 28,384-410(2005)

<マツ、ポプラ>

Feedstock (%)	Pine wood	Popular
Glucan (セルロース)	46.4	49.9
Xylan (ヘミセルロース)	8.8	17.4
リグニン	29.4	18.1

出典: (8) N. Mosier et al., Bioresource Technology 96, 673-686(2005)

<Hardwood (Eucalyptus) 、Softwood(Pinus radiata)>

植物 (%)	Hardwood (Eucalyptus)	Softwood(Pinus radiata)
リグニン	20	28
セルロース	45	42
ヘミセルロース	30	27

Source: www.ethanolrfa.org and ref. 7.

出典: (SN08) K.A. Gray, International Sugar Journal 109(1299) 145-151(2007)

<スギチップ、バーク、ハードウッド>

components	Ceder tip-1	Ceder tip-2	C. bark	Hard wood
Acid insoluble リグニン	0.04	0.05	0.06	0.37
Acid soluble リグニン	31.61	25.31	34.08	23.9
ヘミセルロース	25.37	27.22	23.49	29.24
$\beta$ -セルロース	0	0	0.05	0.06
$\alpha$ -セルロース	42.41	43.21	41.52	43.36
Benzen-ethanol soluble	0.57	4.22	0.81	2.36

出典 山田富明: 国内外のバイオエタノール製造技術の現状と展望

[http://www.woodrecycle.gr.jp/H19\\_koen03.pdf](http://www.woodrecycle.gr.jp/H19_koen03.pdf)

<オリーブ>

Raw Material Composition (% Dry Matter)

Composition (%)	Olive tree wood
セルロース as glucose	34.4
ヘミセルロース糖	20.3
Xylose	16
Mannose	1.4
Galactose	1
Arabinose	1.9
AIL	18
Acid-soluble リグニン (ASL)	2.4
Acetyl groups	1.8
Extractives	15.4
灰分	1.7

出典: (4) E.Ruiz et.al., Applied Biochemistry and Biotechnology Vol. 129-132, 631-643(2006)

②農作物・残渣

<イナワラ、バガス>

セルロース系バイオマスの成分組成		
	イナワラ	バガス
セルロース	35.8	37.7
ヘミセルロース	31.9	35.3
リグニン	22.4	19.5
灰分	16.0	7.0
アルコール・ベンゼン可溶成分	4.4	5.0

出典：上野義基、化学工学、70(8) 407-410 (2006)

<オリーブ、ひまわり>

Raw Material Composition (% Dry Matter)

Composition (%)	Sunflower stalks
セルロース as glucose	33.8
ヘミセルロース糖	20.2
Xylose	16.1
Mannose	1.7
Galactose	1.4
Arabinose	1
AIL	14.6
Acid-soluble リグニン (ASL)	2.7
Acetyl groups	2.5
Extractives	6.9
灰分	9.6

出典：(4) E.Ruiz et.al., Applied Biochemistry and Biotechnology Vol. 129-132, 631-643(2006)

<スイッチグラス>

Typical lignocellulosic biomass compositions (% dry basis)

Feedstock (%)	Switchgrass
セルロース	31.98
Glucan 6C	31.98
ヘミセルロース	25.19
Xylan 5C	21.09
Arabinan 5C	2.84
Galactan 6C	0.95
Mannan 6C	0.30
リグニン	18.13
灰分	5.95
Acids	1.21
Extractives	17.54
Heating value (GJ <sub>HV</sub> /tonne <sub>dry</sub> )	18.6

出典：(H359) C.N. Hamelinck et al., Biomass and Bioenergy 28,384-410(2005)

<バガス>

	Raw bagasse	A	B	C	D	E	F
Dry matter yield	100	80.0	60.2	62.5	57.3	56.8	50.5
NCWM	8.5	5.2	12.5	14.9	11.7	11.9	10.5
ヘミセルロース	31.1	27.4 (70.0)	5.8 (11.2)	9.5 (18.8)	4.1 (7.2)	10.9 (20.1)	3.6 (5.9)
セルロース	43.1	52.6 (98.0)	65.3 (91.1)	58.2 (84.2)	69.1 (92.1)	61.6 (80.9)	64.9 (76.0)
リグニン	11.4	11.3 (79.41)	10.2 (54.1)	10.8 (59.3)	9.5 (48.51)	11.2 (56.0)	13.3 (58.9)
灰分	5.5	2.5	5.1	4.2	4.4	4.0	4.2

出典: (T51) C. Martin et al., Enzyme and Microbial Technology 40,426-432(2007)

<草類 (Herbaceous plants)>

	Herbaceous plants
セルロース(%)	24-50
ヘミセルロース(%)	12-38
リグニン(%)	6-29
リグニン H/G/S-ratio (%)	5-26/27-54/23-67

出典: (11) H.B. Klinke et.al., Appl/Microbial. Biotechnol 66,10-26(2004)

<ワラ類: コーンストーク、大麦ストーク>

component	corn stalks (% dry weight)	barley straw (% dry weight)
Fines		
α-セルロース	83.4	86.2
ヘミセルロース s	13.2	5.9
kiason リグニン	8.4	4.2
灰分	1.6	4.0
total	99.6	100.3
potential reducing sugars from acid hydrolysis	97.7	99.9
ヘミセルロース substrate		
total sugars	66.4	51.5
proteins	6.3	16.0
soluble リグニン	4.4	4.0
灰分	9.3	13.2
furfural	0.9	0.2
unknown	12.7	15.1
concentration of dry maters (g/l)	29.2	42.2

出典: (T436) K. Belkacemi et.al., Ind. Eng. Chem. Res., 41,173-179 (2002)

<小麦ストロー>

Component	Dry solids (% w/w)
Crude protein	3.48 ± 0.09
Crude fat	0.47 ± 0.01
Crude fiber	45.85 ± 0.20
灰分	6.68 ± 0.01
セルロース	48.57 ± 0.30
ヘミセルロース	27.70 ± 0.12
リグニン	8.17 ± 0.90
Acid detergent fiber	58.86 ± 0.04
Neutral detergent fiber	86.56 ± 0.09

出典:(55) B.C. Saha et al., Process Biochemistry 40, 3693-3700(2005)

<小麦ストロー>

Feedstock (%)	Wheat straw
Glucan (セルロース)	38.2
Xylan (ヘミセルロース)	21.2
リグニン	23.4

出典:(8) N. Mosier et al., Bioresource Technology 96, 673-686(2005)

<コーンストーバー、コーンファイバー、小麦ストロー、スイッチグラス>

Feedstock	Corn stover	Corn fiber	Switch grass	Office paper
Glucan (セルロース)	37.5	14.28	31	68.6
Xylan (ヘミセルロース)	22.4	16.8	20.4	12.4
リグニン	17.6	8.4	17.6	11.3

出典:(8) N. Mosier et al., Bioresource Technology 96, 673-686(2005)

<ソルガム ブラン>

Component	Sorghum Bran (% db)
Carbohydrates	
Starch	29.7 ± 0.64
セルロース	10.9 ± 0.1
ヘミセルロース	17.5 ± 0.85
Acid detergent リグニン	0.7 ± 0.1
Crude fat	8.3 ± 0.4
Crude fiber	9.3 ± 0.3
Crude protein	10.3 ± 0.07
灰分	2.7 ± 0.02
Total	91%

出典:(63) D.Y. Corredor et.al., Cereal Chem. 84, 61-66(2007)

<アルファルファ、リード、スイッチグラス>

Species	Cell wall		セルロース		ヘミセルロース		リグニン	
Stage	Dietary	NDF	Glucose	ADF-ADL	Sugars	NDF-ADF	KL	ADL
	Fiber	(g/kg DM)						
Alfalfa								
Bud	663	275	130	589	397	105	158	55
Full flower	722	669	306	444	122	144	175	71
Reed canarygrass								
Vegetative	511	541	209	287	175	244	109	2
Ripe seed	646	689	265	356	218	305	148	20
Switchgrass								
Pre-boot	657	669	273	337	235	318	133	12
Anthesis	694	669	283	340	245	301	154	23
Post-frost	789	733	322	383	279	311	173	34

aData are for alfalfa stems only; reed canarygrass and switchgrass data are for whole herbage. bSum of neutral sugars, uronic acids, and Klason リグニン from Uppsala dietary fiber analysis.

cNeutral detergent fiber, NDF; acid detergent fiber, ADF; acid detergent リグニン, ADL; from the detergent analysis system.

dヘミセルロース concentration was based on the sum of xylose + mannose + fructose for alfalfa; and the sum of xylose + arabinose + mannose + uronic

出典:(27) B.S. Dien et. al., /Biomass and Bioenergy 30, 880-891(2006)

<コーンファイバー、コーンストーバー>

	Corn fiber	Stover
セルロース	12 to 18%	32 to 38%
ヘミセルロース	40 to 53%	28to32%
Lgnin (Phenolic)	0.1 to 1%	15to 17%
Starch	11 to 22%	non

出典:(SN07) BIO/Achieving Sustainable Production for Agricultural Biomass for Biorefinery Feedstock(2006)

<コーンストーバー、スイッチグラス、小麦ストロー、稲ワラ、バガス>

植物(%)	Corn stover	Switch grass	Wheat straw	Rice straw	Sugarcane bagasse
リグニン	18	18	17	10	24
セルロース	35	31	33	39	43
ヘミセルロース	22	24	23	15	25

Source: www.ethanolrfa.org and ref. 7.

出典:(SN08)K.A. Gray, International Sugar Journal 109(1299) 145-151(2007)

③ 廃棄物

<エノキタケ 廃菌床> (発生量 300,000トン/年 長野県)

The components of waste medium for mushroom cultivation.

化学組成 (%)	Relative content (%)
灰分	7.0
Crude lipid	6.3
リグニン	19.2
セルロース	23.4
ヘミセルロース	36.8
Others	7.3
Total	100.0

出典 S,makishima et al., J.Appl.Glycosci.,53,261-266(2006)

<RDF>

バイオマスの タイプ	廃棄物
名前	RDF
組成成分	
セルロース	65.6
ヘミセルロース	11.2
リグニン	3.1
マニトール	-
アルギン	-
ラミナリン	-
フコイジン	-
粗タンパク	3.5
灰分	16.7
計	100.1

出典: D.L. Klass, Biomass for renewable energy, fuel, and Chemicals, Academic Press (1998)

<建築廃材>

セルロース系バイオマスの成分組成	
	建築廃材
セルロース	42.6
ヘミセルロース	26.2
リグニン	28.1
灰分	0.5
アルコール・ベンゼン可溶成分	4.2

出典: 上野義基、化学工学、70(8) 407- 410 (2006)

④ その他

<水性植物の組成 ホテイアオイ、ボタン浮草>

Components of water hyacinth and water lettuce

	Component	セルロース	ヘミセルロース	リグニン	Crude protein	Starch	灰分
ratio (%) <sup>a</sup>							
Water hyacinth (ホテイアオイ)							
Leaves	74	18.1±0.0	25.0±1.4	13.3±1.6	13.6±0.2	7.2±0.2	16.5±0.7
Roots	26	29.8±1.5	28.6±0.5	8.6±1.4	8.8±0.5	0.1±0.1	15.6±0.5
Total		21.1	25.9	12.0	12.4	5.4	16.3
Water Lettuce (ボタン浮草)							
Leaves	85	18.7±0.3	17.9±0.7	6.2±0.6	17.1±1.8	11.1±0.2	23.0±0.9
Roots	15	30.2±0.4	8.3±0.6	11.2±0.5	11.2±1.3	0.2±0.1	24.4±0.2
Total		20.4	16.5	7.0	16.2	9.5	23.2

Analyses were done at least in triplicate. The average values and the standard deviation are shown.

The component values are expressed as mg per 100 mg dry biomass.

<sup>a</sup> Component ratio of leaf and root parts per dry biomass.

出典：D.Mishima et.al., Bioresource Technology, 97, 2166-2172(2006)

<ジャイアントケルプ、ホテイアオイ>

バイオマスのタイプ	海洋	水生
名前	ジャイアントケルプ Giant kelp	ホテイアオイ Water hyacinth
組成成分		
セルロース	4.8	16.2
ヘミセルロース	-	55.5
リグニン	-	6.1
マニトール	18.7	-
アルギン	14.2	-
ラミナリン	0.7	-
フコイジン	0.2	-
粗タンパク	15.9	12.3
灰分	45.8	22.4
計	100.3	112.5

出典：D.L. Klass, Biomass for renewable energy, fuel, and chemicals, Academic Press (1998)

## 2. 植物バイオマスの糖組成

### ① 木材

#### <ドイツトウヒ (*Picea abies*) >

Compositon of Chipped Softwood, <i>Picea abies</i>	
Composition	Dry mater material ( I ) (%)
Glucan	46.5
Mannan	12.6
リグニン	27.8
Xylan	9.0
Galactan	3.9
Arabinan	1.1

出典: J. Soederstroem et. al., Applied Biochemistry and Biotechnology, 98-100,5-21(2002)

#### <ポプラ (Aspen Chips) >

Compound	C へ≡ cal composition (%)
Glucan	46 ±2
Xylan	7.8±03
Arabinan	0.48 ± 0.04
Glactan	0.30 ± 0.02
灰分	2.01 ± 0.01
リグニン	31 ± 1

出典: (18) I. De Bari et.al., Applied Biochemistry aod Biotechnology 113-116, 539-557(2004)

#### <ポプラ>

constituent	native poplar wood (%)	SE poplar wood (1%)
リグニン	27.7	36.3
glucans	48.9	52.2
xylans	15.7	6.7
arabinans	0.3	0.1
galactans	0.3	0.3
mannans	1.0	1.2
灰分	1.2	2.5

出典: (329) M. Cantarella et.al., Biotechnol. Prog., VoL 20, 200-206(2004)

#### <ロッジポールマツ : 虫食い Lodgepole Pine (MBP-LPP) >

component	content
ash	0.26 ± 0.01
extractives (water followed by ethanol) Klason	4.66 ± 0.21
lignin	24.79 ± 0.09
acid-soluble lignin	0.29 ± 0.00
carbohydrate (as monosaccharide)	

glucose	50.46 ± 0.25
mannose	13.09 ± 0.24
xylose	7.21 ± 0.04
galactose	2.22 ± 0.01
arabinose	1.42 ± 0.00
carbohydrate (as polysacchadde)	
glucan	45.42 ± 0.22
mannan	11.78 ± 0.21
xvlan	6.34 ± 0.03
galactan	2.00 ± 0.01
arabinan	1.25 ± 0.00

Content reported as N (w w) in oven-dried MPB-LPP chips.

出典:(T34) X.Pan et.al., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 46, 2609–2617,(2007)

<トウヒ (Chipped Spruce) >

Components	Wood (wt.%)	Washed pretreated material (wt %)	
		Batch I	Batch 2
Glucan	43	4%	4%
Mannan	12	0	0
Xylan	5.4	0	0
Galaetan	2.3	0	0
Lignin	27	47	45

The dry matter content of the wood raw material was 56%

出典:(T224) A. Rudolf et.al.,Enzyme and Microbial Technology 37,195–204 (2005)

<針葉樹、広葉樹>

成分		針葉樹	広葉樹
リグニン		27～33 %	18～24%
灰分		0 3%前後	0.3%前後
ウロン酸無水物		4%前後	4%前後
構成糖	ガラクトース	1%前後	4%前後
	グルコース	43～46 %	40～50 %
	マンノース	10%前後	2 %前後
	アラビノース	0.5～2.0%	0.5 %前後
	キシロース	5 ～10 %	12～25 %
構成多糖	セルロース	41～42 %	42～51 %
	アラビノグルクロノキシラン	7～14 %	—
	グルクロノキシラン	—	19～35 %
	グルコマンナン	12～18 %	3 ～4 %
	ペクチン, デンプンなど	1～3 %	1 ～4 %

出典 : (S16) 杉浦純、BIOINDUSTRY, 18(3),32-38(2001)

②農作物・残渣

<オオムギ藁>

Composition of barley

	Barley straw(g/100g)
Carbohydrate	
Glucan	36.8±0.3
Xylan	17.2±0.7
Galactan	2.2±0.0
Arabinan	5.3±0.0
Strarch as glucan	0.4±0.0
Acetate	2.4±0.1
Protein (6.2 x N)	3.9±0.1
Extractives	11.1±1.4
Ash	
Acid-insoluble	2.6±0.1
Acid-soluble	6.2±0.8
Lignin	
Acid-insoluble	12.2±0.1
Acid-soluble	2.2±0.3
Total	102.4±3.9

出典：M. Linde et ale, Enzyme and Microbial technology, 40,1100-1107(2007)

<コーンストーバー（米国産とイタリア産）>

Composition of corn stover (%)

Material	American	Italian
Glucan	36.1	36.8
Xylan	21.4	22.2
Arabinan	3.5	5.5
Galactan	2.5	2.9
Mannan	1.8	0.3
Lignin	17.2	21.2
Ash	7.1	6.5
Acetyl	3.2	1.7

出典：K. Ohgren et.al., Bioresource Technology, 98 2503-2510(2007)

<バガス>

Component	Quantity (g/100 g dry matter)
Glucan	40.19 ±0.16
Xylan	22.54±0.71
Galactan	1.40 ± 0.11
Arabinan	2.00 ± 0.15
Mannan	0.48 ± 0.11
Kiason Lignin	25.15 ± 0.76

出展:(38) M. Neureiter et.al., Applied Biochemistry and Biotechnology 98-100,49-58, (2002)

<ワタストーク>

Component	Percentage (%) <sup>a</sup>
Holocellulose	41.8
Glucan	31.1
Xylan	8.3
Arabinan	1.3
Galactan	1.1
Acid-insoluble lignin	27.9
Acid-soluble lignin	2.2
Extractives	9.0
Ash	6.0
Other	13.1

<sup>a</sup> Composition percentages are on a dry-weight basis.

出典:(21) R.A. Silverstein et al., Bioresource Technology 98,3000-3011(2007)

<コーンストークとコーン葉>

Component	Corn leaf g/(g dry substrate)	Corn stalk g/(g dry substrate)
glucan	0.342	0.365
galactan	0.025	0.024
xylan	0.221	0.216
arabinan	0.035	0.032
mannan	0.018	0.017
ash	0.084	0.052
lignin	0.164	0.174

出典:(64) S.Donghai et. al.,Chinese J, Chem. Eng. 14(6) 796-801 (2006)

<野菜類 (Tomato ,Red pepper ,Pulse food,Artichoke ,Cardoon)>

Component (%w/w)	Tomato		Red pepper		Pulse food		Artichoke		Cardoon	
	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.	Mean	S.D.
Moisture	74.36	1.36	83.10	3.02	67.51	2.34	83.98	0.91	93.64	0.28
Ash (DM)	3.77	0.04	9.41	0.09	2.73	0.09	6.77	0.05	20.43	0.28

Extractives	16.70	3.50	16.79	1.61	5.68	0.57	15.24	3.80	10.05	6.57
(EtOH) (DM)										
Proteins (DM)	17.35	0.56	15.40	0.18	23.24	0.16	11.41	0.55	13.41	0.76
Sucrose (DM)	4.18	1.41	7.17	0.64	0.79	0.36	2.77	0.30	2.68	0.04
Carbohydrates (DM)	17.37	0.94	19.69	3.84	49.23	5.88	58.56	1.19	18.11	1.86
Lignin (DM)	34.80	4.56	21.26	7.02	2.56	1.25	5.19	1.33	22.17	4.26
Uronic acids (DM)	5.50	1.10	4.50	0.20	2.90	0.60	5.40	1.00	4.60	0.60

(n = 3). S.D.: standard deviation; DM: dry matter

a) Sucrose determined in extractives soluble in water.

b) Carbohydrate content includes cellulose/starch/inulin and hemicellulose.

出典:(34) I. del Campo et al., Industrial Crops and Products 24, 214–221(2006)

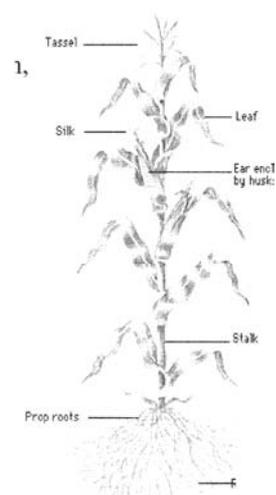
<小麦デンプンファイバー>

	g/100 g WSF
monosaccharides	
glucose	3.2
arabinose	0.7
galactose	0.1
xylose	1.3
mannose	0.2
starch	7.2
starch-free fibers	4.7
unknown solids	3.0
water	70.5

出典:(T326) b. Pallmarola-Adeados et.al., Biotechnol. Prog., 20, 474–479 (2004)

<コーンストローバー>

Glucan	36.1 %
Xylan	21.4 %
Arabinan	3.5 %
Mannan	1.8 %
Galactan	2.5 %
Lignin	17.2 %
Protein	4.0 %
Acetyl	3.2 %
Ash	7.1 %
Uronic Acid	3.6 %
Nonstructural Sugars	1.2 %



出典: B. Yang & C. E. Wyman et.al., Cellulosic Ethanol for Sustainable Transportation (2006)

## 第4章 主要な穀物等の食品分析データ

文部科学省が発表している五訂増補日本食品標準成分表(2005)に基づいて、主要な食品の一般成分と植物繊維含量を抜粋して55ページ表2にまとめて示した。この成分表では、一般成分の炭水化物含量は、重量から水分、タンパク質、脂質、灰分を差し引いて算出したものである。なお、食物繊維は酵素-重量法(プロスキー変法)を用いて測定されている。

なお、海外も含めた食物成分表のアクセスサイトは以下の通りである。

### 1. 日本：五訂増補日本食品標準成分表

昭和25年(1950)に初めて作成され、昭和57年(1982)の四訂を経て、平成12年(2000)に五訂日本食品標準成分表が公表された。最新版は平成17年1月に公表された五訂増補日本食品標準成分表である。収載食品数は1,800点以上、成分項目は、タンパク質、脂質、炭水化物、ミネラル、ビタミンなど36項目が記載されており、栄養学の研究、病院、学校などの集団給食、食料計画、日常の食生活などに広く利用できる。本書の内容は食品成分データベースとしてデータベース化されており、インターネット上で無料アクセス可能である。

<検索サイト>

<http://fooddb.jp/> (食品名による検索サイト)

[http://www.mext.go.jp/b\\_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/05031802.htm](http://www.mext.go.jp/b_menu/shingi/gijyutu/gijyutu3/toushin/05031802.htm) (審議会)

なお、脂肪酸組成に着目した「日本食品標準成分表・脂肪酸成分表編 5訂増補」も発行されている。これは、「五訂増補日本食品標準成分表」に記載された食品の脂肪酸成分を記載したもので、構成は『五訂増補日本食品標準成分表』と同様であるが、本表は「第1表 脂肪酸組成表」、「第2表 脂肪酸成分表」からなっている。「第1表 脂肪酸組成表」は脂質1gあたりの脂肪酸総量、飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸のmg数、ならびに総脂肪酸100gあたりの各脂肪酸のg数を記載し、「第2表 脂肪酸成分表」は可食部100gあたりの水分、脂質、脂肪酸総量、飽和脂肪酸、一価不飽和脂肪酸、多価不飽和脂肪酸、n-3系多価不飽和脂肪酸、n-6系多価不飽和脂肪酸のg数、ならびに各脂肪酸のmg数を記載している。本書の内容も食品成分データベースとしてデータベース化されており、インターネット上で無料アクセス可能である。

### 2. 海外の食品成分表

海外でも日本同様、いくつかの国が食品成分表データベースを無料公開している。無料アクセスできる主要な外国の食品成分表データベース配下の通り。

1) 米国

Search the USDA National Nutrient Database for Standard Reference (米国農務省)

収載食品数は 6,661 点。ベビーフードなどの成分値も調べることができる。

<検索サイト>

<http://www.nal.usda.gov/fnic/foodcomp/search/>

2) カナダ

CANADIAN NUTRIENT FILE, 2005 (カナダ厚生省)

<検索サイト>

[http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/nutrition/fiche-nutri-data/index\\_e.html](http://www.hc-sc.gc.ca/fn-an/nutrition/fiche-nutri-data/index_e.html)

3) デンマーク

The Danish Food Composition Databank is on the Web - Now revision 6.0 (デンマーク

家庭消費者省)

<検索サイト>

[http://www.foodcomp.dk/fcdb\\_default.asp](http://www.foodcomp.dk/fcdb_default.asp)

4) フィンランド

Fineli - Finnish Food Composition Database (フィンランド国立公衆衛生研究所)

<検索サイト>

<http://www.fineli.fi/index.php?lang=en>

5) 南アフリカ

The Nutritional Intervention Research Unit of the South African MRC

<検索サイト>

<http://www.mrc.ac.za/FoodComp/>

この他、世界の食品成分表一覧については FAO(国際連合食糧農業機関)が International Food Composition Tables Directory を作成している。各国で発行されている食品データベースについて FAO がまとめたもので、大陸別で、各大陸内の国名のアルファベット順にどの国がどのようなタイトルで食品成分表を刊行しているかを一覧することができる。On Line 検索はできないが、冊子を購入するための手引きとなる。

[http://www.fao.org/infoods/index\\_en.stm](http://www.fao.org/infoods/index_en.stm)

なお、日本の国立国会図書館は、米国、英国、ニュージーランドの食品成分表を所蔵し

ているが、完全にセットではそろっていない、あるいは旧版しか所蔵しておらず、最新版を完全セットで所蔵している国の成分表はない。

### 3. 廃棄系バイオマスの成分（参考）

アルコール発酵残渣、微細藻類、下水汚泥などの成分組成については、1999に美濃輪らの報告がある。コナラでの粗繊維含量が高いのは、リグニン含量も含めた数値であるためである。

表1. 代表的バイオマスの組成成分

バイオマス原料	(アルコール発酵残 さ)				デン プ ス ラ ッ ジ	(微細藻類)			ホテ イ ア オ イ	アオ コ	(樹 木)	下水 汚 泥
	イモ	大麦	米	ソバ		ドナ リエ ラ	ボツ リオ コッ カス	モル ティ エラ (菌 糸)			コナラ	
含水率 [%]	88.6	84.5	76.7	82.5	82.2	78.4	90	74.2	85.2	81.8	90.9	76.7
灰分 [%] <sup>a)</sup>	4.4	1.3	1.3	3.4	23	23.6	2	6.6	19.6	19.4	0.4	16.4
化学成分組成												
脂肪 [%]	1.8	7.1	8.3	22.5	0.7	20.5	>50 <sup>d)</sup>	39.6	2.5	2.9	10.60 <sup>f)</sup>	12.9
タンパク質 [%] <sup>b)</sup>	28.5	27.7	56.5	54.5	59.6	63.6	17.5 <sup>e)</sup> )	20.1 <sup>e)</sup> )	24.4	71	0.0 <sup>e)</sup>	42.3
粗繊維 [%] <sup>b)</sup>	11.9	10.3	2.1	4.1	5.4	1.2	-	-	20.6	5	65.4 <sup>g)</sup>	18.1
炭水化物 [%] <sup>b)</sup>	57.8	54.9	33	18.9	34.3	14.7	-	-	52.5	21.2	28.0 <sup>h)</sup>	26.7
元素組成												
C [%] <sup>b)</sup>	47.3	51.1	47.9	53.9	44.6	53.3	63.1	65	47.6	48.3	47.5	51.4
H [%] <sup>b)</sup>	7	7.6	6.7	8.3	7.2	5.2	11.7	10.3	6.1	6.2	5.6	7.9
N [%] <sup>b)</sup>	4.2	4	7.5	7.2	9	9.8	2.8	3.2	3.7	11.8	0	6.5
O <sup>c)</sup> [%] <sup>b)</sup>	41.5	37.4	37.9	30.5	48.2	31.7	25.2	21.5	42.1	45.5	46.9	40.7
H/C [mol/mol]	1.78	1.79	1.67	1.84	1.94	1.17	2.23	1.9	1.54	1.54	1.42	1.84

a) 乾重量基準, b) 有機物基準, c) 差より計算, d) ヘキサン抽出物, e) アルコールおよびベンゼン抽出物, f) 計算値, g) セルロース+リグニン, h) ヘミセルロース

出典: 美濃輪智朗他、バイオマス廃棄物および未利用バイオマスの油化反応、石油化学会誌、41(1) 11-21 (1999)

表 2. 代表的食品の成分分析表

食品番号 Item No.	食 品 名 Food and description		廃棄率	可食部 100g 当たり										備 考	
				エネルギー Energy	水分	たんぱく質	脂質	炭水化物	灰分	食 物 繊 維 (炭水化物のうち) Dietary fibers					
										水溶性	不溶性	総量			
				%	Kcal	KJ	(g)					(g)			
<穀類>	CEREALS														
01005	おおむぎ	七分つき押麦 Under-milled Pressed grain, raw Barely	0	341	1427	14.0	10.9	2.1	72.1	0.9	6.3	4.0	10.3	歩留り: 玄麦皮 60%、裸玄麦 65% ~ 70% <sup>4)</sup>	
01012	こむぎ Wheat 国産	[玄穀] [Whole grain] 普通	0	337	1410	12.5	10.6	3.1	72.2	1.6	0.7	10.1	10.8		
01013	Domestic 輸入	Medium,raw 軟質	0	348	1456	10.0	10.1	3.3	75.2	1.4	1.4	9.8	11.2		
01014	Imported 輸入	Soft,raw 硬質	0	334	1397	13.0	13.0	3.0	69.4	1.6	1.5	9.9	11.4		
01080	こめ [水稻穀粒]	Rice 玄米 Brown rice,raw	0	350	1464	15.5	6.8	2.7	73.8	1.2	0.7	2.3	3.0		
01083	[水稻穀粒]	精白米	0	356	1490	15.5	6.1	0.9	77.1	0.4	Tr	0.5	0.5	輸入を 含む歩留り <sup>2)</sup> : 90% ~ 92%	
01131	とうもろこし Corn	玄穀 Whole grain,raw	0	350	1464	14.5	8.6	5.0	70.6	1.3	0.6	8.4	9.0		
01142	ライむぎ Rye	全粒粉 Whole flour	0	334	1397	12.5	12.7	2.7	70.7	1.4	3.2	10.1	13.3		
<いも類>	<POTATOES>														

02006	さつまいも Sweet potatoes	塊根、生 Tuberous root,raw	10 *	132 **	552	66.1	1.2	0.2	31.5	1.0	0.5	<b>1.8</b>	2.3	* 表層 及 び 両 端。 * 表 皮 2% ** 推 定 値 入 を 輸 入 を 含 む * 表 層 * 表 層 * 表 層、 ひ 根 び り 切 り
02010	さといも satoimo	球茎、生 Corm,raw	15 *	58	243	84.1	1.5	0.1	13.1	1.2	0.8	<b>1.5</b>	2.3	
02017	じゃがいも Potatoes	塊茎、生 Tuber,raw	10 *	76	318	79.8	1.6	0.1	17.6	0.9	0.6	<b>0.7</b>	1.3	
02023	ながいも Nagaimo	塊根、生 Tuberous root,raw	10 *	65	272	82.6	2.2	0.3	13.9	1.0	0.2	<b>0.8</b>	1.0	
<b>&lt;豆類&gt;</b>														
PULSES														
04001	あずき Adzuki beans	全粒、乾 Whole,dried,raw	0	339	1418	15.5	20.3	2.2	58.7	3.3	1.2	<b>16.6</b>	17.8	
04007	いんげんまめ Kidney beans	全粒、乾 Whole,dried,raw	0	333	1393	16.5	19.9	2.2	57.8	3.6	3.3	<b>16.0</b>	19.3	
04012	えんどう Peas	全粒、乾 Whole,dried,raw	0	352	1473	13.4	21.7	2.3	60.4	2.2	1.2	<b>16.2</b>	17.4	
04019	そらまめ Broad beans	全粒、乾 Whole,dried,raw	0	348	1456	13.3	26.0	2	55.9	2.8	1.3	<b>8.0</b>	9.3	
04023	だいず Soybeans	[全粒・全粒 製品] [Whole beans and its products]												
04023	全粒 beans	国産、乾 Whole Domestic,dried,raw	0	417	1745	12.5	35.3	19.0	28.2	5.0	1.8	<b>15.3</b>	17.1	黒大豆(黒豆)を含む
04025	全粒 beans	米国産、 乾 Whole U.S.A.,dried,raw	0	433	1812	11.7	33.0	21.7	28.8	4.8	0.9	<b>15.0</b>	15.9	

04027	全粒 Whole beans	ブラジル 産、乾 Brazil,dried,raw	0	451	1887	8.3	33.6	22.6	30.7	4.8	1.0	16.3	17.3	*液汁 を 除 いた もの
-------	----------------------	---------------------------------	---	-----	------	-----	------	------	------	-----	-----	------	------	---------------------------

<だいず製品>														
04032	[豆腐・油揚げ 類] [Tofu and Abura-age]	木綿豆腐 Momen-tofu <sup>1)</sup>	0	72	301	86.8	6.6	4.2	1.6	0.8	0.1	0.3	0.4	
04033	[豆腐・油揚げ 類] [Tofu and Abura-age]	絹ごし豆腐 Kinugoshi-tofu <sup>2)</sup>	0	56	234	89.4	4.9	3.0	2.0	0.7	0.1	0.2	0.3	
04046	[納豆類] [Natto]	糸引き納豆 Itohiki-natto <sup>10)</sup>	0	200	837	59.5	16.5	10.0	12.1	1.9	2.3	4.4	6.7	
04050	おから Okara <sup>1)</sup>	旧来製法 Traditional product	0	89	372	81.1	4.8	3.6	9.7	0.8	0.3	9.4	9.7	
04051	おから Okara <sup>1)</sup>	新製法 Modern product	0	111	464	75.5	6.1	3.6	13.8	1.0	0.4	11.1	11.5	
04055	大豆たんぱく Soy protein	粒状大豆 たんぱく Textured type	0	360	1,506	7.8	46.3	3.0	36.7	6.2	5.9	11.9	17.8	

<うどん・そうめん類>														
01038	[Japanese noodles] うどん Udon	生 Wet form,raw	0	270	1,130	33.5	6.1	0.6	56.8	3.0	0.5	0.7	1.2	
01047	中華めん Chinese noodles	生 Wet form,raw	0	281	1,176	33.0	8.6	1.2	55.7	1.5	0.7	1.4	2.1	
01063	マカロニ・ スパゲティ Macaroni and spaghetti	乾 Dry form,raw	0	378	1,582	12.0	13.0	2.2	72.2	0.6	0.7	2.0	2.7	

<でん粉類>														
(Starches)														
02028		キャッサバで ん粉 Cassava starch	0	346	1,448	14.2	0.1	0.2	85.3	0.2	(0)	(0)	(0)	別名: タピオ カ輸 入 品
02030		米でん粉 Rice starch	0	366	1,531	9.7	0.2	0.7	89.3	0.1	(0)	(0)	(0)	
02031		小麦でん粉 Wheat	0	351	1,469	13.1	0.2	0.5	86.0	0.2	(0)	(0)	(0)	

02032		starch サゴでん粉 Sago starch	0	349	1,460	13.4	0.1	0.2	86.1	0.2	(0)	<b>(0)</b>	(0)	輸 入 品 別名： か ん し ょ ( 甘 藷 ) で ん 粉
02033		さつまいもで ん粉 Sweet potato starch	0	332	1,389	17.5	0.1	0.2	82.0	0.2	(0)	<b>(0)</b>	(0)	別名： ば れ い し ょ ( 馬 鈴 薯 ) で ん 粉、 か た く り 粉 別名： コー ン スター チ
02034		じゃがいもで ん粉 Potato starch	0	330	1,381	18.0	0.1	0.1	81.6	0.2	(0)	<b>(0)</b>	(0)	別名： コー ン スター チ
02035		とうもろこしで ん粉 Corn starch	0	354	1,481	12.8	0.1	0.7	86.3	0.1	(0)	<b>(0)</b>	(0)	
01122	そば粉 Buckwheat flour	全層粉 Straight	0	361	1,510	13.5	12.0	3.1	69.6	1.8	0.8	<b>3.5</b>	4.3	表 層 粉 の 一 部 を 除 いた もの

本表中の記号 Symbols in the tables

(0) : 推定値 0 Estimated zero Tr : 微量 Trace

Tr : 推定値 微量 Estimated trace : 未測定 Not analyzed

## 6. セルロースナノファイバーに関する最近の特許動向

## <概要>

### 第1部 セルロースナノファイバーに関する特許出願動向調査(1985～2005)

#### 1.セルロースナノファイバーを巡る動向

セルロースナノファイバーは、数マイクロ～数ナノサイズの大きさのセルロース繊維物の総称である。それらには、微結晶セルロース (microcrystalline cellulose : MCC)、セルロースウィスカー (cellulose whisker : CW)、マイクロフィブリルセルロース (microfibrillated cellulose : MFC) などがある。日本および海外において、MFC、CW、MCC を用いたコンポジット (複合素材) の開発研究が進展しつつある。セルロースナノファイバーの製造とそれを用いた複合材料の開発で、特に研究アクティビティーの高い研究者は、カナダトロント大学 Sain、ノルウェー科学工学大学 Oksman、日本の京都大学矢野らである。セルロースナノファイバーを用いたコンポジットの開発では、Sain、矢野らが中心となって、CWあるいはMFCの特徴的な性状に着目し、その特性を生かした新規なナノコンポジットの開発が進められている。

セルロースナノファイバーが大きく注目される以前の特許動向を把握するために、過去20年間のセルロースナノファイバーに関する特許出願動向を調査した。

#### 2. ミクロフィブリルセルロース (MFC) の特許出願動向

学術文献・特許データベース (DB) を検索し、MFC 関連技術に該当する特許、233 件を選抜した。MFC の特許出願人には、日本の製紙企業、繊維企業などが上位を占めた。

注目される特許としては、特開 2006-312688、特開 2006-312281 (豊田自動織機、WO-20060289132 (Akzo Nobel) 「Method of preparing microfibrillar polysaccharide」、特開 2005-042283 (関西ティーエールオー (株)、三菱化学 (株)) 「脂肪族ポリエステル組成物の製造方法及びそれに用いるパルプ及びセルロース系繊維並びにそのマイクロフィブリル化方法」、特開 2003-155349 ((株) 生物環境システム工学研究所) 「天然有機繊維からのナノ・メーター単位の超微細化繊維」、特許第 3042892 (ジェネラルスクリエール) 「マイクロフィブリルセルロース及び一次壁植物パルプ、特にビートパルプからのその製造方法」、WO2004009902 ((株) 日本吸収体技術研究所) 超微細セルロース繊維の製造方法および製造装置、特許第 3478083 (特種製紙 (株)) 「微細フィブリル化セルロースの製造方法」、特開平 06-010288 (新王子製紙 (株)) 「微細繊維状セルロースの製造方法」がある。

マイクロフィブリル化技術は大きく分けて、叩解、粉砕などの摩砕による解繊方法と高圧ホモジナイザーによる解繊とこれらの組み合わせによる方法がある。しかし、大量のMFCを工業的に安価に安定に製造するためには、叩解、粉砕、高圧ホモジナイザーでは効率や品質に問題があるため、押出機による混練による製法特許が出願されている。

抽出した233件の特許の内、主に物質あるいは製造技術を主体とする特許を除く199件は用途クレームを主体とする特許であった。199件の特許に記載されている用途分野の内訳は下記の通りであった。用途特許としては、抄紙・紡糸関係と機能性材料で全体の70%を占めている。機能性材料としては濾材、膜用途に関するものが多く、その他、コーティング材料、バインダー等の用途に関するものが該当した。

実施例などで組成物成分として熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などを用い、物性データにより強度が改良されているとした複合材材料に関する特許は13件であった。最近のMFC

強化複合材料に関する特許動向として、豊田自動織機、京大連合チーム、関西ティーエールオーによる出願特許が注目される。

### 3. セルロースウイスキー (CW) の特許出願動向

学術文献・特許データベース (DB) CAPLus を用いて下記の検索式で CW の国内外の特許を検索した。検出された 107 件の特許について、その抄録及び明細書より今回の調査対象に該当する特許か否か検討した結果、いずれの特許も金属ウイスキー、シリコンカーバイドウイスキー、セラミックウイスキーなどの金属あるいは無機物のウイスキーに関する特許であり、これらのウイスキーとセルロースとの複合材あるいは組成物に関する特許がほとんどであった。最終的に CW 関連特許として選抜された特許は 1 件であった。CW については、研究を行っている海外の研究名をキーワードとして、CW あるいは MFC 関連の特許を検索したが、有効な特許は検出されなかった。CW に関する研究は、欧米ではあまり特許出願対象となっていないと推察された。

### 4. ミクロクリスタルセルロース (MCC) に関する特許動向

特許検索の結果、1986 年以降で 4,875 件の膨大な数の特許が検出された。検出された特許の一部を検証した結果、かなりの数の特許が医薬品の錠剤形成に関するものであった。そこで、CAPLus のセクションコードで、高分子化学 (MAC/FC) 分野の MCC 関連特許に絞り込んで 151 件選抜した。選抜した MCC 関連の特許 151 件を、製法特許と用途特許、化学修飾特許の 3 種類に分けるとそれぞれ、81 件 (用途)、51 件 (製法)、19 件 (化学修飾) であった。製法特許では 1980 年代が出願件数のピークとなったが、用途特許では 1999 年がピークであり、最近は用途開発がより重要な課題となっていると推察された。MCC 関連特許の出願上位企業には、ドイツ Cognis 社、日本旭化成、米国 DuPont 社、スイスチバガイギー社、日本ダイセル化学、米国 FMC 等があるが、ポーランド、ロシア、中国などからも多くの特許が出願されている。欧米、日本では MCC の製法開発の研究は一巡し、成熟期にあるのに対し、東ヨーロッパでは自国のバイオマスを用いた MCC 開発がまだ盛んに行われていると推定できる。米国、ドイツ、日本では、主要化学企業は新しい用途開発に注力している。

今回の検索で抽出した MCC の用途特許を技術分野とその製品/機能で整理した。最も特許件数が多かった技術分野はセルロース、紙で、次いで界面活性剤、洗浄剤であり、これらで約 50% 近くを占めている。セルロース、紙の分野では紙の表面処理、分散剤に関する特許が多く、界面活性剤、洗浄剤では、易溶解性のタブレット洗浄剤などの特許が多い。プラスチックの成型、用途、あるいは製造、加工では、複合材料、コンポジットと謳った特許は幾つか見受けられたが、繊維強化複合材料のような素材開発に該当する特許は見受けられなかった。MCC を用いる新規複合材の開発は充分になされていないと考えられた。また、MCC の化学修飾に関する特許の出願動向では、最新の特許は少なく低調であった。

MFC の製造と複合材開発に関する特許出願は活発になりつつあり、日本の複数の研究グループからの出願特許が世界をリードしている。CW は特許そのものがほとんどない。MCC は膨大な数の特許が出願されているが、複合材開発への試みはまだ少ない。

## 第2部 セルロースナノファイバーに関する最近の特許動向調査(2005～2007)

最近の特許出願動向を詳細に検討するために、CAPlus を用いて、2005年～2007年の間に新規出願されたセルロースナノファイバー関連特許について検索を実施した。その際、キーワードとして「セルロース」の他に、「ファイバー」、「フィブリル」、「クリスタル」及び「ウィスカー」を使用した。245件がヒットし、その中からセルロースナノファイバーに関連する特許51件を抽出した。

### 1. 特許出願動向の概要

出願年度別件数は2005年、2006年共に約20件ずつであるが、2007年は特許公開が現段階で十分ではないためその約半数(11件)である。日本企業・大学からの出願が4割強を占めている。セルロースファイバーの種類としてはマイクロフィブリルセルロースに関連する特許が25件と約半数を占める。次いで、マイクロファイバーが10件、マイクロクリスタルセルロース9件、セルロースウィスカー1件、その他6件である。

### 2. ミクロフィブリルセルロース関連特許

マイクロフィブリルセルロース関連特許は特に日本企業・大学からの出願が多く、出願特許25件の内、6割を占めている。その他の国々については出願件数にばらつきが見られる。製法特許が16件と多いが、その内マイクロフィブリル化工程に関してクレームされている特許は10件であった。湿式粉碎、高圧均質化、叩解、紡糸による方法や、これらの方法の組み合わせを用いる点は、昨年度実施した調査結果と大きな相違点はないといえる。また、マイクロフィブリルセルロースの用途としては、コンポジット用途に関する出願特許件数が17件と多いのが特徴である。

### 3. セルロースファイバー関連特許

セルロースファイバー関連特許として、セルロースナノファイバーより繊維径や粒子径が大きいマイクロファイバーやマイクロ粒子に関連する特許を10件抽出した。これらの特許は大半が繊維を解繊してマトリックスポリマーに分散させる技術に関連しており、従って抽出特許の内9件は組成物あるいは用途特許であった。ダイセルポリマーからの出願が共同出願も含めて5件と多い。

### 4. ミクロクリスタルセルロース関連特許

マイクロクリスタルセルロース関連の出願特許の国別内訳は中国5件、ロシア2件、カナダ及び英国各1件であった。殆どが製法特許で、塩酸や硫酸による酸加水分解に加え熱化学的手法を組み合わせる、あるいは過酸化水素等による処理を用いている。コンポジット材料に関して注目される特許出願は認められない。

### 5. セルロースウィスカー関連特許

セルロースウィスカーは中国からの出願特許が1件のみで、ポリプロピレンとの複合材料に関する出願である。強化用フィラーの一例としてグラスファイバー等と並んでセルロースウィスカーがあげられている。

### 6. コンポジット関連特許の出願動向

セルロースセルロースナノファイバーを用いたコンポジット材料に関連する特許として

32 件を抽出した。そのセルロースナノファイバー別の内訳は、マイクロフィブリルセルロース 17 件、セルロースマイクロファイバー 9 件、マイクロクリスタルセルロース 1 件、セルロースウィスカー 1 件、その他 4 件であった。出願人別にはダイセルポリマー、京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT) 連合チーム、豊田自動織機がそれぞれ 4 件、3 件、2 件を出願しているが、その他の出願人は 1 件ずつと、出願人が分散している傾向にあった。また、日本及び海外の企業・大学によるセルロースナノファイバー種類別の取り組み状況としては、マイクロフィブリルセルロース及びセルロースマイクロファイバー系コンポジットに関しては日本の企業・大学が、マイクロクリスタルセルロース及びケミカルウィスカーに関しては海外の企業・大学が新しい技術を開発し特許出願している傾向にあった。

マイクロフィブリルセルロース強化コンポジット材料関連特許 17 件の内、樹脂とマイクロフィブリル化セルロースとを複合させることで、コンポジットの物性データが改善されるものは 13 件あり、大別して日本企業・大学からの出願 9 件、海外からの出願 4 件であった。

日本では京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT)の連合チームが、光硬化性樹脂をマイクロフィブリルセルロースに含浸後硬化させる手法で繊維強化複合材料を得る特許を 4 件出願している。具体的な利用分野が記載されている用途特許としては他には見あたらず、注目される。その他の特許に記載されているポリマーマトリックスはポリ乳酸樹脂が多いが、豊田自動織機はフェノール系樹脂、同志社大学は光硬化性樹脂を用いている。

海外特許で注目される特許としては、WO2006121385 (No.92, Korsnaes AB, Swed.)がある。クレイ（粘土）でコーティングされたセルロース繊維の製法と、それを用いた熱可塑性樹脂との複合材料に関する出願であり、セルロース繊維をクレイコートすることにより離解しやすく、かつポリオレフィン等のポリマーマトリックス中の分散性を向上させることが可能で、ナノテクノロジーを応用したコンポジット合成法として注目される。DE 102006016979 (No.174, Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany)についても、ゴムラテックスとセルロースキサントゲン塩エステルを混合し、不活性ガス加圧下フローリアクターに注入し、剪断流下、酸を用いて沈殿させることでナノマテリアルゴムを得ている。

セルロースファイバー強化コンポジット材料関連特許として、セルロース繊維を解繊してマトリックスポリマーに分散させる技術に関連した特許 9 件を抽出した。内訳は、ダイセルポリマーの 5 件（共同出願を含む）を筆頭に、マツダ、ユニチカ、アグリフューチャーじょうえつの各 1 件を加えて、ほとんどが日本企業からの出願である。いずれも、マトリックスポリマーにセルロース繊維を熔融混練などの方法により解繊させて分散させる方法に工夫が見られる。結果としてコンポジットの強度などを改良している。ただし解繊後の繊維の形状などに関する記載は見られない。一方で、唯一の海外特許である US2006235113 (Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA) はセルロース繊維をモノマーと反応させることでグラフトポリマーを形成させ、高弾性率高分子複合体を得ており、いわゆるボトムアップ法によるコンポジットを合成する点で注目される。

マイクロクリスタルセルロース及びセルロースウィスカーを用いたコンポジット材料に関して注目される特許出願は特に認められなかった。

## 7. 主要研究者別特許動向

セルロースナノファイバーの製造技術、機能化・構造化技術、ナノコンポジット技術に関連する欧米の主要な研究者からの出願特許を調査した。WO、EP、US、JP、DE、GB、FR 特許を調査対象とした範囲では、Lawrence T.Drzal（ミシガン州立大学、米国）の73件が最も多く、2005年以降もセルロース系バイオマスとポリマーからなるコンポジット材料に関する特許が多く公開されている。次に Henri Chanzy（CERMAV-CNRS、フランス）による出願特許が71件と多く、最近ではマイクロフィブリル化セルロースの製法や生化学材料への応用などに関する特許が公開されている。一方で、セルロースナノファイバーの製造とそれをを用いた複合材料の開発で特に研究アクティビティーの高いとされるカナダトロント大学 Sain、ノルウェー科学工科大学 Oksman からの特許出願は意外と少なく、Sain は4件、Oksman は0件であった。

# セルロースナノファイバーに関する最近の特許動向調査

## 目次

<b>第1部</b>	<b>セルロースナノファイバーの特許出願動向調査(1985～2005)</b>	<b>190</b>
第1章	セルロースナノファイバーを巡る動向	190
第2章	マイクロフィブリルセルロース (MFC) の特許出願動向	192
1.	特許検索と結果概要	
1)	検索方法	
2)	特許件数の推移	
3)	発明者国別動向	
4)	出願人別動向	
5)	選抜特許の分類	
2.	MFC の製法特許の動向	
1)	MFC の製法特許	
2)	MFC の性状クレーム内容	
3)	MFC 製法のクレーム比較	
4)	MFC 製法の技術分類	
3.	MFC の化学修飾関連特許	
4.	MFC の用途特許の動向	
1)	MFC の用途特許の概要	
2)	MFC 強化複合材料に関する特許動向	
3)	京都大学矢野グループの繊維強化複合材料特許	
5.	MFC の製造と利用に関する注目特許	
第3章	セルロースウィスカー (CW) の特許出願動向	241
1.	特許検索方法と結果	
2.	CW 関連研究者名による特許検索	
第4章	マイクロクリスタルセルロース (MCC) に関する特許動向	246
1.	特許検索と検索結果の概要	
1)	特許検索	
2)	MCC 関連特許の年度別推移	
3)	出願人別動向	
4)	MCC 関連特許の国別出願数	

2. MCC の製法に関する特許動向
  - 1) 海外の MCC 製法特許動向
  - 2) 日本の MCC 製法特許動向
3. MCC の用途に関する特許動向
4. MCC の化学修飾に関する特許動向

## 第2部 セルロースナノファイバーに関する最近の特許動向調査(2005～2007)

267

### 第1章 調査目的

267

### 第2章 検索方法

267

### 第3章 特許出願動向の概要

269

1. 出願件数推移
2. 出願人別、発明者国別動向
3. クレーム種類別の動向

### 第4章 セルロースナノファイバーの種類別動向

274

1. ミクロフィブリルセルロース
  - 1) 年別推移
  - 2) 出願人別、発明者国別動向
  - 3) クレーム種類別の動向
  - 4) ミクロフィブリルセルロースの物質・製法特許の動向
  - 5) ミクロフィブリルセルロースの用途特許の動向
2. セルロースファイバー
  - 1) 年別推移
  - 2) 出願人別出願件数
  - 3) クレーム種類別の動向
  - 4) セルロースファイバーの物質・製法特許の動向
  - 5) セルロースファイバーの組成物・用途特許の動向
3. ミクロクリスタルセルロース
  - 1) 年別推移
  - 2) 出願人別出願件数
  - 3) クレーム種類別の動向

- 4) ミクロクリスタルセルロースの製法・用途特許の動向
- 4. セルロースウイスキー

第5章 コンポジット関連特許の出願動向 297

- 1. コンポジット関連特許の概要
  - 1) 年別推移
  - 2) セルロースナノファイバー種類別
  - 3) 出願人別
- 2. セルロースナノファイバー別特許動向
  - 1) ミクロフィブリルセルロース強化複合材料
  - 2) セルロースファイバー強化複合材料
  - 3) ミクロクリスタルセルロース強化複合材料
  - 4) セルロースウイスキー強化複合材料

第6章 主要研究者（欧米）別特許動向 318

(添付)資料 主要研究者別特許リスト

## 第1部 セルロースナノファイバーの特許出願動向調査（1985～2005）

### 第1章 セルロースナノファイバーを巡る動向

最近、日本、カナダ、スウェーデン、フランスなどで、「セルロースの極微細繊維物（セルロースナノファイバー）」の機能に着目し、その効率的な製造法とそれを用いた複合材料の開発が注目されている。「セルロースナノファイバー」は、数マイクロ～数ナノサイズの大きさのセルロース繊維物の総称である。それらには、微結晶セルロース（microcrystalline cellulose : MCC）、セルロースウィスカー（cellulose whisker : CW）、マイクロフィブリルセルロース（microfibrillated cellulose:MFC）などがあるが、ナノサイズの大きさを強調して、ナノ結晶セルロース、セルロースナノウィスカー、セルロースナノファイバーとも称される。これらのセルロースナノファイバーの形状ならびに性質はそれぞれ大きく異なる。MCCは超微細粒子であり、CWは針状である、これに対してMFCは「ナノサイズレベルでのクモの巣ネットワーク」の形状を有している。また、MCCやCWはセルロース繊維の酸加水分解処理（化学的処理）によって得られるのに対して、MFCはセルロース繊維の解繊などの物理的処理によって得ることができる（図1・1）。

一方、通常の炭素繊維や無機物のファイバーと対比して、生物由来で再生可能、かつ生分解性であることから、木材パルプや細菌由来の「セルロースナノファイバー」を「バイオナノファイバー」とも称している。

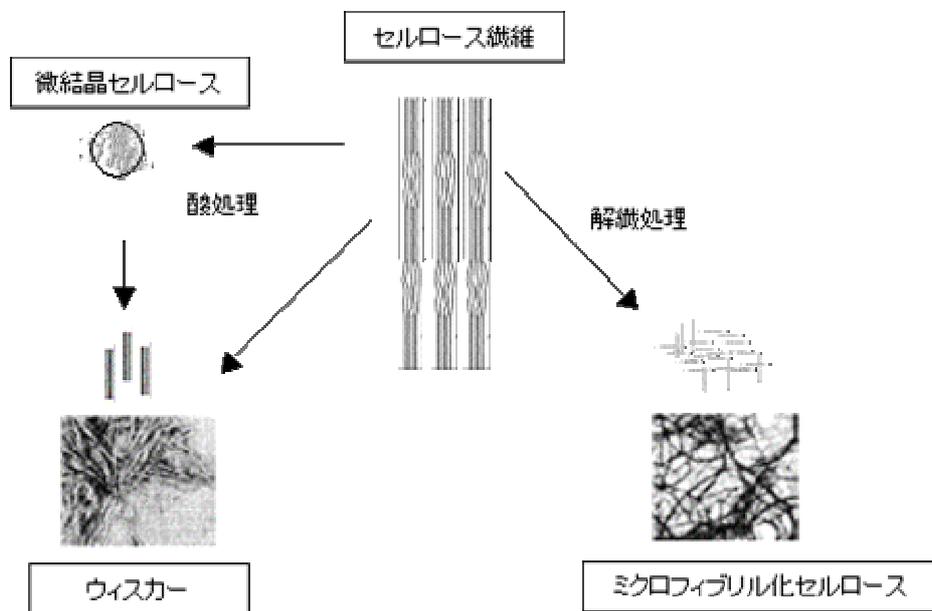


図1. セルロースナノファイバー（バイオナノファイバー）

日本および海外において、MFC、CW、MCCを用いたコンポジット（複合素材）の開発研究が進展しつつある。2005年3月に米国サンジェゴで、アメリカ化学会（ACS）の

シンポジウム「Cellulose Nanocomposites: Processing, Characterization And Properties」が開催され、世界の主要な研究者の最新の研究が報告されている。CW および MFC の製造とそれを用いた複合材料の開発で特に研究アクティビティの高い、カナダトロント大学 Sain、ノルウェー科学工学大学 Oksman、日本の京都大学矢野らの研究成果の現状を、セルロースナノファイバーの製造法と複合材料の開発の観点から表 1 にまとめた。

表 1. 世界のセルロースナノファイバー研究の概要

研究者	所属	研究対象 ファイバー	セルロースナノファイバーの 製法	コンポジットの製法
K. Oksman	Norwegian University of Science and Technology	ナノウイスカー マイクロフィブリル	1. CW の製造 (酸分解、有機溶媒溶解) 2. クラフト MFC の製造 (リファイナー処理、凍結破壊処理)	1. PLA とのコンポジット(フィルム) 2. CAB とのコンポジット(フィルム) (セルロースナノファイバー 5-10%)
A. M. Sain	University of Toronto	ナノウイスカー マイクロフィブリル	1. CW の製造 (MCC の酸分解) 2. 漂白クラフトパルプ MFC の製造 (リファイナー処理、凍結破壊処理 60 メッシュ篩) 3. 大豆茎由来 MFC (塩酸分解、アルカリ処理後、凍結粉碎、ミル処理、篩分け)	1. PLA:二軸押出混練 2. PVA:MFC を混合、キャスト イング後乾燥 3. PE:エチレン-アクリル酸オリ ゴマーコート MFC を混練後、 熱圧成型 (セルロースナノファイバー 5-10%)
H. Yano	京都大学	マイクロフィブリル	1. パルプ MFC (ディスクリファイナー処理 30 回後ホモジナイザー 処理ろ過、乾燥しシート 化) 2. BC 由来 MFC(BC をアルカ リ処理後、乾燥しシート 化)	1. MFC 成型材料(パルプ由来 MFC シートを PF 樹脂含浸、 積層熱圧 (乾燥) (MFC 含量 10-80%) 2. 透明性コンポジット (アクリル酸樹脂、エポキシ 樹脂、PF 樹脂で含浸 積層 熱圧) 3. 生分解ポリマーコンポジット (酸化デンプン(2%) 混合熱 圧、または PLA 混合熱圧)

Sain、Oksman らは、MFC をパルプから製造する方法として、リファイナー処理後、液体窒素で凍結しこれを破砕後さらにミルで粉碎する方法を開発している。また、CW の製造では、市販の MCC を酸分解する方法を報告している。さらに、softwood や大豆茎などの農作物残渣からの MFC の製造では、機械的処理の前に酸アルカリでの化学的処理が必要であるとしている。一方、日本の京都大学矢野らは、MFC の製法として、リファイナー処理と高圧ホモジナイザー処理の組合せた方法を開発している。

セルロースナノファイバーを用いたコンポジットの開発では、Sain、京都大学矢野らが中心となって、CW あるいは MFC の特徴的な性状に着目し、その特性を生かした新規なナノコンポジットの開発を積極的に進めている。

セルロースナノファイバーが大きく注目される以前の特許動向を把握するために、過去 20 年間のセルロースナノファイバーに関する特許出願動向を調査した。ここでは、MFC、CW、MCC を主要な「セルロースナノファイバー」とし、これらのセルロースナノファイバーの製造と利用に関する国内外の特許出願動向の把握を目的として、特許データベースを検索し、セルロースナノファイバーに関連する特許の出願動向を調査した。なお、今回の特許調査は主要な先行特許の調査であり、特許優位性、権利関係を詳細に検討するための網羅的解析調査ではない。

## 第 2 章 ミクロフィブリルセルロース (MFC) の特許出願動向

### 1. 特許検索と結果概要

#### 1) 検索方法

国内外の学術文献・特許データベース (DB) である CAPlus を用いて下記の検索式で特許を検索した。検出された 397 件の特許について、その抄録及び明細書より、今回の調査対象に該当する特許か否か判定し、MFC 関連技術に該当する特許、233 件を選抜した。

使用データベース; STN CAPlus

検索式; L1 S CELLULOSE AND (NANOFIB? OR MICROFIB?)  
 L2 S L2 AND P/DT  
 L3 S L3 RAN=(1986-2006,) 397 件  
 選抜後 233 件

表 2. MFC 関連出願特許の年別推移

年	件数	年	件数
1983	3	1994	5
1984	7	1995	12
1985	10	1996	19
1986	6	1997	17
1987	2	1998	9
1988	4	1999	18
1989	3	2000	8
1990	3	2001	8
1990	2	2002	20
1991	5	2003	20
1992	7	2004	21
1993	9	2005	15
		計	61

## 2) 特許件数の推移

233 件の選抜特許について年別出願件数の推移を表 2 及び図 2 に示した。ここでの出願年は優先権主張年を基準としているため、1985 年以前の出願特許も件数に含まれている。MFC 関連の特許出願件数では、1980 年代前半と、1990 年代後半、2002 年以降の 3 つの出願ピークが見られる。MFC 関連の一連の研究は、1980 年代に米国 ITT 社の Turbak らによって報告され、米国 ITT 社から特許出願されている。表 3 に米国 ITT 社の MFC 関連の出願特許の一部を示した。いずれも基本的には、Manton-Gaulin ホモジナイザーを用いる高圧化ホモジナイザー処理が基本となっている。しかし、これらの特許は 1985 年以前の出願であるため、今回の特許検索では検出されていない。また、特許としてすでに失効している。

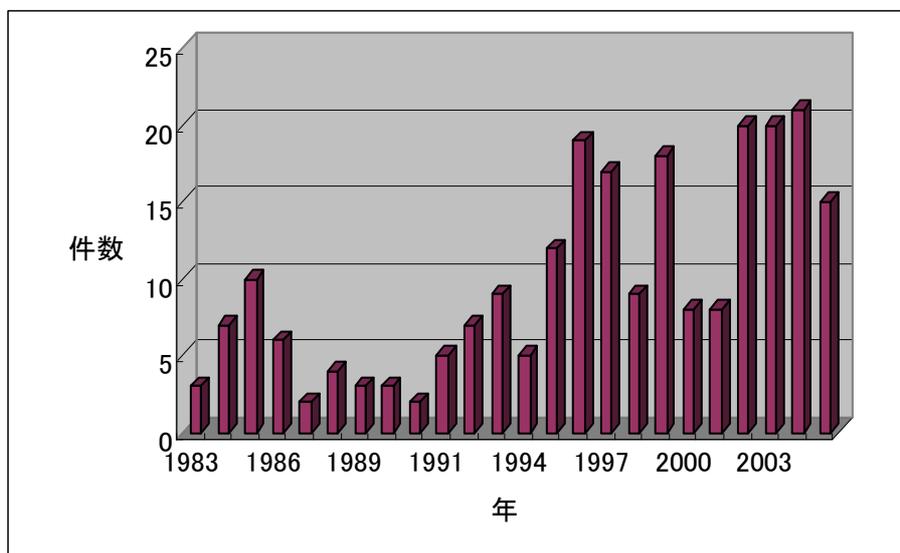


図 2. MFC 関連特許の出願件数推移

表 3. ITT 社の MFC 関連特許

タイトル	発明者	特許番号	公開日
REDISPERSIBLE MICROFIBRILLATED CELLULOSE in my patents list	FURANKURIN UIRAADO HERITSUKU	JP59189141	1984-10-26
Process for preparing microfibrillated cellulose in my patents list	HERRICK FRANKLIN W (US)	US4481077	1984-11-06
Suspensions containing microfibrillated cellulose	TURBAK ALBIN F (US); SNYDER FRED W (US); (+1)	US4452721	1984-06-05
Suspensions containing microfibrillated cellulose	TURBAK ALBIN F (US); SNYDER FRED W (US); (+1)	US4500546	1985-02-19
Suspensions containing microfibrillated cellulose	TURBAK ALBIN F (US); SNYDER FRED W (US); (+1)	US4487634	1984-12-11
Suspensions containing microfibrillated cellulose	TURBAK ALBIN F (US); SNYDER FRED W (US); (+1)	US4452722	1984-06-05

Suspensions containing microfibrillated cellulose	TURBAK ALBIN F (US); SNYDER FRED W (US); (+1)	US4464287	1984-08-07
Microfibrillated cellulose	TURBAK ALBIN F (US); SNYDER FRED W (US); (+1)	US4483743	1984-11-20
PRODUCTION OF FOOD CONTAINING FINE FIBROUS CELLULOSE	ARUBIN FURANKU TAABAKU; FURETSUDO UIRIAMU SUNAIDAA; (+1)	JP57105148	1982-06-30
SUSPENSIONS CONTAINING MICROFIBRILLATED CELLULOSE	TURBAK ALBIN F; SNYDER FRED W; (+1)	CA1162819	1984-02-28
Microfibrillated cellulose	TURBAK ALBIN F; SNYDER FRED W; (+1)	US4374702	1983-02-22
Micro-fibrillated cellulose for paper and non-woven prods.	TURBAK ALBIN F; SNYDER FRED W; (+1)	NL8102857	1983-01-03
Micro-fibrillated cellulose and process for producing	TURBAK ALBIN FRANK; SNYDER FRED WILLIAM; (+1)	CH648071	1985-02-28

一方、日本においても 1980 年代前半にはダイセル化学工業などから、MFC の製造と用途開発に係わる特許が多く出願されている。現在、ダイセル化学工業は MFC の開発では世界をリードする企業である

表 4. 1980 年代前半の日本の MFC 関連特許

特許タイトル	特許番号	出願年	出願人	用途分野
養魚飼料の製造法	JP-B-06016684	1985	ダイセル化学工業(株)	粘結剤
電解コンデンサ	JP-B-02055924	1984	ニッポン高度紙工業(株)	電解コンデンサ
歯磨	JP-B-04060449	1984	ダイセル化学工業(株)	研磨剤
接着剤組成物	JP-B-03068913	1984	ダイセル化学工業(株); 佐藤紘二	接着剤
食品及び薬剤用組成物	JP-A-60260517	1984	ダイセル化学工業(株)	食品
無機繊維シート材の製造方法	JP-A-60134100	1983	ダイセル化学工業(株)	ろ過材
アルミナペーパーおよびボロンナイトライドペーパー	JP-B-02060795	1983	三菱電機(株)	アルミナペーパー
再分散懸濁性の良好なマイクロフィブリル化セルロース組成物	JP-A-60186548	1984	ダイセル化学工業(株)	食品添加剤
無機質シート材の製造法	JP-B-04011498	1984	ダイセル化学工業(株)	無機質シート材
繊維状チタン酸アルカリ金属塩を含むシート材の製法	JP-A-60126399	1983	ダイセル化学工業(株)	ろ過材

1996 年頃には、日本の企業を中心に、摩砕法などによる新しい効率的な MFC 生産法が開発され、それを用いた様々な用途特許が出願されたことにより、第 2 のピークとなったと推察される。表 4 にこの頃の日本企業による MFC 関連特許の出願例をまとめた。2002

年以降はコンポジット関連の応用開発が活発となり、特許出願件数が増大してきている。

表 5. 1990 年代考案の MFC 関連特許（日本）

タイトル	出願人	特許番号	出願年
全熱交換器用紙及びそれを使用した全熱交換器用エレメント	特種製紙（株）	JP-B-3791726	1997
微細フィブリル化セルロースの製造方法	特種製紙（株）	JP-B-3478083	1997
無機繊維質ペーパー	田中製紙工業（株）；サンゴバンティーエム（株）	JP-B-3554139	1997
吸着分解シート	三菱製紙（株）	JP-B-3558807	1997
高吸水性三次元複合体およびその製造方法	（株）日本吸収体技術研究所	JP-B-3016367	1996
水性エマルジョン組成物およびその製造方法	ダイセル化学工業（株）	JP-A-10095922	1996
モルタルまたはコンクリートの乾燥収縮ひびわれ低減方法	（株）ショックベトンジャパン；（株）大林組；太平洋セメント（株）	JP-B-3369053	1996
無機硬化性組成物、無機質成形体およびその製造方法	ダイセル化学工業（株）	JP-B-3763614	1996
ゴム組成物	横浜ゴム（株）	JP-B-3672373	1996

### 3) 発明者国別動向

選抜した MFC 関連特許 233 件について、発明者の所在地を国別に整理した。全体の 70% 近い 162 件が日本の発明者により出願されていた。このことは、日本では MFC あるいはナノファイバーなどの高機能性セルロースの開発と利用に関する研究アクティビティーが世界の中で極めて高いことを示している。次いで米国が 45 件であり、日本と米国で世界の MFC 関連特許の 89% を占める。

表 6. MFC 関連特許の国別出願件数

国	件数
日本	162
米国	45
フランス	4
RD	4
イギリス	3
ブラジル	2
韓国	2
オランダ	2
その他	9
計	233

#### 4) 出願人別動向

選抜した MFC 関連特許 233 件について、出願別件数を表 7 にまとめた。日本の製紙企業、繊維企業などが上位を占めた。ダイセル化学工業、王子製紙、特種製紙、三菱電機、旭化成工業、三菱製紙、日本吸収体技術研究所が日本での出願件数の多い企業である。

表 7. MFC 関連特許の出願人別動向

出願人	件数
ダイセル化学工業(株)	27
王子製紙(株)	12
ロディアシミ	10
特種製紙(株)	9
三菱電機(株)	9
旭化成工業(株)	8
三菱製紙(株)	8
(株)日本吸収体技術研究所	6
関西ティーエールオー(株)/京都大学他	6
日清紡績(株)	3
パーソナルプロダクツカンパニー	3
コズロウテクノロジーズコーポレーション	3
The University of Akron, USA	3
Kimberly-Clark Worldwide, Inc., USA	3
花王(株)	3
その他	120
計	233

外国勢ではフランスのロディアシミ社の出願件数が高い。ダイセル化学工業は、MFC 製品として「セリッシュ」を食品改良剤、ろ過助剤として市販している。また、2000 年に特許出願した独自の MFC の製造特許（特開 2000-017592）をベースに、各種繊維のマイクロフィブリル化に関する共同研究を他企業等に働きかけている。また、王子製紙も湿式粉砕法による MFC 製法を開発し、種々の用途特許を出願している。

#### 5) 選抜特許の分類

抽出した関連技術に該当する特許 233 件について、明細書の内容を検討し、物質、製法、組成物、用途の項目で分類を試みた。多くの特許は、物質、製法、用途クレームを記載しており、完全に分けることは困難であるため、該当する特許は重複カウントして件数を集計した。表 1 に示したように物質特許は少なく、用途特許が多い。

表 8. 特許の分類（重複分類あり）

分類	件数
物質特許	14
製法特許	38
組成物特許	58
用途特許	197
計(延べ合計)	延べ 307

また、223 件の特許のクレーム(請求項)構成に着目して分類すると、セルロースナノファイバーの製造法とその用途をクレームしている特許が最も多く、セルロースナノファイバーの化学修飾物・表面処理物の製造法と用途、さらにはその組成物をクレームしている特許は意外と少ない。

表 9. セルロースナノファイバー特許のクレーム構成による分類

クレーム構成	件数
「セルロースナノファイバー」の製造法と用途	162
「セルロースナノファイバーの化学修飾物及び表面処理物」の製造法と用途	33
「セルロースナノファイバー」及び、「その化学修飾物及び表面処理物」の製造法及び「その組成物」の製造法と用途	28

## 2. MFC の製法特許の動向

### 1) MFC の製法特許

検索結果からその特許の明細書を確認し、請求項の中に MFC あるいはセルロースナノファイバーに関する製法クレームがある特許を合計 13 件選択した。注目される特許としては、WO-20060289132 (Akzo Nobel) 「Method of preparing microfibrillar polysaccharide」、特開 2005-042283 (関西ティーエルオー (株)、三菱化学 (株)) 「脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ及びセルロース系繊維並びにそのマイクロフィブリル化方法」、特開 2003-155349 ((株) 生物環境システム工学研究所) 「天然有機繊維からのナノ・メーター単位の超微細化繊維」、特許第 3042892 (ジェネラルスクリエール) 「マイクロフィブリルセルロース及び一次壁植物パルプ、特にビートパルプからのその製造方法」、WO2004009902 ((株) 日本吸収体技術研究所) 超微細セルロース繊維の製造方法および製造装置、特許第 3478083 (特種製紙 (株)) 「微細フィブリル化セルロースの製造方法」、特開平 06-010288 (新王子製紙 (株)) 「微細繊維状セルロースの製造方法」がある。これらの特許では、セルロースナノファイバーに相当する用語は、「セルロース繊維のマイクロフィブリル化」、「超微細化繊維」、「マイクロフィブリルセルロース」、「微細フィブリル化セルロース」、「微細繊維状セルロース」と多様である。

表 10. MFC の製法特許

No.	特許番号	出願人	発明の名称
1	WO2007001229	Akzo Novel, Eka Chemicals	Method of preparing microfibrillar polysaccharide
3	US20060289132	Akzo Novel	Method of preparing microfibrillar polysaccharide
38	EP1591569	Politechnika Lodzka, Pol.	Process for production of nanofibers in electrostatic field
49	CA2437616	Bhatnagar, Arpana; Sain, Mohini M.(Can.)	Manufacture of nanofibrils from natural fibers, agro-based fibers and root fibers, by hydrolyzing the pulp, filtering the pulp suspension, freezing the solid residue and defibrillating the solid residue and nanofibrils therefrom
53	特 開 2005-042283	関西ティーエルオー (株) ; 三菱化学 (株)	脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ及びセルロース系繊維並びにそのマイクロフィブリル化方法
69	WO2004009902	(株) 日本吸収体技術研究所	超微細セルロース繊維の製造方法および製造装置
99	US6183596	Tokushu Paper Mfg. Co., Ltd., Japan	Microfibrillated ultrafine celluloses for coated and tinted papers and their microfibrillating and papermaking processes
126	特 許 第 3478083	特種製紙 (株)	微細フィブリル化セルロースの製造方法
147	DE19632540	Thueringisches Institut fuer Textil- und Kunststoff-Forschun	Procedure for manufacture of microfibers from cellulose

		g e.V., Germany	
169	特 許 第 3042892	ジェネラルスク リエール	マイクロフィブリルセルロース及び一次壁植物パル プ、特にビートパルプからのその製造方法
188	特 開 2003-155349	(株)生物環境シス テム工学研究所	天然有機繊維からのナノ・メートル単位の超微細化 繊
189	特 開 平 06-010288	新王子製紙(株)	微細繊維状セルロースの製造方法
199	特 開 平 03-152130	ダイセル化学工業 (株)	粉粒体状の微細繊維材料及びその製造方法

No.は添付資料1. MFC 関連特許リストの番号

## 2) MFC の性状クレーム内容

上記の MFC およびその修飾物の製法に関する特許の中から、7件の MFC あるいはその修飾・変性ナノファイバーの性状の請求項を拾い出し、クレーム内容を比較した(表 11)。このうちの4件は MFC そのもの特許であるが、残り4件は化学修飾あるいは表面処理されたセルロースナノファイバーの特許である。

多くの特許ではセルロースナノファイバーの形状については、繊維直径で数 nm～数十 nm、軸比で 20～60 としている特許が多い。なお、特開 2005-42283 は、「マイクロフィブリル化繊維」ではなく、「マイクロフィブリル化前駆体のパルプ、セルロース系繊維」をクレームしている。また、特開平 3-152130 は「媒体で膨潤された状態のマイクロフィブリル化繊維」をクレームしている。

表 11. MFC の性状クレーム内容

No.	特許番 号	出願人	発明の名称	物質クレーム クレーム *( )はクレーム番号	特徴
53	特 開 2005-4 2283	関 西 ティ ー エ ル オ ー; 三菱化 学	脂肪族ポリエステル組成物の製造方 法とそれに用いる パルプ及びセルロ ース系繊維並びに そのマイクロフィ ブリル化方法	(1)一次壁及び二次壁外層を傷つけてな るパルプ (2)一次壁及び二次壁外層を傷つけてな るセルロース系繊維。	マイクロフィ ブリル化前 駆体
188	特 開 2003-1 55349	生 物 環 境 シ ス テ ム 工 学 研 究 所	天然有機繊維から のナノ・メートル 単位の超微細化繊 維	(1)天然有機繊維を同繊維を膨潤させる 媒体下で、同懸濁液がチクソトロピー性 を有す濃度条件下で、かつ同懸濁媒体中 で繊維の長軸に対して、それに垂直な方 向に剪断力が加えられる条件下で、2枚 の回転するディスク間に懸濁液を誘導 し、超微細解繊し得られる、直径数ナ ノ・メートル(数nm)から直径数10 ナノ・メートル(数10nm)からなる	直 径 数 ナ ノ・メータ ー(数nm) から直径数 10ナノ・ メータ ー(数10 nm)

				超微細化繊維	
199	特開平 3-1521 30	ダイセル 化学工業	粉粒体状の微細繊維材料及びその製造方法	(1)媒体で膨潤された状態のマイクロフィブリル化繊維、実質的に再ブロックしない粉粒体として取り扱い可能な粉粒体状の微小繊維材料	媒体で膨潤された状態のマイクロフィブリル化繊維
265	US618 3596 特開平 08-284 090	Tokushu Paper Mfg. Co., Ltd., Japan	Microfibrillated ultrafine celluloses for coated and tinted papers and their microfibrillating and papermaking processes	(1)A super microfibrillated cellulose having an arithmetic average fiber length of 0.05 to 0.1 mm, a water retention value of at least 350%, the number of fibers not longer than 0.25 mm being at least 95% based on the total number of the fibers, and an axial ratio of fibers ;50	繊維長、保水率等で定義された超微細繊維 0.05-0.1mm axial ratio 50
157	特開平 9-2169 52 (修飾物)	エルファ トケムソ シエテア ノニム ; ELF ATOCHEM SOCIETE ANONYM E	伝導性マイクロフィブリルセルロースと、それを含む複合材料	(1)平均長さが1マイクロメートル以上で、直径が約2~30 ナノメートルで、形状因子は60以上で、結晶化率は20%以上、好ましくは70%以上で、厚さが約10~約100 ナノメートルのポリピロールの伝導性フィルムで被覆されていることを特徴とする個別化されたマイクロフィブリルセルロース。	伝導性フィルム被覆マイクロフィブリル長さ1μm以上、直径2~30nm
162	特表平 11-513 425 (修飾物)	ロディア シミ	表面改質されたセルロースマイクロフィブリル、その製造方法及び複合材料におけるその使用方法	(1)表面に存在する水酸基の25%以上がこの水酸基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有する少なくとも一種の有機化合物によりエステル化されており、長さ/平均径の比が20以上であって平均径が1~50nmである表面改質されたセルロースマイクロフィブリル。	エステル化マイクロフィブリル長さ/平均径の比が20以上平均径1~50nm
169	特許第 304289 2 (修飾物)	ジェネラ ールスク リエール	マイクロフィブリルセルロース及び一次壁植物パルプ、特にビートパルプからのその製造方法	(1)少なくとも80%の一次壁を含み、かつカルボン酸により帯電されているセルロースであって、マイクロフィブリル化されており、かつ、ガラクトuron酸により帯電されていることを特徴とする該セルロース。 (4)約2nm~約4nmの断面を有するマイクロフィブリルを含む請求項1~3のいずれか1項に記載のマイクロフィブリルセルロース。	カルボン酸帯電マイクロフィブリル2nm ~ 約4nmの断面

### 3) MFC 製法のクレーム比較

MFC およびその修飾物の製法に関する特許の中から、マイクロフィブリル化工程をクレームしている請求項を拾い出し、その製法の特徴を表 12 にまとめた。マイクロフィブリル化技術としては、混練、湿式粉碎、叩解（ディスクリファイナー）、高圧均質化、紡績等による方法、あるいはこれらの技術の組合せによる方法がクレームされている。主な MFC 製法特許のクレーム内容は以下の通りである。

特開 2005-42283（関西ティールエー；三菱化学）では、一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるパルプ及び／又はセルロース系繊維を、セルロース非晶領域膨潤剤（実施例→水）の存在下に混練し、マイクロフィブリル化方法を記載している。先に植物細胞壁を損傷させた繊維（パルプ）を用いて混練でマイクロフィブリル化することを特徴としているが、二軸押出機などの混練操作でマイクロフィブリル化する技術に関する特許は、この特許のみである。この特許では、予めリファイナー（解繊装置）で、植物細胞の一次壁、二次壁を損傷させた繊維やパルプを用いることから、厳密な意味では解繊（リファイナー処理）と混練との組合せによる製法である。ただし、樹脂成分なしでのマイクロフィブリル化については、十分な記述はなされていない。

日本の繊維企業である旭化成、日清紡績からは、石臼粉碎機を用いた湿式粉碎によるマイクロフィブリル化法が出願されている。日清紡績の特許では、砥石の回転によって剪断力、圧縮力が働き解繊する方法をクレームしている。一方、新王子製紙からは振動ミルを用いた微細繊維徐セルロースの製造方法が出願されている（特開平 6-10288）。この方法は、ビーズまたはボールを用いて、剪断作用、衝撃作用、摩擦作用により解繊する方法である。

特開 2003-155349（生物環境システム工学研究所）では、天然有機繊維からのナノ・メートル単位の超微細化繊維の製法を記載している。天然有機繊維を膨潤させる媒体下で、2枚の回転するディスク間に懸濁液を誘導し、剪断力で超微細解繊するとしている。

一方、特許第 3042892（ジェネラルスクリエール）や特許第 3247391（ロディアシミ）および特許第 3247390（ロディアシミ）では、湿式粉碎と高圧均質化〔ホモジナイザー〕とを組み合わせたマイクロフィブリル化法が特許化されている。特許第 3042892（ジェネラルスクリエール）では、ワーリングブレンダー、混合ミル、グラインダー等を用いて高い機械的剪断操作を行い、その後、小直径オリフィスへ通過させることにより、20 MPa の圧力低下及び高速剪断作用により均一化を図るものである。

ロディアシミの特許では、ワーリングブレンダー、パンミル混練粉碎機、混練粉碎機（コロイドミル）などで混合および混練粉碎後、マントン・ゴーリン（Manton Gaulin）のようなホモジナイザーで高速、高圧処理（20MP の圧力低下）し、均一化することをクレームしている。ここでは、混練粉碎機が用いられているが二軸押出機のような混練機ではない。

ディスクリファイナーなどを用いる解繊あるいは叩解法によるマイクロフィブリル化法としては、WO-A-2004009902（日本吸収体技術研究所）および特開 2003-155349（生物環境システム工学研究所）が出願されている。WO-2004009902（日本吸収体技術研究所）

では、ディスクリファイナーによる操作を最低 10 回以上繰り返すことをクレームしており、30 回から 90 回繰り返すことがおよび特開 2003-155349（生物環境システム工学研究所）が出願されている。

パーソナルプロダクツカンパニーから、ホルンダー、あるいはディスクリファイナーを用いた叩解（解繊）によるマイクロフィブリル化法が出願されている（特公平 7-12368～特公平 7-12370）。これらの特許はいずれも、セルロース繊維二次壁の少なくとも最外層を実質上完全にマイクロフィブリル状に叩解した工程を含むことを特徴としており、マイクロフィブリル化後、架橋剤を用いて架橋させる、架橋マイクロフィブリルセルロースの製法特許である。

表 12. MFC の製法クレーム

No.	特許番号	出願人	発明の名称	MF 化法 *( )はクレーム番号	MF 化手法
1	WO2007001229	Akzo Novel, Eka Chemicals	Method of preparing microfibrillar polysaccharide	スファイトパルプ懸濁液を酸化ジルコニウムパール用いて 1200rpm でパールミル処理で解繊し MFC を製造 ・ 20-100℃, pH3-5, 10-120min	パールミル粉砕
24	WO2006056737	Cellucomp Limited, UK	Biocomposite material containing hydrophilic and hydrophobic binders	パルプ材料から、セルロースマイクロフィブリルネットワークで構成されるセルロースフラグメントを製造する方法（請求項 27） 1 次パルプを製造する工程において、さらにプラントマテリアルを chopping する工程を含む（請求項 30） 1 次パルプを製造する工程において、プラントマテリアルを破壊する工程で生成した残渣にバクテリアを加える（請求項 35） 2 次パルプを製造する工程において、2 次残渣に均一化を施す工程を含む（請求項 38） 2 次残渣を 500~1000bar で均一化する工程を含む（請求項 40）	高圧均質化
49	CA2437616	Bhatnagar, Arpana; Sain, Mohini M.(Can.)	Manufacture of nanofibrils from natural fibers, agro-based fibers and root fibers, by hydrolyzing the pulp, filtering the pulp suspension, freezing the solid residue	二次細胞壁パルプから Nano-sized microfibrils の製法。 (a)パルプを酸と塩基で加水分解しペクチンとヘミセルロースを抽出し懸濁液を作る (b)懸濁液をろ過し固形物を得る (c)固形物を凍結し衝撃を与えて破砕する (e)高圧、機械的高剪断で解繊 (f)ナノフィブリル分散液を安定化 (g)分散液を加水分解	高圧均質化

			and defibrillating the solid residue and nanofibrils therefrom		
53	特 開 2005-42283	関西テ ーエル ー；三 菱 化学	脂肪族ポリ エステル組 成物の製 造方法と それに用 いるパ ルプ及び セルロ ース系 繊維並 びにそ のミク ロフィ ブリル 化方法	一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるパルプ及び／又はセルロース系繊維を、セルロース非晶領域膨潤剤（実施例→水）の存在下に混練し、解繊するマイクロフィブリル化方法。	(叩解→) 混練
69	WO20040099 02	日本吸 収体技 術研 究所	超微細セル ロース 繊維の製 造方法 および 製造装 置	(1)固形分濃度1～6質量%のパルプを含有するスラリーに、ディスクリファイナーでの処理を10回以上施すことにより、数平均繊維長が0.2mm以下であり、かつ、単位質量のセルロース繊維が保持しうる水の体積を表す抱水量が10mL/g以上である超微細セルロース繊維を得る、超微細セルロース繊維の製造方法。 (2)前記ディスクリファイナーでの処理を30～90回施す請求の範囲第1項に記載の超微細セルロース繊維の製造方法。 以下請求項(15)まで製法クレーム ディスクリファイナー； 至近距離で向かい合う、叩解刃のついた	叩解（ディスクリファイナー処理）
98	特 開 2001-58888	旭化成 工業	軽量珪酸カ ルシウム 硬化体	(10)該マイクロフィブリルセルロースが石臼型摩砕機を用いて製造されたことを特徴とする請求項9に記載の珪酸カルシウム硬化体の製造方法	湿式粉碎（石臼型粉砕機）
113	特 許 第 3548120	ロディ アシ ミ； RHONE - POULEN CCHIMIE	変性表面を 持つセル ロース ミク ロフィ ブリ ル、そ れら の製 造方 法お よび それ らの 用途	表面改質されたマイクロフィブリルセルロースの製造方法に関するもので、マイクロフィブリル化法のクレームなし。マイクロフィブリル化してから表面改質を行う。改質することでマトリクス中への分散性を改良。 均質化処理法として、混合、粉碎し→続いて小直径オリフィスへ通過→その懸濁液を少なくとも20MPaの圧力低下及び高速剪断作用→高速の減速衝撃 混合、粉碎方法； 4枚刃プロペラを備えたウエアリング配合機またはエッジランナーミル、あるいはコロイドミルなどの他のあらゆるタイプのミルなどの標準機器の中にお	粉碎→高圧均質化（公知）

				いて、数分～約1	
115	特 表 2002521577	リージェ ンツオブ ザユニバ ーシティ オブミネ ソタ; ア グリカル チュラル ユーティ ライゼイ ションリ サーティ ンステイ テュート	セルロース織 維をベースと した組成物お よびフィルム	次のような硬化性組成物を形成するための方法。 a)非木質性セルロース繊維を含む組成物を供し、 b)該非木質性セルロース繊維の大きさを2mm未満に機械的に減じ、 c)前記セルロース繊維を含む組成体中に存在する該非木質性セルロース内のリグニンによって結合している微細繊維の量を減らし第1繊維産物を形成させる、 d)液体存在下で該第1繊維産物に少なくとも300psiの圧を加え、そして e)該液体中にて該セルロース繊維がマイクロ繊維からなる第2繊維産物にまで破壊される時間間隔内で該圧を除く	粉碎→高圧 均質化
126	特 許 第 3478083	特種製紙	微細フィブリ ル化セルロー スの製造方法	(1)繊維状セルロース又は粒子状セルロースを当該繊維状セルロース又は粒子状セルロースを分散できる分散媒体に分散し、粒度が16～120番(JIS R 6001)の砥粒からなる砥粒板を複数枚擦り合わせ配置した砥粒板擦り合わせ装置を用いて微細化することからなる微細フィブリル化セルロースの製造方法において、前記分散媒体として水相溶性を有する有機溶媒と水との混合溶媒を用いることを特徴とする微細フィブリル化セルロースの製造方法。	湿式粉碎 (石臼型粉 砕機)
132	US5817381	Agricultural Utilization Research Institute, USA; Regents of the University of Minnesota	Cellulose fiber based compositions and film and the process for their manufacture	次のような硬化性組成物を形成するための方法。 a)非木質性セルロース繊維を含む組成物を供し、 b)該非木質性セルロース繊維の大きさを2mm未満に機械的に減じ、 c)前記セルロース繊維を含む組成体中に存在する該非木質性セルロース内のリグニンによって結合している微細繊維の量を減らし第1繊維産物を形成させる、 d)液体存在下で該第1繊維産物に少なくとも300psiの圧を加え、そして e)該液体中にて該セルロース繊維がマイクロ繊維からなる第2繊維産物にまで破壊される時間間隔内で該圧を除く	粉碎→高圧 均質化

134	EP859011	Agro Industrie Recherches et Developpements (A.R.D.), Fr.	Process for obtaining cationic cellulose microfibrils or their soluble derivatives as well as celluloses obtained by this process	高圧ホモジナイザーによる製法	高圧均質化
142	特開平 10-165823	日清紡績	イオン交換セルロースの製造方法	(1)セルロースを湿式粉砕機で微小繊維化処理することにより得られたセルロースに、イオン交換能を有する官能基を結合させることを特徴とするイオン交換セルロースの製造方法。 (3)セルロースの微小繊維化処理が、砥石の回転によって、剪断力、圧縮力が加わる石臼型湿式粉砕機で行われることを特徴とする 微小繊維化後、化学修飾。 石臼型の湿式粉砕機； 溝を彫った2枚の砥石のうち1枚は固定され、もう1枚の砥石が所定の間隔をもって回転するもので、該粉砕機の中で原料セルロース繊維が遠心力により移動し、その移動の過程で繊維の長軸に垂直な方向で剪断力や圧縮力等が加わる。	湿式粉砕機 (石臼型粉砕機)
147	DE19632540	Thuringisches Institut fuer Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., Germany	Procedure for manufacture of microfibers from cellulose	バイオコンポジットの強化材等に用いられる cellulose microfiber の製法。ウレタン and/or アミド and/or 尿素基を含む 80-110°Cで熔融するポリマー中 (Ex. ポリオキシアルキレン ポリアミド) でセルロース/水/ N-methylmorpholine N-oxide 液を混合し高せん断下で攪拌する。	高速剪断 (回転)
151	特許第 3247391	ロディア シミ	本質的に非晶質のセルロースナノフィブリルへの高い置換度を有するカルボキシセルロースの補充	(14)セルロースパルプから、少なくとも1回抽出を実施し、随意にこうして処理されたパルプを少なくとも1回漂白し、次いで得られたパルプを分離し、均質化工程を少なくとも1回のサイクルで実施することによってセルロースナノフィブリルが調製された、請求項1～13のいずれかに記載の組成物の製造方法 (以下略) 添加剤を加えて乾燥ナノフィブリルの良好な再分散を可能にする方法。 均質化工程； 混合、混練粉砕 (broyage)、機械的高剪断の操作→細胞懸濁液を小さい直径のオリフィスに1回以上通過 (少なくとも	湿式混練粉砕→高圧均質化

				<p>約 20mPa の圧力降下及び高速剪断作用に付す) →急激な減速衝撃に付す          混合及び混練粉碎操作 ;          4 枚羽根インペラーを備えたワーリングブレンダー、パンミル混練粉碎機、混練粉碎機 (例えばコロイドミル)          均質化 ;          マントン・ゴーラン (Manton Gaulin) のようなホモジェナイザーを用い、懸濁液を狭い通路中で高速且つ高圧で剪断作用に付し、衝突リングにぶつけることによって実施するのが良い。マイクロ・フルイダイザー (Micro Fluidizer) を挙げることできる。</p>	
169	特許第 3042892	ジェネラルスクリエール	<p>マイクロフィブリルセルロース及び一次壁植物パルプ、特にビートパルプからのその製造方法</p>	<p>均質化処理法として、高い機械的剪断操作を使用して、混合、粉碎し→続いて小直径オリフィスへ通過→その懸濁液を少なくとも 20 MPa の圧力低下及び高速剪断作用→高速の減速衝撃          混合、粉碎 ; ワーリングブレンダー、混合ミル、グラインダー、</p>	<p>湿式粉碎→高圧均質化</p>
188	特開 2003-155349	生物環境システム工学研究所	<p>天然有機繊維からのナノ・メーター単位の超微細化繊維</p>	<p>天然有機繊維を同繊維を膨潤させる媒体下で、同懸濁液がチクソトロピー性を有す濃度条件下で、かつ同懸濁媒体中で繊維の長軸に対して、それに垂直な方向に剪断力が加えられる条件下で、2 枚の回転するディスク間に懸濁液を誘導し、超微細解繊する。</p>	<p>叩解 (ディスクリファイナー処理)</p>
222	特許第 3247390	ロディアシミ	<p>セルロースナノフィブリルへの低い置換度を有するカルボキシセルロースの補充</p>	<p>(11)結晶度 50%以下のセルロースナノフィブリルを得ることを可能にする少なくとも 80%一次壁から成る細胞を含むセルロースパルプから、少なくとも 1 回抽出を実施し、随意にこうして処理されたパルプを少なくとも 1 回漂白し、次いで得られたパルプを分離し、均質化工程を少なくとも 1 回のサイクルで実施することによってセルロースナノフィブリルが調製された、請求項 1~10 のいずれかに記載の組成物の製造方法 (以下略)          添加剤を加えて乾燥ナノフィブリルの良好な再分散を可能にする方法。          均質化工程 ;          混合、混練粉碎 (broyage)、機械的高剪断の操作→細胞懸濁液を小さい直径のオリフィスに 1 回以上通過 (少なくとも約 20mPa の圧力降下及び高速剪断作用に付す) →急激な減速衝撃に付す          混合及び混練粉碎操作 ;</p>	<p>湿式混練粉碎→高圧均質化</p>

				<p>4枚羽根インペラーを備えたワーリングブレンダー、パンミル混練粉碎機、混練粉碎機（例えばコロイドミル）均質化；</p> <p>マントン・ゴーラン（Manton Gaulin）のようなホモジェナイザーを用い、懸濁液を狭い通路中で高速且つ高圧で剪断作用に付し、衝突リングにぶつけることによって実施するのが良い。マイクロ・フルイダイザー（Micro Fluidizer）を挙げられることもできる。</p>	
228	特開平9-291101	日清紡績	セルロース水溶液の製造方法	<p>(3)セルロースの微小繊維化処理が、砥石の回転によって、剪断力、圧縮力が加わる石臼型湿式粉碎機で行われることを特徴とする。</p> <p>石臼型の湿式粉碎機；</p> <p>溝を彫った2枚の砥石のうち1枚は固定され、もう1枚の砥石が所定の間隔をもって回転するもので、該粉碎機の中で原料セルロース繊維が遠心力により移動し、その移動の過程で繊維の長軸に垂直な方向で剪断力や圧縮力等が加わる。</p>	湿式粉碎機（石臼型粉碎機）
235	特開平9-124702	日清紡績	アルカリに溶解するセルロースの製造法	<p>(1)セルロースの微小繊維化処理により、そのマイクロフィブリルの繊維径が1μm以下のものが全体数の95%以上である、アルカリ溶液に溶解性を示すセルロースの製造法。</p> <p>(3)セルロースの微小繊維化処理は、砥石の回転によって、剪断力、圧縮力が加わる石臼型湿式粉碎機で行う。</p> <p>石臼型の湿式粉碎機；</p> <p>溝を彫った2枚の砥石のうち1枚は固定され、もう1枚の砥石が所定の間隔をもって回転するもので、該粉碎機の中で原料セルロース繊維が遠心力により移動し、その移動の過程で繊維の長軸に垂直な方向で剪断力や圧縮力等が加わる。</p>	湿式粉碎機（石臼型粉碎機）
241	WO2001066600	Hercules Incorporated, USA	Stabilized cationic microfibrillar cellulose	<p>均質化、ポンピング、混合、加熱、蒸気暴露、加圧-減圧サイクル、衝撃、粉碎、超音波処理、マイクロ波曝露および製粉の少なくとも1つを、非微小繊維ポリサッカライドに適用する。特に、3000psiの圧力差で非微小繊維ポリサッカライドを3回以上、ホモジナイザーに通すのが良い。</p> <p>マイクロフィブリル化の前に酵素処理をしても良い。</p> <p>セルロースのマイクロフィブリル化→誘導化、誘導化→マイクロフィブリル化のいずれでも良い。</p>	高圧均質化（公知）

271	特開平 6-10288	新王子製紙	微細繊維状セルロースの製造方法	(1)酵素処理、又は薬品処理により前処理した繊維状セルロースを振動ミル粉砕機にて湿式粉砕し、水保持力210%以上の微細繊維状セルロースを得ることを特徴とする、微細繊維状セルロースの製造方法。 粉砕媒体（ビーズまたはボール）の相互作用、及び粉砕容器壁面で生じる剪断作用、衝撃作用、摩擦作用により効率よく繊維状セルロースを微細化できる湿式処理方法。 更に振動ミル粉砕の処理効率を上げるために、繊維状セルロース原料を酵素処理、又は薬品処理（アルカリ処理、酸処理、膨潤薬品処理）の前処理を行い、洗浄後またはその処理液を懸濁液として湿式粉砕処理する。	湿式粉砕（振動ミル）
274	WO9310172	DSM N.V., Neth.	Thermosetting plastic reinforced by cellulose microfibers	(13)Process according to any one of claims 10-12, characterised in that the fibrils are dispersed with a homogeniser.	高压均質化
285	特表 2002-536507	ハーキュリーズインコーポレイテッド ; HERCULES INCORPORATED	誘導微小繊維ポリサッカライド	均質化、ポンピング、混合、加熱、蒸気暴露、加圧-減圧サイクル、衝撃、粉砕、超音波処理、マイクロ波曝露および製粉の少なくとも1つを、非微小繊維ポリサッカライドに適用する。特に、3000psiの圧力差で非微小繊維ポリサッカライドを3回以上、ホモジナイザーに通すのが良い。 マイクロフィブリル化の前に酵素処理をしても良い。 セルロースのマイクロフィブリル化→誘導化、誘導化→マイクロフィブリル化のいずれでも良い。	高压均質化（公知）
317	特公平 7-12370	パーソナルプロダクツカンパニー	フリージングおよび溶媒交換により調製された架橋細孔含有マイクロフィブリルセルロース	セルロース繊維の水溶性スラリーを形成後、セルロース繊維二次壁の少なくとも最外層を実質上完全にマイクロフィブリル状に叩解した工程を含む。 マイクロフィブリル化後、架橋剤を用いて架橋させる。 叩解装置例； ホランダー（Hollander）→スラリーが桶内に導入され、そして波形を付したローラーおよびプレート間に形成されたニップの下にそれを強制して通過させる。このローラーが回転されると、ニップ内の繊維に剪断力が加えられる ジョーダン（Jordan）→その中間に環状スペースを有する2個の嵌め合せコーンを用いている。内方コーンが往復する	叩解（機械的剪断）

				<p>ので、環状スペースに導かれたスラリーは剪断される。</p> <p>ディスク精砕機タイプ→2枚の丸くしたプレートが向かい合った関係にあり、そして少なくとも1枚のプレートがリブを備えており、また少なくとも1枚のプレートが回転する。スラリーはこれらプレートの面間に導入され、そして回転作用により剪断される。</p>	
318	特公平 7-12369	パーソナルプロダクツカンパニー	細孔生成粒状体から製造された架橋マイクロフィブリルセルロース	<p>セルロース繊維二次壁の少なくとも最外層を実質上完全にマイクロフィブリル状に叩解した工程を含む。</p> <p>マイクロフィブリル化後、架橋剤を用いて架橋させる。</p> <p>叩解装置例；</p> <p>ホランダー（Hollander）→スラリーが桶内に導入され、そして波形を付したローラーおよびプレート間に形成されたニップの下にそれを強制して通過させる。このローラーが回転されると、ニップ内の繊維に剪断力が加えられる</p> <p>ジョーダン（Jordan）→その中間に環状スペースを有する2個の嵌め合せコーンを用いている。内方コーンが往復するので、環状スペースに導かれたスラリーは剪断される。</p> <p>ディスク精砕機タイプ→2枚の丸くしたプレートが向かい合った関係にあり、そして少なくとも1枚のプレートがリブを備えており、また少なくとも1枚のプレートが回転する。スラリーはこれらプレートの面間に導入され、そして回転作用により剪断される。</p>	叩解（機械的剪断）
321	特公平 7-12368	パーソナルプロダクツカンパニー	フリーズドライした架橋マイクロフィブリルセルロース	<p>フリーズドライ媒体中で、セルロース繊維二次壁の少なくとも最外層を実質上完全にマイクロフィブリル状に破壊、叩解したセルロース繊維のスラリーを形成する。フリーズドライ媒体としては水若しくはt-ブチルアルコールが良い。</p> <p>マイクロフィブリル化後、架橋剤を用いて架橋させる。</p> <p>叩解装置例；特公平 7-12368 参照</p>	叩解（機械的剪断）

#### 4) MFC 製法の技術分類

MFC の製造に関する特許クレームを整理し、マイクロフibril化技術の分類を試みた（表13）。マイクロフibril化技術は大きく分けて、叩解、粉碎などの摩砕による解繊方法と高圧ホモジナイザーによる解繊とこれらの組合せによる方法がある。しかし、大量の MFC を工業的に安価に安定に製造するためには、叩解、粉碎、高圧ホモジナイザーでは効率や品質に問題があるため、押出機による混練による製法特許が出願されている。

表 13. ミクロフibril化技術の分類と該当特許

	MF 化手法	特許番号	出願人	発明の名称	No.
混練 (押出)	混練（リファイナー処理パルプ）	特開 2005-42283	関西ティール オー; 三菱化学	脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれに用いるパルプ及びセルロース系繊維並びにそのマイクロフibril化方法	53
粉碎	湿式粉碎（石臼型粉碎機）	特開 2001-58888	旭化成工業	軽量珪酸カルシウム硬化体	98
		特許第 3478083	特種製紙	微細フibril化セルロースの製造方法	126
		特開平 10-165823	日清紡績	イオン交換セルロースの製造方法	142
		特開平 9-291101	日清紡績	セルロース水溶液の製造方法	153
		特開平 9-124702	日清紡績	アルカリに溶解するセルロースの製造法	160
	湿式粉碎（振動ミル）	特開平 6-10288	新王子製紙	微細繊維状セルロースの製造方法	189
	パールミル	WO2007001 229	Akzo Nobel, Eka Chemicals	Method for preparing microfibrillar polysaccharide	1
剪断	高速剪断（タービンアジテーター）	DE1963254 0	Thuringisches Institut fuer Textil- und Kunststoff-Forschung e.V., Germany	Procedure for manufacture of microfibers from cellulose	147
叩解	叩解（ディスクリファイナー）	WO2004009 902	日本吸収体技術研究所	超微細セルロース繊維の製造方法および製造装置	170
		特開 2003-15534 9	生物環境システム工学研究所	天然有機繊維からのナノ・メーター単位の超微細化繊維	79
	叩解（機械的剪断）	特公平 7-12370	パーソナルプロダクツカンパニー	フリージングおよび溶媒交換により調製された架橋細孔含有マイクロフibrilセルロース	218
		特公平 7-12369	パーソナルプロダクツカンパニー	細孔生成粒状体から製造された架橋マイクロフibrilセルロース	219
		特公平 7-12368	パーソナルプロダクツカンパニー	フリーズドライした架橋マイクロフibrilセルロース	222

粉碎+ 高圧ホ モジナ イザー	湿式粉碎→高圧 均質化	特許第 3042892	ジェネラールス クリエール	マイクロフィブリルセルロース及び一 次壁植物パルプ、特にビートパルプか らのその製造方法	168
	湿式混合練粉碎 →高圧均質化	特許第 3247391	ロディアシミ	本質的に非晶質のセルロースナノフ ィブリルへの高い置換度を有するカル ボキシセルロースの補充	151
		特許第 3247390	ロディアシミ	セルロースナノフィブリルへの低い 置換度を有するカルボキシセルロー スの補充	152
	粉碎→高圧均質 化	US5817381	Agricultural Utilization Research Institute, USA; Regents of the University of Minnesota	Cellulose fiber based compositions and film and the process for their manufacture	132
特許第 3548120		ロディアシミ ; RHONE - POULENCCHI MIE	変性表面を持つセルロースマイクロフ ィブリル、それらの製造方法およびそ れらの用途	113	
高圧ホ モジナ イザー	高圧均質化	WO2006056 737	Cellucomp Limited, UK	Biocomposite material containing hydrophilic and hydrophobic binders	24
		CA2437616	Bhatnagar, Arpana; Sain, Mohini M.(Can.)	Manufacture of nanofibrils from natural fibers, agro-based fibers and root fibers, by hydrolyzing the pulp, filtering the pulp suspension, freezing the solid residue and defibrillating the solid residue and nanofibrils therefrom	49
		WO9310172	DSM N.V., Neth.	Thermosetting plastic reinforced by cellulose microfibrils	190
		EP859011	Agro Industrie Recherches et Developpements (A.R.D.), Fr.	Process for obtaining cationic cellulose microfibrils or their soluble derivatives as well as celluloses obtained by this process	134
		WO2001066 600	Hercules Incorporated, USA	Stabilized cationic microfibrillar cellulose	91
		特表 2002-53650 7	ハーキュリーズ インコーポレイ テッド ; HERCULES INCORPORATE D	誘導微小繊維ポリサッカライド	109

### 3. MFCの化学修飾関連特許

MFCのマトリックス内での溶解性、分散性を向上させることを目的として、MFCの化学修飾あるいは表面処理に関する特許が出願されている(表14)。MFCの化学修飾の方法としては、架橋化、カチオン化、エーテル置換、アニオン荷電、メチルカルボキシル化、帯電フィルム被覆などの加工、変性処理する多様な手法用いられている。

表 14. 化学修飾、表面処理セルロースナノファイバーの物質特許クレーム

No.	特許番号	出願人	発明の名称	物質クレーム クレーム *( )はクレーム番号	特徴
32	US2005287208	University of Iowa Research Foundation, USA	Crosslinked powered/microfibrillated cellulose II as a pharmaceutical excipient	(1)Cross-linked cellulose comprising: cellulose II cross-linked with a cross-linking agent.	架橋型マイクロフィブリル
91	WO2001066600	Hercules Incorporated, USA	安定なカチオン性マイクロフィブリルセルロース	(1)A derivatized microfibrillar cellulose, derivatized to comprise a substituent that provides cationic charge, further wherein said derivatized microfibrillar cellulose is capable of forming a gel in water at a concentration of less than 1%.	カチオン性マイクロフィブリル
92	FR2800378	Saint Louis Sucre S.A., Fr.	Cellulose microfibrils containing hydroxyl groups substituted by ether groups essentially on surface, their preparation method and their use	1 エーテル基で置換された水酸基を有するセルロースマイクロフィブリル	エーテル置換マイクロフィブリル
109	特 表 2002-536507	ハーキュリーズインコーポレイテッド; HERCULES INCORPORATED	誘導微小繊維ポリサッカライド	(1)置換基を含むように誘導された誘導微小繊維ポリサッカライドであって、該静電的な官能性が陰イオン電荷からなる誘導微小繊維ポリサッカライド。	陰イオン電荷微小繊維
113	特 許 第 3548120	ロディアシミ; RHONE-POULENC CHIMIE	変性表面を持つセルロースマイクロフィブリル、それらの製造方法およびそれらの用途	(1)セルロースマイクロフィブリルの表面に存在するヒドロキシル官能基が、当該ヒドロキシル官能基と反応することが可能な、少なくとも一つのイソシアネートによりエーテル化されることにおいて、および表面置換度(DSS)が少なくとも0.05であることにおいて特徴付けられる変性表面を持つセルロースマイクロフィブリル。	エーテル化マイクロフィブリル
121	WO9938892	Saint Louis Sucre S.A., Fr.	Parenchyma cellulose substituted with carboxyalkyl groups and its manufacture	カルボキシアルキル基で置換されたマイクロフィブリルセルロース	カルボキシアルキル基置換マイクロフィブリル

134	EP859011	Agro Industrie Recherches et Developpements (A.R.D.), Fr.	Process for obtaining cationic cellulose microfibrils or their soluble derivatives as well as celluloses obtained by this process	カチオン性セルロースマイクロフィブリル	カチオン性マイクロフィブリル
157	特開平9-216952	エルファトケムソシエテアノニム ; ELF ATOCHEM SOCIETE ANONYME	伝導性マイクロフィブリルセルロースと、それを含む複合材料	(1)平均長さが1マイクロメートル以上で、直径が約2~30ナノメートルで、形状因子は60以上で、結晶化率は20%以上、好ましくは70%以上で、厚さが約10~約100ナノメートルのポリピロールの伝導性フィルムで被覆されていることを特徴とする個別化されたマイクロフィブリルセルロース。	伝導性フィルム被覆マイクロフィブリル
162	特表平11-513425	ロディアシミ	表面改質されたセルロースマイクロフィブリル、その製造方法及び複合材料におけるその使用方法	(1)表面に存在する水酸基の25%以上がこの水酸基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有する少なくとも一種の有機化合物によりエステル化されており、長さ/平均径の比が20以上であって平均径が1~50nmである表面改質されたセルロースマイクロフィブリル。	エステル化マイクロフィブリル
169	特許第3042892	ジェネラルスクリエール	マイクロフィブリルセルロース及び一次壁植物パルプ、特にビートパルプからのその製造方法	(1)少なくとも80%の一次壁を含み、かつカルボン酸により帯電されているセルロースであって、マイクロフィブリル化されており、かつ、ガラクトツロン酸により帯電されていることを特徴とする該セルロース。 (4)約2nm~約4nmの断面を有するマイクロフィブリルを含む請求項1~3のいずれか1項に記載のマイクロフィブリルセルロース。	カルボン酸帯電マイクロフィブリル

#### 4. MFC の用途特許動向

##### 1) MFC の用途特許の概要

抽出した 233 件の特許の内、主に物質あるいは製造技術を主体とする特許を除く 199 件は用途クレームを主体とする特許であった。199 件の特許に記載されている用途分野の内訳は下記の通りであった。用途特許としては、抄紙・紡糸関係と機能性材料で全体の 70% を占めている。機能性材料としては濾材、膜用途に関するものが多く、その他、コーティング材料、バインダー等の用途に関するものが該当する。

表 15. セルロースナノファイバーの用途別特許数

用途分野	件数
抄紙・紡糸	75
機能性材料	66
食品	18
複合材料(無機材料を含む)	17
化粧品・トイレタリー	9
構造材料	6
医薬品	8
合計	199

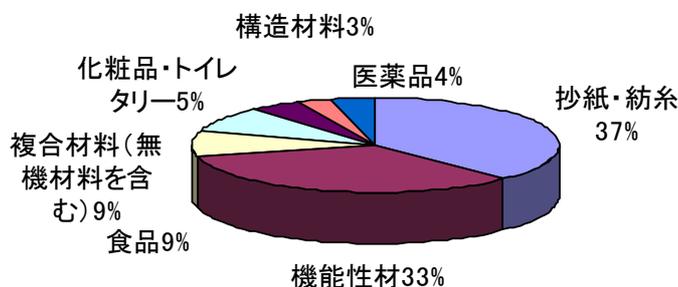


図 3. MFC の用途分野

## 2) MFC 強化複合材料に関する特許動向

表 15 で示した複合材料(複合体組成物)に関する用途特許 17 件から無機材料関連の特許 1 件を除いた 16 件と、物質、製造に関する特許で用途クレームのある特許 3 件を加えて、合計 19 件を複合材料に関する用途クレーム特許として抽出した。19 件のうち、実施例などで組成物成分として熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などを用い、物性データにより強度が改良されているとした複合材料に関する特許は 13 件であった(表 16)。最近の MFC 強化複合材料に関する特許動向として、豊田自動織機、京大連合チームによる出願特許が注目される。

豊田自動織機からは、MFC を用いた複合材料部品に関する特許が出願されている (JP2006-312688)。MFC、50~75 重量%、フェノール樹脂 25~80 重量%からなる複合材料は、摩滅荷重が 2000N 以上、線膨張係数が  $30 \times 10^{-6}/K$  以下であり、圧縮機の摺動部品に有用としている。また、ほぼ同じ手法で得られる複合材料の表面粗さは  $R_a$  が  $0.50 \mu m$  以下、 $R_{max}$  が  $10 \mu m$  以下で、曲げ強度 170MPa、曲げ弾性率 10.0GPa であり、自動車の車体表面として使用できるとしている (JP2006-312281)。豊田自動織機の特許の MFC は、いずれもダイセル化学工業株式会社製、セリッシュ KY-1000G を使用している。

一方、京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/NTT の連合チームは京都大学

矢野らの研究成果をベースに国際特許 (PCT) を出願している。特許 WO2006082964 は、京都大学矢野らが発明者である特開 2006-241450「繊維強化複合材料およびその製造法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体」の PCT 国際出願である。この特許は、マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造する方法に関する。実施例はバクテリアルセルロースと MFC で実施している。バクテリアルセルロースまたは MFC を製膜後、紫外線硬化アクリル樹脂に浸漬、紫外線で硬化した後、160℃ポストキュアして得られた繊維強化複合材料の物性は、バクテリアルセルロースで、線熱膨張係数  $17 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率 80.1%、MFC で、線熱膨張係数  $22 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率 83.1 であった。この複合材料は有機電界発光素子及び受光素子として利用が可能である。

また、特許 WO2006082803 は、化学修飾(アセチル化)したバクテリアルセルロース、あるいは MFC を用いた繊維強化複合材料の製法に関する特許であり、有機電界発光素子及び受光素子として開発可能であるとしている。

表 16. MFC で強化されたコンポジット特許

No.	特許番号	出願人	発明の名称	組成物の特性	用途	組成物素材	物性データ
8	JP2006-312688	豊田自動織機	摺動部材	摺動部材の、少なくとも摺動面側が、セルロースマイクロフィブリルからなる繊維材と、該繊維材を保持する樹脂とを含む複合材料から構成される。該複合材料を 100 重量%としたときに前記繊維材を 1~99 重量%含むのが好ましく、さらに好ましくは 50~75 重量%である。さらに、前記複合材料は、フッ素樹脂、黒鉛、および、二硫化モリブデンのうちの少なくとも 1 種を含む固体潤滑剤を含。 セルロースマイクロフィブリル (ダイセル化学工業株式会社製、セリッシュ K Y - 100 G) を使用	圧縮機の摺動部品	セルロースマイクロフィブリル 50~75 重量%、フェノール樹脂 25-80%。	摩滅荷重が 2000N 以上、線膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}/K$ 以下
9	JP2006-312281	豊田自動織機	外板部材	少なくとも外側表面部が、セルロースマイクロフィブリルからなる繊維材と、繊維材を保持する樹脂と、からなる複合材料から構成される。繊維材は、複合材料を 100 重量%としたときに 1~99 重量%含まれるのが好ましく、さらに好ましくは 20~75 重量%である。	車両の車体表面	セルロースマイクロフィブリル 50~75 重量%、フェノール樹脂 25-80%。	表面粗さは $R_a$ が $0.50 \mu m$ 以下、 $R_{max}$ が $1.0 \mu m$ 以下 曲げ強度 170MPa

				また、外側表面部は、車両の車体表面であるのが望ましいセルロースマイクロフィブリル（ダイセル化学工業株式会社製、セリッシュKY-100G）を使用			曲げ弾性率 10.0GPa
15	WO2006082964 (特開2006-241450)	京都大学 / 口一ム / 三菱化学 / 日立製作所 / パイオニア/NTT	Fiber-reinforced composite material and method for production thereof, and precursor for producing fiber-reinforced composite material	マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造するに当たり、繊維強化複合材料の繊維含有率を十分に少なく、また、所望の任意の繊維含有率に調整する。含水繊維集合体に含まれる水を、水と含浸用液状物との双方に相溶性を有する液体と置換して繊維強化複合材料製造用前駆体を得る。この繊維強化複合材料製造用前駆体に含まれる液体を含浸用液状物と置換した後、含浸用液状物を硬化させる。	有機電界発光素子及び受光素子	バクテリアルセルロース、またはMFCを製膜後、紫外線硬化アクリル樹脂に浸漬、紫外線で硬化後、160℃ポストキュア	線熱膨張係数 $17 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率 80.1% (バクテリアルセルロース) 線熱膨張係数 $22 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率 83.1 (MFC)
16	WO2006082803	京都大学 / 口一ム / 三菱化学 / 日立製作所 / パイオニア/NTT	Manufacture of transparent fiber-reinforced composite materials	セルロース繊維の集合体にマトリックス材料を含浸させてなる繊維強化複合材料の製造において、該セルロース集合体の水酸基を化学修飾し、誘導体セルロース集合体を得、これをマトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、前記繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させる化学修飾繊維強化複合材料の製造	有機電界発光素子及び受光素子	乾燥 NanoMFCシートを無水酢酸：酢酸 9：1 でアセチル化し、化学修飾処理。アクリル樹脂に含浸させて紫外線照射により硬化させることにより化学修飾した複合 NanoMFCシートを得た。	NanoMFC: 化学修飾度：7.2%

24	WO2006056737	Cellucomp Limited, UK	Biocomposite material containing hydrophilic and hydrophobic binders	セルロース ミクロフィブリルネットワークから構成されるセルロースフラグメントと親水性バインダーと疎水性バインダーからなる組成物及びその製法。剛性、強度、韌性に優れ、水を不透過	ラミネート、チューブ (例: 釣竿)	親水性バインダー (ヘミセルロース、アクリル樹脂、ポリビニル酢酸、ゼラチン、グアガム)、疎水性バインダー (エポキシ樹脂(ビスフェノール A)、ポリウレタン、フェノール樹脂)	ヤングモジュラス=18GPa, 引張り強度 = 250MPa, 韌性 = 10MJ/m3
53	JP2005042283	関西ティールオー(株); 三菱化学(株)	脂肪族ポリエステル組成物の製造方法とそれを用いるパルプ及びセルロース系繊維並びにそのミクロフィブリル化方法	(A) 脂肪族ポリエステル 1~100 重量%、(B)ポリ乳酸 99~0 重量%とからなる樹脂成分 1~99.9 重量部と、(C)一次壁及び二次壁外層を傷つけた前処理パルプ及び/又はセルロース系繊維からなる繊維成分 99~0.1 重量部とを、(D)セルロース非晶領域膨潤剤の存在下で熔融混練する脂肪族ポリエステル組成物の製造方法。	家庭用雑貨、包装材料	脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸	(A)/(B)/(C)=9/1/3 ; MFR=0.21, 曲げ剛性 =6630MPa, 破断強度 =58MPa
63	JP2004231796	兵庫県; 独立行政法人産業技術総合研究所	扁平セルロース粒子または繊維状微細セルロースを用いた新規複合体	高分子系の母材に対して、幅が1~50μm、長さが1~50μm、且つ厚さが0.1~10μmの扁平セルロース粒子を1~100重量%添加してなる複合体。繊維状微細セルロースは物性改善成分により表面処理(請求項10)→マレイン酸変性、カルボキシ変性、グラフト化、シランカップリング	成形品	ゴム、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、生分解性高分子	オレフィン系TPE/セルロース粒子 =9/1 : 50% 伸び時の引張り応力 =2.14Mpa (TPE : 1.94MPa)、破断時伸び =260% ( TPE : 320%)

78	JP3641690 (登録)	関西 ティーエ ルオー (株)	セルロー スミクロ フィブリ ルを用い た高強度 材料	固形分の 65~100 重量%のセル ロースミクロフィブリル及び 0 ~35 重量%の添加剤からなり、 室温及び相対湿度 60%の条件 における三点支持中央集中荷 重方式による測定法における 曲げ強度が 200MPa~400MPa である高強度材料。添加剤が熱 硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂、 又はデンプン	家電製 品の筐 体、事 務機 器、家 具、ダ ッシュ ボード	熱硬化性樹 脂又は熱可 塑性樹脂、 又はデンプ ン	曲げ強度： 澱粉組成 物； 280-320MP a 熱可塑性 樹脂組成 物(ポリ乳 酸)；200- 220MPa 熱可塑性 樹脂組成 物(フェノ ール樹 脂)；35- 400 MPa
102	JP2003528 935	サント ルナシ ヨナル ドゥラ ルシェ ルシュ シャン ティフ イク； CENT RE NATIO NAL DE LA RECH ERCH E SCIEN TIFIQ UE	有機溶媒 中の特に セルロー スの微細 繊維およ び/また は微結晶 分散物	セルロース、キチン、ならびに $\beta$ 1 $\rightarrow$ 3 グルカン、 $\beta$ 1 $\rightarrow$ 3 キシラ ンおよび $\beta$ 1 $\rightarrow$ 4 マンナンのような 多糖類よりなる群から選ば れ、親水性部分と疎水性部分と を保有する化合物をさらに含 有する、小繊維状有機物質の微 細繊維および/または微結晶状 粒子の、有機溶媒中のコロイド 分散物	複合材 料、コ レステ リック 液晶、 ゲル化 剤	実施例： ポリプロピ レン、ポリ スチレンと の複合材料	ポリステ レン弾性 率 10 倍増
120	JP2002503 621	ロディ アシ ミ； RHON E-POU LENC CHIMI E	ミクロフ ィブリル 及びミネ ラル粒子 をベース にした組 合せ、製 造並びに 使用	平均直径が0.8 $\mu$ mよりも小さい ミクロフィブリル；及び少なく とも一種のミネラル粒子を 含む乾燥形態の組合せとその製 造方法、及びポリマーを含む組 成物におけるそのような組成 物の使用に関する。	複合材 料；床 材、エ ンジン 支持 体、車 両カタ ピラト ラック 部材、 靴底、 伝動ベ ルト、 タイヤ、電	エラストマ ー、ポリマ ー、コポリ マー	A)セルロス/シ リカ = 5.4/94.6 , SBR/ (A) =100/60.9 ；加硫ゴム 物性： 100%モジュ ラス 4.1Mpa、 300%モジュ ラス 13.9Mpa、 破断点歪 420%、破 壊応力

					池隔離 板 他	20.9MPa	
157	JP0921695 2	エルフ アトケ ムソシ エテア ノニ ム ; ELF ATOC HEM SOCIE TE ANON YME	ポリピロ ールの伝 導性フィ ブリンセル ロースと、 そのコロ イド分散 体の製造 方法。さ らに該ポ リピロー ル被覆ミ クロフィ ブリンセル ロースと ポリマー ラテックス からなる 組成物及 び、該組 成物から 得られる 粉末、フ ィルム、 ペレット →板。ポ リマーラ テックス と、請求 項 1 に記 載のポリ ピロール 被覆ミク ロフィブ リンセル ロース充 填材とで 構成され る水性組 成物。	強化材 および電 気伝導材 の両方の 特性を有 する複合 材料伝導 性ワニス 、インキ 、塗料	ポリマー ラテックス (スチレン /ブチル アクリレ ートコポリ マー)		
174	9509694	エルフ アトケ ムソシ エテア ノニ ム	マイクロ フィブリ ルセルロ ース強化 ポリマー とその利 用	マイクロ フィブリ ルセルロ ース複合 材料と、 それに対 応するラ テックス 、粉末、 フィルム 及び繊維 としての 利用。熱 可塑性ポ リマーマ トリックス と、セル ロース充 填材とを 含む組成 物におい て、セル ロース充 填材が個 別化され たミクロ フィブリ ルセルロ ースで構 成され、 このミク ロフィブ リンセル ロースは 平均長さ がマイクロ メートル 以上であ り、直径 が約 2 ~ 30 ナノメ ートルで あり、形 状因子が 60 以上 であり、 結晶化率 は 20% 以上、好 ましくは 70% 以 上である ことを特 徴とする 組成物。	塗料、 熱可塑性 ポリマー (スチレ ン/ブチ ルアクリ レートコ ポリマー )	ナノ複 合材料、 水溶性接 着剤 (ポリ マー/ミ クロフィ ブリル セルロ ール複 合材料)	
190	WO93101 72	DSM N.V., Neth.	Thermose tting plastic reinforced by cellulose microfibe rs	熱硬化性 樹脂とセ ルロース マイクロ ファイバ ーからな る組成物 。セルロ ースマイ クロファ イバーは アスペク ト比が少 なくとも 50、長さ は少なく とも 0.5 μm、結 晶化率は 少なくと も 60% であるミ クロフィ ブリルセ	繊維強 化複合 材料	熱硬化性 樹脂 (不 飽和ポ リエステ ル、エポ キシ樹脂 、メラン ミン-ホル ムアルデ	引張強度 =132MPa, 伸び =0.91%, 引張モジュ ラス =15.5GPa, 曲げ強度

				ルロースである。上記組成物からなる粉体、ペースト、プレートと、それらからなる物品。	ヒド樹脂(他)	=226MPa, 曲げモジュラス=14.5GPa,
--	--	--	--	---	---------	------------------------------

この他、WO2006056737 (Cellucomp Limited) は、セルロースマイクロフィブリルと親水性ポリマー及び疎水性ポリマーからなる組成物に関する特許で、剛性、強度、靱性に優れた複合材料が得られるとしている。JP2005042283 (関西ティールオー (株) ; 三菱化学 (株)) は、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸、一次壁及び二次壁が傷ついたパルプ及びセルロース系繊維を、セルロース非晶領域膨潤剤の存在下で熔融混練する脂肪族ポリエステル組成物の製造に関する特許である。この特許では脂肪族ポリエステル組成物自体に関する物質クレームは規定されていない。一方、JP3641690 (関西ティールオー (株)) は、セルロースマイクロフィブリルを用いた高強度材料に関する物質特許である。固形分の65~100重量%のセルロースマイクロフィブリル及び0~35重量%の添加剤からなり、特定の測定法における曲げ強度が200MPa~400MPaである高強度材料をクレームしている。セルロースマイクロフィブリル含量の比較的高い複合材料を規定しており、樹脂組成物(添加剤)としては、熱硬化性樹脂(フェノール樹脂)又は熱可塑性樹脂(ポリ乳酸)及びデンブンを用いた実施例を示している。

JP2003528935(CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE) は、有機溶媒中のセルロースの微細繊維と他の組成物成分を分散させた分散物をクレームしており、それらとポリマーとの複合組成物も強度が改善されることを示している。JP2004231796 (兵庫県; 独立行政法人産業技術総合研究所) では、扁平セルロース粒子または繊維状微細セルロースを用いた新規複合体に関する特許である。クレームは全て物質クレームであり、特定形状の扁平セルロース粒子あるいは繊維状微細セルロースの利用をクレームしている。

海外から出願されている強化複合材料に関する特許でも、強化用材料として加えるセルロース繊維の形状をクレームしている特許は多い。JP2002503621 (ロディアシミ; RHONE-POULENC CHIMIE) では、平均直径が0.8 $\mu$ mよりも小さいマイクロフィブリルとミネラル粒子、さらにポリマーを含む組成物をクレームしている。実施例では、エラストマーとして天然ゴム、ポリブタジエンが使用されている。JP09509694 (エルファトケムソシエテアノニム) は、マイクロフィブリルセルロース強化ポリマーとその利用に関する特許であり、平均長さがマイクロメートル以上、直径が約2~30ナノメートル、形状因子が60以上、結晶化率は好ましくは70%以上であることを特徴とするマイクロフィブリルセルロースで強化されたポリマー/セルロース複合材料をクレームしている。ラテックスポリマーとして実施例では、スチレン/ブチルアクリレートコポリマーの組成物を調製し、その弾性率等を計測している。WO9310172 (DSM N.V.) では、アスペクト比が少なくとも

50、長さは少なくとも  $0.5\mu\text{m}$ 、結晶化度は少なくとも 60%であるマイクロフィブリルセルロースと熱硬化性樹脂からなる組成物とその製造法をクレームしている。実施例ではメラミン-ホルムアルデヒド樹脂を用いた組成物の強度物性を示している。

JP0921695 (エルファトケムソシエテアノニム) は、ポリピロール被覆によって電気伝導性を付与したマイクロフィブリルセルロースと、そのコロイド分散体の製造方法に関する特許であり、該ポリピロール被覆マイクロフィブリルセルロースとポリマーラテックスからなる組成物をクレームしている。実施例で用いられているポリマーラテックスはスチレン/ブチルアクリレートコポリマーである。

表 16 にリスト化しなかった特許では、FR-2800378 (Saint Louis Sucre S.A) 及び JP-3548120 (ロディアシミ; RHONE-POULENCCHIMIE) は、エーテル化(変性)したセルロースマイクロフィブリルに関する用途クレームはあるが、具体的な複合材料の実施例は記載されていない。また、JP3496155 (エバーコーンインク) は、微小繊維で強化した生分解性澱粉エステル複合材料に関する特許であり、JP-A-11513425 (ロディアシミ) 表面改質されたセルロースマイクロフィブリルを酢酸セルロースフィルム強化に用いる特許である。さらに、JP06158585 (オスダーレイ) は無機材料(石灰)との複合材料に関する特許である。

### 3) 京都大学矢野グループの繊維強化複合材料特許

京都大学矢野らによる繊維強化複合材料の開発に関する特許は、CAPlus での英語キーワードによる検索では 6 件検出されているが、別途行った日本語検索では 11 件検出されている。CAPlus での検索では、発明の名称、要約、請求項に英語キーワード (microfibril?、あるいは nanofiber) がない場合には検出されないため、検出件数が少なくなったと考えられる。表 16 と一部重複するが、表 17 に京都大学矢野らによる繊維強化複合材料の開発に関する特許をまとめて示した。これまで紹介した京大連合チームあるいは関西ティーエルオーからの出願特許の他に、ニチハ(株)、木村化工機(株)からも複合材料に関する特許が出願されている。

第 3 章で延べるように、MFC、CW、MCC の製造と利用に関する研究分野で、世界的に高いアクティビティを有する研究者としては、京都大学矢野の他にカナダの Mohini Sain、ノルウェーの Kristiina Oksman (現在、スウェーデン、ルーレア工科大学)、フランスの Alain Dufresne、スウェーデン Berglund Lars らがいるが、彼らの研究成果に基づく特許出願件数は意外と少ない。製品イメージが明確な用途開発特許を数多く出願している点でも京都大学矢野らのアクティビティは注目される。

表 17. 京都大学矢野グループの繊維強化複合材料関連特許

公開番号	発明の名称	出願人	公開日	発明者	要約	主要な請求項	製法/物性
JP2002-292608	木質系材料及その製法の造法	ニチハ株式会社	2002/10/9	矢野浩之；中原進	(57)【要約】【課題】環境負荷の少ない手法でもって再構築した高強度で、リサイクル可能で、生分解性を有する木質系基材と、その製造方法を提供する。【解決手段】可塑化及びフィブリル化の進んだパルプ繊維の集合体であって、各パルプ繊維が、高度に絡み合い、接近したフィブリル相互間において、強固な繊維間結合点2が形成されたことを特徴とする木質系基材1。	【請求項1】可塑化及びフィブリル化の進んだパルプ繊維の集合体であって、各パルプ繊維が高度に絡み合い、接近したフィブリル相互間において、強固な結合点が形成されたことを特徴とする木質系基材。	澱粉のりとフィブリル化パルプ繊維ノオ混練で、曲げ強度150Mpa, 曲げヤング係数；13GPa
JP2003-201695	セルロースマイクロフィブリルを用いた高強度材料	関西テイエロ株式会社	2003/7/18	矢野浩之；中原進	【課題】マイクロフィブリルを用いて、高い強度を有する複合材料を提供すること【解決手段】70～100重量%のマイクロフィブリル及び0～30重量%の添加剤からなる高強度複合材料。添加剤としては、バインダー等が例示できる。	【請求項1】固形の65～100重量%のセルロースマイクロフィブリル及び0～35重量%の添加剤からなる高強度材料【請求項5】固形の65～99重量%のセルロースマイクロフィブリル及び1～35重量%の添加剤からなる請求項1～4のいずれかに記載の材料。【請求項6】添加剤が熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の材料。【請求項7】添加剤がデンプンである請求項1～5のいずれかに記載の材料。	熱硬化性樹脂又は熱可塑性樹脂、又はデンプン 曲げ強度：澱粉組成物；280-320MPa 熱可塑性樹脂組成物(ポリ乳酸)；200-220MPa 熱可塑性樹脂組成物(フェノール樹脂)；35-400MPa

JP2004-292970	機能シート及びその製造方法	木村化工機株式会社	2004/10/21	矢野浩之；田尻忠昭；石田敏夫；関紀繁；比村卓相	<p>粒子径が 2000<math>\mu\text{m}</math> 以下の粉粒状の機能性物質と、古紙を主たる成分とする古紙原料を湿式で磨砕して微細繊維化することにより調製したセルロースマイクロフィブリルスラリーとを混合した後、シート化する。また、粒子径が 2000<math>\mu\text{m}</math> 以下の粉粒状の機能性物質と、セルロースマイクロフィブリルスラリーとを、粉粒状の機能性物質が乾燥基準で 50~97 重量%、セルロースマイクロフィブリルが乾燥基準で 3~50 重量%となるような割合で混合した後、シート化する。前記粉粒状の機能性物質と、混合スラリーを、毛細管現象を利用した脱水方法により脱水した後、シート化する。</p>	<p>【請求項 1】粒子径が 2000<math>\mu\text{m}</math> 以下の粉粒状の機能性物質と、古紙を主たる成分とする古紙原料を微細繊維化したセルロースマイクロフィブリルを、乾燥基準で、粉粒状の機能性物質：50~97 重量%セルロースマイクロフィブリル：3~50 重量%の割合で含有することを特徴とする機能性シート。【請求項 2】前記粉粒状の機能性物質が、吸放湿機能、VOC の吸着機能、酸化分解機能、滅菌・殺菌機能からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの機能を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載の機能性シート。【請求項 3】前記粉粒状の機能性物質が、木粉、ゼオライト、シリカゲル、活性炭、酸化チタン、貝殻粉碎物、珪藻土からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の機能性シート。</p>	機能性物質：木炭、MFC 含量：70% 曲げ強度：40.2N/mm <sup>2</sup> )
---------------	---------------	-----------	------------	-------------------------	---	--	--

JP2005-042283	脂肪族ポリエステル樹脂の製造法	関西工業株式会社	2005/2/17	矢野浩之；矢野一憲；茂木優子	【課題】樹脂成分の前処理を必要とすることなく、汎用の混練手段で、樹脂成分中に繊維成分を均一に微細分散させて、高剛性で高強度なファイバー/生分解性樹脂複合材料を製造する。【解決手段】脂肪族ポリエステル(A)1~100重量%と、ポリ乳酸(B)99~0重量%とからなる樹脂成分1~99.9重量部と、一次壁及び二次壁外層を傷つけた前処理パルプ及び/又はセルロース系繊維(C)からなる繊維成分99~0.1重量部とを、セルロース非晶領域膨潤剤(D)の存在下で熔融混練する脂肪族ポリエステル樹脂成分を解繊してマイクロフィブリル化すると共に樹脂成分中に均一に微細分散させることができる。	【請求項1】一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるパルプ。【請求項2】一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるセルロース系繊維。【請求項3】一次壁及び二次壁外層を傷つけてなるパルプ及び/又はセルロース系繊維(C)を、セルロース非晶領域膨潤剤(D)の存在下に混練することにより、繊維成分を解繊することを特徴とするパルプ及び/又はセルロース系繊維のマイクロフィブリル化方法。【請求項4】(a)脂肪族ジオールと、(b)脂肪族ジカルボン酸及び/又はその誘導体とを反応させて得られる脂肪族ポリエステル樹脂成分(A)からなる樹脂成分1~99.9重量部と、一次壁及び二次壁外層を傷つけた前処理パルプ及び/又はセルロース系繊維(C)からなる繊維成分99~0.1重量部とを、セルロース非晶領域膨潤剤(D)の存在下で熔融混練処理することを特徴とする脂肪族ポリエステル組成物の製造方法。	脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸 A)/(B)/C)=9/1/3 MFR=0.21, 曲げ剛性=6630MPa, 破断強度=58MPa
JP2005-059513	木質セメント板の製造方法	ニチハ株式会社	2005/3/10	矢野浩之；相澤秀雄	本発明は木質セメント板の木質補強材の使用量を減らして、強度が充分確保されるようにすることを課題とする。【解決手段】水硬性無機材料と、微小繊維状セルロースを含む木質補強材とを主体とする原料混合物を加水した上で基板上に撒布してマトをフォーミング	【請求項1】水硬性無機材料と、微小繊維状セルロースを含む木質補強材とを主体とする原料混合物を加水した上で基板上に撒布してマトをフォーミング	セメント:75、木炭:24.9、微小sね二条セルロース0.1の混合で曲げ強度、11.7⇒12.8MPa

					<p>状セルロースを含む木質補強材とを主体とする原料混合物を加水した上で基板上に撒布してマットをフォーミングし、該マットを圧縮、養生、硬化せしめる木質セメント板の製造方法。【請求項2】該微小繊維状セルロースは平均径0.01~1μm、平均長さ100~1000μmである請求項1に記載の木質セメント板の製造方法。</p>		
JP2005-060680	繊維強化複材及びその製法並びに線板	国立大 化学法人 京都大 学；ロ ーム株 式会社； 三菱化 学株式 会社； 株式会 社日立 製作所； パイオ ニア株 式会社； 日本電 信株式 会社	2005/3/10	矢野浩之；杉山淳司；能木雅也；岩本伸一朗；栗原隆；松浦徹；半田敬信；永井晃；三輪崇夫；竹澤由高	<p>【課題】温度条件や波長等に影響を受けなく、常に高い透明性が維持され、かつ、繊維とマトリックス材料との複合化により様々な機能が付与された繊維強化複合材料を提供する。【解決手段】平均繊維径が4~200nmの繊維とマトリックス材料とを含有し、50μm厚換算における波長400~700nmの光線透過率が60%以上である繊維強化複合材料。可視光の波長(380~800nm)より短い平均繊維径を有する繊維を用いるため、繊維による可視光の屈折が生じにくく、温度変化や波長変化が起きても、繊維とマトリックス材料との界面での可視光の散乱ロスが発生しにくい。このため、50μm厚可視光透過率60%以上の高い透明性を安定して保持することができる。</p>	<p>【請求項1】平均繊維径が4~200nmの繊維とマトリックス材料とを含有し、50μm厚換算における波長400~700nmの光線透過率が60%以上である繊維強化複合材料。【請求項2】請求項1において、繊維がセルロース繊維であることを特徴とする繊維強化複合材料。【請求項3】請求項2において、該セルロース繊維がアセチル化されていることを特徴とする繊維強化複合材料。【請求項4】請求項3において、該セルロース繊維がマイクロフィブリルセルロース繊維を更に磨砕処理してなることを特徴とする繊維強化複合材料。【請求項11】</p>	<p>NanoMFCシートにエポキシ樹脂を含んだワニスを含浸塗工して、プリプレグを製造し、両面に銅箔を設置してプレスで加熱圧着することにより銅張積層板を得た。スルーホールを形成後、両面の導体部分に所定の配線回路をレジスト露光現像、エッチング工程により形成して内層用両面配線基板を得た。この内層用配線基板を複数枚と最外層の銅箔2枚を用いて、プリプレグを接着層としてプレスによる加熱圧着で多層板を形成し、スルーホールを形成</p>

						請求項 1 ないし 10 のいずれか 1 項において、該繊維の含有率が 10 重量%以上であることを特徴とする繊維強化複合材料。請求項 2 2】 請求項 1 ないし 17 のいずれか 1 項に記載の繊維強化複合材料よりなる透明基板と、該透明基板上に形成された配線回路とを有することを特徴とする配線基板。【請求項 2 3】 請求項 2 2 において、該透明基板が受動素子を内蔵することを特徴とする配線基板。	し、更に最外層の導体部分に所定の配線回路をレジスト露光現像、エッチング工程により形成して最終的に多層配線基板を得た。 配線基盤特性 曲げ強度： 320MPa 曲げ弾性率 18GPa 線熱膨張率 8×10 <sup>-6</sup> /K 比誘電率 2.8 誘電正接 0.027
JP2006-035647	透明積層体	国立大 学法人 京都大 学；ロ ーム株 式会社； 三菱化 学株式 会社； 株式会 社日立 製作所； パイオ ニア株 式会社； 日本電 信電話 株式会 社	2006/2 /9	矢野浩 之；杉 山淳司； 能木雅 也；栗 原隆； 松浦徹； 半田敬 信；宮 寺敏之	(57)【要約】 (修正有)【課題】温度条件や波長等に影響を受けるとなく、常に高い透明性が維持され、軽量で、かつ、基材と透明導電膜との線熱膨張係数差に起因する透明導電膜の破損、それによる導電性の低下や、繰返し応力等によるそれ自体の破損の問題のない透明導電膜形成透明積層体を提供す。【解決手段】平均繊維径が 4～200nm の繊維とマトリックス材料とを含有し、50μm 厚換算における波長 400～700nm の光線透過率が 60%以上である繊維強化複合材料よりなる基材の表面に透明導電膜が形成されてなる透明積層体。該繊維がセルローズ	【請求項 1】 平均繊維径が 4～200nm の繊維とマトリックス材料とを含有し、50μm 厚換算における波長 400～700nm の光線透過率が 60%以上である繊維強化複合材料よりなる基材の表面に形成された透明導電膜とを有することを特徴とする透明積層体。【請求項 5】 請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項において、該セルローズ繊維がバクテリアセルロースであることを特徴とする透明積層体。【請求項 10】 請求項 9 において、該セルローズ繊維がマイクロフィブリルセルローズ繊維を更に磨砕処理してなることを特徴とする透明積	アクリル樹脂複合 MFC シート、グラインダー処理により得られた NanoMFC (平均繊維径 60nm) を、0.2% 水懸濁液に調製後、ガラスフィルターで濾過して製膜した。これを 55℃ で乾燥し NanoMFC シートを得、アクリル樹脂に含浸させて紫外線照射により硬化させることによりアクリル樹脂複合 NanoMFC シートを得た。

					繊維であり、該透明導電膜が複合金属酸化物であることが好ましい。	層体。	線熱膨張係指数 ; 12×10 <sup>-6</sup> /K。曲げ強度 ; 300Mpa, 曲げ弾性率 ; 17GPa
JP2006-036926	繊維強化複合材料	国立大 学法人 京都大 学 ; ロ ーム株 式会社 ; 三菱化 学株式 会社 ; 株式会 社日立 製作所 ; パイオ ニア株 式会社 ; 日本電 信電話 株式会 社	2006/2 /9	矢野浩 之 ; 杉 山淳司 ; 能木雅 也 ; 栗 原隆 ; 松浦徹 ; 半田敬 信	【課題】 温度条件や波長等に影響を受けることなく、常に高い透明性が維持され、かつ、繊維とマトリックス材料との複合化により様々な機能が付与された繊維強化複合材料を提供する。【解決手段】 繊維集合体と、該繊維集合体に含浸されたマトリックス材料とを備える繊維強化複合材料であって、該繊維集合体の走査電子顕微鏡画像を二値化して得た二値画像から作製した一方向ランレングス画像を統計解析して得られる、該繊維集合体の空孔領域に相当する明所領域の線分長さをLとしたとき、L $\geq$ 4.5 $\mu$ mの線分の合計長さが、全解析長さの30%以下である繊維強化複合材料。【請求項3】 請求項1又は2において、該繊維がセルロース繊維であること	【請求項1】 繊維集合体と、該繊維集合体に含浸されたマトリックス材料とを備える繊維強化複合材料であって、該繊維集合体の走査電子顕微鏡画像を二値化して得た二値画像から作製した一方向ランレングス画像を統計解析して得られる、該繊維集合体の空孔領域に相当する明所領域の線分長さをLとしたとき、L $\geq$ 4.5 $\mu$ mの線分の合計長さが、全解析長さの30%以下であることを特徴とする繊維強化複合材料。【請求項2】 請求項1において、該繊維の平均繊維径が4~200nmであることを特徴とする繊維強化複合材料。【請求項3】 請求項1又は2において、該繊維がセルロース繊維であることを特徴とする繊維強	BC セルロー

					維が極めて微細かつ緻密なネットワークを形成した三次元交叉構造体よりなる繊維集合体にマトリックス材料を含浸させたものである。	化複合材料。【請求項4】 請求項3において、該セルロース繊維がバクテリアセルロースであることを特徴とする繊維強化複合材料。	
JP2006-208982	低膨張性光導路フィルム	熱学法人; 京都大学; 日本電信株式会社; パイオニア株式会社; 株式会社日立製作所; 三菱化学株式会社; ローム株式会社	2006/8/10	小勝負信建; 松浦徹; 栗原隆; 丸野透; 矢野浩之; 能木雅也	(57)【要約】【課題】線熱膨張係数が小さく、かつ、透明性に優れた光導波回路用の透明基材を用いた低熱膨張性光導波路フィルムを提供する。【解決手段】 平均繊維径が4~200nmの繊維およびマトリックス材料を含有し、50μm厚換算における波長350nm~2μmの光線透過率が60%以上である繊維強化複合材料からなる透明基板1と、透明基板1上に形成されたコア2A、2Bとを有する低熱膨張性光導波路フィルムを提供する。	【請求項1】 平均繊維径が4~200nmの繊維およびマトリックス材料を含有し、50μm厚換算における波長350nm~2μmの光線透過率が60%以上である繊維強化複合材料からなる透明基板と、該透明基板上に形成されたコアとを有することを特徴とする低熱膨張性光導波路フィルム。【請求項4】 前記繊維はセルロース繊維であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の低熱膨張性光導波路フィルム。【請求項7】 前記セルロース繊維はバクテリアセルロースであることを特徴とする請求項4ないし6のいずれか1項に記載の低熱膨張性光導波路フィルム。【請求項12】 前記セルロース繊維はマイクロフィブリルセルロース繊維をさらに磨砕処理されたものであることを特徴とする請求	線熱膨張係数が25℃~150℃において、約20ppm [ 1/℃ ]

						項 1 1 に記載の低熱膨張性光導波路フィルム。	
JP2006-240295	繊維強化複材及びその製造方法	国立大 化学法 人京大 学都大 ；ロム 一ム株 式会社 ；三菱 化学株 式会社 ；株式 会社日 立製作 所；パ イオニ ア株式 会社； 日本電 信電話 株式會 社	2006/9/14	矢野浩之；能木雅也；アントニオノリオナカガイト	(57)【要約】【課題】マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造するに当たり、繊維強化複合材料の繊維含有率を十分に少なく、また、所望の任意の繊維含有率に調整する。【解決手段】含水繊維集合体をフリーズドライに乾燥し、この乾燥繊維集合体に含浸用液状物を含浸させた後、含浸用液状物を硬化させる。【選択図】図 1	【請求項 1】 繊維集合体と、該繊維集合体に含浸されたマトリックス材料とを備える繊維強化複合材料を製造する方法であって、水を含まむ該繊維集合体（以下「含水繊維集合体」と称す。）を製造し、該マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、前記繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させる繊維強化複合材料の製造方法において、該含水繊維集合体をフリーズドライすることにより乾燥繊維集合体を得る第 1 の工程と、該第 1 の工程で得られた乾燥繊維集合体に前記含浸用液状物を含浸させる第 2 の工程と、その後、該含浸用液状物を硬化させる第 3 の工程とを備えることを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。【請求項 9】 請求項 8 にお	NanoMFC の繊維強化複合材料：ろ過で製膜し、コールドプレスして水を除去。これをフリーズドライ後、紫外線硬化型アクリル樹脂のモノマー液である T C D DM A を含浸させ、コールドプレス後、紫外線を照射して樹脂を硬化させた。更に、窒素雰囲気下、ポストキュアして繊維強化複合材料を製造した。線熱膨張係数：20ppm/K、平均直線透過率 72. 1%

						いて、前記セルロース繊維がバクテリアセルロースであることを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。【請求項11】請求項10において、前記セルロース繊維がマイクロフィブリルセルロース繊維を更に磨砕処理してなることを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。	
JP2006-241450	繊維強化複合材料及びその製造方法並びに繊維強化複合材料製造前体	国立大化学法人京都大学；ローム株式会社；三菱化学株式会社；株式会社日立製作所；パイオニア株式会社；日本電信電話株式会社	2006/9/14	矢野浩之；能木雅也	【課題】マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造するに当たり、繊維強化複合材料の繊維含有率を十分に少なく、また、所望の任意の繊維含有率に調整する。【解決手段】含水繊維集合体に含まれる水を、水と含浸用液状物との双方に相溶性を有する液体と置換して繊維強化複合材料製造用前駆体を得る。この繊維強化複合材料製造用前駆体に含まれる液体を、水と含浸用液状物と置換した後、含浸用液状物を硬化させる。	【請求項1】該含水繊維集合体に含まれる水を、水と前記含浸用液状物との双方又は一方に相溶性を有する液体（以下「媒介液」と称す。）と置換する1以上の置換工程を経て、前記繊維集合体に、少なくとも前記含浸用液状物に相溶性を有する媒介液が含浸された繊維強化複合材料製造用前駆体を得る第1の工程と、該第1の工程で得られた繊維強化複合材料製造用前駆体に含まれる前記媒介液を前記含浸用液状物と置換する第2の工程と、その後、該含浸用液状物を硬化させる第3の工程とを備えてなることを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。【請求項13】請求項12において、前記繊維がセルロース繊維であることを特徴とする繊維強化複合材料の製造方法。【請求項14】請求項1【請求項2	バクテリアルセルロース、またはMFCを製膜後、紫外線硬化アクリル樹脂に浸漬、紫外線で硬化。160℃ポストキュア線熱膨張係数 $17 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率80.1%（バクテリアセルロース）線熱膨張係数 $22 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率83.1（MFC）

					5】 請求項24において、前記セルロース繊維がバクテリアセルロースであることを特徴とする繊維強化複合材料製造用前駆体。【請求項27】 請求項26において、前記セルロース繊維がマイクロフィブリルセルロース繊維を更に磨砕処理してなることを特徴とする繊維強化複合材料製造用前駆体。	
--	--	--	--	--	---	--

## 5. MFCの製造と利用に関する注目特許

MFCの製造あるいはMFC強化複合材料の生産に関する特許として重要と思われるものについて選抜し、その概要を以下に紹介する。

### 1) 特開 2006-312688

出願人 株式会社豊田自動織機

発明の名称 「摺動部材」

摺動部材の、少なくとも摺動面側が、セルロースマイクロフィブリルからなる繊維材と、該繊維材を保持する樹脂（フェノール樹脂など）とを含む複合材料から構成される。該複合材料を100重量%としたときに前記繊維材を1~99重量%含むのが好ましく、さらに好ましくは50~75重量%であるとしている。さらに、前記複合材料は、フッ素樹脂、黒鉛、および、二硫化モリブデンのうちの少なくとも1種を含む固体潤滑剤を含むのが好ましい。また、前記摺動部材は、圧縮機の摺動部品であるのが望ましい。

本発明において、セルロースマイクロフィブリルとは、マイクロフィブリル化したセルロース繊維である。マイクロフィブリル化とは、繊維の中のマイクロフィブリル（微小繊維）が摩擦によって表面に現れて毛羽立ち、ささくれる現象である。具体的には、セルロース繊維に強力な機械的剪断力を加えてマイクロフィブリル化すると、セルロース繊維は数万本に引き裂かれ、繊維径が0.1~0.01 $\mu$ mの太さにまで細分化される。また、セルロース繊維の種類に特に限定はなく、原料としては、樹木などの植物の他、バクテリア、ホヤの被囊など微生物や動物由来の繊維であってもよいとしている。

樹脂には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂が好適である。また、熱可塑性樹脂を用いる場合には、セルロースマイクロフィブリルの分解温度を考慮すると、成形時に非常に高温になる樹脂（たとえば、ポリエーテルエーテ

ルケトン〔PEEK〕、熱可塑性ポリイミド〔PI〕樹脂などは望ましくない。ポリアミド〔PA〕樹脂、変性ポリフェニレンエーテル〔PPE〕樹脂、ポリアセタール樹脂〔POM〕、ポリプロピレン（PP）樹脂などが、好適である。

また、複合材料は、固体潤滑剤を含んでもよい。固体潤滑剤は、黒鉛やタルクなどの層状構造物、Pb、Ag、Cu等の軟質金属やその化合物、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素化合物など、固体潤滑剤として通常用いられているものであればよく、特に、フッ素樹脂、黒鉛、および、二硫化モリブデンのうちの少なくとも1種を含むのが好ましい。

実施例では、セルロースマイクロファイブリン（ダイセル化学工業株式会社製、セリッシュKY-100G）と、水溶性のフェノール樹脂と割合を変えてを混合・攪拌した。得られた混合物をシート状に成形して乾燥させて、プリプレグを作製した。また、30mm×30mm×3mmの鉄（S45C鋼）製の基板を準備し、その表面をサンドペーパー〔#200〕で処理した。得られたプリプレグを複数枚積層して、処理した基板上に載置した。その後、使用したフェノール樹脂に応じた加圧・加熱の条件で厚さ方向（積層方向）に熱プレスを行い、基板の表面に複合材料からなる摺動層を有する板状の摺動部材Aを得た。なお、摺動層は、セルロースマイクロファイブリン50-80wt%、フェノール樹脂25-80wt%の複合材料からなり、厚さは1mmであった。

繊維材としてセルロースマイクロファイブリンを用いた摺動部材は、摩滅荷重が2000N以上であり、優れた耐摩耗性を有し、セルロースマイクロファイブリンの含有量が多いほど耐摩耗性が高い傾向にあった。また、繊維材にセルロースマイクロファイブリンを用いた摺動部材は、線膨張係数が $30 \times 10^{-6}/K$ 以下に低減された。そのため、摺動部材AおよびCは、基材に用いた鋼材（ $11 \times 10^{-6}/K$ ）との密着性に優れていた。

## 2) 特開 2006-312281

出願人 株式会社豊田自動織機

発明の名称 外板部材

本発明は、車体の外表面などに使用される外板部材に関するものであって、特に、植物繊維を用いた複合材料から構成される外板部材に関するものである。本発明の外板部材は、少なくとも外側表面部が、セルロースマイクロファイブリンからなる繊維材と、繊維材を保持する樹脂と、からなる複合材料から構成される。繊維材は、複合材料を100重量%としたときに1~99重量%含まれるが好ましく、さらに好ましくは20~75重量%である。

本発明の外板部材は、セルロースマイクロファイブリンからなる繊維材を用いた複合材料から構成される。この複合材料を用いた外板部材は、高強度であることに加え、セルロースマイクロファイブリンの特徴的な形状（後に詳説）により優れた外観をもつ。また、複合材料は、繊維材と樹脂とからなるため、軽量である。本発明の外板部材は、特に、自動車等の車体を構成する車両用外板部材として好適である。

本発明において、セルロースマイクロファイブリンとは、マイクロファイブリン化したセルロー

ス繊維である。マイクロフィブリル化とは、繊維の中のマイクロフィブリル（微小繊維）が摩擦によって表面に現れて毛羽立ち、ささくれる現象である。具体的には、セルロース繊維に強力な機械的剪断力を加えてマイクロフィブリル化すると、セルロース繊維は数万本に引き裂かれ、繊維径が  $0.1\sim 0.01\ \mu\text{m}$  の太さにまで細分化される。また、セルロース繊維の種類に特に限定はなく、原料としては、樹木などの植物の他、バクテリア、ホヤの被囊など微生物や動物由来の繊維であってもよい。

樹脂には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂が好適である。また、熱可塑性樹脂を用いる場合には、セルロースマイクロフィブリルの分解温度を考慮すると、成形時に非常に高温になる樹脂（たとえば、ポリエーテルエーテルケトン [PEEK]、熱可塑性ポリアミド [PI] 樹脂など）は望ましくない。ポリアミド [PA] 樹脂、変性ポリフェニレンエーテル [PPE] 樹脂、ポリアセタール樹脂 [POM]、ポリプロピレン (PP) 樹脂などが、好適である。

繊維材を 99 重量%以下含む複合材料であれば、繊維材は樹脂に良好に保持されるため好ましい。繊維材を 90 重量%以下含む複合材料であれば、空隙の少ない緻密な複合材料となる。繊維材を 75 重量%以下、65 重量%以下、60 重量%以下含む複合材料であれば、繊維材の含有量が少ないほど外観が向上するため、特に優れた外観をもつ複合材料となる。「優れた外観をもつ」とは、表面が滑らかである様子を指し、具体的には、複合材料の表面粗さが小さいことを意味する。本発明では、複合材料にマイクロフィブリル化により細分化されたセルロースマイクロフィブリルを用いるため、セルロースマイクロフィブリルの繊維が複合材料の表面形状に影響することがない。そのため、複合材料の表面粗さは、非常に小さいものとなる。具体的には、算術平均粗さ  $R_a$  が  $0.50\ \mu\text{m}$  以下であるのが好ましく、さらに好ましくは  $0.30\ \mu\text{m}$  以下である。

実施例では、セルロースマイクロフィブリル（ダイセル化学工業株式会社製、セリッシュ KY-100G）と、水溶性のフェノール樹脂とを所定の割合で混合・攪拌し、得られた混合物をシート状に成形して乾燥させて、プリプレグを作製した。得られたプリプレグを複数枚積層して、使用したフェノール樹脂に応じた加圧・加熱の条件で厚さ方向（積層方向）に熱プレスを行い、セルロースマイクロフィブリル 20wt%、フェノール樹脂 80wt%の複合材料からなる厚さ 1 mmの板状の外板部材を得た。その他の実施例ではセルロースマイクロフィブリルとフェノール樹脂との比率を変えて外部部材を得ている。

評価の結果、セルロースマイクロフィブリルの含有量が多いほど、表面粗さが大きくなる傾向にあった。したがって、セルロースマイクロフィブリルの含有量が少ないほど、優れた外観を呈する外板部材が得られた。実施例の外板部材は、比較例の外板部材よりも曲げ強度および曲げ弾性率が高く、高強度であった。すなわち、セルロースマイクロフィブリルを含む複合材料からなる外板部材は、他の植物繊維を用いた複合材料からなる外板部材よりも高強度である。つまり、本発明の外板部材は、セルロースマイクロフィブリルからなる繊維材の含有量が 20~75 重量%の範囲において特に有効であり、高い強度と優れた外観を

両立することができる。

なお、上記の外板部材は、自動車などの車両用外板部材として用いることができる。以下に、本発明の外板部材をフロントフェンダーに適用した場合の構成を説明している。

### 3) WO2006082964(特開 2006-241450)

出願人 京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/NTT

発明の名称「Fiber-reinforced composite material and method for production thereof, and precursor for producing fiber-reinforced composite material」

この特許は、京都大学矢野らが発明者である特開 2006-241450「繊維強化複合材料およびその製造法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体」の PCT 国際出願である。この特許は、マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造するに当たり、繊維強化複合材料の繊維含有率を十分に少なく、また、所望の任意の繊維含有率に調整する。含水繊維集合体に含まれる水を、水と含浸用液状物との双方に相溶性を有する液体と置換して繊維強化複合材料製造用前駆体を得る。この繊維強化複合材料製造用前駆体に含まれる液体を含浸用液状物と置換した後、含浸用液状物を硬化させることを特徴としている。繊維集合体としてはバクテリアルセルロースと MFC を請求項でクレームしている。

MFC の使用例では、パルプ等を高圧ホモジナイザーで処理して平均繊維径  $0.1\sim 10\mu\text{m}$  程度にマイクロフィブリル化した MFC を  $0.1\sim 3$  重量%程度の水懸濁液とし、更にグラインダー等で繰り返し磨砕ないし融砕処理して平均繊維径  $10\sim 100\text{nm}$  程度のナノオーダーの MFC (Nano MFC) を得ることができる。この Nano MFC を  $0.01\sim 1$  重量%程度の水懸濁液とし、これを濾過することにより、シート化する。このようにして得られた含水繊維集合体に含まれる水を、水と後述の含浸用液状物との双方又は一方に相溶性を有する媒介液と置換して繊維強化複合材料製造用前駆体を得る。

本発明の繊維強化複合材料のマトリックス材料は、本発明の繊維強化複合材料の母材となる材料であり、後述の好適な物性を満たす繊維強化複合材料を製造することができるものであれば特に制限はなく、有機高分子、無機高分子、有機高分子と無機高分子とのハイブリッド高分子等の 1 種を単独で、或いは 2 種以上を混合して用いることができる。

繊維強化複合材料製造用前駆体中の媒介液を含浸用液状物と置換する方法としては特に制限はないが、繊維強化複合材料製造用前駆体を含浸用液状物中に浸漬して減圧条件下に保持する方法が好ましい。これにより、繊維強化複合材料製造用前駆体中の媒介液が揮散し、代りに含浸用液状物が繊維集合体中に浸入することで、繊維強化複合材料製造用前駆体中の媒介液が含浸用液状物に置換される。

実施例はバクテリアルセルロースと MFC で実施している。バクテリアルセルロース、または MFC を製膜後、紫外線硬化アクリル樹脂に浸漬、紫外線で硬化。 $160^{\circ}\text{C}$  ポストキュアして得られた繊維強化複合材料の物性は、バクテリアルセルロースで、線熱膨張係数  $17\times 10^{-6}/\text{K}$ 、直線透過率 80.1%、MFC で、線熱膨張係数  $22\times 10^{-6}/\text{K}$ 、直線透過率 83.1 であっ

た。この複合材料は有機電界発光素子及び受光素子として応用が可能である。

#### 4) WO2006082803

出願人 京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/NTT

発明の名称「Manufacture of transparent fiber-reinforced composite materials」

この特許は、セルロース繊維の集合体にマトリックス材料を含浸させてなる繊維強化複合材料の製造に関する国際特許出願である。セルロース繊維の集合体にマトリックス材料を含浸させてなる繊維強化複合材料の製造において、該セルロース集合体の水酸基を化学修飾し、誘導体セルロース集合体を得、これをマトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、前記繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させる化学修飾繊維強化複合材料の製造に関する。有機電界発光素子及び受光素子への応用が考えられる。この特許の特徴はアセチル化などの化学修飾したバクテリアルセルロースあるいは MFC を用いて、マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を含浸させ、次いでを硬化させて、複合材料を製造している点である。

実施例では、乾燥 NanoMFC シートを無水酢酸:酢酸 9 : 1 でアセチル化し、化学修飾処理。アクリル樹脂に含浸させて紫外線照射により硬化させることにより化学修飾した複合 NanoMFC シートを得ている。ただし、NanoMFC 化学修飾度はやや低く 7.2%と示されている。バクテリアルセルロースでは修飾度の高い誘導体セルロース得られている。

#### 5) US-B-6183596

出願人 特種製紙（優先権主張日 1997 年 7 月 1 日）

発明の名称「Microfibrillated ultrafine celluloses for coated and tinted papers and their microfibrillating and papermaking processes」「超マイクロフィブリルセルロースとその製法、及びそれを用いたコート紙及び着色紙」

本特許の請求項 1 は、「A super microfibrillated cellulose having an arithmetic average fiber length of 0.05 to 0.1 mm, a water retention value of at least 350%, the number of fibers not longer than 0.25 mm being at least 95% based on the total number of the fibers, and an axial ratio of the fibers of at least 50.」→平均繊維長が 0.05-0.1mm、保水値が少なくとも 350%、繊維長 0.25mm 以下の繊維の数が少なくとも 95%、繊維の軸比が少なくとも 50 であるマイクロフィブリルセルロースとしている。

明細書の中で、マイクロフィブリル化法について記載されている。予備叩解したセルローススラリーを砥粒板擦り合せ装置で処理してマイクロフィブリル化するのが特徴である。本特許には製法のクレーム請求はないが、同内容を特開平 07-310296 にクレームしている。

マイクロフィブリルカの工程は以下の通りである。予め叩解処理したパルプを 2 つ以上のグラインダーを備えたラビング機を通過させてマイクロフィブリル化した後、高圧のホモジナイザーを用いて超マイクロフィブリル化させる超マイクロフィブリルセルロースの製法。グ

ラインダーはパルプをマイクロフィブリル化させるため互いに擦り合わせる事が可能なように設置されている。

なお、予備叩解方法（叩解機）としては、ビーター、ジョルダン、コニカルリファイナー、シングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー等の装置を例示している。

#### 6) 特開 2003-155349

出願人 生物環境システム工学研究所（優先権主張日 2001 年 11 月 19 日）

発明の名称「天然有機繊維からのナノ・メートル単位の超微細化繊維」

本特許では、ナノ・メートル単位の超微細化繊維物質と製法をクレームしている。天然有機繊維を同繊維を膨潤させる媒体中で、同懸濁液がチクソトロピー性を有す濃度条件下で、かつ同懸濁媒体中で繊維の長軸に対して、それに垂直な方向に剪断力が加えられる条件下で、2枚の回転するディスク間に懸濁液を誘導し、超微細解繊し得られる、直径数ナノ・メートル（数 nm）から直径数十ナノ・メートル（数十 nm）からなる超微細化繊維。天然有機繊維としては、セルロース系繊維（木綿、10 麻、木材パルプ、コウゾ・ミツマタ、ケナフ等の植物繊維、大豆・ソバなどの穀類および海藻等に含まれる植物繊維および繊維状多糖・オリゴ糖、ホヤのチュニシンセルロース、バロニアセルロース、バクテリアセルロースなどのセルロース繊維）、キチン・キトサン系繊維、コラーゲンまたはフィブロインを主成分とする繊維、ケラチンを主成分とする繊維を、それぞれ含むとしている。

上記の手法によると、天然有機繊維は、用意にその構成基本単位、高分子の最小の集合体である、直径数 nm または数 10nm のナノフィブリルに解繊されるとある。実施例では、クラフトパルプを回転ディスク式湿式粉碎機により試料濃度 1～5%。ディスク回転数 1500rpm で 10～20 回繰り返し解繊している。

上記特許と同様に、繊維の長軸に対して垂直な方向に剪断力を加えるものとして、石臼型の湿式粉碎機を用いる特開平 9-291101（出願人 日清紡績）がある。セルロースの微小繊維化処理を砥石の回転によって、剪断力、圧縮力が加わる石臼型湿式粉碎機で行うことをクレームしており、実際には、スーパーグランデル（増幸産業製）を用いて粉碎している。

本特許での石臼型の湿式粉碎機とは、溝を彫った 2枚の砥石のうち 1枚は固定され、もう 1枚の砥石が所定の間隔をもって回転するもので、該粉碎機の中で原料セルロース繊維が遠心力により移動し、その移動の過程で繊維の長軸に垂直な方向で剪断力や圧縮力等が加わる装置である。

#### 7) WO200409902

出願人 日本吸収体技術研究所（優先権主張日 2002 年 7 月 18 日）

発明の名称「超微細セルロース繊維の製造方法および製造装置」

本特許は、超微細セルロース繊維を安定的かつ効率的に生産することを可能にする、超微細セルロース繊維の製造方法と製造装置に関する。請求項 1 では固形分濃度 1～6 質

量%のパルプを含有するスラリーに、ディスクリファイナーでの処理を10回以上施すことにより、数平均繊維長が0.2mm以下であり、かつ、単位質量のセルロース繊維が保持しうる水の体積を表す抱水量が10mL/g以上である超微細セルロース繊維を得る、超微細セルロース繊維の製造方法をクレームしている。

また、請求項2では、前記ディスクリファイナーでの処理を30～90回施す請求の範囲第1項に記載の超微細セルロース繊維の製造方法をクレームしており、以下請求項15まで、全て製法クレームである。

ここでのディスクリファイナーとは、至近距離で向かい合う、叩解刃のついたディスクプレート（円盤）を有しており、そのディスクプレート的一方が回転し、または両方が逆方向に回転して、その間を通過するパルプを含有するスラリーを加圧叩解する装置である。

明細書中の技術背景として、「製紙分野においては、高能率の叩解機としてシングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー等のディスクリファイナーが汎用されていおり、これらを用いてより微細化されたセルロース繊維を得る試みが既に行われているが、超微細セルロース繊維レベルの微細化に到達することは困難であると言われてきたし、また、ディスクリファイナーによる処理でマイクロフィブリルセルロースを得たという報告例はない」と記載されている。

## 8) JP11513425

出願人 ロディアシミ（出願日 1995年9月29日）

発明の名称 「表面改質されたセルロースマイクロフィブリル、その製造方法及び複合材料におけるその使用方法」

本特許は、複合材料用の補強充填材又は構造化剤として有用なセルロースマイクロフィブリル（微細繊維状組織）の製造方法とその複合材料に関する特許である。特に表面改質されたセルロースマイクロフィブリル、その製造方法及び複合材料用の補強充填材又は構造化剤としてのその使用方法に関する。表面に存在する水酸基の25%以上はセルロースの水酸基と反応可能な官能基を少なくとも一つ有する少なくとも一種の有機化合物によりエステル化されており、長さ/平均径の比が20以上であって平均径が1～50nmである表面改質されたセルロースマイクロフィブリルを用いることを特徴としている。

特許の明細説明では、繊維強化複合材料の先行例として以下の記述がなされている。複合材料における補強充填材又は構造化剤としてガラス繊維、プラスチック繊維又は炭素繊維のような繊維を使用することは公知である。また種々の起源のセルロース繊維を補強充填材として使用することも提案されている。例えば、ヨーロッパ特許第0,200,409号には細菌起源のセルロース繊維を熱硬化性材料用の補強材として使用することが記載されている。国際特許出願WO93/10172（注：本調査文献番号274）には天然起源のセルロースマイクロフィブリルを熱硬化性樹脂用の補強材として使用することが記載されている。ガテンホルムらによる記事“生分解性天然複合材”J.Appl.Pol. Sc. Vol.45, 1667-1677(1992)

には、セルロース繊維のような天然であるため生分解性である繊維を、ポリヒドロキシブチレートやポリヒドロキシバレレートのような生分解性高分子に基づく複合材のための補強充填材として使用する方法が記載されているとしている。

しかしこのようなセルロース繊維などの充填材を用いる場合、複合材に良好に分散することが困難であることが問題とされ、そのために、セルロース繊維を化学的に改質するか又は加水分解することが提案されている。しかし補強充填材により改良された特性を有する材料を得るためには、多量の充填材を添加することが必要である。マイクロフィブリルを用いると、もしこのマイクロフィブリルが材料中に適当に分散するならば、少ない添加量の充填材で補強された材料が改良された特性を持つことが可能になる。

これらの欠点を克服するために、この発明は表面改質（エステル化）されたセルロースマイクロフィブリル及びこれらマイクロフィブリルの製造方法を提供するものであり、複合材料中でのマイクロフィブリルの分散性を改良した組成物の製造が可能であるとしている。

#### 9) JP09509694

出願人 エルフアトケムソシエテアノニム（出願日 1994年3月1日）

発明の名称 「マイクロフィブリルセルロース強化ポリマーとその利用」

本特許は、マイクロフィブリルセルロースで強化されたポリマー/セルロース複合材料と、それに対応するラテックス、粉末、フィルム及び繊維としての応用に関する。請求項1では、熱可塑性ポリマーマトリックスと、セルロース充填材とを含む組成物において、セルロース充填材が個別化されたマイクロフィブリルセルロースで構成され、このマイクロフィブリルセルロースは平均長さがマイクロメートル以上であり、直径が約2～30ナノメートルであり、形状因子が60以上であり、結晶化率は20%以上、好ましくは70%以上であることを特徴とする組成物としている。

明細書中では、熱可塑性樹脂の通常のコンプoundingでもセルロースの充填材または強化材の検討は以前からされているとしている（クラソン(Klason)達の「天然および合成ポリマーからの複合材料系」Materials Science Monographs)、36、Elsevier、1986またはザドルキ(Zadorecki)達の「有機ポリマー複合材における木質セルロース強化材の将来性」、Polymer Comosition、10/2、第69頁、1989参照）。

本発明者は、セルロースのマイクロフィブリルを含むラテックスを用いることによって全く予期し得ない品質を有する熱可塑性ポリマーと「個別化された(individualise)マイクロフィブリルセルロース強化材」とで構成される複合材料が製造できるということを偶然に見出したとしており、「個別化された(individualise)マイクロフィブリルセルロースとして、請求項1でクレームされる形状のマイクロフィブリルを規定している。

本発明では、全てのマイクロフィブリルが、少なくとも本発明のレベルで現在求められている。

強化材の品質を向上させるわけではないとしている。強化現象はマイクロフィブリルがマト

リックスポリマー中に分散し、一種の網状構造を作ることから得られる。網の目(maille)は重量比または体積比と寸法特性とに依存する。この特性は形状条件すなわち直径および長さ（一般に、直径に対する長さの比を形状因子という）に関係するとしている。

#### 10) JP07012370

出願人 パーソナルプロダクツカンパニー（出願日 1985 年 7 月 22 日）

発明の名称 「フリージングおよび溶媒交換により調製された架橋細孔含有マイクロフィブリルセルロース」

本特許はセルロースパルプを叩解し、その叩解液を凍結し、次いで溶媒交換後、架橋剤により架橋されたマイクロ繊維状セルロースパルプを吸収材とする吸収性製品とその製造法に関する特許である。強く圧縮した後でも良好な吸収性を保持できる吸収保持性の高い架橋セルロースパルプを製造する方法であって、a) セルロース繊維の水溶性スラリーを形成する工程と、b) 前記セルロース繊維二次壁の少なくとも最外層を実質上完全にマイクロフィブリル状に破壊するよう前記スラリーを叩解する工程と、c) 前記スラリーを凍結する工程と、d) 生じた凍結ケーキを非水溶媒との溶媒交換にかける工程と、e) 前記パルプに架橋剤を添加する工程と、f) 前記非水溶媒を蒸発させて、前記パルプを熱硬化させる工程を含む方法である。前記架橋剤は、グルタルアルデヒド、ポリアミン/アミド-エピクロロヒドリン付加物およびホルマリンからなる群より選択される。

本特許で注目される点は、本発明の吸収保持性パルプは本発明の吸収保持性パルプは、セルロース繊維の希釈スラリーを生成し、そしてこのスラリーを、前記セルロース繊維がその少なくとも最外層の2次壁は本質的に完全に破壊されてマイクロフィブリル状となる程度に長く叩解することにより製造されるとしている点である。

また、詳細な説明では、製紙技術においては、繊維スラリーを叩解したり、機械的に加工してセルロース繊維の最外層上の若干のマイクロフィブリルを解放することは知られている。製紙技術におけるこの叩解処理の目的は結合を強化することにある。従来は内層の損傷を回避するために

非常な注意が払われて来たとしている。

また、スラリーを叩解するための方法および装置は、十分な程度のマイクロフィブリル化を行う市販装置としてホルランダー (Hollander)、ジョーダン (Jordan)、またはディスク精砕機タイプのピーターも使用可能であるとしている。

#### 11) その他

他の注目特許については、例えば DE19632450(No.216)では、バイオコンポジットの強化材等に用いられる cellulose microfiber の製法について記載されており、製法としてウレタン and/or アミド and/or 尿素基を含む 80-110°C で熔融するポリマー中 (Ex.ポリオキシアルキレン ポリアミド) でセルロース/水/ N-methylmorpholine N-oxide 液を混合し高

せん断下で攪拌するとある。

Rhone-Poulenc Chemie（ロディアンミ）も数多くの特許を出願（一部権利化）しているが、全て化学修飾もしくは表面変性をしたセルロースマイクロファイブリルの物質特許あるいは製法に関連している。ただしマイクロファイブリル化法については公知の方法を用いており目新しい点はない。改質の目的はマトリックス中への分散性を改良するためと記載されており、複合材料への用途特許も存在する。

MFC の製造と用途に関する特許の出願は世界的に増大傾向にある。しかし、今回の特許出願動向から判断すると、MFC の幅広い用途開発で中心的な役割を果たしているのは、日本の製紙企業、繊維企業である。また、新規な MFC の製造法や情報電子分野などの新規用途開発で世界をリードしている日本の先導的な研究グループは、京都大学矢野らのグループである。

MFC を用いた高機能な繊維強化複合材料の開発と応用は、日本が研究オリジナリティーと用途開発ニーズの強みを発揮できる先端材料開発分野の一つと考えられる。

### 第3章 セルロースウイスキー (CW) の特許出願動向

#### 1. 特許検索方法と結果

学術文献・特許データベース (DB) CAPlus を用いて下記の検索式で CW の国内外の特許を検索した。検出された 107 件の特許について、その抄録及び明細書より今回の調査対象に該当する特許か否か検討した結果、いずれの特許も金属ウイスキー、シリコンカーバイドウイスキー、セラミックウイスキーなどの金属あるいは無機物のウイスキーに関する特許であり、これらのウイスキーとセルロースとの複合材あるいは組成物に関する特許がほとんどであった。最終的に CW 関連特許として選抜された特許は 1 件 (表 18) であった。

使用データベース: STN CAPlus

L6	S CELLULOSE AND WHISKER?	258
L7	S L6 AND P/DT	141
L8	S L7 RAN=(1986,2006)	122
L9	S L8 NOT L3 (MFC の重複除去)	107 件
	選抜後	1 件

表 18. CW 関連特許

No.	発明の名称	発明者	出願人	特許情報	要約
16	Method for reforming of composite fibers and application of the method	Poulin, Philippe; Vigolo, Brigitte; Launois, Pascale; Bernier, Patrick	Centre National de la Recherche Scientifique CNRS, Fr.	WO 2003014431 FR 2828500 JP 2005526186	Fibers containing colloidal particles and polymers are reformed by deforming the fibers at room temperature or at a temperature slightly above room temperature, e.g. in a solvent or a plasticizer, and mech. stressing the deformed fiber. This process is useful for forming fibers with the particles oriented along the axis of the fiber, fibers with higher length and(or) smaller diameter than the original fibers, and fibers finer and(or) more dense than the original fibers.

この特許は、フランス CNRS から出願されており、特許「合成繊維の改質方法およびその使用」の名称で、日本でも公表特許として公開されている (特表 2005-526186)。特許の内容は、カーボンナノチューブ、硫化タングステン、窒化ホウ素、クレール小板、セルロースウイスキーおよび/または炭化けい素ウイスキーから選択されるコロイド粒子とポリビニルアルコール(PVA)から成る合成繊維を改質する方法に関するものである。実施例ではカーボンナノチューブと PVA から成るカーボンナノチューブ繊維での、溶剤による繊維の伸びを測定している。いずれにせよ、本特許はウイスキー類をポリマーに分散させた合

成繊維から構造体を製造する方法に関する特許であるが、ウイスキーの添加による物性が強化された複合材料の製法に関するものではない。

ウイスキーの用語は本来、金属ウイスキーを指すことから、CW の用語の特許における普及はまだ十分ではないと推察される。因みに、「Whisker」だけをキーワードで特許検索すると 4,427 件の特許が検出される。

## 2. CW 関連研究者名による特許検索

CW については、カナダの Mohini Sain、ノルウェーの Kristiina Oksman（現在、スウェーデン、ルーレア工科大学）、フランスの Alain Dufresne らが、CW の製法やそれを用いたコンポジット開発の研究報告をしている。特に、フランスの Alain Dufresne は、CW だけでなく、chitin や tunicin のウイスキーを用いたコンポジットの開発に関する一連の論文を 2000 年代前半で多数発表している。そこで、これらの研究名をキーワードとして、CW あるいは MFC 関連の特許を検索し、表 19 の結果を得た。

これらの中で、セルロースナノファイバー関連の特許を表 20 に示した。

CW に関する研究アクティビティーが高いにも拘わらず、CW に関する特許出願が少ない理由としては、以下の項目が挙げられる。欧米で CW の研究が特許対象と見なされていない可能性がある。

- ① 特許に対する関心の低さ
- ② 特許性のある成果が少ない
- ③ [cellulose whisker]の用語が普及していない

表 19. Cellulose whisker 研究者名による特許検索結果

研究社名	出願特許 件数	MFC,CW 関連特許
Mohini Sain(カナダ)	10	5
Kristiina Oksman (スウェーデン)	0	0
Alain Dufresne(フランス)	1	0
Berglund Lars (スウェーデン)	2	0

表 20. CW 関連研究者の特許出願状況

タイトル	発明者	特許 番号	出願 日	概要
① Mohini Sain (カナダ)				
Thermo durable and high performance natural fiber molded composites manufacturing process	SAIN MOHINI M (CA); BEHZAD TAYEBEH (CA)	US2005 245161	2005-1 1-03	不織布 The present invention relates to a process for the manufacture of <b>non-woven short or long lignocellulosic fiber thermoset based composites</b> , in which the process consists of forming natural <b>fiber mats</b> in a perforated screen, further impregnation of the lignocellulosic fibers by circulating the thermoset solution and applying vacuum pressure to drain the excess solution, further drying the prepreg mat at a temperature range of 30 to 100 degree centigrade for 0.5 to 48 hours, further compression molding under pressure of 10 to 50 tones and a temperature range of 50 to 240 degree centigrade for 1 to 30 minutes and cooling the mold to less than 60 degree centigrade under the same pressure into composite products. The said composites have a flexural strength of 94 MPa and a flexural modulus of 14 GPa. The invention also relates to the use of the said composites in cosmetic, semi-structural and structural applications.
Manufacturing process for high performance short ligno-cellulosic fibre - thermoplastic composite materials	SAIN MOHINI M (CA); PANTHAPU LAKKAL SUHARA (CA); (+1)	US2005 225009	2005-1 0-13	セルロースと熱可塑性樹脂とのコンポジット The present invention relates to a process for the manufacture of short or discontinuous lignocellulosic fibre in combination with synthetic fibre filled thermoplastic composites, in which the process consists of preferably, defiberization and dispersion of the cellulosic fibres in the thermoplastic matrix, further consolidation and dispersion of the blended thermoplastic composition, further blending of the same with inorganic fibres to get the moldable thermoplastic composition and further injection or compression or compression injection molded under high pressure ranging from 100 tones to 1000 tones and a temperature range from 170 to 210 degree centigrade into composite products. The said composites have a tensile strength of at least 75 MPa and a flexural strength of at least 125 MPa. The invention also relates to the use of the said composites in automotive, aerospace, furniture and other structural applications.
MANUFACTURING OF NANO-FIBRILS FROM NATURAL FIBRES, AGRO BASED	SAIN MOHINI M (CA); BHATNAGAR ARPANA (CA) Applicant:	CA2437 616	2005-0 2-04	処理と破砕、高圧解繊装置(ホモジナイザー)を用いる nanofiber の製法 Natural grown fibers are gaining a renewed interest, especially as a glass fiber substitute, partly due to ecological concerns. Natural fibers like hemp, flax, sisal, and jute; Agro-based fibres such as Bagasse, wheat straw etc and root crops like Rutabaga fibers hold potential for such

FIBRES AND ROOT FIBRES	SAIN MOHINI M (CA); BHATNAGAR ARPANA (CA)			innovations due to their availability and low cost. These natural fibers are bundles of individual strands of fibers held together by means of interface of pectin and lignin. Apart from the long fibers there are fibers, which are on much smaller scale and have 5-50 nm diameters and are thousands of micrometer long. The objective is to isolate these nano-sized microfibrils, which are embedded in hydrated, amorphous matrix of hemicelluloses and pectin. Chemical treatment is done to remove the impurities like hemicelluloses and extractives since higher cellulose content in the fibre leads to higher strength and stiffness of the fibre and then individualization of the cellulose microfibrils done by using mechanical shear force with the help of cryocrushing and high-pressure defibrillation. These nano-sized microfibrils [also referred as nano-fibrils] could contribute towards producing composite materials of very high strength at a low cost in an environmentally friendly manner suitable for biocompatible medical devices, packaging and other high strength structural applications.
PROCESS TO MANUFACTURE HIGH IMPACT NATURAL COMPOSITES	MUHAMMAD PERVAIZ (CA); SAIN MOHINI M (CA) MUHAMMAD PERVAIZ (CA); SAIN MOHINI M (CA)	CA2407880	2004-04-26	The use of natural fibers as reinforcing filler in thermoplastics is a relatively new innovation and has great potential to replace glass fiber products in building, consumer goods, furniture and automotive industry. Our published results demonstrated that laying natural fiber mat and polymer film in a definite pattern and orientation can enhance mechanical strength. In this invention, a unique process has been developed to manufacture high impact strength composite that contains loose natural fiber and/or a combination of loose natural fiber and natural fiber mat to develop green composites outstanding impact strength and other mechanical properties. Loose fibers used in this process can be obtained from agro-plant and wood. Mats, if used, can be obtained from similar sources. Polymer those are used include thermoplastic polyolefins (TPOs), acrylic and polyester films. This invention is specially useful for natural composites with natural fiber content above 40% by weight up to 93 wt% fiber. Film stacking and fiber spraying methods were used to construct sheet, laminates and thermoforming and compression molding were used to design a product. A range of impact strength was obtained which varies from 100 J/m to as high as 250 J/m with a significant increase in flexural and tensile strengths. Products having uniform density profiles yield maximum enhancement in impact properties.
PROCESS TO IMPROVE	SAIN MOHINI (CA)	CA2350112	2002-12-12	Lignocellulosic and cellulosic fibres are melt processed with polyolefin plastic and an imide monomer first in a high shear thermo-kinetic

THERMAL PROPERTIES OF NATURAL FIBRE COMPOSITES	Applicant: SAIN MOHINI (CA)			mixer and then in a plastic extruder or injection molder to produce reinforced plastic composite products.</SDOAB >
Dufresne Alain(フランス)				
Reinforced ionic conducting material, use thereof in electrodes and electrolytes	CAVILLE JEAN-YVES (FR); DUFRESNE ALAIN (FR); (+4)	US20061 02869	2006-0 5-18	The invention relates to a solid ionic conducting material which can be used as an electrolyte or as a component of a composite electrode. The material comprises a polymer matrix, at least one ionic species and at least one reinforcing agent. The polymer matrix is a solvating polymer optionally having a polar character, a non-solvating polymer carrying acidic ionic groups, or a mixture of a solvating or non-solvating polymer and an aprotic polar liquid. The ionic species is an ionic compound selected from salts and acids, said compound being in solution in the polymer matrix, or an anionic or cationic ionic group fixed by covalent bonding on the polymer, or a combination of the two. The reinforcing agent is a cellulosic material or a chitin.
Berglund Lars(スウェーデン)				
PROCESS FOR GRINDING CELLULOSE ETHER	BERGLUND LARS ERIK (SE); KARLSSON BIRGIT TORA GUNVOR (SE) Applicant: AKZO NOBEL NV (NL); BERGLUND LARS ERIK (SE); (+1)	WO2006 120194	2006-1 1-16	The invention relates to a process for grinding cellulose ether comprising the steps of: a) grinding a cellulose ether comprising 20 to 90 wt% of water, based on the total weight of cellulose ether and water, and a cationic surfactant in a mill; and b) optionally drying the mixture while grinding, prior to or following the step of grinding.
PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF METHYL CELLULOSE ETHER	BERGLUND LARS (SE); JOHANSSON KARL AXEL (SE); (+1) Applicant: AKZO NOBEL NV (NL)	KR2005 0044632	2005-0 5-12	A water-soluble methyl cellulose ether, having a flocculation point below 100 DEG C, is manufactured by reacting methyl chloride and a cellulose activated by mercerising the cellulose with aqueous alkali in the presence of a C2-C3 alkyl chloride as a reaction medium at a temperature from 65 DEG C to 90 DEG C and at a pressure from 3 to 15 bar. The weight ratio between the cellulose and the C2-C3 alkyl chloride is normally from 1:1 to 1:5. The use of the reaction medium makes it possible to produce at a low pressure methyl cellulose ether at a good rate.

## 第4章 ミクロクリスタルセルロース (MCC) に関する特許動向

結晶セルロース (MCC) は、繊維性植物の  $\alpha$ -セルロースを酸で部分的に解重合して精製したものであり、現在、医薬品添加物として広く用いられている。白色の粉末状で、水に溶けない。味はなく、化学的に不活性であることから薬物と混合した場合にも変化がなく、優れた賦形剤として使われている。医薬品以外に、乳化安定剤として化粧品、乳製品などの食品、その他工業用にも広く用いられている。用途により、粒子の大きさ、形状の異なるものが多種市販されている。スキンケア製品の懸濁剤、粘度の調整剤、余分な皮脂や汗などを繊維の間に吸着するため、洗顔料やパックでのピーリングのベースなどに用いられている。他に研磨、スクラブ剤、増量剤、乳化安定剤、親水性増粘剤、滑沢剤として配合されている。

MCC は 1961 年に米国 FMC 傘下のアメリカンビスコース社によって見出された。現在、MCC の世界需要は年間約 5 万トンであり、海外アジア諸国で今後需要の拡大が予想される一方、日本や欧米はすでに成熟市場になっているとされている。主力用途である製薬用途の全世界需要は年間約 3 万トン（日本：約 7%、北米：50%、欧州：25%、その他）であり、旭化成のシェアは世界で 15%（推計）、日本では市場をほぼ独占している。

2003 年 2 月、旭化成は独自の技術開発（特許を含む）による差別化グレード「セオラス KG」を販売した。「セオラス KG」は、従来の MCC よりも粒子の形状を細長くしたため、打圧（錠剤を生産する際の圧力）をかけた際に粒子同士が絡みやすく、従来品の二倍の成形性を有する。また、低い打圧で、かつ添加量が少量であっても従来品と同様の硬度を持つ錠剤の生産が可能である。このような特徴から、製薬業界の以下のようなニーズに対応できるとし「セオラス KG」を戦略グレードとして市場投入することにより、機能による付加価値の提供、成熟市場での需要創出、シェア拡大を推進する方針をとっている。

今回、「微結晶セルロース (MCC)」に関する特許出願動向を把握するために、特許文献データベースを用いて調査を実施した。

### 1. 特許検索と検索結果の概要

#### 1) 特許検索

以下に示す検索式を用いて、データベース CAPus で検索した。その結果、「ミクロクリスタルセルロース+ナノクリスタルセルロース」では、1986 年以降 4,875 件の膨大な数の特許が検出された。検出された特許の一部を検証した結果、かなりの数の特許が医薬品の錠剤形成に関するものであった。そこで、CAPus のセクションコードで医薬品に関する特許を除外すると 1,236 件が残った。このことは、MCC に関する特許の 3/4 は医薬品関連の特許であることを示している。4,875 件の特許の大セクションコード別の検出件数を表 21 に示した。

そこで、CAPus のセクションコードで、高分子化学 (MAC/FC) 分野の MCC 関連特許に絞り込むと 270 件が検出された。この 270 件の特許について、その要約、請求項を調

査し、今回の調査に合致した特許として 151 件選抜した。

L10	9929 S CELLULOSE AND (NANOCRYSTAL? OR MICROCRYSTAL?)	9929
L11	5540 S L10 AND P/DT	9540
L12	4857 S L11 RAN=(1986,)	4875
L19	1236 S L12 NOT 63/CC (医薬品分野を除去)	1236
L23	270 S L12 AND MAC/CC	270
選抜後		151件

表 21. MCC 関連特許のセクションコード別件数

セクションコード	サブセクション	特許件数
生化学	農芸、生化学、植物生化学、食品、飼料学	465
有機化学	有機化学一般、生体分子、有機金属、	172
高分子化学	合成高分子、織物、繊維、セルロース、洗剤、塗料、インク、	270
応用科学	装置、工場設備、電気化学、非鉄類、廃棄物処理、各種エネルギー、 <b>薬剤</b>	3929
物理、無機、分析化学	界面化学、コロイド、電気化学、原子力工学、電気化学、	39

計 4875

## 2) MCC 関連特許の年度別推移

MCC 関連の特許出願件数の年度別推移を表 22 にまとめ、図 3 で示した。優先権基準年を出願年とした。出願件数は 5~6 年ごとに大きく変動しているようである。最近では 1990 年打後半から 2000 年にかけて、出願件数のピークが認められる。

表 22. MCC 関連特許の年度別推移

年度	件数	年度	件数
1978	1	1993	3
1979	0	1994	4
1980	2	1995	1
1981	2	1996	3
1982	5	1997	8
1983	10	1998	7
1984	4	1999	11
1985	4	2000	19
1986	3	2001	10
1987	4	2002	9
1988	1	2003	5
1989	8	2004	5
1990	5	2005	8
1991	4	2006	1
1992	4	計	151

選抜した MCC 関連の特許 151 件を、製法特許と用途特許、化学修飾特許の 3 種類に分けるとそれぞれ、81 件（用途）、51 件（製法）、19 件（化学修飾）であった。製法特許、及用途特許の年度別推移を図 4 に示した。製法特許では 2001 年が出願件数のピークとなったが、用途特許では 2000 年がピークであり、最近は用途開発がより重要な課題となっていると推察された。

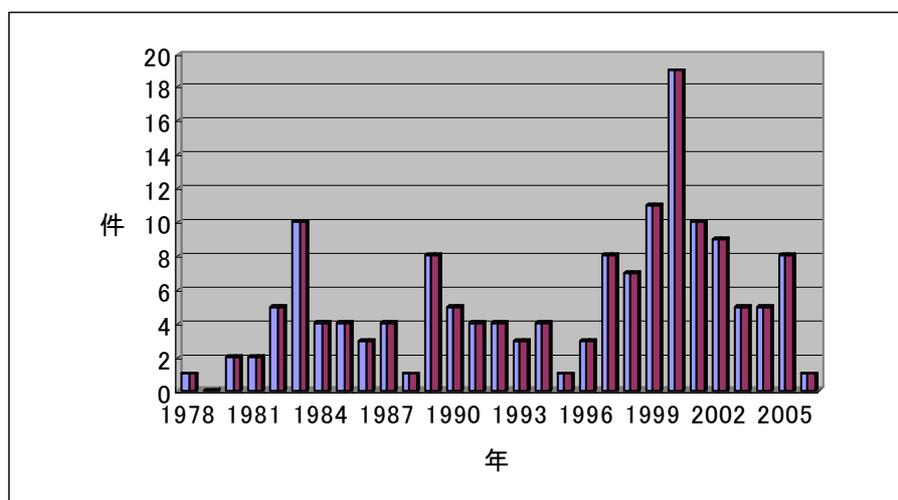


図 3. MCC 関連特許の年度別推移 (全体)

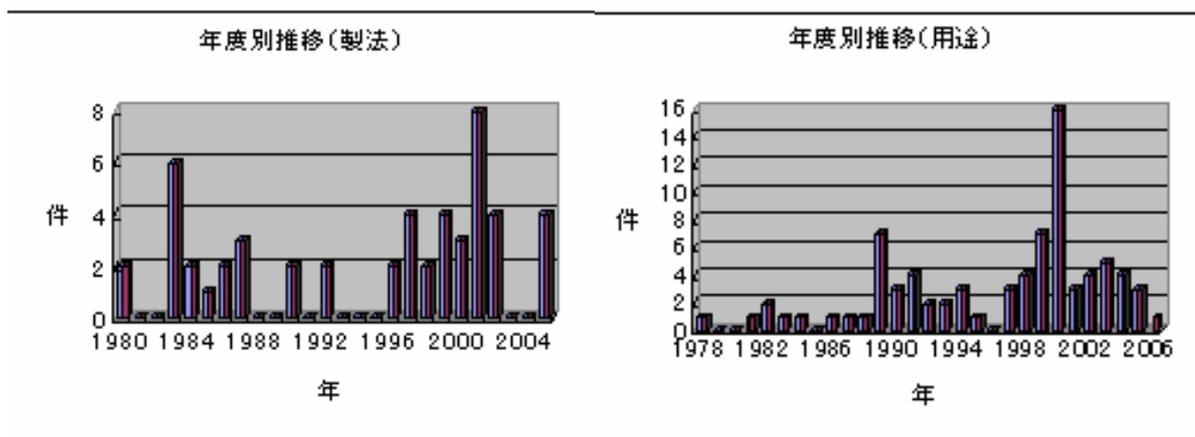


図 4. 製法特許，用途特許の年度別推移

### 3) 出願人別動向

MCC 関連特許の出願人別件数を表 23 に示した。上位企業には、ドイツ Cognis 社、日本旭化成、米国 DuPont 社、スイスチバガイギー社、日本ダイセル化学、米国 FMC 等があるが、ポーランド、ロシア、中国などからも多くの特許が出願されている(表 23)。

表 23. MCC 関連特許の出願人別動向

出願人	件数	出願人	件数
Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany	10	Henkel K.-G.a.A., Germany	3
Politechnika Lodzka, Pol.	9	Novartis	3
Chinese Academy of Sciences	8	Daicel Chem, Japan	2
Institut Khimii i Khimicheskoi TekhnologiiRussia	7	Danisco	2
Asahi Chemical Ind, Japan	6	Intreprinderea de Celuloza si Hirtie "Palas", Rom.	2
du Pont de Nemours, E. I.	4	J. Rettenmaier & Soehne G.m.b.H. &	2
FMC USA	4	Nevamar	2
International Paper USA	4	Precheza A. S., Czech Rep.	2
Ae Kyung Industrial	3	The Procter & Gamble USA	2
Guangzhou Inst. of Chemistry	3	Weyerhaeuser USA	2

4) MCC 関連特許の国別出願数

MCC 関連特許の出願人の国別ランキングを表 24 にまとめて示した。

表 24. MCC 関連特許特出願国ランキング

(全体)

国	件数
米国	31
ドイツ	24
ロシア	21
中国	17
日本	13
ポーランド	9
ルーマニア	8
チェコ	8
スイス	4
中国	3
韓国	3
ラトビア	3
カナダ	3
フランス	2
イスラエル	1
モルドバ	1

(用途特許)

国	件数
米国	21
ドイツ	20
日本	10
中国	9
ロシア	6
ポーランド	3
韓国	3
チェコ	3
スイス	2
ルーマニア	2
フランス	2
イスラエル	1
カナダ	1

(製法)

国	件数
ロシア	11
USA	10
中国	8
ルーマニア	5
ポーランド	4
ラトビア	3
ドイツ	3
カナダ	2

(化学修飾／変性)

国	件数
チェコ	5
日本	3
中国	3
スイス	2
ロシア	2
ルーマニア	1
ドイツ	1
ポーランド	1

特許出願件数全体では、米国、ドイツ、日本、ロシア、チェコ、中国、ルーマニア、ポーランドが上位の国である。用途特許の出願件数でもこの傾向は大きく変わらないが、製造特許の出願件数で見ると、ロシア、ルーマニア、ポーランドなどの東ヨーロッパの国が上位にある。また、MCC の変性・化学修飾に関する特許では日本、スイスが上位にある。

これらのことから、欧米、日本では MCC の製法開発の研究は一巡し、成熟期にあるのに対し、東ヨーロッパでは自己のバイオマスを用いた MCC 開発がまだ盛んに行われていると推定できる。米国、ドイツ、日本では、主要化学企業は新しい用途開発に注力している。

## 2. MCC の製法に関する特許動向

### 1) 海外の MCC 製法特許動向

MCC の製法特許はロシア、ルーマニア、ポーランド、中国などから多く出願されているが、これらの特許は自己語で記載された自国内特許であり、国際出願されていないため、ここでは、欧米の特許を中心に最近の動向を考察する。

表 25 に MCC の製造に係わる最近の米国特許をまとめた。MCC の製造は、従来 160°C の比較的、塩酸、硫酸などによる酸分解(US3954727)が主流であったが、その後、水蒸気爆砕による熱化学的手法を組み合わせた方法が広く用いられている (US5769934)。現在では、低グレード、高ヘミセルロースのセルロース原料への対応、工程の単純化、プロセス効率の向上を目指して様々な手法が開発されている。

塩酸、硫酸に替えて、アルカリ処理、過酸化水素処理、過硫酸カリ、ペルオキシ硫酸などの酸化試薬を用いる方法増大している。また、水蒸気爆砕する他に直接水蒸気をセルロース懸濁液にパージし、加圧熱水の作用でリグニンやヘミセルロースを溶解させる方法も採用されている。

US 2006223992 「Microcrystalline cellulose and method for making」は米国 Weyerhaeuser 社の特許で、活性酸素化合物、過酸化物（過硫酸カリウム）などの酸化酸素を発生する試薬で処理することにより高輝度の高純度 MCC が得られるとしている。また、US 2006219376 「Microcrystalline cellulose and method for making from pulp」ではヘミセルロース含量の高いセルロース原料に同様の手法を適用している。International Paper 社の US 2004074615 「Process for preparing microcrystalline cellulose from paper-grade pulps」では、紙グレードのパルプからの微結晶セルロースの生産システムを出願している。アルカリ加水分解の後に酸分解する方法である。

一方、廃棄系バイオマスや低グレードのセルロース原料を用いた MCC の製法開発も検討されている。US9915564 は米国 FMC 社の特許で、古紙や廃材などのセルロースバイオマスを過酸化水素水と混合後、押出機で処理する方法である。

さらに、MCC の食品用、医薬品用としてのグレードアップを目指した検討もなされている。MCC の色明度や輝度を向上させるために過酸化水素、オゾンなどの酸化物の利用が増えている。また、全体の反応工程を簡略化すること、あるいは押出機のような剪断力装置の中で加水分解させる方法も開発されている。

表 25. 米国特許で見る MCC の製法特許の現状

No	特許番号	名称	発明者	出願人	特徴	要旨
7	US 20062 23992	Microcrystalline cellulose and method for making	Luo, Mengkui; Neogi, Amar N.	Weyerhaeuser Company, USA	活性酸素化合物、過酸化物（過硫酸カリウム）高輝度の MCC を作る	The present application provides compns. comprising microcryst. cellulose having a high hemicellulose level, a hemicellulose retention greater than 0.65 and a Leveling Off D.p. (LODP) of from about 195 to 240. The microcryst. cellulose also has high brig
8	US 20062 19376	Microcrystalline cellulose and method for making from pulp	Luo, Mengkui	Weyerhaeuser Company, USA	高ヘミセルロース含量、重合度 600-1100 のパルプ 酸分解、過酸化水素、塩素酸処理	A method comprises: providing a cellulosic pulp with at least 7% hemicellulose and a d.p. of from 200 to 1100; providing a treating agent (e.g., an inorg. acid); contacting the pulp with the treating agent; wherein the cellulosic pulp is reduced to microc.
58	US 20040 74615	Process for preparing microcrystalline cellulose from paper-grade pulps	Nguyen, Xuan Truong	International Paper Company, USA	紙グレードのパルプからの微結晶セルロースの生産システム。アルカリ加水分解の後に酸分解	A process for producing microcryst. cellulose, the process comprises the steps of: (A) contacting a paper grade pulp with an alkali hydrolysis agent at a temperature 25-70 °C and at an alkali hydrolysis agent concentration of at least about 30 wt% based on
83	US 20030 89465	Process for producing microcrystalline cellulose	Schaible, David; Brinkman, Ivan Charles	USA	工業規模の生産システム：開繊、圧縮、余熱処理、加水分解、過酸化水素処理、塩素酸処理（漂白）、ホモジナイザー、解重合、	A process is provided for preparing a com. acceptable pharmaceutical grade microcryst. cellulose which comprises: a) repulping a pulp, the pulp having a composition, b) pressing the pulp obtained in a; c) decompacting of the pulp obtained in b; d) feeding
97	WO 20020 57540	Microcrystalline cellulose manufacture from never-dried pulp	Mattheson, Jim; Guo, Jian Xin; Shaver, Linnea	International Paper Company, USA	低純度の非乾燥パルプからの MCC の新規製法（酵素法ではない）0.1-2.5 N の酸、10	The present invention relates to a new method for producing microcryst. cellulose (MCC) using never-dried pulp as the cellulose source. Since

					0 °C - 125 °C, 5 - 25 分処理、ろ過、洗浄、水酸化アンモニウムで中和。	the method of the present invention utilizes never-dried pulp, the method reduces the time and cost of producing
103	US 6392034	Production of microcrystalline cellulose for pharmaceutical, cosmetic, and food industries	Trusovs, Sergejs	JH Biotech, Inc., USA	綿繊維、紙をアルカリ処理で MCC 化 50%KOH で 4 - 5hr 処理後 H2O2 で 1 時間処理	Title production method comprises the steps of (I) providing a cellulose source material derived from cotton fibers or paper, (II) providing an alkaline solution, (III) adding the cellulose to the alkaline solution so that the solution contains alkaline s
105	WO 2002036877	Process for producing low d.p. microcrystalline cellulose	Jollez, Paul; Chornet, Esteban; Cloutier, Sylvain	Kemestrie Inc., Can.	パルプ化 (b) 圧縮 (a); (c) 開繊 (d) リアクターへ (e) 200 - 235 °C、4 - 25 分、330 psi の水蒸気で熱処理、力学的に破碎、H2O2 で処理冷却、減圧、ろ過、漂泊、乾燥 (h).	The process comprises the following steps: (a) preparation of a pulp by repulping; (b) pressing of the pulp obtained in (a); (c) decompaction of the pulp obtained in (b); (d) feeding of the pulp obtained in (c) into a pre-heated reactor; (e) cooking of th
106	US200284044	Process for producing microcrystalline cellulose with a desired degree of polymerization	Jollez, Paul; Chornet, Esteban; Schaible, David; Brinkman, Ivan Charles	Penwest Pharmaceutical Company, USA	鉍酸、爆砕を用いない新規な方法蒸気を直接反応器にパージし 220°C 13 分維持。冷却、攪拌後、過酸化水素でブライト化し、ろ過洗浄	A process is provided to obtain microcryst. characterized by the steps of: (a) preparation of a pulp by repulping, (b) pressing of the pulp obtained in (a), (c) decompaction of the pulp obtained in (b), (d) feeding of the pulp obtained in (c) into a pre-h
137	WO 2001002441 CA 2427397	Treatment of pulp to produce microcrystalline cellulose	Schaible, David; Sherwood, Bob	Edward Mendell Company, USA	パルプを酸性環境において、十分な量の酸素で、1 工程で加水分解し、色明度の高い微結晶セルロースを回収する。活性酸素を供給する酸としてペルオキシ硫酸を使用 パルプのグレードに左右されな	In one embodiment of the invention is disclosed a process for the production of microcryst. cellulose comprising hydrolyzing pulp with a sufficient amount of active oxygen in an acidic environment in a one step process; and recovering the microcryst. cell

					い製法開発	
147	WO 99600 27	Preparing a high purity chemical-free microcrystalline cellulose from a chemically produced cellulose	Jollez, Paul; Chornet, Esteban	Kemestrie Inc., Can.	化学品フリーのMCCの製法 酸などを用いずに高純度で低重合度のMCCを製造する。 パルプの蒸煮爆砕とH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> での漂白プロセスの組合せ	A high purity chemical-free microcryst. cellulose having a low d.p. can be obtained without using any acids such as HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> used in conventional acid hydrolysis. The process comprises the steps of preparing (a) pulp by repulping, filtration and trituration
151	WO 99155 64	Production of microcrystalline cellulose (MCC) by reactive extrusion	Hanna, Miford; Biby, Gerald; Miladinov, Vesselin	Board of Regents of University of Nebraska, USA	セルロースとアルカリ溶液で押出処理(リグニン除去)、酸性溶液で押出	The process involves feeding cellulose into an extruder with an acid solution. The cellulose undergoes acid hydrolysis and forms MCC. The process can be accomplished by use of pure cellulose or a lignocellulosic material as the starting material. If a l
156	US 58592 36	Process for preparation of lignin and microcellulose	Burkart, Leonad	USA	食品廃棄物からのMCC製法 ダウンサイジング、含水量調整、グリコール、ルイス酸に浸漬、加熱、145度1-6分維持、急速冷却、リグニン除去、	The method is carried out by washing and rinsing feed stocks (recycled paper) in hot water, removing excess water to water content of 15-30%, impregnating the stocks with an extraction liquor which is the reaction product of a glycol (triethylene glycol)
161	US 57699 34	Manufacture of microcrystalline cellulose by steam explosion treatment	Ha, Ewan Y. W.; Landi, Carol D.	FMC Corp., USA	セルロース原料の精製、加工工程を不要。加水分解を効率化、漂白工程も回避する方法 過酸化水素とパルプをブレンダーで混合後、2軸押出機で解重合 古紙、廃材を使用	Microcryst. cellulose is manufactured without the need for conventional acid hydrolysis as a supplement to steam treatment by subjecting a cellulose source material, e.g., aspen wood chips to steam explosion treatment, extracting the steam-treated cellulose

## 2) 日本の MCC 製法特許動向

日本での MCC のトップメーカーである旭化成の MCC の製法に関する特許を表 26 にまとめた。旭化成は独自の技術開発により、成形性に優れた新規 MCC 「セオラス KG」を販売している。食品業界、医薬業界を中心に性状、形態、品質に優れた MCC の効率的な開発が求められている。

表 26. 旭化成の MCC 製法関連特許

公開番号	発明の名称	出願人	公開日	発明者	要約
特開平 05-255513	結晶セルロース製品の微細化方法	旭化成工業株式会社	1993/10/5	萬年直志	(57)【要約】【目的】 結晶セルロース製品を効率良く、平均粒径数 $\mu\text{m}$ 程度まで微細化する方法を提供する。 【構成】 スラリー濃度 1~20wt% の結晶セルロース製品水系分散液を、微細オリフィス内で片側流速 200m/秒以上の流速で対面衝突させる。
特開平 11-152233	結晶セルロース及びその製法	旭化成工業株式会社	1999/6/8	大生和博	(57)【要約】【課題】 錠剤等に用いたとき、崩壊性が良好で成形性が高い結晶セルロースを提供する。【解決手段】 平均重合度が 100~375、75 $\mu\text{m}$ 篩を通過し 38 $\mu\text{m}$ 篩上に残留する粒子が全重量の 70%以上で、かつ、粒子の長径短径比の平均値が 2.0 以上であることを特徴とする結晶セルロース。
特開平 11-217401	結晶セルロースの製造方法	旭化成工業株式会社	1999/8/10	松江雄二 ; 田内正敏 ; 新井邦夫 ; 阿尻雅文	(57)【要約】【課題】 設備コスト、鉍酸使用コスト、水使用コストを低減し、合わせてグルコースなどの有効成分を回収しつつ、低コストかつシンプルなプロセスで結晶セルロースを製造する方法を提供する。【解決手段】 木材パルプを圧力容器に封入し、205 $^{\circ}\text{C}$ 以上 245 $^{\circ}\text{C}$ 以下の加熱した熱水を通水することによる、重合度 50 以上 350 以下の結晶セルロースの製造方法であり、木材パルプと熱水を交流させると、より好ましい。

旭化成の特許特開平 05-255513 「結晶セルロースの微細化方法」は、より微細化された MCC の製造法に関する特許である。一般にボールミルやホモジナイザーで粉体の微細化は行われているが、これらの方法では 8 $\mu$  以下の微細化は粘性のために困難とされている。この特許では微細オリフィス内で加速し、衝突させて微細化するナノマイザーを用いることにより 3-5 $\mu$  の粒径の MCC を得ている。特開平 07-102073 では、この超高圧ホモジナイザーと媒体ミル（アペックスミル）とを組合わせてより安定に微細セルロースを製造することが出来るとしている。特開平 11-152233 は長径短径比が 2.0 以上である結晶セルロ

ース（「セオラス KG」）の製法に関する特許である。微細セルロースの篩い分け（ジェットシーブ）の使い分けにより、特定の長径短径比の微細セルロースを得ている。

MCC の製造に関する特許としては、特開平 11-217401 がある。この特許は US200284044 と同様、木材パルプを圧力容器に封入し、205-245℃の加熱熱水を直接通水することにより、効率よく MCC を製造する方法である。

この他、日本製紙からはセルロースの微小球形粒（直径 0.06-1mm）の製法に関する特許（特開平 9-295947）が出願されている、また、産業技術総合研究所の遠藤貴士らは、「微粒子天然高分子の新規な製造方法」として、セルロースなどを乾燥させ、アセトンなどの揮発性有機溶媒を吸着させ、室温で振動粉碎すると粒子の凝集が軽減し、効率よくセルロース微粒子が得られるとしている。また、特開 2004-230719「新規セルロース粒子及びその製造方法」では遠藤らは、セルロース系物質を機械的に粉碎処理して得られる幅が 1～50  $\mu\text{m}$ 、長さが 1～50  $\mu\text{m}$ 、且つ厚さが 0.1～10  $\mu\text{m}$  の扁平セルロース粒子;及び、セルロース系物質に対して合成高分子、脂肪酸類、水あるいは有機溶剤を混合した混合物を、機械的に粉碎処理することで得る方法を出願している。セルロース系物質に対して合成高分子を混合し、機械的に粉碎処理することを特徴とする。合成高分子が、ポリアルコール、ポリエーテル、ポリオレフィン及びポリアミド等である。

### 3. MCC の用途に関する特許動向

MCC の用途特許は膨大な数になるため、今回の調査では技術分類コード「高分子化学 (Macromolecular)」に関連する特許を中心に検索した。特に MCC を用いた複合材料の開発など、食品、医薬品以外の新規素材の開発に関する特許の検出を試みた。

今回の検索で抽出した MCC の用途特許を技術分野とその製品/機能で整理した。技術分野ごとの件数を表 27 に示した。最も特許件数が多かった技術分野はセルロース、紙で、次いで界面活性剤、洗浄剤であり、これらで約 50%近くを占めている。セルロース、紙の分野では紙の表面処理、分散剤に関する特許が多く、界面活性剤、洗浄剤では、易溶解性のタブレット洗浄剤などの特許が多い。プラスチックの成型、用途、あるいは製造、加工では、複合材料、コンポジットと謳った特許は幾つか見受けられたが、繊維強化複合材料のような素材開発に該当する特許はない。

なお、表 29 に、産業技術総合研究所の遠藤らのセルロース粒子を用いた複合材に関する特許をまとめた。特開平 9-216950 はセルロース粒子を加熱加圧した板状素材で複合材ではない。また、特開 2004-231796 は「扁平セルロース粒子又繊維状微細セルロースを用いた新規複合体」としているが、いずれのセルロース粒子が数十ミクロンの大きさで、ナノレベルでのコンポジットではない。

これらことから、MCC を用いる新規複合材の開発は充分になされていないと考えられる。

表 27. MCC の用特許の分類

技術分野	件数
セルロース、紙	37
界面活性剤、洗浄剤	36
プラスチックの製造、加工	17
塗料、インク	15
エラストマー、ゴム	3
工業炭水化物	3
プラスチックの成形、用途	2

表 28. MCC 関連特許の用途分類

技術分野	No.	製品/機能	発明の名称	出願人	特許番号
エラストマー、ゴム	16	コンポジット	Compositions for dip molding and the dip-molded moldings with flexural fatigue resistance and durable discoloration prevention	Zeon Corporation, Japan	WO 200605739 2
	260	ポリマー泡	Polymer foams	Czech.	CS 226466
	260	ポリマー泡	Polymer foams	Czech.	CS 226466
織物、繊維	3	コーティング	Coated textile, consisting of at least partially colloidal and/or fine-dispersed microcrystalline cellulose	J. Rettenmaier & Soehne G.m.b.H. & Co. K.-G., Germany	DE 102005027 793
	173	錠剤	Nonhygroscopic bleach in tablet form	Precheza A. S., Czech Rep.	CZ 278819
	188	マット	Water-resistant moisture-permeable coated fabrics with dry handle	Asahi Kasei Textile Kk, Japan	JP 05321148
	173	錠剤	Nonhygroscopic bleach in tablet form	Precheza A. S., Czech Rep.	CZ 278819
	188	マット	Water-resistant moisture-permeable coated fabrics with dry handle	Asahi Kasei Textile Kk, Japan	JP 05321148
界面活性剤、洗浄剤	1	酵素錠剤	Enzyme tablets for consumer cleaning needs, compositions and methods	Genencor International, Inc., USA	WO 200700877 6
	21	界面活性剤タブレット	Method for compounding tablet type detergent	Peop. Rep. China	CN 1624097
	35	錠剤	Tablet-type detergent composition and tablet-type detergent produced from the same	Ae Kyung Industrial Co., Ltd., S. Korea	KR 200110712 3
	40	界面活性剤錠剤	Composition for tablet detergent	Ae Kyung Industrial Co., Ltd., S. Korea	KR 200204763 7

41	クレンザー	Pill-shaped cleanser composition and cleanser therefrom	Ae Kyung Industrial Co., Ltd., S. Korea	KR 200203763 9
92	分散	Disintegrant composition containing cellulose	FMC	WO 200205023 1
95	顆粒剤	Granular compositions for fabric conditioning	Henkel Kommanditgesellschaft Auf Aktien, Germany	WO 200204431 0
101	洗淨錠剤	Laundry detergent tablets containing cationic polymers as fabric softeners	Cognis Deutschland GmbH, Germany	EP 1188819
102	洗淨錠剤	Detergent tablets containing cationic polymers as fabric softeners	Cognis Deutschland GmbH, Germany	EP 1186649
106	繊維洗淨錠剤	A process of treating fabrics with a detergent tablet comprising an ion exchange resin	The Procter & Gamble	EP 1162257
114	香料錠剤	Fragrance tablets	Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany	WO 200105716 7
115	分散剤	Manufacture of disintegration agents for detergent tablets with higher disintegration rates	Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany	DE 10002008
117	洗淨錠剤	Detergent tablets with improved water solubility	Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany	WO 200103475 7
120	洗淨剤	Detergent tablets containing cationic surfactants with fabric softening activity	Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany	WO 200102723 8
121	洗淨錠剤	Detergent tablets containing cationic surfactants with fabric softening activity	Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany	WO 200102723 7
122	洗淨錠剤	Detergent tablets with good water solubility	Cognis Deutschland G.m.b.H., Dep. Intellectual Properties, Germany	EP 1090982
127	洗淨錠剤	Detergent tablets	Cognis Deutschland G.m.b.H., Germany	WO 200101995 1
141	顆粒洗淨剤	A detergent granule containing a water-insoluble disintegrant with improved dissolution and preparation thereof	The Procter & Gamble Company, USA	WO 9936493
147	歯の洗淨錠剤	Tablet for ultrasonic cleansing of dental prostheses	Coltene/Whaledent, Inc., USA	WO 9907818
150	洗淨剤添加物	Additive granules for molded bodies having a detergent and cleaning action	Henkel K.-G.a.A., Germany	WO 9855575
180	洗濯洗剤錠剤	Enzyme tablets for improving low-temperature laundering	Precheza A. S., Czech Rep.	CZ 278041

	220	洗淨剤	Abrasive-containing cleaner for bathrooms, kitchen pans and hands	Politechnika Lodzka, Pol.; Tomaszowskie Kopalnie Surowcow Mineralnych	PL 136091
	225	保護コロイド	Protective colloid for use in laundering process	Politechnika Lodzka, Pol.; Chodakowskie Zaklady Wlokien Chemicznych "Chemitex"	PL 133771
	253	色支持錠剤	Color display means	Twinoak Products, Inc., USA	US 4587069
	141	顆粒洗淨剤	A detergent granule containing a water-insoluble disintegrant with improved dissolution and preparation thereof	The Procter & Gamble Company, USA	WO 9936493
	147	歯の洗淨錠剤	Tablet for ultrasonic cleansing of dental prostheses	Coltene/Whaledent, Inc., USA	WO 9907818
	180	洗濯洗剤錠剤	Enzyme tablets for improving low-temperature laundering	Precheza A. S., Czech Rep.	CZ 278041
	220	洗淨剤	Abrasive-containing cleaner for bathrooms, kitchen pans and hands	Politechnika Lodzka, Pol.; Tomaszowskie Kopalnie Surowcow Mineralnych	PL 136091
	225	保護コロイド	Protective colloid for use in laundering process	Politechnika Lodzka, Pol.; Chodakowskie Zaklady Wlokien Chemicznych "Chemitex"	PL 133771
	238	洗淨剤	Thixotropic cleaning suspension comprising hydrophilic polymer beads	Bausch and Lomb Inc., USA	EP 287189
	253	色支持錠剤	Color display means	Twinoak Products	US 4587069
工業炭水化物	178	バイオ泡組成物	A method for forming rigid, opaque, microcellular biofoam	University of California	US 5382285
	171	インク、塗料用	Solidified liquid crystals of cellulose with optically variable properties	Pulp and Paper Research Institute of Canada, Can.	WO 9521901
	178	バイオ泡組成物	A method for forming rigid, opaque, microcellular biofoam	University of California, USA	US 5382285
セルロース、紙	6	分散剤	Preparation method and application of nanocrystalline cellulose powder dispersible in non-aqueous solvent	Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China	CN 1709913
	15	紙処理	Surface treatment with texturized microcrystalline cellulose microfibrils for improved paper and paperboard	USA	US 2006144535
	17	セルロース含有ファイラー	Cellulose-containing fillers for paper, tissue, or cardboard products	J. Rettenmaier & Soehne G.m.b.H. & Co. K.-G., Germany	WO 2006048280

25	組成物	A Method for producing microcrystalline cellulose -based compositions	Israel	US 200523974 4
28	分散	Water-dispersible nanocrystalline cellulose, its preparation and colloid	Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China	CN 1448427
33	ヘパリン組成物	Nano crystal cellulose-heparitin composition and its preparation	Guangzhou Inst. of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China	CN 1491976
34	緩衝造粒物	Microcrystalline cellulose cushioning granules	R.P. Scherer Technologies	US 6858725
38	表面処理	Surface treatment with texturized microcrystalline cellulose microfibrils for improved paper and paperboard	International Paper	US 200422667 1
93	ブリーチング剤	Method of bleaching materials and intermediate products containing cellulose	Institut Khimii Komi Nauchnogo Tsentra Ural'skogo Otdeleniya RAN, Russia	RU 2163946
103	コロイド粒子	Rod-like cellulose colloidal particles stabilized with polyethylene glycol and their manufacture	Japan	JP 200205367 0
104	錠剤	Preparation and use of products based on cellulose and insoluble acrylic polymers as disintegrating agents	Mifa Ag Frenkendorf, Switz.	EP 1167433
113	媒体	Composite of partially crystalline cellulose and modified silica gel as a carrier	Feinchemie G.m.b.H. Sebnitz, Germany	DE 10006125
138	錠剤	Coprocessed polysaccharide products containing sodium carboxymethyl starch and microcrystalline or powdered cellulose	Germany	DE 19855203
139	抗酸化剤	Manufacturing method of cellulose derivative and oxidation inhibitor made from the same	NOK Corp., Japan	JP 200005370 2
153	セルロース支持体光学分割	Chiral compounds, their synthesis, the supported compounds, and their use in asymmetric synthesis or in optical resolution	Institut Francais du Petrole, Fr.; Chiralsep S.a.r.l.	EP 864586
164	Ti、Co含有結晶セルロース(酵素支持体)	Complexing titanium or cobalt with microcrystalline cellulose	Combinatul Celuloza Hartie, Bacau, Rom.	RO 104390

167	酵素固定化用CO複合体	Complexation of cobalt with microcrystalline cellulose from chemical pulping of beechwood	Institutul Politehnic, Iasi, Rom.	RO 105077
172	低圧ボード	Low-pressure boards with good hiding power	Nevamar Corp., USA	WO 9521058
184	コート剤組成物	Paper coating compositions with good resistance to streak mark formation	Asahi Chemical Ind, Japan	JP 06136693
192	増厚剤	Cellulosic thickener composition.	Tashkentskij nii khim produktov kz n-proizv obedindniya im.v.i. lenina, USSR	SU 1745734
198	紙コーティング剤	Paper coatings and cellulose microparticles as carriers for additives for them	Sandoz Ltd., Switz.; Sandoz-Patent-G.m.b.H.; Sandoz-Erfindungen Verwaltungsgesellschaft m.b.H.	EP 499578
210	高輝度加工剤	Compositions for the optical bleaching of coatings for paper	Bayer A.-G., Germany	EP 409028
239	グリセロールを用いたゲル	Microcrystalline cellulose gel manufacture using aqueous glycerol	USSR	SU 1409633
252	加工紙	Abrasion-resistant laminate	Nevamar Corp., USA	EP 186257
138	錠剤	Coprocessed polysaccharide products containing sodium carboxymethyl starch and microcrystalline or powdered cellulose	Germany	DE 19855203
139	抗酸化剤	Manufacturing method of cellulose derivative and oxidation inhibitor made from the same	NOK Corp., Japan	JP 2000053702
150	洗浄剤添加物	Additive granules for molded bodies having a detergent and cleaning action	Henkel K.-G.a.A., Germany	WO 9855575
153	セルロース支持体光学分割	Chiral compounds, their synthesis, the supported compounds, and their use in asymmetric synthesis or in optical resolution	Institut Francais du Petrole, Fr.; Chiralsep S.a.r.l.	EP 864586
164	Ti、Co含有結晶セルロース(酵素支持体)	Complexing titanium or cobalt with microcrystalline cellulose	Combinatul Celuloza Hartie, Bacau, Rom.	RO 104390
167	酵素固定化用CO複合体	Complexation of cobalt with microcrystalline cellulose from chemical pulping of beechwood	Institutul Politehnic, Iasi, Rom.	RO 105077
172	低圧ボード	Low-pressure boards with good hiding power	Nevamar Corp., USA	WO 9521058

	184	コート剤組成物	Paper coating compositions with good resistance to streak mark formation	Asahi Chemical Ind, Japan	JP 06136693
	192	増厚剤	Cellulosic thickener composition.	Tashkentskij nii khim produktov kz n-proizv obedindniya im.v.i. lenina, USSR	SU 1745734
	198	紙コーティング剤	Paper coatings and cellulose microparticles as carriers for additives for them	Sandoz Ltd., Switz.; Sandoz-Patent-G.m.b.H.; Sandoz-Erfindungen Verwaltungsgesellschaft m.b.H.	EP 499578
	210	高輝度加工剤	Compositions for the optical bleaching of coatings for paper	Bayer A.-G., Germany	EP 409028
	219	成型支持剤	Production of microcrystalline cellulose products	Politechnika Lodzka, Pol.; Zaklady Wlokien Chemicznych "Chemitex-Wistom"	PL 134930
	239	グリセロールを用いたゲル	Microcrystalline cellulose gel manufacture using aqueous glycerol	USSR	SU 1409633
	252	加工紙	Abrasion-resistant laminate	Nevamar Corp., USA	EP 186257
塗料、インク	31	パテ	Epoxy-modified unsaturated polyester putty	Peop. Rep. China	CN 1415671
	91	コーティング	Acrylic aqueous dispersive coating compositions containing microcrystalline cellulose	Permskii Zavod im. S. M. Kirova, Russia	RU 2168529
	119	シーリング剤組成物	Nanometer microcrystalline cellulose-acrylamide chemical sealing compositions for buildings	Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China	CN 1267699
	146	コーティング剤	Polymer thiosulfates for coating of metals	Universitaet Karlsruhe (Th), Germany	DE 19735368
	171	インク、塗料用	Solidified liquid crystals of cellulose with optically variable properties	Pulp and Paper Research Institute of Canada, Can.	WO 9521901
	176	エポキシ樹脂分散用	Aqueous dispersions of epoxy resins	Asahi Chemical Ind, Japan	JP 06329877
	190	紙加工剤	Correction fluid for defect correction in texts	USSR	SU 1747460
	208	色素分散用	Preparation of decorative laminates	Polyrey, Fr.	FR 2653706
	235	転写剤	Blocking-resistant transfers for decoration of ceramics	VE Wissenschaftlich-Technischer Betrieb Keramik, Ger. Dem. Rep.	DD 259748
	238	洗浄剤	Thixotropic cleaning suspension comprising hydrophilic polymer beads	USA	EP 287189

	146	コーティング剤	Polymer thiosulfates for coating of metals	Universitaet Karlsruhe (Th), Germany	DE 19735368
	176	エポキシ樹脂分散用	Aqueous dispersions of epoxy resins	Asahi Chemical Ind, Japan	JP 06329877
	190	紙加工剤	Correction fluid for defect correction in texts	USSR	SU 1747460
	208	色素分散用	Preparation of decorative laminates	Polyrey, Fr.	FR 2653706
	235	転写剤	Blocking-resistant transfers for decoration of ceramics	VE Wissenschaftlich-Technischer Betrieb Keramik, Ger. Dem. Rep.	DD 259748
プラスチックの成形、用途	2	イオン液体再生セルロース	Ionic liquid reconstituted cellulose composites as solid support matrices with good transparency for biocatalytic reaction	The University of Alabama, USA	WO 200700538 8
	4	カードフィルム化	Method for manufacture of counterfeit-proof printable card film	Shanghai Fudan-Techsun New Technology Co., Ltd., Peop. Rep. China	CN 1876367
プラスチックの製造、加工	23	ポリマーブラシ化合物	Polymer brush compounds containing polyglucosyl chain and their manufacture	Tokyo University, Japan; Chisso Corp.	JP 200600886 6
	118	医薬除錠剤	Microcrystalline cellulose cushioning granules with controlled release property for pharmaceutical and other product	FMC Corporation, USA	WO 200103468 4
	162	樹脂安定化剤	Making cured aminoplast resin uniform particles	USA	WO 9707152
	170	エポキシ樹脂分散組成物	Aqueous epoxy resin dispersion compositions	Asahi Kasei Kogyo K. K., Japan	WO952257 1
	194	無機顔料スラリー組成物	Inorganic pigment slurry compositions	Asahi Chemical Ind, Japan	JP 05132644
	200	安定剤	Polyacetal compositions stabilized with microcrystalline or fibrous cellulose and at least one co-stabilizer compound	du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA	US 5106888
	203	安定化剤 (ポリアセタール)	Polyacetals stabilized with microcrystalline or fibrous cellulose	E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA	US 5086096
	212	ポリオキシエチレン組成物	Polyoxymethylene compositions resistant to depolymerization	du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA	WO 9015840
215	ポリアセタール成型物安定剤	Polyacetal resins containing formaldehyde-reactive non-meltable polymers or cellulose for thermal stability	du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA	EP 388809	

231	アンチコーティングブロッカー	Antiblocking coatings for granules of EVA with a high vinyl acetate content	VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Ger. Dem. Rep.	DD 268192
162	樹脂安定化剤	Making cured aminoplast resin uniform particles	International Paper Company, USA	WO 9707152
170	エポキシ樹脂分散組成物	Aqueous epoxy resin dispersion compositions	Asahi Kasei Kogyo K. K., Japan	WO 9522571
194	無機顔料スラリー組成物	Inorganic pigment slurry compositions	Asahi Chemical Ind, Japan	JP 05132644
200	安定剤	Polyacetal compositions stabilized with microcrystalline or fibrous cellulose and at least one co-stabilizer compound	du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA	US 5106888
203	安定化剤 (ポリアセタール)	Polyacetals stabilized with microcrystalline or fibrous cellulose	du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA	US 5086096
212	ポリオキシエチレン組成物	Polyoxymethylene compositions resistant to depolymerization	du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA	WO 9015840
215	ポリアセタール成型物安定剤	Polyacetal resins containing formaldehyde-reactive non-melttable polymers or cellulose for thermal stability	du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA	EP 388809
231	アンチコーティングブロッカー	Antiblocking coatings for granules of EVA with a high vinyl acetate content	VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Ger. Dem. Rep.	DD 268192

表 29. セルロース粒子を用いた素材、複合材関連特許

公開番号	発明の名称	出願人	公開日	発明者	要約
特開平 09-21695 0	セルロースからなる透明板状素材、及びその製造法	工業技術院長	1997/8/19	遠藤貴士；細川純	(57)【要約】【構成】本発明は、セルロース微粒子を原料とする透明性を有する板状素材、及びセルロース微粒子の吸着水分量を3～6重量%に調節し、500～3000キログラム/平方センチメートルの圧力、100～180℃の温度で加熱加圧することによって得られる透明性を有する板状素材の製造法に関するものである。【効果】本発明による透明性を有する新規な天然セルロース板及びその製造法は、天然高分子の新しいプラスチック素材及びプラスチック化技術として発展する可能性があり、広範囲な産業分野での利用が期待できる。
特開 2004-231 796	扁平セルロース粒子または繊維状微細セルロースを用いた新規複合体	兵庫県；独立行政法人産業技術総合研究所	2004/8/19	長谷朝博；遠藤貴士；廣津孝弘	(57)【要約】【課題】セルロースを有効利用する複合体を提供する。【解決手段】高分子系の母材に対して、幅が1～50μm、長さが1～50μm、且つ厚さが0.1～10μmの扁平セルロース粒子を1～100重量%添加してなる複合体；及び、高分子系の母材に対して、長さが5～200μm、且つ直径が1～50μmの繊維状微細セルロースを1～100重量%添加してなる複合体。【選択図】なし

#### 4. MCCの化学修飾に関する特許動向

MCCの化学修飾に関する特許を表30にまとめて示した。2000年以降の特許は少ない。特に欧米では、化学修飾に対する関心は低いと推察された。MCCの応用開発は、医薬品、食品、トイレタリーなどの分野でのタブレット、分散剤、媒体、コーティング剤などの用途開発が中心であり、化学修飾による新規機能付加の余地はあり得る。

表 30. MCCの化学修飾に関する特許

No.	特許	基準年	出願人	発明の名称	用途
24	CN 1583796	2004	Chinese Academy of Sciences	Preparation method for cellulose acetate with high degree of substitution and crystallinity	セルロースアセテート
36	CN 1470532	2003	Chinese Academy of Sciences	Surface modified ultrafine/nanometer microcrystalline cellulose and its preparation	無水酢酸でエステル化
100	RU 2152402	1997	Institut Khimii Komi Nauchnogo Tsentra Ural'skogo Otdeleniya RAN, Russia	Preparation of biologically active cellulose derivatives by reactions of 6-aldehydocellulose with amines	生物活性セルロース

112	RU 2146682	1998	Institut Khimii Komi Nauchnogo Tsentra Ural'skogo Otdeleniya RAN, Russia	Method for preparation of carboxymethyl cellulose	カルボキシメチルセルロース
157	JP 09296001	1996	JSR	Method for manufacture of cellulose sulfate ester with good solvent solubility and moisture absorption	硫酸セルロース
179	JP 06211902	1993	Daicel Chem, Japan	Polysaccharide arylcarbamates and their use in separation of optical isomers	arylcarbamates 光学活性体分離
182	RO 103691	1989	Institutul de Chimie Cluj-Napoca, Rom.	Production of cellulose triacetate	トリ酢酸
217	PL 137276	1983	Politechnika Lodzka, Pol.	Modification of microcrystalline cellulose with polymers having groups that form hydrogen bonds with the cellulose	CN セルロースと混合
223	CS 252953	1985	Czech.	Preparation of crosslinked powdered cellulose containing quaternary ammonium groups	架橋型
240	CS 236024	1983	Czech.	Preparation of trimethylammoniumhydroxypropyl cellulose ion exchanger	trimethylammoniumhydroxypropyl cellulose ion exchanger
245	JP 62138538	1985	Daicel Chemical Industries	Carboxymethyl cellulose gel compositions	カルボキシメチルゲルコンポジット
248	CS 232439	1982	Czech.	Powdered microcrystalline oxycellulose	オキシセルロース
249	CS 227955	1982	Czech.	Microcrystalline carboxy cellulose	カルボキシセルロース
250	EP 189373	1985	Novartis	Anionically modified polysaccharides and their use	アニオン修飾
254	CS 221227	1981	Czech.	Powdered oxidized cellulose	オキシセルロース
261	EP 147369	1983	Novartis	Ionically modified cellulosic material	イオン交換性セルロース粒子
262	DE 3407596	1984	Merck Patent G.m.b.H. , Fed. Rep. Ger.	Microcrystalline triacetylcellulose	アセチル化

## 第2部 セルロースナノファイバーに関する最近の特許動向調査

### 第1章 調査目的

セルロースナノファイバーの製造と用途開発に関する国内外の最近の動向把握を目的として、特許データベースを用いて、最近3年間に新規に出願された基本特許を検索し、その検索結果の整理・解析から、セルロースナノファイバーの製造と用途開発に関する最近の研究・開発動向を俯瞰する。

今回の調査ではセルロースファイバー、フィブリルセルロース、セルロースウィスカー及びクリスタルセルロースの製法や修飾、用途について幅広く特許検索し解析し、またコンポジット関連の特許動向も俯瞰した。その際、植物由来ではないセルロースナノファイバー（微生物由来セルロース等）は調査対象外としている。

### 第2章 検索方法

国内外の学術文献・特許データベース（DB）である STN CAPlus を用いて下記の検索式で特許を検索した。なお、今回の検索は2005年から2007年の間に出願された新しい技術に関する特許を抽出するために、基本特許に関してのみ検索を行った。したがって2005年以前に出願された基本特許を持つ2005年～2007年間に発行された対応特許については今回の検索条件ではヒットされない条件としている。

使用データベース； STN CAPlus

検索式；

- L1 S CELLULOSE(A)(?FIBER? OR ?FIBRIL? OR ?CRYSTAL? OR ?WHISKER?)  
20761 件
- L2 S L1 AND 2005-2007/AY.B 731 件
- L3 S L2 AND MAC/CC 406 件
- L4 S L3 AND PEP/RL **162 件**
- L5 S L3 NOT L4 244 件
- L6 S L5 NOT (40/CC OR 43/CC) **83 件**

なお、上記検索式に含まれる語句は下記を意味している。

- L1 (A) → 語順不同で単語が隣合っている
- L2 AY.B → 基本特許の特許出願年
- L3 MAC/CC → セクションコード(/CC)における高分子化学分野(MAC)
- L4 PEP/PL → ロール(RL)における物理的、工学的、又は化学的プロセス(PEP)
- L6 40/CC、43/CC → セクションコード(/CC)における織物・繊維(40/CC)、セルロース・リグニン・紙・その他木製製品(43/CC)

L4 (162 件) 及び L6 (83 件) の合計 245 件の特許について、その抄録及び明細書より、今回の調査対象に該当する特許か否か判定し、セルロースナノファイバー関連技術に該当する特許 51 件を選抜した (添付資料-1)。除外した特許の内容を表 1 に示すが、その多くは、セルロース繊維の染色法、糸・織物 (yarn、fabrics)、紡糸法、セルロース繊維の加工法 (難燃加工、抗菌加工等) など、いわゆる一般的なセルロース繊維に関する製造・加工及び応用技術であった。このような特許が検索時にヒットした理由としては、検索条件において”micro”や”nano”などの繊維構造に関する特徴をキーワードとして使用しなかったためと思われる。

表 1 セルロースナノファイバー以外として抽出された特許内訳

特許内容	件数
セルロース繊維染色法	41
糸・織物	32
紡糸法、紡糸繊維、紡糸装置他	21
繊維処理法→難燃加工、抗菌加工他	19
セルロース系成形材料 (フィラーではない)	13
不織布	10
紙・パルプ	8
複合繊維・ブレンド繊維	6
ゴム製品用材料	5
摩擦粒子使用成分	4
セルロース系人工皮革	3
セルロース繊維強化セメント	3
シーラント組成物	2
セルロース再生法	2
セルロース繊維/PVC 系複合材料の相溶化剤	2
フィルター	2
その他	21
計	194

### 第3章 特許出願動向の概要

STN CAPlus で検索し、抽出した特許 51 件について全般的な動向をまとめた。

#### 1. 出願件数推移

抽出した 51 件の特許について、年別の出願件数の推移を表 2 に示す。ここでは 2004 年に出願された特許が 1 件含まれているが (JP 2006001243、No.240、ダイセル化学工業)、これは 2005 年に出願された対応特許 (US 2005279738) が先に公開され、こちらの特許が STN CAPlus では基本特許として収録されたためである。

表 2 BNF 関連出願特許の年別出願件数

出願年	件数
2004	1
2005	20
2006	19
2007	11
計	51

2005 年から 2006 年にかけて、年間 20 件前後の新規出願が見られる。2007 年の出願特許は 11 件と少なく、検索時点 (2008 年 1 月) で 2007 年出願分の特許公開が十分にされていない。また 2006 年出願分についても全ての特許公開が完了していない可能性もあり、2006 年、2007 年出願分については今後件数が増加することが予想される。

#### 2. 出願人別、発明者国別動向

抽出した特許 51 件の特許について出願人別にまとめた。(表 3) 上位 5 位を除いては出願件数が各 1 件と、出願人が分散しているため出願人全てをリストに示している。

表 3 出願人別特許出願件数

出願人	計
ダイセルポリマー (株)	4
(学) 京都大学, ローム (株); 三菱化学 (株); (株) 日立製作所, パイオニア (株); 日本電信電話 (株)	3
(学) 九州大学	2
(株) 豊田自動織機	2
ダイセル化学工業 (株)	2
(学) 京都大学, ローム (株); 三菱化学 (株); (株) 日立製作所, パイオニア (株)	1
(学) 同志社	1
Akzo Nobel N.V., Neth.; Eka Chemicals AB	1
Auxetic Technologies Limited, UK	1
Axcelon Biopolymers Corporation, Can.	1
Biax Fiberfilm Corporation, USA	1

Cleveland, Christopher S.; Bushman, Alexander C.; Tedford, Richard A., US	1
Concert Gm.b.H., Germany	1
Cornell Research Foundation, Inc., USA	1
Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany	1
Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA	1
Fudan University, Peop. Rep. China	1
Fujian Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Peop. Rep. China	1
Gosudarstvennoe Uchrezhdenie Institut Khimii Komi Nauchnogo Tsentra Ural'skogo Otdeleniya Rossiyskoi Akademii Nauk, Russia	1
Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China	1
Henkel Korea Ltd., S. Korea	1
Korsnaes AB, Swed.	1
Ludong University, Peop. Rep. China; Shandong Zhengyu Science and Technology Co., Ltd.	1
Massey University, N. Z.	1
Nanjing Forestry University, Peop. Rep. China	1
Peop. Rep. China	1
Qingdao University, Peop. Rep. China	1
Rehau AG & Co, Germany	1
Rizvi, Ghaus M., Can.	1
Shaanxi Normal University, Peop. Rep. China; Fiber Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences	1
STFI-Packforsk AB, Swed.	1
The University of Sheffield, UK	1
Trw Automotive Safety Systems GmbH, Germany	1
Vasilev, V.A., Russia	1
Wuhan University, Peop. Rep. China	1
アグリフューチャーじょうえつ (株) ; 白石信夫	1
ダイセルポリマー (株) ; ダイセルノバフォーム (株)	1
マツダ (株)	1
ユニチカ (株)	1
旭化成 (株)	1
広島県 西川ゴム工業 (株)	1
三菱製紙 (株)	1
三洋化成工業 (株)	1
計	51

日本の企業、大学などが上位を占めており、中でも最も出願件数の多いのはダイセルポリマーの4件である。ダイセルグループではダイセル化学工業出願の2件と、さらにダイセルポリマーとダイセルノバフォームの共願1件を加えると合計で7件となる。次いで、京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT)の連合チームによる出願が4件、九州大学と豊田自動織機からも各2件ずつ出願されている。その他の出願人からの出願件数は各1件である。

このように日本の企業・大学などが出願件数の上位を占めていることから、さらに発明者の所在地を国別に整理した。(表4、図1)全体の44%である23件が日本の企業・大学等により出願されていた。このことは日本ではセルロースナノファイバーなどの高機能性

セルロースの開発と利用に関する研究アクティビティが高いことを示している。次いで、中国が9件と多いが、これらの特許は全て自国語で記載された中国特許であり、国際出願されていないため特許内容の詳細については不明で、STN CAPlusの要旨でのみ判断した結果である。

表4 セルロースナノファイバー関連特許の国別出願件数

国	件数
日本	23
中国	9
ドイツ	4
米国	4
カナダ	2
ロシア	2
スウェーデン	2
英国	2
韓国	1
オランダ	1
ニュージーランド	1
計	51

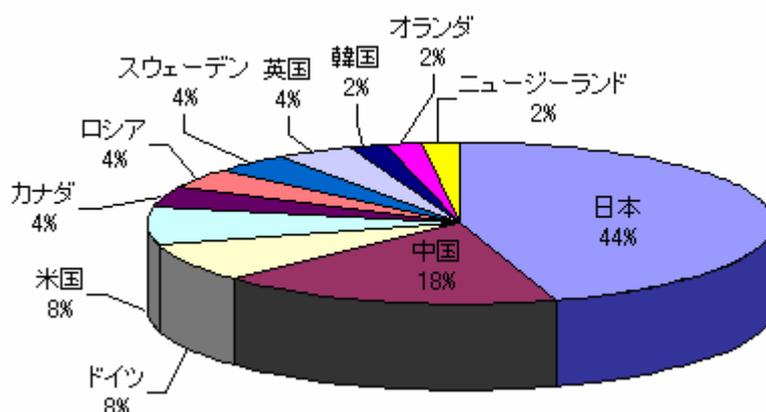


図1 セルロースナノファイバー関連出願特許の国別割合

### 3. クレーム種類別の動向

セルロースナノファイバー関連特許として抽出した特許51件について、明細書の内容を検討し、物質、製法、組成物及び用途の項目で分類を試みた。多くの特許は物質、製法、組成物及び用途クレームの内、複数をクレームしているため、該当する特許は重複カウントして件数を集計した結果を表5及び図2に示す。

表5 セルロースナノファイバーのクレーム分類別特許件数（重複分類あり）

分類	件数
物質特許	7
製法特許	25
組成物特許	19
用途特許	31
延べ合計	延べ 82

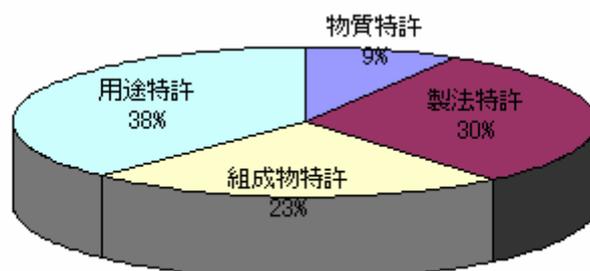


図2 セルロースナノファイバーのクレーム別割合

表3及び図1に示したように物質特許が少なく、製法特許と用途特許が多く全体の約7割を占めている。

次に、使用されているセルロースナノファイバーがその化学修飾物あるいは表面処理物であるかどうかという点に着目して分類した結果を表6に示す。表に示したように化学修飾あるいは表面処理されていると記載されているセルロースナノファイバーを含めると、化学修飾物/表面処理物に関する件数は17件と全体の1/3であった。

表6 BNFの分類

BNF 分類	計
化学修飾/表面処理	12
化学修飾可/表面処理可	5
非修飾物	34
総計	51

そこでセルロースナノファイバーの化学修飾/表面処理物に関する特許17件について、クレームの分類（物質、製法、組成物、用途）を行った。ここでも多くの特許は物質、製法、組成物及び用途クレームの内、複数をクレームしているため、該当する特許は重複カウントして件数を集計した。結果を表7及び図3に示す。

表 7 BNF の化学修飾/表面処理物に関するクレーム分類別特許件数

分類	件数
物質特許	5
製法特許	13
組成物特許	9
用途特許	7
延べ合計	延べ 34

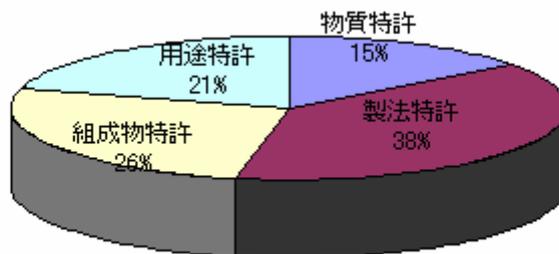


図 3 BNF の化学修飾/表面処理物に関するクレーム別割合

セルロースナノファイバーの化学修飾/表面処理物に関しては、非修飾物と比較して物質と製法クレームの占める割合が増え、全体の約 1/2 強を占めていることがグラフからわかる。一方で用途クレームについては比較的少なくなっている。

さらに用いられるセルロースナノファイバーがセルロースファイバー、フィブリルセルロース、セルロースウィスカーあるいはクリスタルセルロースのいずれであるかという点に着目して分類を試みた (表 8)。特許明細書に記載されているセルロースナノファイバーの表現として使用されている語句「マイクロ」「ナノ」、「ファイバー」「フィブリル」「ウィスカー」「クリスタル」等々を基準に判断したが、特に「マイクロ」「ナノ」等に関しては記載されていない場合、明細書に記載されている繊維の物性 (繊維径など) や商品名等から判断した。しかし、特許の明細書の内容からは、どのような形状のセルロースファイバーを使用しているのか十分に判断できない特許もあり、そのような特許は不明に分類している。

表 8 BNF のファイバー種類別分類

セルロースナノファイバー分類	計
マイクロフィブリルセルロース	25
マイクロファイバー	10
マイクロクリスタルセルロース	8
クリスタルセルロース	1
セルロースウィスカー	1
不明	6
計	51

マイクロフィブリルセルロース(MFC)に関する出願特許が 25 件と最も多く、全体の約半数を占めていることがわかる。次いでマイクロファイバーに関する出願特許が 10 件、マイクロクリスタルセルロースに関する出願特許がクリスタルセルロースを含めると合計 9 件である。一方でセルロースウィスカーに関する出願特許は 1 件のみと少ない結果となった。セルロースナノファイバーの種類別の詳細な動向についてはIV章で述べる。

#### 第 4 章 セルロースナノファイバーの種類別動向

検索結果から抽出した特許 51 件のセルロースファイバー種類別内訳は、III章の表 8 に示したように、マイクロフィブリルセルロース 25 件、マイクロファイバー10件、マイクロクリスタルセルロース 8 件、クリスタルセルロース 1 件、セルロースウィスカー1 件及び不明が 6 件であった。そこでこれらをマイクロフィブリルセルロース、セルロースファイバー（マイクロファイバー）、マイクロクリスタルセルロース（クリスタルセルロースを含む）、セルロースウィスカーに大きく分け、その種類別に動向についてまとめる。

##### 1. ミクロフィブリルセルロース

マイクロフィブリルセルロース関連特許とは、マイクロフィブリルセルロースあるいはセルロースナノファイバーであるとして抽出した特許 25 件である。

##### 1) 年別推移

マイクロフィブリルセルロース系特許として抽出した特許 25 件の年度別出願件数推移は表 9 の通りであり、2005 年から 2006 年にかけて 1.5 倍強に急増している。2007 年には 4 件と少ないが、特許公開が十分ではないので今後さらに増加すると予想される。

表 9 MFC 系特許の年別出願件数

出願年	件数
2005	8
2006	13
2007	4
総計	25

##### 2) 出願人別、発明者国別動向

抽出特許 25 件について、出願人別件数を表 10 にまとめた。京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT)の連合チームによる出願件数が合計 4 件と多く、九州大学、豊田自動織機、ダイセル化学工業からも 2 件ずつ出願されている。特に九州大学からの 2 件の出願はいずれも 2007 年と新しい。

表 10 出願人別特許出願件数

出願人	2005	2006	2007	総計
国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電信電話(株)		3		3
(学)京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株)		1		1
(学)九州大学			2	2
(株)豊田自動織機	2			2
ダイセル化学工業(株)		2		2
Akzo Nobel N.V., Neth.; Eka Chemicals AB		1		1
Cornell Research Foundation, Inc., USA		1		1
Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany		1		1
Korsnaes AB, Swed.		1		1
Massey University, N. Z.	1			1
Qingdao University, Peop. Rep. China		1		1
STFI-Packforsk AB, Swed.			1	1
The University of Sheffield, UK	1			1
Trw Automotive Safety Systems GmbH, Germany		1		1
Wuhan University, Peop. Rep. China			1	1
(学)同志社	1			1
旭化成(株)	1			1
広島県; 西川ゴム工業(株)		1		1
三菱製紙(株)	1			1
三洋化成工業(株)	1			1
計	8	13	4	25

出願人を国別に整理した結果を表 11 及び図 4 にまとめたように、総じて日本企業・大学からの出願が多いことがわかる。

表 11 MFC 関連特許の国別出願件数

出願人国	計
日本	15
スウェーデン	2
中国	2
ドイツ	2
英国	1
オランダ	1
ニュージーランド	1
米国	1
計	25

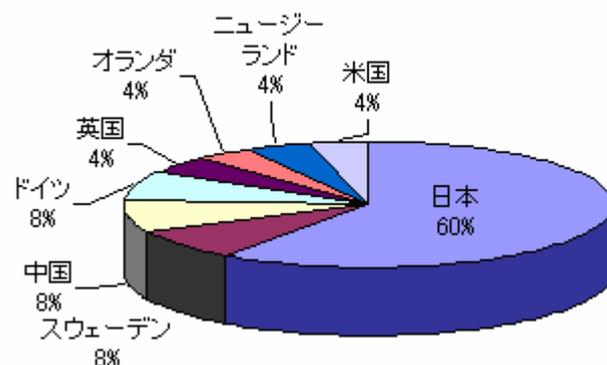


図4 MFC 関連出願特許の国別割合

### 3) クレーム種類別の動向

マイクロフィブリルセルロース関連の特許 25 件を、明細書の内容から物質、製法、組成物及び用途の項目で分類し表 12 及び図 5 にまとめた。多くの特許は物質、製法、組成物及び用途クレームの内、複数をクレームしているため、該当する特許は重複カウントして件数を集計している。表と図に示すように製法特許と用途特許が比較的多いという結果になっており、物質特許は比較的少ないといえる。

表 12 MFC のクレーム分類別特許件数（重複分類あり）

分類	計
物質特許	5
製法特許	14
組成物特許	12
用途特許	18
延べ合計	延べ 49

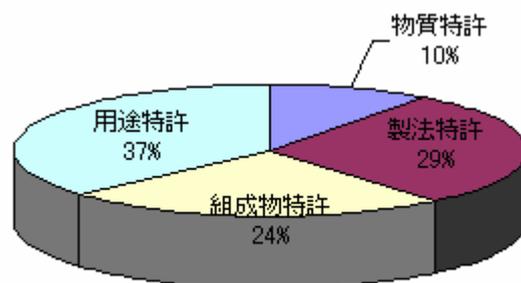


図5 MFC のクレーム別割合

また、使用されているマイクロフィブリルセルローズがその化学修飾物あるいは表面処理物であるかどうかという点に着目して分類した結果を表 13 に示す。表に示したように化学修飾あるいは表面処理されていても良いと記載されているマイクロフィブリルセルローズを含めると、化学修飾物/表面処理物に関してクレームしている特許出願件数は 10 件と全体の 4 割強を占めている。

表 13 MFC の分類

MFC 分類	計
化学修飾/表面処理	7
化学修飾可/表面処理可	3
非修飾物	15
計	25

さらに、クレーム構成に着目してさらに分類すると、マイクロフィブリルセルローズの化学修飾物/表面処理物に関しては物質及び製法クレームが多く、組成物や用途クレームは少ない。一方、非修飾物に関しては用途クレームが多く、応用研究に移っていることが推測される。(表 14)

表 14 MFC の修飾物/被修飾物に関するクレーム構成

MFC 分類	物質特許	製法特許	組成物特許	用途特許
化学修飾/表面処理	3	5	4	2
化学修飾可/表面処理可	3	3	3	3
非修飾物	2	6	5	13

#### 4) ミクロフィブリルセルローズの物質・製法特許の動向

##### ①物質及び製法特許の概要

検索結果からその特許の明細書を確認し、クレームの中にマイクロフィブリルセルローズあるいはセルローズナノファイバーに関連する物質あるいは製法クレームがある特許 16 件を抽出した (表 15)。内訳は物質クレームのみ記載されている特許が 1 件、製法クレームのみ記載されている特許が 10 件、物質及び製法クレームが記載されている特許が 6 件であった。注目される特許としては、JP 2007231438 (No.30、ダイセル化学工業「微小繊維状セルローズ及びその製造方法」)、WO 2007091942 (No.34、STFI-Packforsk AB, Swed. 「Method for treating chemical pulp for manufacturing microfibrillated cellulose」)、WO 2007001229 (No.83、Akzo Nobel N.V., Neth. 「Eka Chemicals AB Method for preparing microfibrillar polysaccharide」)、WO 2007140573 (No.164、Axcelon Biopolymers Corporation, Can. 「Nanosilver coated antibacterial cellulose」)、JP 2007238812 (No.176、広島県; 西川ゴム工業「ポリ乳酸-マイクロフィブリルセルローズ

複合材料およびその製造方法)、WO 2007088974 (No.179、(学)九州大学「Method of imparting water repellency and oil resistance with the use of cellulose nanofibers」)がある。そこでこれらの注目特許を中心に、マイクロフィブリルセルローズに物質特許及び製法特許について、②以降でクレーム解析を試みた。

表 15 MFC の物質・製法特許

No.	特許番号	出願人	発明の名称	クレーム分類
17	CN10105894 2	Wuhan University, Peop. Rep. China	Method for preparing magnetic composite nanofibers	製法
30	JP 2007231438	ダイセル化学工業(株)	微小繊維状セルローズ及びその製造方 法	物質、製 法、用途
34	WO 2007091942	STFI-Packforsk AB, Swed.	Method for treating chemical pulp for manufacturing microfibrillated cellulose	物質、製 法、用途
35	JP 2007197862	ダイセル化学工業(株)	吸水性不織布状シート及びその製造方 法	製法、用 途
63	JP 2007112843	三洋化成工業(株)	熱伝導性フィラー及びその製造方法	物質、製 法
83	WO 2007001229	Akzo Nobel N.V., Neth.; Eka Chemicals AB	Method for preparing microfibrillar polysaccharide	物質、製 法
86	WO 2006136817	The University of Sheffield, UK	Electrospinning of fibers	製法
92	WO 2006121385	Korsnaes AB, Swed.	Free clay-coated cellulosic fibers for thermoplastic composites and production thereof	物質、製 法、組成 物
154	WO 2006001719	Massey University, N. Z.	Polypyrrole-containing polymer filament and its production by electrospinning	製法
164	WO 2007140573	Axcelon Biopolymers Corporation, Can.	Nanosilver coated antibacterial cellulose	物質、製 法
174	DE 10200601697 9	Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany	Nano-composite, procedure and equipment for its production	製法、組 成物
176	JP 2007238812	広島県; 西川ゴム工業 (株)	ポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロー ス複合材料およびその製造方法	物質、組 成物
179	WO 2007088974	(学)九州大学	Method of imparting water repellency and oil resistance with the use of cellulose nanofibers	製法、組 成物、用 途
193	WO 2007049666 (JP 2007146143)	(学)京都大学; ローム (株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオ ニア(株)	繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤 及び封止剤	製法、組 成物、用 途
221	WO 2006087931 (JP 2006240295)	国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学 (株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電 信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	製法、組 成物、用 途

224	WO 2006082964 (JP 2006241450)	国立大学法人京都大学; ローム (株); 三菱化学 (株); (株) 日立製作所; パイオニア (株); 日本電 信電話 (株)	繊維強化複合材料及びその製造方法並 びに繊維強化複合材料製造用前駆体	製法、組 成物、用 途
225	WO 2006082803 (JP 2007051266)	国立大学法人京都大学; ローム (株); 三菱化学 (株); (株) 日立製作所; パイオニア (株); 日本電 信電話 (株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	製法、組 成物、用 途

□ は、第1部でも検出され、引用した特許（以下同様）

## ②マイクロフィブリルセルロースの物質クレーム内容

上記のマイクロフィブリルセルロースで物質クレームが記載されている特許7件の中から、マイクロフィブリルセルロースあるいはその修飾物の性状のクレームを拾い出し、クレーム内容を比較した（表16）。この内、No.30のJP2007231438（ダイセル化学工業「微小繊維状セルロース及びその製造方法」では、平均繊維径が0.01~1 $\mu$ m、平均繊維長が0.7~2mmと微小繊維状セルロースが記載されている。またNo.176のJP2007238812（広島県；西川ゴム工業「ポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料およびその製造方法」）は、繊維径0.01~10 $\mu$ mのマイクロフィブリルセルロースを使用し、その表面にポリ乳酸を被覆したポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料が記載されている。

表16 MFCの性状クレーム内容

No.	選択特許	出願人	発明の名称	物質クレーム	特徴
30	JP 2007231438	ダイセル化学工業(株)	微小繊維状セルロース及びその製造方法	<u>クレーム(1)</u> (1) 平均繊維長 (L) が0.7~2mmであり、(2) 平均繊維径 (D) が0.01~1 $\mu$ mであり、(3) 2重量%濃度で水に懸濁させた懸濁液の粘度が3000mPa $\cdot$ s以上である微小繊維状セルロース <u>クレーム(2)</u> カナディアンフリーネス値が0~400mlである請求項1記載の微小繊維状セルロース。 <u>クレーム(5)</u> 平均繊維長が5~25mmのセルロース繊維をマイクロフィブリル化することにより得られる請求項1記載の微小繊維状セルロース。	特定の繊維長を有するセルロース繊維をマイクロフィブリル化することで繊維径が小さくても繊維長が長い微小繊維状セルロースが得られる。
176	JP 2007238812	広島県；西川ゴム工業(株)	ポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料およびその製造方法	<u>クレーム(1)</u> マイクロフィブリルセルロースの表面にポリ乳酸が被覆されたポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料。 <u>クレーム(2)</u>	マイクロフィブリルセルロース表面にポリ乳酸が被覆されたことにより、セルロー

				<p>マイクロフィブリルセルロースの繊維径が0.01~10<math>\mu</math>mであることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料</p> <p>クレーム(3)</p> <p>ポリ乳酸皮膜の重量がマイクロフィブリルセルロースの重量の10~50%であることを特徴とする請求項1に記載のポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料。</p>	<p>ス分子鎖上にある水酸基同士が水素結合で密着し合うのを防ぐことが可能で、前処理操作に多大な労力を費やすことなく、耐衝撃性に優れた樹脂組成物となる。</p>
--	--	--	--	--	---

### ③マイクロフィブリルセルロースの製法クレーム内容

マイクロフィブリルセルロース及びその修飾物の製法に関する特許の中から、マイクロフィブリル化工程をクレームしている特許10件の請求項を拾い出し、その製法の特徴を表17にまとめた。マイクロフィブリル化技術としては、湿式粉碎、高圧均質化、叩解、紡糸などによる方法、あるいはこれらの技術の組み合わせによる方法が用いられている。主なマイクロフィブリル化に関する製法クレームの内容は以下の通りである。

ダイセル化学からは特定の繊維長（平均繊維長2-25mm）を有するセルロース繊維を水に分散させ、この分散液をホモジナイズ処理によりマイクロフィブリル化することで、繊維径が小さくても繊維長が長い微小繊維状セルロースが得る方法が出願されている（No.30、JP 2007231438、ダイセル化学工業「微小繊維状セルロース及びその製造方法」）。実施例では脱脂綿（平均繊維長約10mm、平均繊維径約12 $\mu$ m）の水中懸濁液を高圧均質化することで微小繊維状繊維（平均繊維長1.1mm、平均繊維径0.7 $\mu$ m）を得ている。

九州大学からは草木植物由来のセルロース繊維を対向衝突処理する工程を含む、セルロースナノ繊維の製造方法が出願されている（No.179、WO 2007088974、九州大学「セルロースナノ繊維を用いる撥水性と耐油性の付与方法」）。マイクロフィブリル化処理の対象となるセルロースとして、バクテリアセルロースと共に、草木植物由来のセルロース繊維がクレームされている。葦や竹から得られたパルプを水中懸濁液（固形濃度約0.4%）とした後、マルチマイザーを用いて対向衝突処理（200mPa、衝突回数34回）を行っている。

京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT)の連合チームからはコンポジット材料関連の特許が4件出願されており、いずれもクレームの中でコンポジット材料としてマイクロフィブリルセルロースをさらに摩砕処理して用いている。具体的にはパルプ等を高圧ホモジナイザーで処理して平均繊維径0.1~10 $\mu$ m程度にマイクロフィブリル化したマイクロフィブリルセルロース繊維を0.1~3wt%程度の水懸濁液とし、更にグラインダー等で繰り返し磨砕ないし融砕処理して平均繊維径10~100nm程度のナノオーダーのマイクロフィブリルセルロースを得ている。（No.193、WO 2007049666（JP2007146143）「繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤及び封止剤」、（No.221、WO 2006087931（JP 2006240295）「繊維強化複合材料及びその製造方法」、（

No.224、WO 2006082964 (JP 2006241450)「繊維強化複合材料及びその製造方法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体」、(No.225、WO 2006082803 (JP 2007051266)「繊維強化複合材料及びその製造方法」)

一方、海外の企業・大学からの出願としては4件が該当する。STFI-Packforsk AB (スウェーデン)からは、ヘミセルロース含有パルプを叩解→酵素処理→高圧均質化の工程によりマイクロファイブリル化する方法が出願されている (No.34、WO 2007091942、STFI-Packforsk AB(Swed.)「Method for treating chemical pulp for manufacturing microfibrillated cellulose」)。パルプを高圧均質化する際のパルプによる目詰まりを防ぐ方法であり、ヘミセルロース含有パルプを少なくとも1段階解繊(叩解)し、次いでヘミセルラーゼやセルラーゼ等の木質分解酵素で処理後、均一化処理(高圧ホモジナイザー)を行うとしている。

Akzo Nobel (オランダ)からは粉碎処理によるマイクロファイブリルポリサッカロイドの製法が出願されている (No.83、WO 2007001229、Akzo Nobel N.V., Neth.; Eka Chemicals AB「Method for preparing microfibrillar polysaccharide」)。マイクロファイブリルセルロースを大量に高濃度で製造する方法であり、酸化剤と遷移金属の水懸濁液で処理し機械的剥離を行う方法である。実施例ではスファイトパルプ懸濁液を酸化ジルコニウムパールを用いて1200rpmでパルーミル処理(20-100°C、ph=3-5、10-120min.)して解繊している。

Sheffield大学(英国)からはポリマー溶液の電気紡糸法による繊維の製造方法が出願されている (No.86、WO 2006136817、The University of Sheffield, UK「Electrospinning of fibers」)。

クレーム化されている電子紡糸の対象となるポリマーは幅広いが、セルロース誘導体が記載されている。繊維長>10mm、繊維径=10-1000nmの繊維が得られる。

Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologieから出願特許は、セルロースとゴムからなるナノコンポジットの製法であり、ゴムラテックスとセルロースキサントゲン塩エステルを混合し、不活性ガス加圧下、フローリアクターに注入し、剪断流下、酸を用いて沈殿させる。得られたナノマテリアルゴムは加硫処理を行う。この方法で得られた生成物はin-situ法により形成したセルロースナノファイバーを含んでいるのが特徴である。

(No.174、DE 102006016979、Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany「Nano-composite, procedure and equipment for its production」)

表 17 MFC の製法クレーム (マイクロフィブリル化)

No.	選択特許	出願人	Title	製法	MF 化手法
30	JP2007231438	ダイセル化学工業 (株)	微小繊維状セルロース及びその製造方法	<p><u>クレーム(7)</u> 平均繊維長が5~25mmのセルロース繊維をマイクロフィブリル化して請求項1記載の微小繊維状セルロースを製造する方法。</p> <p><u>クレーム(8)</u> セルロース繊維を水に分散させ、この分散液をホモジナイズ処理する請求項7記載の方法。</p>	高圧均質化
34	WO 2007091942	STFI-Packforsk AB, Swed.	Method for treating chemical pulp for manufacturing microfibrillated cellulose	<p><u>クレーム(1)</u> 下記工程からなるマイクロフィブリルセルロースの製造方法。 (a) ミセル含有パルプを準備 (b) そのパルプを少なくとも一段階、解繊し、次いで比較的、少ない酵素投与量で、1種またはそれ以上の木材分解酵素を用い処理 (c) そのパルプを均一化する</p> <p><u>クレーム(4)</u> 酵素はヘミセルラーゼ又はセルラーゼあるいはそれらの混合物である(1)の方法</p>	叩解→酵素処理→高圧均質化
83	WO 2007001229	Akzo Nobel N.V., Neth.; Eka Chemicals AB	Method for preparing microfibrillar polysaccharide	<p><u>クレーム(1)</u> ポリリカライドを酸化剤と遷移金属の水懸濁液中で処理し機械的剥離によるマイクロフィブリルポリリカライドの製造方法。</p> <p><u>クレーム(3)</u> 処理温度は20-100°C</p> <p><u>クレーム(4)</u> 剥離時間は10-120分</p> <p><u>クレーム(7)</u> 処理pHは3-5</p> <p><u>クレーム(8)</u> 遷移金属の量は酸化剤に対して0.000001-50wt%</p> <p><u>クレーム(9)</u> 酸化剤の量はポリリカライドに対して0.1-5wt%</p> <p><u>クレーム(10)</u> 剥離方法はポンピング、混合、熱、蒸気爆発、加圧減圧サイクル、衝撃、超音波、高周波爆発、粉碎、あるいはこれらの方法の組み合わせ</p> <p><u>クレーム(11)</u> 酸化剤は過酸化水素、遷移金属はFe</p>	粉碎 (パールミル)
86	WO 2006136817	The University of Sheffield, UK	Electrospinning of fibers	<p><u>クレーム(1)</u> 電子紡糸により aligned ファイバーのAMIを製造する方法。ナノファイバーを備えた本体と対極間に静電場を形成し、その電位が本体よりも対極の方が大きい。揮発性溶媒中のポリマー溶液がナノファイバーから対極へ荷電した噴流の形で流れるようにナノファイバーを通して静電場を導入する。(略)</p> <p><u>クレーム(4)</u> ファイバーの長さは10mm以上</p> <p><u>クレーム(5)</u></p>	紡糸

				<p>ファイバーの直径は100-1000nm</p> <p><u>クレーム(7)</u></p> <p>ポリマーはセルロースアセート、polystyrene, PVA, PEO, PVP, polyacrylamide, polyurethane, polycarbonate, PTFE, PE, PP, polyacrylate, Kevlar, PHB, polyaniline, DNA, poly (phenylene terephthalamide) silk, triblock copolymers comprising polystyrene, polybutadiene, hydrogenated butadiene, polyisoprene, hydrogenated polyisoprene, SBS, SIS, SEBS, polyester-ethers, polyether-urethanes and polyether-ureas から選択</p>	
174	DE 102006016979	Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Germany	Nano-composite, procedure and equipment for its production	<p><u>クレーム(1)</u></p> <p>セルロースとゴムからなるナノホジットの製造方法でゴムラテックスとセルロースサトゲン酸エステルを混合し不活性ガス中、過圧下、フリークエーに注入し、せん断流下、酸で沈殿させることによる方法。</p>	高せん断
179	WO 2007088974	(学)九州大学	セルロースナノ繊維を用いる撥水性と耐油性の付与方法	<p><u>クレーム(9)</u></p> <p>バクテリアセルロース又は草木植物由来のセルロース繊維を対向衝突処理する工程を含む、セルロースナノ繊維の製造方法</p>	対向衝突処理→湿式粉碎
193	WO 2007049666 (JP2007146143)	(学)京都大学、ローム(株);三菱化学(株);(株)日立製作所;パイオニア(株)	繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤及び封止剤	<p><u>クレーム(5)</u></p> <p>(3)(4)において該セルロース繊維がマイクロフィブリルセルロース繊維をさらに磨砕処理してなることを特徴とする繊維強化複合樹脂組成物</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・高圧均質化(ホモジナイザー)→磨砕(グラインダー)</li> <li>・高温高圧水蒸気処理</li> <li>・リン酸塩処理→リファイナー</li> </ul>
221	WO 2006087931 (JP 2006240295)	国立大学法人京都大学、ローム(株);三菱化学(株);(株)日立製作所;パイオニア(株);日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	<p><u>クレーム(7)</u></p> <p>請求項1ないし6のいずれか1項において、前記繊維集合体は平均繊維径が4~200nmの繊維の集合体である</p> <p><u>クレーム(11)</u></p> <p>請求項10において、前記セルロース繊維がマイクロフィブリルセルロース繊維を更に磨砕処理してなることを特徴とする</p>	高圧均質化(高圧ホモジナイザー)→磨砕(グラインダー)
224	WO 2006082964 (JP 2006241450)	国立大学法人京都大学、ローム(株);三菱化学(株);(株)日立製作所;パイオニア(株);日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体	<p><u>クレーム(12)</u></p> <p>請求項1ないし11のいずれか1項において、前記繊維集合体は平均繊維径が4~200nmの繊維の集合体である</p> <p><u>クレーム(16)</u></p> <p>請求項15において、前記セルロース繊維がマイクロフィブリルセルロース繊維を更に磨砕処理してなることを特徴とする</p>	高圧均質化(高圧ホモジナイザー)→磨砕(グラインダー)
225	WO 2006082803 (JP 2007051266)	国立大学法人京都大学、ローム(株);三菱化学(株);(株)日	繊維強化複合材料及びその製造方法	<p><u>クレーム(5)</u></p> <p>請求項1ないし4のいずれか1項において、前記セルロース繊維集合体は平均繊維径が4~200nmのセルロース繊維の集合体である</p>	高圧均質化(高圧ホモジナイザー)→磨砕

		立製作所; パイオニア (株); 日本電信電話 (株)	クレーム(8) 請求項7において、前記セルロース繊維がマイクロ フィブリルセルロース繊維を更に磨砕処理して なることを特徴とする	(グライン ダー)
--	--	-----------------------------	---	--------------

5) ミクロフィブリルセルロースの組成物・用途特許の動向

①組成物・用途特許の概要

ミクロフィブリルセルロース関連特許として抽出した 25 件の特許の内、21 件については組成物あるいは用途クレームの記載があった (表 18)。

表 18 MFC の組成物・用途特許

No.	特許番号	出願人	発明の名称	クレーム分類
7	WO2007136086	(学)九州大学	Polylactic acid- and cellulose fiber-containing materials with moldability, heat resistance, and mechanical strength	組成物、用途
23	CN101050559	Qingdao University, Peop. Rep. China	Method for preparing flame retardant viscose fiber and cellulose/SiO <sub>2</sub> composite film containing nano sio <sub>2</sub> and α-cellulose	用途
30	JP2007231438	ダイセル化学工業 (株)	微小繊維状セルロース及びその製造方法	物質、製法、用途
34	WO2007091942	STFI-Packforsk AB, Swed.	Method for treating chemical pulp for manufacturing microfibrillated cellulose	物質、製法、用途
35	JP2007197862	ダイセル化学工業 (株)	吸水性不織布状シート及びその製造方法	用途
63	JP2007112843	三洋化成工業 (株)	熱伝導性フィラー及びその製造方法	製法、組成物、用途
92	WO2006121385	Korsnaes AB, Swed.	Free clay-coated cellulosic fibers for thermoplastic composites and production thereof	物質、製法、組成物
127	JP2006193858	旭化成 (株)	微多孔性セルロースシート及びその製造方法	用途
174	DE102006016979	Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany	Nano-composite, procedure and equipment for its production	製法、組成物
176	JP2007238812	広島県; 西川ゴム工業 (株)	ポリ乳酸-ミクロフィブリルセルロース複合材料およびその製造方法	物質、組成物
179	WO2007088974	(学)九州大学	セルロースナノ繊維を用いる撥水性と耐油性の付与方法	製法、組成物、用途
191	JP2007119636	(学)同志社	樹脂組成物	組成物、用途
193	WO07049666 (JP007146143)	(学)京都大学; ローム (株); 三菱化学 (株); (株)日立製作所; パイオニア (株)	繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤及び封止剤	製法、組成物、用途

201	JP2007023218	三菱製紙(株)	微細セルロース繊維からなるシート及び樹脂との複合材料	用途
205	US2006273565	Trw Automotive Safety Systems GmbH, Germany	Gas bag with sufficient protection against hot gases	用途
208	US2006264135	Cornell Research Foundation, Inc., USA	Cured soy protein with green strengthening additive and fabrication of such into green composite	組成物、用途
210	JP2006312688	(株)豊田自動織機	摺動部材	用途
211	JP2006312281	(株)豊田自動織機	外板部材	用途
221	WO006087931 (JP2006240295)	国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	製法、組成物、用途
224	WO006082964 (JP2006241450)	国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体	製法、組成物、用途
225	WO 006082803 (JP2007051266)	国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	製法、組成物、用途

次にこれらの特許(表 18)における利用分野について確認し、具体的な用途について表 19 にまとめた。大きくは高分子複合材料とその他の材料に分けられるが、高分子複合材料あるいは高分子複合材料用のフィラーなどの利用が 21 件中 17 件を占めた。高分子複合材料は構造材料用途が多く、一方、高分子複合材料用途以外のマイクロフィブリルセルロースについては、フィルター、シート、紙製品、不織布など製紙・繊維材料としての利用が多い。なお、高分子複合材料用途に関する詳細な特許動向は後述する(V章)。

表 19 MFC の用途内訳

利用分野	用途具体例	件数
高分子複合材料	有機電界発光素子、受光素子の透明基板	3
	フィルターやセパレーター、支持基板や補強材、音響振動板	1
	マイクロマシンやナノデバイスの構造部品	1
	自動車のガスバッグ	1
	自動車部品、家電製品、一般産業資材	1
	車体の外表面などに使用される外板部材	1
	食物製品、紙製品、複合材料、コーティング材料、レオロジー調製剤、化粧品、医薬	1
	摺動部材	1
	成形材、包装材、屋内パネル、輸送機関や建築分野の構造材、回路基板や他の電気材料、使い捨て消費材	1
	接着剤、封止剤、充填剤	1
	内装材、衝撃吸収剤、汎用プラスチック、食品容器等	1
	難燃性材料	1
	熱伝導フィラー（ディスプレイやパソコン、プロジェクター、携帯電話用途）	1
	記載なし	2
	その他	各種高機能性フィルター、電池用セパレーター、コンデンサ用セパレーター、低線膨張性基材、又は機能紙
吸水性シート		1
親水性、撥水性付与→紙製品、紙成型物、塗料		1
不織布		1
計		21

## 2. セルロースファイバー

特許検索結果からセルロースファイバーとして、セルロースナノファイバーより繊維径や粒子径が大きく  $\mu\text{m}$  オーダーであるマイクロファイバーやマイクロ粒子に関連する特許を 10 件抽出した。これらの特許を抽出した理由は、繊維径や粒子径が数十  $\mu\text{m}$  でありナノファイバーには分類されないことや、繊維を解繊処理して用いるものの明細書中にはマイクロフィブリル化、微細化などの記載が見られないことからセルロースファイバーとして分類した。

### 1) 年別推移

セルロースファイバー関連の特許として抽出した 10 件の年度別出願件数推移は、表 20 に示したように、2005 年に 6 件の出願があったが翌年には半減している。

表 20 セルロースファイバー特許の年別出願件数

出願年	計
2004	1
2005	6
2006	3
計	10

## 2) 出願人別出願件数

抽出特許 10 件について、出願人別件数を表 21 にまとめた。ダイセルポリマーによる出願件数が共同出願も含めて 5 件と多いが、2006 年には出願が見られず収束しているようである。代わってアグリフューチャーじょうえつやマツダから出願が 1 件ずつ見られる。海外企業では Biacx Fiberfilm Co と米国から 1 件ずつ出願されている。10 件の内、8 件は日本企業からの出願である。

表 21 出願人別特許出願件数

出願人	2004	2005	2006	計
ダイセルポリマー (株)	1	3		4
Biacx Fiberfilm Corporation, USA		1		1
Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA			1	1
アグリフューチャーじょうえつ (株) ; 白石信夫			1	1
ダイセルポリマー (株) ; ダイセルノバフォーム (株)		1		1
マツダ (株)			1	1
ユニチカ (株)		1		1
計	1	6	3	10

## 3) クレーム種類別の動向

セルロースファイバーの関連の特許 10 件を、明細書の内容から物質、製法、組成物及び用途の項目で分類した。多くの特許は物質、製法、組成物及び用途クレームの内、複数をクレームしているため、該当する特許は重複カウントして件数を集計した結果を表 22 及び図 6 にまとめた。物質クレームや製法クレームが少なく用途クレームが多いことから、応用研究が主体であると考えられる。

表 22 セルロースファイバーのクレーム分類別特許件数 (重複分類あり)

分類	計
物質特許	1
製法特許	2
組成物特許	4
用途特許	8
延べ合計	延べ 15

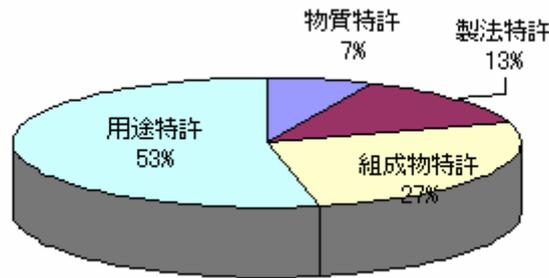


図6 セルロースファイバーのクレーム別割合

#### 4) セルロースファイバーの物質・製法特許の動向

セルロースファイバー関連特許として抽出した 10 件の明細書を確認し、クレームの中に物質あるいは製法クレームが含まれる特許は表 23 に示す特許 2 件である。いずれもコンポジット材料としての繊維の処理法である。

US 2006235113 (No.100、Dorgan, John R.; Braun, Birgit,USA 「High modulus polymer composites and fabrication of composites」) は、モノマーとプレポリマー及びフィラー (セルロース) を混合、反応させることでフィラーとプレポリマーの表面にグラフトポリマーを形成させる方法による高弾性率高分子複合体とその製法であり、セルロース繊維の化学修飾によりフィラーの分散性を高める方法に関する出願特許である。

JP 2007138106 (No.188、ユニチカ「樹脂組成物」) は、ポリ乳酸と熔融混練されたセルロース繊維を含む組成物に関する出願である。熔融混練時にセルロース繊維がある程度解繊されることが予想されるが、混練後のセルロース繊維の形状に関して具体的な記載はされていない。

表 23 セルロースファイバーの物質・製法特許

No.	特許番号	出願人	発明の名称	物質クレーム	製法クレーム
100	US 2006235113	Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA	High modulus polymer composites and fabrication of composites	<p>クレーム(20) フィラーを 1)フィラーの表面にグラフトポリマー層を形成可能なモノマー及び 2)プレポリマーと同時に混合し、ここでフィラー及びプレポリマーの表面のグラフトポリマー層間で交換反応が起こることにより形成したコンポジットポリマー。</p> <p>クレーム(21) フィラーがセルロースであり、モノマーがラクチドであり、プレポリマーがポリラクチドである(20)のポリマー</p>	<p>クレーム(1) フィラー及びプレポリマーの表面にグラフトポリマー層を形成可能なモノマーをフィラーと同時に混合することからなる方法。ここでフィラー及びプレポリマーの表面のグラフトポリマー層間でコンポジットポリマーを形成する交換反応が起こる。</p> <p>クレーム(6) フィラーが混合前にアルカリで前処理したセルロース</p>

					であるクレーム(1)の方法 クレーム(13) モノマーがラクチドであり、プレポリマーがポリラクチドである(1)の方法
188	JP2007138106	ユニチカ (株)	樹脂組成物		クレーム(4) 植物繊維 (B) が、繊維束平均短径が1.0mm以下の状態でポリ乳酸樹脂と熔融混練されたものであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリ乳酸樹脂組成物。 ポリ乳酸樹脂 (A)、植物繊維 (B)、粉末セルロース (C) を混合する手段は、特に限定されないが、一般的な押出機を用いて熔融混練する方法を挙げることができる。混練状態をよくする意味で二軸の押出機を使用することが好ましい。 混練温度は (ポリ乳酸樹脂の融点+5°C) ~ (ポリ乳酸樹脂の融点+100°C) の範囲が、また、混練時間は20秒~30分が好ましい。

## 5) セルロースファイバーの組成物・用途特許の動向

### ①組成物・用途特許の概要

セルロースファイバー関連特許として抽出した 10 件の特許の内、組成物あるいは用途クレームが記載されている特許 9 件を抽出し、利用分野と共に表 24 にまとめた。WO 2005106085 (No.158、Biax Fiberfilm Corporation, USA) は不織布製造用装置に関する出願であるが、この 1 件を除き残り 8 件は全て高分子複合材料用の組成物あるいは用途特許であった。なお、セルロースファイバー強化複合材用途に関する詳細な特許動向は後述する (第 5 章)。

表 24 セルロースファイバーの組成物・用途特許

No.	選択特許	出願人	Title	利用分野	クレーム分類
158	WO 2005106085	Biax Fiberfilm Corporation, USA	Apparatus for manufacture of microfiber cellulosic nonwoven fabrics by extruding a cellulosic solution through multiple nozzles and attenuating the fibers using high-velocity gaseous jets and manufacture of cellulose microfiber nonwovens therewith and products therefrom	不織布	用途
173	JP 2007253549	マツダ(株)	繊維強化樹脂成形品の製造方法	高分子複合材料	用途
177	JP 2007211129	アグリフューチャー じょうえつ(株); 白石信夫	脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びその成形体	高分子複合材料	組成物、用途
186	JP 2007168163	ダイセルポリマー(株)	複合成形体	高分子複合材料	用途
188	JP 2007138106	ユニチカ(株)	樹脂組成物	高分子複合材料	製法、組成物
195	JP 2007084698	ダイセルポリマー(株)	熱可塑性樹脂成形体	高分子複合材料	用途
197	JP 2007056202	ダイセルポリマー(株)	熱可塑性樹脂組成物	高分子複合材料	組成物、用途
198	JP 2007056176	ダイセルポリマー(株); ダイセルノバフォーム(株)	繊維強化発泡性樹脂組成物およびその発泡成形体	高分子複合材料	組成物、用途
240	US 2005279738	ダイセルポリマー(株)	Resin molded body joining method	高分子複合材料	用途

### 3. ミクロクリスタルセルロース

特許検索結果からミクロクリスタルセルロース及びクリスタルセルロースに関する特許 9 件を抽出した。

#### 1) 年別推移

ミクロクリスタルセルロース(MCC)関連の特許として抽出した 9 件の年度別出願件数推移は、表 25 に示した通りで、2006 年に一旦出願件数が減少したものの、2007 年には再び増加している。

表 25 MCC 特許の年度別出願件数

出願年	計
2005	4
2006	1
2007	4
計	9

## 2) 出願人別出願件数

抽出特許 9 件について、出願人別件数を表 26 にまとめ、国別件数を図 7 に示した。中国からの出願が 5 件と半数を占め、残りはロシアが 2 件、カナダ及び英国が 1 件である。

表 26 出願人別出願件数

出願人	2005	2006	2007	計
Auxetic Technologies Limited, UK			1	1
Axcelon Biopolymers Corporation, Can.			1	1
Fujian Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Peop. Rep. China		1		1
Gosudarstvennoe Uchrezhdenie Institut Khimii Komi Nauchnogo Tsentra Ural'skogo Otdeleniya Rossiyskoi Akademii Nauk, Russia	1			1
Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China	1			1
Ludong University, Peop. Rep. China; Shandong Zhengyu Science and Technology Co., Ltd., China			1	1
Peop. Rep. China			1	1
Shaanxi Normal University, Peop. Rep. China; Fiber Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences	1			1
Vasil'ev, V. A., Russia	1			1
計	4	1	4	9

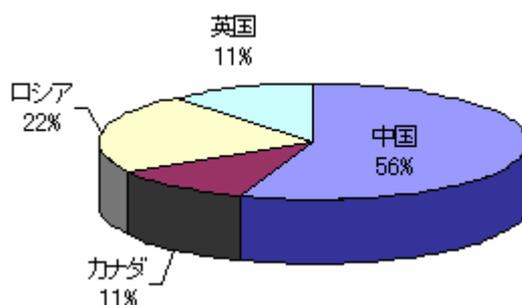


図 7 出願人の国別割合

## 3) クレーム種類別の動向

MCC の関連特許 9 件を、明細書の内容から物質、製法、組成物及び用途クレームに分類した (表 27、図 8)。ただし、出願人別出願件数のところで示したように、中国、ロシアからの出願特許は明細書からの解析が難しいため、STN CAPlus のタイトル、抄録内容から判断している。また、物質、製法、組成物及び用途クレームの内、複数をクレームしている特許もあり、その場合は重複カウントして件数を集計している。表及び図からわかるように全体の 7 割強は製法に関する特許出願である。

表 27 MCC のクレーム分類別特許件数（重複分類あり）

分類	計
物質	1
製法	8
用途	1
延べ合計	延べ 10

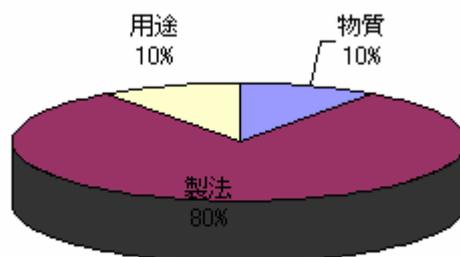


図 8 MCC のクレーム別割合

#### 4) ミクロクリスタルセルロースの製法・用途特許の動向

ミクロクリスタルセルロースの製法特許は、中国及びロシアから合計 7 件出願されているが、これらの特許は自国語で記載された自国内特許であり、国際出願されていない。したがって製法の概要は STN CAPlus の抄録の内容から確認した(表 28)。全般的には塩酸、硫酸等による酸加水分解に加え熱化学的手法を組み合わせる、あるいは過酸化水素等による処理などが用いられている。CN 1709913 (No.96、Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China 「Preparation method and application of nanocrystalline cellulose powder dispersible in non-aqueous solvent」) では非水系溶媒に分散可能なナノクリスタルセルロースパウダーの製法が出願されている。今回の抽出特許の中で唯一「ナノ」と記載されているクリスタルセルロースであるが、粒径等のデータは不明である。

CN 101070352 (No.9、Ludong University, Peop. Rep. China; Shandong Zhengyu Science and Technology Co., Ltd. 「Method for preparation and modification of flaky microcrystalline cellulose」) と CN 1986570 (No.51、Shaanxi Normal University, Peop. Rep. China 「Fiber Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences Preparation of microcrystalline cellulose acetate」) 及び WO 2007140573 (No.164、Axcelon Biopolymers Corporation, Can. 「Nanosilver coated antibacterial cellulose」) はミクロクリスタルセルロースの化学修飾／表面修飾法に関する出願特許である。

表 28 MCC の物質・製法特許

No.	特許番号	出願人	発明の名称	物質クレーム	製法クレーム
9	CN 101070352	Ludong University, Peop. Rep. China; Shandong Zhengyu Science and Technology Co., Ltd.	Method for preparation and modification of flaky microcrystalline cellulose	フレーク状のマイクロクリスタルセルロースの製法と修飾法。生成物は物理的性質、機械的性質、分散性、さらにポリマーとの相溶性に優れる。 CN 特許 (詳細不明)	・綿セルロースもしくは精製した wood セルロースを硫酸 (30-80%) 中、10-85°C、5-210 分間、酸処理してフレーク状マイクロクリスタルセルロースを得る。 ・酢酸、クロロ酢酸等のアセテート化剤又は、界面活性剤 (PEG 等) を添加し (セルロース 100 に対して 0.1-5)、10-85°C で 5-120 分間反応させる。さらに洗浄、ろ過、乾燥、微粉砕して表面修飾したマイクロクリスタルセルロースを得る。
13	CN 101067287	Peop. Rep. China	Method of producing microcrystalline cellulose from cotton wastes	綿屑からマイクロクリスタルセルロースを製造する方法。製造における水消費及び排水が少なく、高粘度、高白色度、高セルロース含量で、反応性が高い。 CN 特許 (詳細不明)	・綿屑を水に浸漬、攪拌、30-60 分間予備漂白 ・サイクロンろ過又は 0.8-2mm の遠心 sieve を用いて不純物を取り除く ・ClO <sub>2</sub> 、オゾン、過酸化水素を漂白剤として用い、また中和剤として塩基を用いて、3 工程により漂白。 ・水洗 ・屑を取り除く ・脱水のための濃縮 ・50-200 で、含水量が 5%以下となるまで乾燥 ・50-300µm の sieve を用いてシービング及びパッキング
16	CN 101063277	Fujian Academy of Agricultural and Forestry Sciences, Peop. Rep. China	High-temperature and high-pressure batch method for preparing	高温及び高圧バッチ法によるマイクロクリスタルセルロースの	・ペーパーパルプ、ペーパーパルプボード、木質パルプ、木

			microcrystalline cellulose	製造法。この手法は常圧法に比べて短時間処理可能（常圧法の約1/2）で、重合度130以下のセルロース含量が少ない（30-60%に原料）、さらに蒸気及びエネルギー消費量が少ない。 CN 特許（詳細不明）	片等を湿潤させ、精製後、塩酸処理溶液（pH0.1-4.5）を添加。 ・エレクトリック粉碎器を用いて粉碎し、スチーミングタンクに入れる。60-100°Cで10-40分間スチーミング、さらに102-150°C、0.03-0.80MPaで15-60分間、高压熱分解する。さらに150-220°C、0.80-1.80MPaで20-30分間熱分解 ・スチーミングタンクから取り出し、洗浄、ろ過、乾燥、微粉碎する。
51	CN 1986570	Shaanxi Normal University, Peop. Rep. China; Fiber Research Institute, Chinese Academy of Agricultural Sciences	Preparation of microcrystalline cellulose acetate	マイクロクリスタルセルロースアセテートの製造方法。	<ul style="list-style-type: none"> <li>・酢酸水溶液でセルロースを膨潤し無水酢酸でエステル化しセルロースアセテートを得る</li> <li>・水とアセトン、or エタノール、or トルエン混合物にセルロースアセテートを添加し0.5-1hr反応しセルロースアセテートマイクロクリスタルのエマルジョンを得る</li> <li>・炭酸ソーダ or 水で洗浄、乾燥、粉碎</li> </ul>
62	RU 2298562	Gosudarstvennoe Uchrezhdenie Institut Khimii Komi Nauchnogo Tsentra Ural'skogo Otdeleniya Rossiyskoi Akademii Nauk, Russia	Method for production of microcrystalline cellulose	MCCの製造方法。 医薬工業、食品工業におけるフィラーや基質、吸収剤、ろ過材料として有益。	白度65%のセルロースパルプを硫酸水溶液で加水分解し chlorine dioxide で漂白する。
96	CN 1709913	Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Peop. Rep. China	Preparation method and application of nanocrystalline cellulose powder dispersible in non-aqueous solvent	非水系溶媒に分散可能なナノクリスタルセルロースパウダーの製造方法と応用。	30-50nm のナノクリスタルセルロースを水中に均一に分散し、親水性低分子界面活性剤0.1-3%を添加し 105-120°Cで乾

						<p>燥。</p> <p>応用方法は前記パウダーをDNF等の非水系溶媒と混合(1:(5-20))し超音波分散させる</p>
121	RU 2281993	Vasil'ev, V.A., Russia	Method for production of microcrystalline cellulose	MCCの製造方法。		<p>含水率3-15%のセルロース含有物質を塩化水素/空気(1:(2-10))混合ガスで25-70°、30-180min.処理する</p>
164	WO 2007140573	Axcelon Biopolymers Corporation, Can.	Nanosilver coated antibacterial cellulose	<p>ナノ銀粒子で被覆された抗菌性セルロースナノファイバーおよびその製造方法。</p> <p>セルロース繊維の分散液を作り、酸化剤で酸化しジアルデヒドセルロース繊維を形成し、次いでオキシ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基から選ばれる官能基を導入し、次にナノ銀粒子を含む水溶液と接触させる。</p> <p>第2クレームはバクテリアセルロースを、第3クレームはMCCを用いる。</p>	<p>クレーム(22)本製造方法により得られる抗菌性ナノ銀コートセルロース繊維</p>	<p>クレーム(1)</p> <p>a)セルロース繊維の分散液を作成</p> <p>b)酸化剤で酸化しジアルデヒドセルロース繊維を形成</p> <p>c)チオ基、アルデヒド基、ケトン基、カルボキシル基から選ばれる官能基を導入</p> <p>d)ナノ銀粒子を生成する第1の銀化合物を含む水溶液と接触</p> <p>E)ナノ銀粒子を大きくするために第2の銀化合物を含む水溶液と接触</p> <p>クレーム(2)</p> <p>セルロースファイバーがバクテリアセルロースである(1)の方法</p> <p>クレーム(3)</p> <p>セルロースがマイクロクリスタルセルロースである(1)の方法</p>

マイクロクリスタルセルロースの用途特許1件の内容を表29にまとめた。複合材料であり、WO 2007135447 (No.4、Auxetic Technologies Limited, UK「A fiber-reinforced composite material」)は繊維として結晶性セルロースをリストアップしている。

表 29 MCC の用途特許

No.	特許番号	出願人	発明の名称	素材の特性	利用分野
4	WO2007135447	Auxetic Technologies Limited, UK	A fiber-reinforced composite material	マトリックスに結合した繊維層からなるラミネート型コンポジットとその製造法。マトリックスと繊維からなる第一の成分は最初の方向に沿うように導入された膨張挙動を示す成分であり、第二の成分は該挙動を示さない成分から構成される。膨張材料として天然ポリマー（結晶性セルロース）をリストアップ。	複合材料

#### 4. セルロースウイスキー

今回の検索結果からセルロースウイスキーとして抽出した特許は、CN 101020775 (No.178、Fudan University, Peop. Rep. China 「Modified polypropylene material with high strength and toughness」) の 1 件のみである。該特許は自国語で記載された自国内特許であり、国際出願されていないため、製法概要を STN CAPlus の抄録の内容から確認した。ポリプロピレン 100 部に強化用フィラー 1-80 部および衝撃改良剤 0.0001-30 部からなる組成物であり、高強度、高衝撃、高熱変形温度を示すのが特徴である。強化用フィラーの一例としてセルロースウイスキーがあげられている。

## 第5章 コンポジット関連特許の出願動向

### 1. コンポジット関連特許の概要

検索結果からその特許の明細書を確認し、コンポジット材料とその製法、利用に関する記述が見られるかどうか検討した。コンポジット材料に使用されるセルロースナノファイバーとして、繊維径または粒子径がナノ～マイクロメートルのものを使用していると記述、あるいは予想されるものを抽出し、その結果合計 32 件の特許を抽出した。

#### 1) 年別推移

抽出した特許 32 件について年別の出願件数の推移を表 30 に示すが、2006 年にはコンポジット関連の新規出願が前年の 1.5 倍に増加している傾向が見られる。2007 年については特許公開が十分に進んでいないので、今後増加することが予想される。

表 30 コンポジット関連出願特許の年別推移

出願年	件数
2004	1
2005	11
2006	15
2007	5
計	32

#### 2) セルロースナノファイバー種類別

セルロースナノファイバー種類別に分類した結果を表 31、図 9 にまとめた。コンポジット材料に使用されるセルロースナノファイバーとしてはマイクロフィブリルセルロースが多用されており、次いでマイクロファイバーが使用されている。一方、マイクロ結晶セルロースやセルロースウィスカー系については、2005 年以降に新規出願された基本特許はそれぞれ 2 件及び 1 件と非常に少ない結果となった。

表 31 コンポジット関連特許における BNF 種類別分類

セルロースナノファイバー分類	件数
マイクロフィブリルセルロース	17
マイクロファイバー	9
結晶セルロース	1
セルロースウィスカー	1
不明	4
計	32

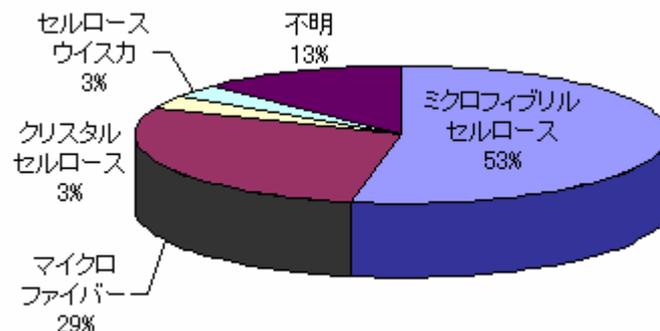


図9 ナノコンポジット関連特許におけるBNF別割合

### 3) 出願人別

抽出した32件をさらに出願人別にどのようなセルロースナノファイバーを使用しているのかという観点でまとめた(表32、表33)。

表32 出願人別コンポジット材料関連特許件数

出願人	MFC	MF	CC	CW	不明	計
ダイセルポリマー(株)		4				4
国立大学法人京都大学, ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所, パイオニア(株); 日本電信電話(株)	3					3
(株)豊田自動織機	2					2
(学)京都大学, ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所, パイオニア(株)	1					1
(学)九州大学	1					1
(学)同志社	1					1
Auxetic Technologies Limited, UK			1			1
Concert Gm.b.H., Germany					1	1
Cornell Research Foundation, Inc., USA	1					1
Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany	1					1
Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA		1				1
Fudan University, Peop. Rep. China				1		1
Henkel Korea Ltd., S. Korea					1	1
Korsnaes AB, Swed.	1					1
Qingdao University, Peop. Rep. China	1					1

Rehau AG & Co, Germany					1	1
Rizvi, Ghaus M, Can.					1	1
STFI-Packforsk AB, Swed.	1					1
Trw Automotive Safety Systems GmbH, Germany	1					1
アグリフューチャーじょうえつ (株) ; 白石信夫		1				1
ダイセルポリマー (株) ; ダイセルノパフォーム (株)		1				1
マツダ (株)		1				1
ユニチカ (株)		1				1
三洋化成工業 (株)	1					1
広島県 西川ゴム工業 (株)	1					1
三菱製紙 (株)	1					1
計	17	9	1	1	4	32

マイクロフィブリルセルロースを用いたコンポジット材料関連特許の件数が17件と多く、この内、京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT)の連合チームによる出願が4件を占めている。日本企業・大学からは豊田自動織機から2件、九州大学、同志社大学、三洋化成工業、広島県/西川ゴム工業及び三菱製紙からそれぞれ1件ずつ出願されており、日本の企業・大学から出願がマイクロフィブリルセルロース系コンポジット材料の出願全体の6割強を占めている。このことは日本ではマイクロフィブリルセルロース系の開発と利用に関する研究アクティビティが高いことを示している。次いでマイクロファイバーを用いたものが9件と続いているが、Dorgan, John R.(USA)らによる出願を除いて、全て日本企業による出願である。マイクロクリスタル及びクリスタルセルロース系コンポジットはそれぞれカナダ及び英国からの出願であり、セルロースウィスカー系コンポジットは中国からの出願である。2005～2007年においてはマイクロフィブリルセルロース及びマイクロファイバー系コンポジットに関しては日本の企業・大学が、マイクロクリスタルセルロース及びケミカルウィスカーに関しては海外の企業・大学が新しい技術を開発し特許出願している傾向が見て取れる(図10、\*但しBNF分類不明の特許4件を除く)。

表 33 セルロースナノファイバーコンポジット材料関連出願特許

No.	選択特許	出願人	Title	BNF 分類
4	WO 2007135447	Auxetic Technologies Limited, UK	A fiber-reinforced composite material	CC
7	WO 2007136086	(学)九州大学	Polylactic acid- and cellulose fiber-containing materials with moldability, heat resistance, and mechanical strength	MFC
15	US 2007259167	Rizvi, Ghaus M., Can.	Wood fiber-reinforced polyolefin matrix composites with glass fiber additional reinforcement for flexural strength	不明
23	CN101050559	Qingdao University, Peop. Rep. China	Method for preparing flame retardant viscose fiber and cellulose/SiO <sub>2</sub> composite film containing nano sio <sub>2</sub> and $\alpha$ -cellulose	MFC
34	WO 2007091942	STFI-Packforsk AB, Swed.	Method for treating chemical pulp for manufacturing microfibrillated cellulose	MFC
63	JP 2007112843	三洋化成工業(株)	熱伝導性フィラー及びその製造方法	MFC
92	WO 2006121385	Korsnaes AB, Swed.	Free clay-coated cellulosic fibers for thermoplastic composites and production thereof	MFC
100	US 2006235113	Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA	High modulus polymer composites and fabrication of composites	MF
173	JP 2007253549	マツダ(株)	繊維強化樹脂成形品の製造方法	MF
174	DE 102006016979	Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany	Nano-composite, procedure and equipment for its production	MFC
175	WO 2007107527	Concert G.m.b.H., Germany	Airlaid cellulosic fiber reinforced thermoplastics	不明
176	JP 2007238812	広島県: 西川ゴム工業(株)	ポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料およびその製造方法	MFC
177	JP 2007211129	アグリフューチャーじょうえつ(株); 白石信夫	脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びその成形体	MF
178	CN101020775	Fudan University, Peop. Rep. China	Modified polypropylene material with high strength and toughness	CW
186	JP 2007168163	ダイセルポリマー(株)	複合成形体	MF
188	JP 2007138106	ユニチカ(株)	樹脂組成物	MF
191	JP 2007119636	(学)同志社	樹脂組成物	MFC
193	WO 2007049666	(学)京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株)	Fiber-reinforced composite resin compositions with good isotropic thermal conductivity, transparency, and strength, and low thermal expansion for adhesives and electronic packaging materials	MFC
195	JP 2007084698	ダイセルポリマー(株)	熱可塑性樹脂成形体	MF
197	JP 2007056202	ダイセルポリマー(株)	熱可塑性樹脂組成物	MF

198	JP 2007056176	ダイセルポリマー(株)；ダイセルノバフォーム(株)	繊維強化発泡性樹脂組成物およびその発泡成形体	MF
201	JP 2007023218	三菱製紙(株)	微細セルロース繊維からなるシート及び樹脂との複合材料	MFC
205	US 2006273565	Trw Automotive Safety Systems GmbH, Germany	Gas bag with sufficient protection against hot gases	MFC
208	US 2006264135	Cornell Research Foundation, Inc., USA	Cured soy protein with green strengthening additive and fabrication of such into green composite	MFC
210	JP 2006312688	(株) 豊田自動織機	摺動部材	MFC
211	JP 2006312281	(株) 豊田自動織機	外板部材	MFC
218	WO 2007131695	Rehau AG & Co, Germany	Molded body with wood similar surface	不明
219	KR2005107560	Henkel Korea Ltd., S. Korea	Sheet composition and sheet made therefrom, which comprises liquid isoprene rubber modified epoxy resin and cellulose fiber	不明
221	JP 2006240295	国立大学法人京都大学；ローム(株)；三菱化学(株)；(株)日立製作所；パイオニア(株)；日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	MFC
224	JP 2006241450	国立大学法人京都大学；ローム(株)；三菱化学(株)；(株)日立製作所；パイオニア(株)；日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体	MFC
225	JP 2007051266	国立大学法人京都大学；ローム(株)；三菱化学(株)；(株)日立製作所；パイオニア(株)；日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	MFC
240	US 2005279738	ダイセルポリマー(株)	Resin molded body joining method	MF

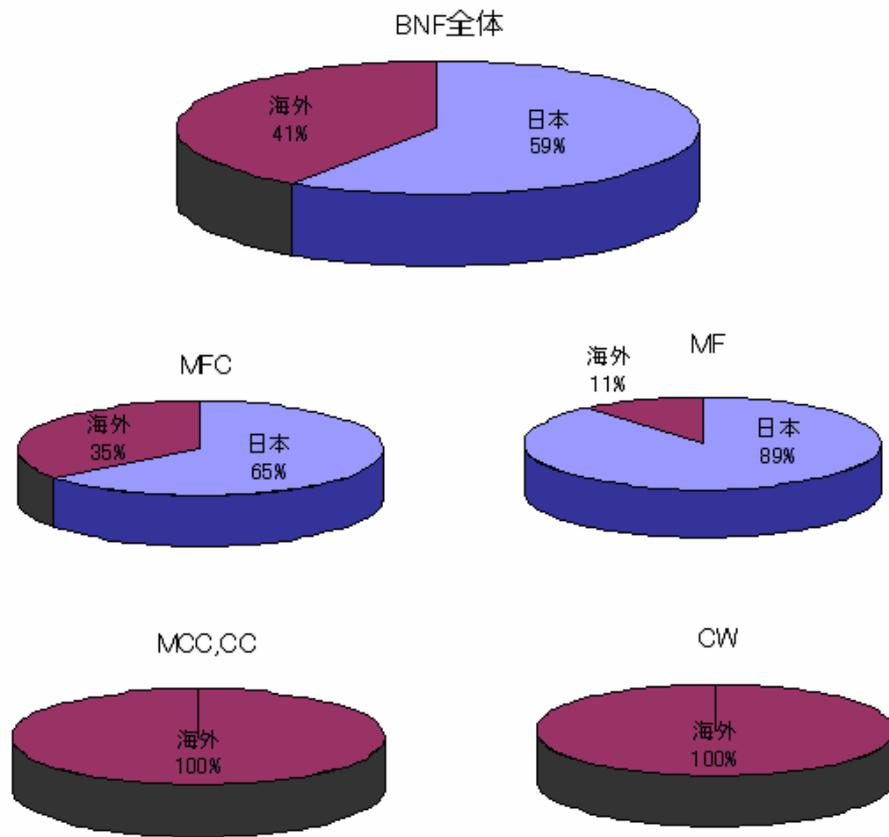


図 10 セルロースナノファイバーコンポジット関連特許における日本/海外企業・大学の占める割合

## 2. セルロースファイバー別特許動向

ここではコンポジット関連特許として抽出した特許 32 件について、セルロースナノファイバー種類別にその動向をまとめる。

### 1) ミクロフィブリルセルロース強化複合材料

表 33 の中からミクロフィブリルセルロース強化複合材料に関する特許 17 件について、複合材料の製造に用いられる樹脂成分及び物性に着目して特許内容を解析した。17 件の内、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂を用い、ミクロフィブリルセルロースと複合させることで物性データが改善されると明細書中に記載されている特許は、13 件であった(表 34)。なお、表中、塗りつぶしされている特許は、前回調査時に抽出されたものと重複している特許である。

日本の企業及び大学としては、九州大学、同志社大学、広島県/西川ゴム工業からそれぞれ 1 件、豊田自動織機から 2 件、京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT) の連合チームから 4 件出願されている。このうち、九州大学と広島県/西川ゴム工業からの出願特許はポリ乳酸樹脂をマトリックス樹脂として用いている。WO 2007136086 (No.7、

九州大学「Polylactic acid and cellulose fiber-containing materials with moldability, heat resistance, and mechanical strength」はポリ乳酸 75 重量%以上に対してセルロースナノ繊維を 0.05~10 重量%含む複合材料であり、ポリ乳酸の耐熱性、強度、成型加工性を改善している。引張強度=49.3/Mpa であり、内装材、衝撃吸収剤、汎用プラスチック、食品容器等用途である。使用されるセルロースナノ繊維としては下位クレームにバクテリアセルロースが記載されており、実施例も同セルロースを用いている。

JP 2007238812 (No.176、広島県; 西川ゴム工業「ポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料およびその製造方法」) は、マイクロフィブリルセルロースの表面にポリ乳酸が被覆されたポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロースをさらにポリ乳酸マトリックスに分散させて複合材料としている。マイクロフィブリルセルロース表面にポリ乳酸を被覆したことにより、セルロース分子鎖上にある水酸基同士が水素結合で密着し合うのを防ぐことが可能で、前処理操作に多大な労力を費やすことなく、耐衝撃性に優れた樹脂組成物が得ることが可能である。Izod 衝撃強度は 2.94kJ/m<sup>2</sup> で、自動車部品その他、家電製品や一般産業資材用途である。

一方、同志社大学から光硬化性樹脂マトリックスにセルロース系強化繊維を配合した樹脂組成物が出願されている (No.191、JP 2007119636、(学) 同志社大学「樹脂組成物」)。用いられるセルロース系繊維がフィブリル化された竹繊維であり、光硬化性樹脂中における強化繊維の分散性を高め、かつ両者間の接着性を高めた樹脂成形品としている。破壊じん性、曲げ強度、曲げ弾性率、剥離強度に改善が見られ、またガラス転移温度(Tg)も上昇しており、マイクロマシンやナノデバイスの構造部品としての利用が可能である。

豊田自動織機からは 2 件出願されており、いずれもフェノール系樹脂をマトリックスとしている。フェノール系樹脂 25~80 重量%、マイクロフィブリルセルロース 50-75 重量%からなる複合材料である。摩擦荷重が 2000N 以上、線膨張係数が 30×10<sup>-6</sup>/K である複合材料は、圧縮機の摺動部材として用いられる (No.210、JP2006312688、豊田自動織機「摺動部材」)。ほぼ同じ手法で得られる複合材料の表面粗さは Ra が 0.50 μm 以下、Rmax が 10 μm 以下で、曲げ強度 170Mpa、曲げ弾性率 10.0GPa であり、自動車の車体表面として使用できるとしている (No.211、JP2006312281、豊田自動織機「外板部材」)。マイクロフィブリルセルロースはいずれもダイセル化学工業(株)社製「セリッシュ KY-100G」を用いている。

京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所/パイオニア/(NTT)の連合チームは京都大学矢野らの研究成果をベースに国際特許(PCT)を出願している。特許 WO2006082964 は、京都大学矢野(調査員)らが発明者である JP2006241450 (No.224「繊維強化複合材料およびその製造法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体」)の PCT 国際出願である。この特許は、マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造する方法に関する。実施例はバクテリアセルロースと MFC で実施している。バクテリアセルロースまたは MFC を製

膜後、紫外線硬化アクリル樹脂に浸漬、紫外線で硬化した後、160°Cポストキュアして得られた繊維強化複合材料の物性は、バクテリアセルロースで、線熱膨張係数  $17 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率 80.1%、MFC で、線熱膨張係数  $22 \times 10^{-6}/K$ 、直線透過率 83.1 であった。この複合材料は有機電界発光素子及び受光素子として利用が可能である。

WO 2006087931 (No.221、JP2006240295 の PCT 出願「繊維強化複合材料及びその製造方法」)も同様にマトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造する方法であるが、含水繊維集合体をフリーズドライにより乾燥したものを用いる。WO06082964 と同手法にて得られた繊維強化複合材料の物性は線熱膨張係数 20ppm/K、直線透過率 72.1%、繊維含有率 42 重量%であった。有機電界発光素子及び受光素子用途である。

また、特許 WO2006082803 (No.225、JP2007051266 の PCT 出願「繊維強化複合材料及びその製造方法」)は、化学修飾(アセチル化)したバクテリアセルロース、あるいは MFC を用いた繊維強化複合材料の製法に関する特許である。セルロース繊維の水酸基を化学修飾することにより、セルロース繊維の親水性を低減し、これにより繊維強化複合材料の吸湿性を低減すると共に、セルロース繊維とマトリックス材料との親和性を高めることにより、透明性をより一層高めることができる。有機電界発光素子及び受光素子として開発可能である。

WO2007049666 (No.193、JP007146143 の PCT 出願、京都大学/ローム/三菱化学/日立製作所; パイオニア「繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤及び封止剤」)は、可視波長より細い繊維系の繊維とマトリックス樹脂の液状前駆体とを含む繊維強化複合樹脂組成物であり、封止材、接着剤、充填剤用途である。マイクロフィブリルセルロースの水懸濁液に液状エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を加えて硬化した複合材料は繊維含有率 70%、50  $\mu m$  厚全可視光透過率 86%、熱伝導率 0.60W/m $\cdot$ k、線膨張係数  $20 \times 10^{-6}/K$  であった。

一方、海外からは 4 件の特許出願があり、内、WO2006121385 (No.92、Korsnaes AB, Swed. 「Free clay-coated cellulosic fibers for thermoplastic composites and production thereof」)は、クレイ(粘土)でコーティングされたセルロース繊維の製法と、それを用いた熱可塑性樹脂との複合材料に関する出願である。セルロース繊維の水性懸濁液とカチオン高分子電解質水溶液と混合し繊維表面をカチオン性とした後、膨潤したクレイフレークまたは平均粒径 0.4-1.6  $\mu m$  の膨潤クレイ粒子を加えて、クレイコートセルロース繊維を得る。さらに脱水、乾燥後、離解機で処理して離解したクレイコートセルロースファイバーを得ている。セルロース繊維をクレイコートすることにより離解しやすく、かつポリオレフィン等のポリマーマトリックス中の分散性を向上させることが可能である。

DE 102006016979 (No.174、Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany 「Nano-composite, procedure and equipment for its production」)は、セルロースとゴムからなるナノコンポジットの製法に関する出願である。自国語特許なので詳細は不明であるが、ゴムラテックスとセルロースキサントゲン塩エステルを混合し、不活性

ガス加圧下フローリアクターに注入し、剪断流下、酸を用いて沈殿させることでナノマテリアルが得られる。この方法で得られた複合材料は *in-situ* 法により形成したセルロースナノファイバーを含んでいるのが特徴である。

US2006273565 (No.205、Trw Automotive Safety Systems GmbH, Germany 「Gas bag with sufficient protection against hot gases」) は、平均繊維径 2-100nm、繊維長 1-10  $\mu\text{m}$  のセルロースフィブリルがポリマーマトリックスに分散した繊維から得られる織物であり、セルロース自動車用のガスバッグである。マトリックスとしてはポリエステル、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミド等がクレームされている。

US2006264135 (No.208、Cornell Research Foundation, Inc., USA Cured soy protein with green strengthening additive and fabrication of such into green composite) は 99.5-40wt%の可塑性、非可塑性の硬化大豆蛋白と、0.5-60wt%のとマイクロ/ナノフィブリル化セルロースなどのグリーン強化材からなる生分解性組成物に関する出願である。マイクロフィブリルセルロースが 50wt%の時に、破断強度 77.9MPa、弾性率 2358MPa が得られており、成形材料の他、構造材料や電子材料等にも利用可能としている。

上記の特許のなかで、マイクロフィブリルセルロースの化学修飾や表面処理を行うことで、マトリックス内での溶解性や分散性を改良している出願特許は以下の3件の特許であった。

- WO2006121385 (No.92、Korsnaes AB, Swed. 「Free clay-coated cellulosic fibers for thermoplastic composites and production thereof」)
- JP 2007238812 (No.176、広島県; 西川ゴム工業「ポリ乳酸-マイクロフィブリル化セルロース複合材料およびその製造方法」)
- WO2006082803 (No.225、JP2007051266 の PCT 出願「繊維強化複合材料及びその製造方法」)

表 34 MFC で強化されたコンポジット材料

No.	特許番号	出願人	発明の名称	組成物の特性	用途	組成物素材	物性データ
7	WO 2007136086	(学)九州大学	Poly(lactic acid) and cellulose fiber-containing materials with moldability, heat resistance, and mechanical strength	ポリ乳酸 (>75wt%) に、セルロースを対向衝突処理して得られるセルロースナノ繊維 (0.05~10wt%) を用いて樹脂改質する方法。ナノファイバーを添加することで、ポリ乳酸の耐熱性、強度、成型加工性を改善。請求項3でセルロースをバクテリアセルロースに規定。	内装材、衝撃吸収剤、汎用プラスチック、食品容器等。	ポリ乳酸 (75重量%以上) に対してセルロースナノ繊維を 0.05~10 重量%	コンポジット材料としてバクテリアセルロースを使用 引張強度試験(Mpa) ポリ乳酸=46.7 ポリ乳酸/ナノセルロース (1wt%)=49.3
92	WO2006121385	Korsnaes AB, Swed.	Free clay-coated cellulosic fibers for	粘土でコーティングされたセルロース繊維の製造方法および、そ	記載なし	PP ペレット+剥離クレイコ	

			thermoplastic composites and production thereof	れを用いた熱可塑性樹脂との複合材料。クレイコートすることにより離解しやすく、かつポリオレフィン等のポリマーマトリックス中の分散性を向上させることができる。		ートファイバー ↓混合、90°C ↓押出し ↓顆粒化 ↓混練押出し ↓造粒 コンポジット	
174	DE102006016979	Deutsches Institut fuer Kautschuktechnologie e.V., Germany	Nano-composite, procedure and equipment for its production	セルロースとエラストマーからなるナノコンポジットの製造方法と製造装置。 ゴムラテックス(NBR, NR, SBR, ACM)とセルロースキサントゲン酸エステルを混合し不活性ガス中、過圧下、加圧下に注入し、せん断流下、酸 (H2SO4, or H2SO4/ZnSO4) で沈殿させる。本発明の製品はin-situ で形成されたセルロースナノファイバー DE 特許 (詳細不明)			
176	JP 2007238812	広島県 ; 西川ゴム工業 (株)	ポリ乳酸マイクロフィブリルセルロース複合材料およびその製造方法	マイクロフィブリルセルロースの表面にポリ乳酸が被覆されたポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料及びポリ乳酸を樹脂成分、該マイクロフィブリルセルロース複合材料を含有するポリ乳酸-マイクロフィブリルセルロース複合材料。 マイクロフィブリルセルロース表面にポリ乳酸が被覆されたことにより、セルロース分子鎖上にある水酸基同士が水素結合で密着し合うのを防ぐことが可能で、前処理操作に多大な労力を費やすことなく、耐衝撃性に優れた樹脂組成物となる。	自動車部品、家電製品、一般産業資材	市販 MFC287g (ダイセル化学 (株) 製 セリッシュ PC-110S、水分65.1%) ↓アセトン500ml ↓吸引濾過 ↓ポリ乳酸 30g クロロホルム100ml、分散剤 ↓攪拌 ↓乾燥 ポリ乳酸で被覆された分散剤付MFC ↓ポリ乳酸 9970g ↓乾燥 ↓二軸押出機を用いて混練	ポリ乳酸100重量部+分散剤2重量部+MFC10重量部 Izod 衝撃強度 (kJ/m2)=2.94
191	JP 2007119636	(学)同志社	樹脂組成物	光硬化性樹脂に強化繊維を配合した樹脂組成物であって、セルロース系繊維を強化繊維として配合したことを特徴とする樹脂組成物。 セルロース系繊維がフィブリル化された竹繊維であり、光硬化性	マイクロマシンやナノデバイスの構造部品	光硬化性樹脂	(1) 光硬化型エポキシ樹脂に5wt%配合した樹脂成形品の破壊じん性

			<p>樹脂中における強化繊維の分散性を高め、かつ両者間の接着性を高めた樹脂成形品とする。</p>		<p>は、竹MFCを含まない光硬化型エポキシ樹脂単体の成形品のそれと比べて3倍に増加</p> <p>(2)竹MFCを光硬化型エポキシ樹脂に50wt%配合した成形品;曲げ強度=200Mpa、曲げ弾性率=25Gpa</p> <p>(3)竹MFC5wt%以上配合することで、複層状に成形した成形品の層間強度(はく離強度)は、母材(光硬化型エポキシ樹脂)単体のそれを2倍以上上回った。</p> <p>(4)竹MFCを配合することで、光硬化型エポキシ樹脂単体の成形品と比べガラス転移温度(Tg)が見かけ上30°C以上高まると共に、Tg以上</p>
--	--	--	--	--	--

							での剛性の低下が緩やかとなった。
193	WO2007049666 (JP2007146143)	(学)京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株)	繊維強化複合樹脂組成物並びに接着剤及び封止剤	繊維とマトリックス樹脂の液状前駆体を含む繊維強化複合樹脂組成物で、該繊維が平均繊維径4-200nmの繊維であり、該組成物を板状に硬化させた硬化物の50μm厚換算における波長400-700nmの全光線透過率が70%以上であって、該硬化物の厚さ方向の熱伝導率及び板面方向の熱伝導率がいずれも0.4W/m・K以上であり、該繊維が該組成物内でランダムに配向していることを特徴とする。	接着剤、封止剤、充填剤	エポキシ樹脂	実施例2 MFC(クラフトパルプを高圧ホモジナイザー処理:平均繊維径1μm)を水に懸濁(1wt%濃度) →液状エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を加え減圧、加圧の工程を5回、繰り返し水をエポキシ樹脂に置換 →60°C,3hr + 120°C/3hr 硬化(繊維含有率=70%) ・50μm厚全可視光透過率:86% ・熱伝導率(面厚方向):0.60W/m・k ・線膨張係数:20X10-6K-1
205	US2006273565	Trw Automotive Safety Systems GmbH, Germany	Gas bag with sufficient protection against hot gases	自動車用のガスバッグ。ポリマーマトリックスに平均繊維径が2-100nmであり、繊維長が1-10μmであるセルロースフィブリルが分散した繊維から得られる織物からなる	自動車のガスバッグ	ポリエステル、ポリ尿素、ポリウレタン、ポリアミド	
208	US2006264135	Cornell Research Foundation, Inc., USA	Cured soy protein with green strengthening additive and	大豆蛋白とグリーン(green)強化材からなる強化された大豆蛋白の生分解性組成物。グリーン(green)	成形材、包装材、屋内パル、輸送	99.5-40 wt %の可塑性、非可塑性の硬化大	破断強度>12.3Mpa 弾性率>150Mpa

			fabrication of such into green composite	強化材はナノ、マイクロファイブリルセルロース、ナノファイブリルセルロース、硬化グリーンポリアカライト、グリーン繊維、ファイバ、紡績糸、織物から選ばれる。	機関や建築分野の構造材、回路基板や他の電気材料、使い捨て消費材	大豆白と0.5-60wt%のグリーン(green)強化材(ナノ/マイクロファイブリルセルロース)からなる生分解性組成物。	
210	JP2006312688	(株)豊田自動織機	摺動陪材	摺動面側が、セルロースマイクロファイブリルからなる繊維材と、該繊維材を保持する樹脂と、を含む複合材料から構成されることを特徴とする摺動陪材。	摺動陪材	MFC(ダイセル化学工業株式会社製、セリッシュKYー100G)+フェノール樹脂	摩滅荷重=4000N 100-200°Cにおける平均線膨張係数=10-20(X10-6/K)
211	JP2006312281	(株)豊田自動織機	外板陪材	外側表面側が、セルロースマイクロファイブリルからなる繊維材と、該繊維材を保持する樹脂と、からなる複合材料から構成されることを特徴とする外板陪材。	車体の外表面などに使用される外板陪材	MFC(ダイセル化学工業株式会社製、セリッシュKYー100G)+フェノール樹脂	表面粗さ: 0.15-0.30μm 曲げ強度: 170MPa 曲げ弾性率: 10.0GPa
221	WO2006087931 (JP2006240295)	国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	マトリックス材料を形成し得る含浸用液状物を、繊維集合体に含浸させ、次いで該含浸用液状物を硬化させることにより繊維強化複合材料を製造方法であり、含水繊維集合体をフリーズドライにより乾燥し、この乾燥繊維集合体に含浸用液状物を含浸させた後、含浸用液状物を硬化させる。	有機電界発光素子、受光素子の透明基板	使用するセルロース繊維は繊維径4-200nmで、バクテリアセルロース又はMFCを用いて製膜後、紫外線硬化型アクリル樹脂に浸漬、硬化	複合材料の厚さ: 110μm 繊維含有率: 42wt% 線膨張係数: 20ppm/K 平均直線透過率: 72.1%
224	WO2006082964 (JP2006241450)	国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法並びに繊維強化複合材料製造用前駆体	繊維集合体と、該繊維集合体に含浸されたマトリックス材料とを備える繊維強化複合材料を製造する方法。含水繊維集合体に含まれる水を、水と含浸用液状物との双方に相溶性を有する液体と置換して繊維強化複合材料製造用前駆体を得る。この繊維強化複合材料製造用前駆体に含まれる液体を含浸用液状物と置換した後、含浸用液状物を硬化させる。	有機電界発光素子、受光素子の透明基板	バクテリアセルロース又はMFCを製膜後、紫外線硬化型アクリル樹脂に浸漬、硬化後160°Cでポストキュア	複合材料の厚さ=138μm 繊維含有率=34wt% 線膨張係数=22×10-6/K 平均直線透過率=72.4%
225	WO2006082803 (JP2007051266)	国立大学法人京都大学; ローム(株); 三菱化学(株); (株)日立製作所; パイオニア(株); 日本電信電話(株)	繊維強化複合材料及びその製造方法	平均繊維径が4-200nmのセルロース繊維集合体にマトリックス材料を含浸させてなる高透明性	有機電界発光素子、受光素子	化学修飾による官能基の導入割合が、化学	化学修飾度: 7.2% 繊維含有

		ム(株); 三菱化学 (株); (株)日立 製作所; パイオニ ア(株); 日本電信 電話(株)	の繊維強化複合材料であって、セルロース繊維に起因する吸湿性が改善されると共に、透明性がより一層高められた繊維強化複合材料。 セルロース繊維の水酸基を化学修飾することにより、セルロース繊維の親水性を低減し、これにより繊維強化複合材料の吸湿性を低減すると共に、セルロース繊維とマトリックス材料との親和性を高めることにより、透明性をより一層高めることができる。	の透明基 板	修飾前の該セルロース繊維の水酸基に対して 5-40 モル% MFC を製膜後、酢酸無水酢酸に浸漬して化学修飾処理。 さらに紫外線硬化型アクリル樹脂に浸漬、光硬化、ポストキュア	率:約60% 吸湿率: 1.87%
--	--	--	--	-----------	---	-------------------------

## 2) セルロースファイバー強化複合材料

表 33 の中からセルロースファイバー強化複合材料に関する特許 9 件について、複合材料の製造に用いられる樹脂成分及び物性に着目して特許内容を解析した (表 35)。特にダイセルポリマーからの出願が共同出願含めて 5 件と多い。

ダイセルポリマーからの出願特許、JP 2007168163 (No.186 「複合成形体」)、JP 2007084698 (No.195 「熱可塑性樹脂成形体」)、JP 2007056202 (No.197 「熱可塑性樹脂組成物」)、US 2005279738 (No.240 「Resin molded body joining method」) は、いずれの出願内容も繊維強化樹脂を成形した際に繊維が糸玉状となる「ホワイトスポット」の発生を抑制するため、ポリオレフィンとセルロース繊維を混合する際、セルロース繊維を解繊し、ポリオレフィンに分散させた後、成形して得る方法を適用している。解繊し、分散させる方法としては、解繊した後に分散させる方法と、解繊と分散を並行して行う方法がある。前者はポリオレフィン及びセルロース繊維を使用し(望ましくは予め予備混合する)、これらをヘンシェルミキサー (例えば、三井鉱山社製、ヒーター付き) に投入し、攪拌しながら加温する。この際、混合槽容量 20L のミキサー内に、ポリオレフィン及びセルロース繊維の合計 1000-3000g を投入し、使用した樹脂の熔融温度近傍にて、周速 10-50m/sec で、10-30 分間混練して解繊、分散させている。また、後者の方法はポリオレフィン及びセルロース繊維を予備混合したもの 50Kg を、2 軸高混練型押出機 [例えば、シーティーイー社製、HTM65、スクリー径 65mm、ホットカット (水中) カット付き] に投入し、使用した樹脂の熔融温度近傍にて、スクリー回転数 200-800r/m で熔融混練する方法である。なお、いずれの特許もセルロース繊維は 日本製紙社製の溶解パルプ NDP-T (平均繊維径約 30  $\mu$  m, 平均繊維長さ約 2mm, アスペクト比約 70、 $\alpha$ セルロース含有量 90%) をそのまま、あるいはシュレッターを用いてチップ状にものを使用している。

ダイセルノバフォームとの共同出願である JP 2007056176 (No.198 「繊維強化発泡性樹脂組成物およびその発泡成形体」) もセルロース繊維強化ポリオレフィン系樹脂に関する

出願であり、溶解パルプ（レヨニヤ社、「サルファテート HJ」）のシートを 3mm×8mm の短冊状にシュレッターで切断（平均繊維径 20 μm、平均繊維長 0.8mm）とポリプロピレンを上記と同方法で解繊、分散させている。

マツダからもダイセルと同様、ホワイトスポットを抑制し、繊維による補強効果を効果的に得ることができる繊維強化樹脂成形品の製造方法が出願されている（No.173、JP 2007253549「繊維強化樹脂成形品の製造方法」）。具体的には予めポリ乳酸とセルロース繊維をドライブレンドし押出成形した複合体をさらに PBS 樹脂等とドライブレンドし射出成形することにより繊維強化樹脂を得ている。セルロース繊維は TerraCel（Rayonier 社製、繊維長=1-2.2mm、繊維径=20-40 μm）を使用している。

JP 2007211129（No.177、アグリフューチャーじょうえつ（株）；白石信夫「脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びその成形体」）は、平均粒径が 10-200 μm の範囲にあるセルロース系物質を結晶核剤として含む脂肪族ポリエステル樹脂組成物に関する出願である。脂肪族ポリエステルはポリ乳酸を、セルロース系物質は平均粒径が 10-200 μm で、繊維状、粉末状のものが使用可能である。この方法によるとポリ乳酸を加熱溶解した後に冷却して固化すると、結晶化速度が高い性質を有することにより結晶化度の高い成形体が得られ、各種成形品用途に利用可能である。

ユニチカからはポリ乳酸樹脂、植物繊維、および粉末セルロースを含むポリ乳酸樹脂組成物について出願されている（No.188、JP 2007138106「樹脂組成物」）。植物繊維が、砂糖大根搾りかす乾燥パルプであり、粉末セルロースの平均粒径は 20 μm（好ましくは 15 μm）以下である。セルロースを配合することにより耐熱性、および、耐衝撃性に優れたポリ乳酸樹脂組成物が得られるとあり、二軸押出機による熔融混練により混合、ペレット化されている。ただし熔融混練後のセルロース形状については記載がなされていない。

このように日本企業からの出願特許の内容は概して、マトリックスポリマーにセルロース繊維を混練などの方法により分散させる方法に工夫が見られた。一方、海外企業からの出願特許としては、US 2006235113（No.100、Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA「High modulus polymer composites and fabrication of composites」）では、セルロース繊維の化学修飾によりフィラーの分散性を高めている。モノマーとプレポリマー及びフィラー（セルロース）を混合、反応させることでフィラーとプレポリマーの表面にグラフトポリマーを形成させ、高弾性率高分子複合体を得ており、いわゆるボトムアップ法によるコンポジット合成法である。

表 35 セルロースファイバーで強化されたコンポジット材料

No.	特許番号	出願人	発明の名称	組成物の特性	用途	組成物素材	物性データ
100	US 2006235113	Dorgan, John R.; Braun, Birgit, USA	High modulus polymer composites and fabrication of composites	高弾性率高分子複合体とその製造方法。モノマーとプレポリマー及びフィラーを混合、反応させることでフィラーとプレポリマーの表面にグラフトポリマーを形成させる。簡便で低コストな製法であり、ポリマーコンポジットは物理的性質に優れ、フィラーが均一に分散している。		セルロース繊維 (CreaTech TC2500, 繊維長=900 $\mu$ m、繊維幅=20 $\mu$ m) ↓NaOH水溶液懸濁液 ↓ろ過、洗浄、乾燥 ↓ラクチド、ポリラクチド、触媒 (Stannous octate/トリエチルフィン) ↓重合 (200°C、20分) コンポジットポリマー	貯蔵弾性率(Gpa) ポリラクチド/ラクチド (30/70)ーセルロースコンポジット(セルロース繊維=25wt%) =2.3 Reinforcement=53%
173	JP2007253549	マツダ (株)	繊維強化樹脂成形品の製造方法	繊維が糸玉状になることを抑制し、繊維による補強効果を効果的に得ることができる繊維強化樹脂成形品の製造方法。  第2の熱可塑性マトリックス樹脂によりコーティングされたセルロース繊維と第1の熱可塑性マトリックス樹脂とからなる繊維強化樹脂を含有する。ここで第2の熱可塑性マトリックス樹脂は第1の熱可塑性マトリックス樹脂よりも最低成形可能温度が高い	繊維強化樹脂成形品 (自動車材料等)	セルロース繊維は TerraCel (Rayonier社製、繊維長=1-2.2mm、繊維径=20-40 $\mu$ m) を使用  ・第1の熱可塑性マトリックス樹脂: ポリブチレンサクシネート樹脂 (PBS樹脂: 最低成形可能温度: 110°C)、 ・第2の熱可塑性マトリックス樹脂: ポリ乳酸樹脂 (PLA樹脂: 最低成形可能温度: 170°C)  セルロース繊維 (TerraCel): (PLA樹脂) =50:50 でドライブレンドし押出成形 (成形条件: 樹脂温度=190°C、ダイ径=1.0mm、ピストン押出速度=50mm/分) ↓棒状の成形品を切断 サブ複合体  第1の熱可塑性マトリックス樹脂/サブ複合体 (9:1) でドライブレンドし、射出成形 (成形条件: バレル温度=190°C)	引っ張り強度: 30MPa

177	JP2007211129	アグリフューチャー ようえつ(株);白石信夫	脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びその成形体	平均粒径が10~200μmの範囲にあるセルロース系物質(B)を結晶核剤として含む脂肪族ポリエステル樹脂組成物。結晶核剤の分散性を高めるために、適宜、多塩基酸無水物及び有機過酸化化物とをさらに配合する。 脂肪族ポリエステルとしてはポリ乳酸径樹脂が好ましい。セルロース径物質は平均粒径が10-200μmで、繊維状、粉末状のものが使用可能。脂肪族ポリエステル樹脂組成物の成形体のガラス転移温度Tg以上の温度領域における貯蔵弾性率E'が向上する	自動車分野、家電・電子用途、包装分野、医療分野、その他	ポリ乳酸、セルロース微粉末(平均粒径=10-200μm) ポリ乳酸45重量部/セルロース微粉末[日本製紙ケミカル性、KCフロク W-300G、平均粒子径約28μm]55重量部/マレイン酸2.3重量部/クミルペルオキシド(DCP)0.34重量部を混練	動的貯蔵弾性率(E')の温度依存性を評価。 室温~ガラス転移温度Tg(約58°C)までのE'値が、ポリ乳酸のみと比較して大きく、セルロース系物質が配合されたことにより補強効果が発揮されて強度が向上
186	JP2007168163	ダイセルポリマー(株)	複合成形体	ポリオレフィン、セルロース繊維及び必要に応じて着色料を含む第1樹脂成形体と、前記ポリオレフィンを除く熱可塑性樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂及び必要に応じて着色料を含む第2樹脂成形体とが接合された複合成形体。  第一樹脂成形体において熱可塑性樹脂中へのセルロース繊維の分散性を向上させ、ホワイトスポットの形成を抑制するために、混合する際、セルロース繊維を解繊してポリオレフィンに分散、成形する、又は解繊と分散を同時並行して行う。溶融混練法を用いる。 解繊後のセルロース形状記載なし		セルロース繊維は溶解パルプNDI-T(日本製紙社製)のシートを、シュレッダーを用いて5mm角のチップにしたもの(平均繊維径20-40μm, αセルロース含有量91%)を使用。  ・第1樹脂成形体 ポリプロピレン48部/セルロース繊維50部(平均繊維径=20-40マイクロm)/酸変性ポリプロピレン2部 ↓ヘンシャルミキサー二等乳 ↓140°C,2000rpm/m、20min ↓PPが溶融し始めた時に連結する別のミキサーへ移す ↓冷却しながら、攪拌造粒物(直径1cm) ↓単軸押出機 ペレット  ・第2樹脂成形体	レーザー溶着可否。

						PBT100部カーボンブラック0.7部	
188	JP2007138106	ユニチカ(株)	樹脂組成物	ポリ乳酸樹脂(A)、植物繊維(B)、および粉末セルロース(C)を含むポリ乳酸樹脂組成物。植物繊維(B)が、砂糖大根搾りかす乾燥パルプであり、粉末セルロース(C)の平均粒径が20 $\mu$ m(好ましくは15 $\mu$ m)以下である。セルロース配合により耐熱性、および耐衝撃性に優れたポリ乳酸樹脂組成物。押出機による溶融混練。溶融混練後のセルロース形状について記載なし	成形品(携帯電話用ストラップ部品の骨部、ボタン、ゴルフのティ一、パソコン筐体部品および他OA機器筐体部品等の電化製品用樹脂部品、バンパー、インストルメントパネル、コンソールボックス、ガーニッシュ、ドアトリム、天井、フロア、エンジン周りのパネル等の自動車用樹脂部品等)	ポリ乳酸+砂糖大根搾りかす乾燥パルプ+粉末セルロース(日本製紙ケミカル、W-10Mg2、平均粒径=10 $\mu$ m) ↓二次押出機(200 $^{\circ}$ C、130rpm、吐出15Kg/h) ↓射出成形 成形品	熱変形温度、耐衝撃性を評価
195	JP2007084698	ダイセルポリマー(株)	熱可塑性樹脂成形体	熱可塑性樹脂とセルロース繊維を含有する熱可塑性樹脂組成物からなり、表面粗さ(Ra)が0.8 $\mu$ m以上である。熱可塑性樹脂成形体。肌触りの良い熱可塑性樹脂成形	手摺り、ドアノブ、テーブルや机の天板、コースター、カッ	・ポリプロピレン100重量部 ・溶解パルプ:日本製紙社製、溶解パルプNDP-T、平均繊維径約30 $\mu$ m、平均繊維長さ約2mm、 $\alpha$ セルロース含有	表面粗さ(算術平均粗さ; Ra): 3.2 $\mu$ m 肌触り性: 良好

				体。セルロース繊維の平均繊維径と繊維長が好ましくは、それぞれ 20-30 マイクロ m、0.1-5mm で、配合量は樹脂 100 質量部に対して 10-150 質量部。セルロース繊維は解繊して樹脂に分散させる。解繊後の繊維形状記載なし	プの受け皿、床材、壁材	量 90% 44 重量部 ・変性ポリプロピレン 2 重量部 ・発泡剤 (A/B 系) 1 重量部	
197	JP2007056202	ダイセルポリマー (株)	熱可塑性樹脂組成物	(A) 熱可塑性樹脂 100 質量部に対して、(B) セルロース繊維 3~300 質量部と、(C) ポリエステル繊維、ナイロン繊維、アクリル繊維から選ばれる 1 種以上の有機繊維 1~300 質量部を含有する、熱可塑性樹脂組成物。成形体は曲げ弾性率が 2000MPa 以上で、シャルピー衝撃強さが 4kJ/m <sup>2</sup> 以上。セルロース繊維は解繊した後樹脂と有機繊維に分散させることで、機械的強度の高い樹脂成形体を得られる。	成形体 (電気・電子部品の梱包材料、建築資材 (壁材等)、土木資材、農業資材、自動車部品 (内装材、外装材)、包装資材 (容器、緩衝材等)、生活資材 (日用品等))	・ポリプロピレン 100 重量部 ・溶解パルプ: 日本製紙社製, 溶解パルプ NDP-T, 平均繊維径約 30μm, 平均繊維長さ約 2mm, アスペクト比約 70、αセルロース含有量 90% ・ポリエステル繊維 22 重量部	曲げ強さ (Mpa): 53 曲げ弾性率 (Mpa): 2300 シャルピー衝撃強さ (kJ/m <sup>2</sup> ): 9 熱変形温度 (°C): 134 燃焼残渣: 0 重量%
198	JP2007056176	ダイセルポリマー (株); ダイセルノバフォーム (株)	繊維強化発泡性樹脂組成物およびその発泡成形体	ポリオレフィン系樹脂と、セルロース繊維とで構成され、発泡剤により発泡可能なセルロース繊維強化発泡性樹脂組成物。  樹脂への分散性を向上させるために、セルロース繊維を解繊後樹脂に分散させる。ただし、解繊後のセルロース繊維形状記載なし。	電気・電子部品の梱包用資材、建築資材 (壁材など)、土木資材、農業資材、自動車部品 (自動車天井材などの内装材、外装材など)、包装資材 (容器、緩衝材など)、生活資材 (日用品な	・ポリプロピレン ・パルプ [溶解パルプ (レヨニヤ社「サルファテート HJ」, αセルロース含有量 97 重量%) のシートを幅 3mm、長さ 8m にシュレッダーで短冊状にシュレッドしたものを使用 (平均繊維径 20μm、平均繊維長 0.8mm) ・無水マレイン酸変性ポリプロピレン	透湿度: 2000 (g/m <sup>2</sup> ・24h)、 発泡倍率: 5.5、 発泡の形態: 連続、 連続気泡率: 80%、 発泡セル径: 平均長径 200-300μm、 平均短径 50-100μm、 灰分: なし、 剛性: コシがある

					と)		
240	US 2005279738	ダイセルホ リマー (株)	Resin molded body joining method	レーザーにより二つの樹脂成形体を強固に接合する方法。一つの成形体は熱可塑性樹脂とセルロース繊維からなるレーザー光を透過できる成形体であり、もう一方は熱可塑性樹脂と着色剤からなるレーザー光を吸収できる成形体。第1の樹脂成形体の横からレーザーが照射される。		第1及び2の成形体 ・ポリプロピレン ・溶解パルプ ((日本製紙社製, 溶解パルプNDP-Tを5mmにシュレッダーで短冊状にシュレッド)→平均繊維径約20-40μm, αセルロース含有量91%) ・酸変性ポリプロピレン ・カーボンブラック (第2の成形体のみ)	引張強度 (レーザー出力80W): 119Kg

3) ミクロクリスタルセルロース強化複合材料

ミクロクリスタルセルロース強化複合材料特許は 1 件である (表 36)。WO 2007135447 (No.4、Auxetic Technologies Limited, UK 「A fiber-reinforced composite material」) は繊維として結晶性セルロースをリストアップしている。

表 36 MCC で強化されたコンポジット材料

No.	特許番号	出願人	発明の名称	素材の特性
4	WO 2007135447	Auxetic Technologies Limited, UK	A fiber-reinforced composite material	マトリックスに結合した繊維層からなるラミネート型コンポジットとその製造法。マトリックスと繊維からなる第一の成分は最初の方向に沿うように導入された膨張挙動を示す成分であり、第二の成分は該挙動を示さない成分から構成される。膨張材料として天然ポリマー (結晶性セルロース) をリストアップ。

4) セルロースウイスキー強化複合材料

今回の検索結果からセルロースウイスキーとして抽出した特許は、CN 101020775 (No.179、Fudan University, Peop. Rep. China 「Modified polypropylene material with high strength and toughness」) の 1 件のみである (表 37)。該特許は自国語で記載された自国内特許であり、国際出願されていないため、製法概要を STN CAPlus の抄録の内容から確認した。

表 37 CW で強化されたコンポジット材料

No.	特許番号	出願人	発明の名称	素材の特性
179	CN 101020775	Fudan University, Peop. Rep. China	Modified polypropylene material with high strength and toughness	ポリプロピレン 100 部に強化用フィラー1-80部および衝撃改良剤 0.0001-30 部からなる組成物であり、高強度、高衝撃、高熱変形温度を示す。強化用フィラーの一例としてセルロースウイスキーがあげられている。

## 第6章 主要研究者（欧米）別特許動向

セルロースナノファイバーの製造技術、機能化・構造化技術、ナノコンポジット技術に関連する欧米の主要な研究者（研究機関）からの出願特許を調査した。検索は特許データベース（Patent Web）を用い、発明者の名称による検索を行った。なお、調査対象となる特許範囲は WO（国際特許）、EP（ヨーロッパ特許）、US（米国特許）、JP（日本特許）、DE（ドイツ特許）、GB（英国特許）、FR（フランス特許）である。

研究者別に特許件数をまとめた結果を表 38 に示す。全件数の他に基本特許件数を括弧内に記載し、さらに 2005 年以降に発行された特許件数を年度別にまとめた。2004 年以前特許も含めた研究者別の特許リストは別表資料として添付した。

表 38 主要研究者による出願特許件数

国	研究者	所属	全件数 (内、基本特許件数)	2005 年以降の特許件数			
				2005	2006	2007	2008
米国	Lawrence T. Drzal	Composite Materials and Structures Center, Michigan State University, USA	73(22)	10	10	7	
	Christopher D. Delhom	Cotton Chemistry and Utilization Research Unit, USDA-ARS-SRRC, New Orleans, USA	3(1)	2	1		
	Wolfgang G Glasser	Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Tech, Blacksburg, USA	22(15)		3		
	Anil Netravali	Department of Textiles and Apparel, Cornell University, USA	3(1)		2		1
	William J. Orts	Western Regional Research Center Jean-Francois Revol, PAPRICAN, USDA, USA	0				
	William T. Winter	Cellulose Research Institute and Dept. of Chemistry, SUNY ESF,	0				
	Gardner Douglas	Advanced Engineered Wood Composites Center University of Maine USA	7(4)	2	3	2	
カナダ	Mohini M. Sain	Centre for Biocomposite and Biomaterials Processing, Faculty of Forestry, University of Toronto, CA	4(4)	2		1	
	Derek G Gray	Department of Chemistry, McGill University, Montreal, CA	9(3)				
イギリス	Eichhorn, Stephen J.	Materials Science Centre School of Materials, University of Manchester, UK	0				
	Ton Peijs	Department of Materials The University of London Mile End, London, UK	0				
オーストリア	Wolfgang Gindl	Institute of Wood Science and Technology, BOKU: University of Natural Resources and Applied Life Sciences, Austria	0				
スイス	Tanja Zimmermann	EMPA : Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research Wood Laboratory Duebendorf, Switzerland	0				
スウェーデン	Kristiina Oksman	Dept of wood and bionanocomposites Lulea University of Technology Skelleftea, Sweden	0				

	Tom Lindstro(e)m	STFI-PACKFORST Department of Materials Stockholm, Sweden	26(14)	3	2	2	
	Lars Berglund	The Royal Institute of Technology (KTH) School of Engineering Sciences Stockholm, Sweden	7(2)	1	1	1	2
フランス	Laurent Heux	CERMAV-CNRS (Centre de Recherches sur les Macromolecules Vegetales) France	6(1)	2	1		
	Alain Dufresne	Ecole Francaise de papeterie et des Industries Graphiques rue de la Papeterie, Grenoble, France	4(1)	1	1		
	Cavaille Jean- Yves	Institut-national-des-sciences-appliquees-GEMPPM, Lyon, France	19(5)	1	1	2	
	Henri Chanzy	CERMAV-CNRS (Centre de Recherches sur les Macromolecules Vegetales) France	71(13)	5	1	2	

#### <米国>

Lawrence T. Drzal (ミシガン州立大学、米国) から最近出願されている特許としては、トウモロコシの穂軸顆粒を化学的に修飾した材料と合成ポリマーからなるコンポジット材料、セルロースバイオマス (大豆粉) と PVA からなるコンポジット材料、セルロースエステルと有機的に修飾されたクレイ (粘土)、可塑剤等からなるコンポジット材料、ポリヒドロキシアルカノエート (PHA) ポリマー非グラフト化物とマレイン化 PHA と反応するセルロースファイバーを押出しして得る無水 PHA ポリマーグラフト化物などがあげられる。

Christopher D. Delhom (USDA-ARS-SRRC、米国) の出願特許は全て、セルロースとクレイからなるナノコンポジット材料である。

Wolfgang G. Glasser (Virginia Tech、米国) については、超吸収性の機能を有するスルホアルキル化セルロースとその製法に関する特許が 2006 年に 3 件公開されているが、それ以外の特許は全て 2000 年以前のものである。

Anil Netravali (コーネル大学、米国) はグリーン強化材 (ナノクレイ、マイクロフィブリルセルロース等) で強化した可塑化/非可塑化大豆タンパク質からなる生分解性組成物に関する特許出願を行っている。

Gardner Douglas (Maine 大学、USA) からの出願特許は比較的新しく、全て 2005 年以降の公開特許である。コンポジット関連の特許では、熱可塑性ポリマーマトリックス中にリグノセルロースを分散させたコンポジット材料に関する米国及び WO 特許が各 1 件出願されている。

#### <カナダ>

Mohini M. Sain (トロント大学、カナダ) からは、リグノセルロース繊維と熱可塑性ポリマーからなるコンポジット材料に関して特許出願されている。

Derek G. Gray (McGill 大学、カナダ) については、2000 年以降の公開系特許は見られず、2000 年以前に公開された特許が 2003 年以降に登録されている。ダイセル化学との共同出願も行われている。いずれも液晶相を形成可能なセルロース誘導体(エチルセルロースなどの耐水性のセルロース誘導体)や結晶性セルロースの酸加水分解により合成したコ

ロイド状懸濁液などから円偏光や選択反射などの光学特性を有する固形フィルムを得る内容の特許である。

#### <スウェーデン>

Tom Lindstro(e)m (STFI-PACKFORST、スウェーデン) は、新しいところではマイクロフィブリルセルロースの製造法や、フリークレイをコートしたセルロース繊維とそれを用いたコンポジット材料に関する WO 特許が公開されている。前者のセルロースのマイクロフィブリル化法としては、ヘミセルロース含有パルプの叩解→酵素処理→高圧均質化のプロセスを採用しており、ヘミセルロース含有パルプを少なくとも1段階解繊(叩解)し、次いでヘミセルラーゼやセルラーゼ等の木質分解酵素で処理後、均一化处理(高圧ホモジナイザー)を行うことで、パルプによる目詰まりを防いでいる。また後者の特許は、クレイでコーティングされたセルロース繊維の製法と、それを用いた熱可塑性樹脂との複合材料に関する出願である。セルロース繊維をクレイコートすることにより離解しやすく、かつポリオレフィン等のポリマーマトリックス中の分散性を向上させることが可能で、ナノテクノロジーを応用したコンポジット合成法といえる。その他、最近の特許ではリグノセルロースの修飾法などの WO 特許も公開されている。

Lars Berglund (スウェーデン王立工科大学) からは、2003年以降セルロースエーテルの粉碎法に関する特許が公開されており、また2006年にはメチルセルロースの製造法の WO 特許が公開されている。

#### <フランス>

Laurent Heux (CERMAV-CNRS ; フランス科学研究センター植物高分子研究所) からの出願特許は全部で6件あるが、基本特許は1件である。有機溶媒中にマイクロフィブリル化又はマイクロクリスタル粒子を含むコロイド懸濁液に関する内容であり、2000年以降に公開された特許が、2005年には US と EP で登録されている。

Alain Dufresne (製紙グラフィックス工科大学、フランス) からは2003年以降、ファミリー特許が4件公開されており、いずれも CavailleJean-Yves との共同出願である。電解質あるいは複合電極の成分として用いられるイオン導電性材料に関するもので、材料としてポリマーマトリックスにイオン種と少なくとも1種類の強化材を含み、強化材はセルロース材料あるいはキチンを用いている。

CavailleJean-Yves (CERMAV-CNRS) からは、上記 Alain Dufresne との共同出願の他、表面修飾したマイクロフィブリルセルロースや導電性マイクロフィブリルセルロースの製法及びそれらを用いたコンポジット材料などに関する特許が1995～2000年にかけて公開され、一部は権利化されている。

Henri Chanzy (CERMAV-CNRS) から2000年以降に公開されている特許としては、マイクロフィブリルセルロースからなるセルロースフィルムの生化学材料やそれらをコード

する核酸のスクリーニングへの利用法 (Novozymes との共同研究) や、ポリマー表面をセルロースコーティングにより改質する方法及び表面修飾されたマイクロフィブリルセルロースの製造と利用などがある (Rodia Chemie との共同研究)。

添付資料 研究者別特許リスト

国	研究者	所属	Family No.	No.	特許番号	発行日	発明者	出願人	発明の名称	抄録
米国	Lawrence T. Drzal,	Composite Materials and Structures Center, Michigan State University, USA	1	1	US20070287795A1	12/13/2007	Huda, Masud   Balan, Venkatesh   Drzal, Lawrence   Dale, Bruce   Chundawat, Shishir   Misra, Manjusri	Board of Trustees of Michigan State University	Composite materials from corncob granules and process for preparation	A composite composition which comprises a synthetic polymer, and corncob granules which have been modified, such as with a chemical reacted with the hydroxyl groups on the granules is described. The corncob granules are modified so as to be compatible with the polymer.
			2	2	WO2007136559A2	11/29/2007	DRZAL, Lawrence, T.   DO, Inhwan	MICHIGAN STATE UNIVERSITY   DRZAL, Lawrence, T.   DO, Inhwan	CONDUCTIVE COATINGS PRODUCED BY MONOLAYER DEPOSITION ON SURFACES	Low resistivity graphite coated fibers having exfoliated and pulverized graphite platelets coated on an outer surface of electrically insulating fibers are provided. Various methods are also provided for surface coating of the graphite platelets onto the insulating fibers which are provided to increase the glass fiber surface conductivity. The graphite coated glass fibers can be used to produce reinforced composite materials. Reinforced composite materials incorporating the graphite coated fibers can be



					T.   Park, Hwanman   Misra, Manjusri   Wibowo, Arief C.	State University	silicates and process for the preparation thereof	deflection temperature (HDT).
	7	WO2005 111184A 2	11/2 4/20 05	MOHANT Y, Amar, K. DRZAL, Lawrence, T.   PARK, Hwanman   MISRA, Manjusri   WIBOWO , Arief C.	MICHIG AN STATE UNIVER SITY	COMPOSITIO NS OF CELLULOSE ESTERS AND LAYERED SILICATES AND PROCESS FOR THE PREPARATIO N THEREOF		
6	8	US20050 215672A 1	09/2 9/20 05	Mohanty, Amar   Drzal, Lawrence   Desai, Shrojal   Misra, Manjusri   Mulukutla , Prasad	Board of Trustees of Michigan State University	Anhydride functionalized polyhydroxyal kanoates, preparation and use thereof	A process and composition using anhydride grafted polyhydroxyalkan oate (PHA) polymer (grafted polymer) which has been extruded with a PHA polymer	
	9	WO2005 078018A 1	08/2 5/20 05	MOHANT Y, Amar, K. DRZAL, Lawrence, T. DESAI, Shrojal, M. MISRA, Manjusri   MULUKU TLA, Prasad	MICHIG AN STATE UNIVER SITY	ANHYDRIDE FUNCTIONA LIZED POLYHYDRO XYALKANO ATES, PREPARATIO N AND USE THEREOF	(non-grafted) and a dried cellulose fiber which reacts with the maleated PHA is described. The composites formed have improved mechanical properties.	
7	10	US20050 119371A 1	06/0 2/20 05	Drzal, Lawrence   Misra, Manjusri   Miyagawa , Hiroaki   Mohanty, Amar	Board of Trustees of Michigan State University	Bio-based epoxy, their nanocomposite s and methods for making those	Precursor epoxidized vegetable oil or ester derivatives of the oil is mixed and cured with a biodegradation resistant epoxy	
	11	WO2005 047370A 2	05/2 6/20 05	DRZAL, Lawrence, T. MISRA, Manjusri   MIYAGA WA, Hiroaki   MOHANT Y, Amar, K.	MICHIG AN STATE UNIVER SITY	BIO-BASED EPOXY, THEIR NANOCOMP OSITES AND METHODS FOR MAKING THOSE	resin precursor to provide a cured composition. The composition preferably includes a filler as a composite and/or continuous carbon fibers as a mat or strand. Novel epoxidized linseed/soybean oil compositions are	



					e, L. DRZAL, Lawrence, T. MOHANT Y, Amar, K. MISRA, Manjusri	UNIVERSITY	PROCESS AND POLYURETHANES THEREFROM	potassium hydroxide as a catalyst which also acts to saponify the reaction mixture. The hydroxyl content of the prepared composition depends on the amount of the multi-functional hydroxyl compound used in the preparation. In another embodiment, the hydroxyl groups of these compositions are reacted with an isocyanate, such as the polymeric diphenylmethane diisocyanate (also known as 4,4'-diphenyl methane diisocyanate, or MDI) to form polyurethanes in a conventional manner.
10	18	US20040127621A1	07/01/2004	Drzal, Lawrence, T. Fukushima, Hiroyuki	Board of Trustees of Michigan State University	Expanded graphite and products produced therefrom	Graphite nanoplatelets of expanded graphite and composites produced therefrom are described. The preferred method of expanding the graphite is by microwaves or other radiofrequency wave treatment of intercalated graphite. The expanded graphite is preferably then crushed to nanometer (substantially all 200 microns or less). The expanded graphite is used in polymer composites. The expanded graphite is particularly useful for batteries, anodes and fuel	
	19	US20060148966A1	07/06/2006	Drzal, Lawrence Fukushima, Hiroyuki	Board of Trustees operating Michigan State University	Expanded graphite and products produced therefrom		
	20	US20060148965A1	07/06/2006	Drzal, Lawrence Fukushima, Hiroyuki	Board of Trustees operating Michigan State University	Expanded graphite and products produced therefrom		
	21	US20060231792A1	10/19/2006	Drzal, Lawrence Fukushima, Hiroyuki	Board of Trustees of Michigan State University	Expanded graphite and products produced therefrom		
	22	US20060241237A1	10/26/2006	Drzal, Lawrence Fukushima, Hiroyuki Rook,	Board of Trustees of Michigan State University	Continuous process for producing exfoliated nano-graphite platelets		

					Brian Rich, Michael			cells.
11	23	US20040122133A1	06/24/2004	Mohanty, Amar, K. Tummala, Praveen Misra, Manjusri Drzal, Lawrence, T.	Board of Trustees of Michigan State University	Filler reinforced thermoplastic compositions and process for manufacture	A thermoplastic polymer composition reinforced with fibers such as cellulose or other fillers, particularly from natural sources, and a process for manufacturing the composition are disclosed. The preferred process for making the fiber-reinforced thermoplastic polymer composition comprises melting a high melting temperature thermoplastic polymer, mixing the melted thermoplastic polymer with an organic or inorganic salt to reduce the melting temperature of the melted thermoplastic polymer to a melting temperature which does not degrade the fibers, and then adding the fibers to the reduced melting temperature thermoplastic polymer-salt mixture to produce the natural fiber-reinforced thermoplastic polymer composition. The natural fiber-reinforced thermoplastic polymer composition can then be melted at the reduced melting temperature to manufacture a	
	24	WO2004044045A2	05/27/2004	MOHANTY, Amar, K. TUMMALA, Praveen MISRA, Manjusri DRZAL, Lawrence, T.	MICHIGAN STATE UNIVERSITY	FILLER REINFORCED THERMOPLASTIC COMPOSITIONS AND PROCESS FOR MANUFACTURE		

								plurality of articles.
12	25	US20030216496A1	11/20/03	Mohanty, Amar, Kumar Drzal, Lawrence, T.   Rook, Brian, P.   Misra, Manjusri	None	Environmentally friendly polylactide-based composite formulations	Polymeric materials and products, including sheet flooring materials prepared from the polymeric materials, and processes for preparing the	
	26	US6869985B2	03/22/05	Mohanty, Amar Kumar Drzal, Lawrence T.   Rook, Brian P.   Misra, Manjusri	AWI Licensing Company	Environmentally friendly polylactide-based composite formulations	polymeric materials, are disclosed. The polymeric materials include a polylactic acid-based polymer in combination with	
	27	US20050123744A1	06/09/05	Mohanty, Amar Drzal, Lawrence Rook, Brian Misra, Manjusri	None	Environmentally friendly polylactide-based composite formulations	plasticizer and a compatibilizer, and optionally include a filler. The polymeric material can include between about 30 to about 50 percent	
	28	US20050136259A1	06/23/05	Mohanty, Amar Drzal, Lawrence Rook, Brian Misra, Manjusri	None	Environmentally friendly polylactide-based composite formulations	by weight polyvinyl chloride, polyethylene glycol, polyglycolide, ethylene vinyl acetate, polycarbonate,	
	29	US7256223B2	08/14/07	Mohanty, Amar K.   Drzal, Lawrence T.   Rook, Brian P.   Misra, Manjusri	Michigan State University, Board of Trustees	Environmentally friendly polylactide-based composite formulations	polycaprolactone, polyhydroxyalkanoates, or polyolefins modified with polar groups, for example, ionomers. The	
	30	EP1361039A1	11/22/03	Mohanty, Amar K.   Drzal, Lawrence T.   Rook, Brian P.   Misra, Manjusri	Board of Trustees of Michigan State University	Environmentally friendly polylactide-based composite formulations	plasticizer is typically an epoxidized vegetable oil or esterified and epoxidized vegetable oil and is typically present in	
	31	EP1361039B1	08/16/06	Mohanty, Amar K.   Drzal, Lawrence T.   Rook, Brian P.   Misra, Manjusri	Board of Trustees of Michigan State University	Environmentally friendly polylactide-based composite formulations	an amount of between about 10 and about 50% by weight. In some embodiments, the compatibilizer is a polyolefin modified with one	
	32	DE60307536T2	08/09/20	Mohanty, Amar K.,	The Board of	Umweltfreundliche	or more polar functional groups, and is typically	



								can be used.
14	36	US20020129833A1	09/19/2002	Drzal, Lawrence, T.   Schalek, Richard, L.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method for cleaning surface finished articles of manufacture	for irradiation of substrates (12) with ultra violet light to remove a surface	A method using irradiation of substrates (12) with ultra violet light to remove a surface
	37	US6676762B2	01/13/2004	Drzal, Lawrence T.   Schalek, Richard L.	Board of Trustees of Michigan State University	Method for a finished and polished surface of a metal automotive wheel	contaminant is described. The light can be pulsed or continuous. The treated surfaces are more paintable and bondable.	contaminant is described. The light can be pulsed or continuous. The treated surfaces are more paintable and bondable.
15	38	US20020129832A1	09/19/2002	Drzal, Lawrence, T.   Rich, Michael, J.   Fisher, Laura, M.	Board of Trustees operating Michigan State Univers	Method for treatment of surfaces to remove mold release agents with continuous ultraviolet cleaning light	for irradiation of surfaces 12A of substrates ( 12) with ultra violet light to remove a parting agent is described. The light can be pulsed	A method using irradiation of surfaces 12A of substrates ( 12) with ultra violet light to remove a parting agent is described. The light can be pulsed
	39	US6551407B2	04/22/2003	Drzal, Lawrence T.   Rich, Michael J.   Fisher, Laura M.	Board of Trustees of Michigan State University	Method for treatment of surfaces to remove mold release agents with continuous ultraviolet cleaning light	or continuous. The treated surfaces are more paintable and bondable. The treated molds prevent the introduction of surface inhomogeneities caused by the parting agent.	or continuous. The treated surfaces are more paintable and bondable. The treated molds prevent the introduction of surface inhomogeneities caused by the parting agent.
16	40	US20020050574A1	05/02/2002	Drzal, Lawrence, T.   Rich, Michael, J.	Board of Trustrees operating Michigan State University	Process for the treatment of a fiber	A process using ultraviolet light having a wavelength of 160 to 500 nanometers without higher	A process using ultraviolet light having a wavelength of 160 to 500 nanometers without higher
	41	US20030066479A1	04/10/2003	Drzal, Lawrence, T.   Rich, Michael, J.	Board of Trustees operating Michigan State University	Process for the treatment of a fiber	wavelengths and a high intensity between about 1 and 40 watts/cm <sup>2</sup> to surface treat a carbon containing fiber is described.	wavelengths and a high intensity between about 1 and 40 watts/cm <sup>2</sup> to surface treat a carbon containing fiber is described.
	42	US6565927B1	05/20/2003	Drzal, Lawrence T.   Dontula, Narasimha rao   Schalek, Richard L.   Bhurke, Alekh S.   Rich, Michael J.   Fisher, Laura M.   Xie, Ming	Board of Trustees of Michigan State University	Method for treatment of surfaces with ultraviolet light	The treated fiber contains an enhanced amount of oxygen on the surface which significantly improves the bondability of the fiber in composites.	The treated fiber contains an enhanced amount of oxygen on the surface which significantly improves the bondability of the fiber in composites.

				43	US20030194506A1	10/16/2003	Drzal, Lawrence, T.   Tummala, Praveen	Board of Trustees of MICHIGAN STATE UNIVERSITY	Chemical functionalization of material surfaces using optical energy and chemicals
				44	US6649225B2	11/18/2003	Drzal, Lawrence T.   Rich, Michael J.	Board of Trustees of Michigan State University	Process for the treatment of a fiber
				45	US6648973B2	11/18/2003	Drzal, Lawrence T.   Rich, Michael J.	Board of Trustees of Michigan State University	Process for the treatment of a fiber
				46	US7094451B2	08/22/2006	Drzal, Lawrence T.   Tummala, Praveen	Board of Trustees of Michigan State University	Chemical functionalization of material surfaces using optical energy and chemicals
				47	WO2000060640A1	10/12/2000	DRZAL, Lawrence, T.   DONTULA, Narasimha rao   SCHALEK, Richard, L.   BHURKE, Alekh, S.   RICH, Michael, J.   FISHER, Laura, M.   XIE, Ming	MICHIGAN STATE UNIVERSITY	IMPROVED METHOD FOR TREATMENT OF SURFACES WITH ULTRAVIOLET LIGHT
				48	WO2003021000A1	03/13/2003	DRZAL, Lawrence, T.   RICH, Michael, J.	MICHIGAN STATE UNIVERSITY	PROCESS FOR THE TREATMENT OF A FIBER
				49	WO2004043614A1	05/27/2004	DRZAL, Lawrence, T.   TUMMALA, Praveen	MICHIGAN STATE UNIVERSITY	CHEMICAL FUNCTIONALIZATION OF MATERIAL SURFACES USING OPTICAL ENERGY AND CHEMICALS
				50	EP15652	08/2	DRZAL,	Michigan	CHEMICAL

				75A1	4/2005	Lawrence, T. TUMMALA, Praveen	State University	FUNCTIONALIZATION OF MATERIAL SURFACES USING OPTICAL ENERGY AND CHEMICALS	
17	51	US6000284A	12/14/1999	Shin, Euy Sik Eugene Morgan, Roger J. Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method and apparatus for determining and quantifying resistance to scuff damage of a film adhered on a panel	A method and system (100) for determining and quantifying the resistance to scuff damage of a film substrate (150) of a panel (154), is described. The system includes a computer (102), pressure control valves (104) and a test module (10). The test module has an indenter support plate (12) with an indenter (24 or 224), a compression moving plate (14) and an end plate (16). The plates are connected together by rods (18). The indenter support plate and the end plate are mounted at opposite ends of the rods with the compression moving plate mounted therebetween. An actuator (36) having bellows (42) is mounted between the end plate and the compression moving plate. The panel is mounted on a sliding panel support plate (58) which is connected to a load cell (106). In use, the panel support plate and the panel are positioned between the compression moving plate and		

									the indenter support plate so that the indenter is adjacent the film on the substrate. Next, air is provided to the actuator which moves the moving plate toward the indenter support plate and causes the indenter to make contact with the film on the substrate. The panel support plate and the panel are moved down between the plates such that the indenter produces a scuff on the film. The indentation load on the panel is read by the computer from the load cell.
<b>18</b>	52	US5846356A	12/08/1998	Vyakarna m, Murty N.   Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method and apparatus for aligning discontinuous fibers	A method and apparatus for aligning discontinuous fibers (F 101, 212) is described. A		
	53	US5888340A	03/30/1999	Vyakarna m, Murty N.   Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method and apparatus for aligning discontinuous fibers	feeder apparatus (20, 120, 220, 220A) is used to align the fibers in a horizontal plane for feeding to the		
	54	US6025285A	02/15/2000	Vyakarna m, Murty N.   Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees Operating Michigan State University	Composite material of aligned discontinuous fibers	aligning apparatus (40, 140, 240, 240A) providing an electrical (E) field to orient the fibers in one reselected direction. A support or conveyor (70, 170, 70) receives the aligned fibers. The method and apparatus provides composite products having improved physical properties because of the alignment. The fibers can be of different lengths and a mixture of different types to		

									make composites with controlled microstructure and properties. The composite materials can be in the form of non-woven, discontinuous fiber reinforced thermoplastic stampable sheets with controlled fiber orientation distribution. The composites are useful for a variety of goods.
19	55	US5660923A	08/26/1997	Bieler, Thomas R.   Yallapragada, Viswanadha R.   Wang, Huizhong   Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method for the preparation of metal matrix fiber composites	A method for producing continuous and discontinuous fiber matrix composites (CFMMC). The method uses aerosolization of finely divided metal powders in a controlled atmosphere which prevents explosions to coat the fibers and then the metal coated fibers are consolidated to form the CFMMC. The composites are useful as heat sinks for electrical components and in applications where a structural reinforced metal matrix composite is needed.		
	56	US5891249A	04/06/1999	Bieler, Thomas R.   Yallapragada, Viswanadha R.   Wang, Huizhong   Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Apparatus for the preparation of metal matrix fiber composites	An apparatus and method for uniformly coating a fiber or tow of fibers (10) with a powder at relatively high speed to produce a prepreg. The apparatus uses an elongated chamber (401) in a container (400) for confining the fiber which is coated by an aerosol of		
20	57	US5310582A	05/10/1994	Vyakarna m, Murty N.   Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Apparatus and high speed method for coating elongated fibers	HIGH SPEED PROCESS FOR FIBER COATING WITH POLYMER PARTICLES		
	58	WO199401911A1	09/01/1994	VYAKARNAM, Murty, N.   DRZAL, Lawrence, T.	MICHIGAN STATE UNIVERSITY				

									powder dispensed from a powder dispensing apparatus (500) in counter-current mode. A fiber tensioning apparatus (300) for the fiber maintains the proper tensioning of the fibers spread by a speaker (201) below the fibers on roller bars (203) so that the uniformly spread fibers are fed to the chamber (401). A heater apparatus (600) fuses the powder to the fiber and then is taken up on a spool (700).
21	59	US5042111A	08/27/1991	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method and system for spreading a tow of fibers	Method and system for spreading a tow of fibers (12) using the acoustic energy from a speaker (16a) or other vibrating device for a gaseous medium over which the tow passes as the fibers zig-zag between rods (16d) is described. The spread tow of fibers are produced at high speed with uniform spacing and are used to make composites with plastics.		
22	60	US5042122A	08/27/1991	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method and system for spreading a tow of fibers	A method and system for spreading a tow of fibers (12) using the acoustic energy from a speaker (16a) or other vibrating device for a gaseous medium over which the tow passes as the fibers zig-zag between rods (16d) is described. The spread two of fibers are produced		
	61	US5102690A	04/07/1992	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T. Jayaraman, Krishnamurthy	Board of Trustees Operating Michigan State University	Method coating fibers with particles by fluidization in a gas	(16a) or other vibrating device for a gaseous medium over which the tow passes as the fibers zig-zag between rods (16d) is described. The spread two of fibers are produced		
	62	US51233	06/2	Iyer,	Board of	Method for			

				73A	3/19 92	Shridhar Drzal, Lawrence T. Jayaraman , Krishnam urthy	Trustees operating Michigan State University	fiber coating with particles	at high speed with uniform spacing and are used to make composites with plastics.
			63	US51281 99A	07/0 7/19 92	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T.	Board of Trustees operating Michigan State University	Method for fiber coating with particles	
			64	WO1991 012898A 1	09/0 5/19 91	IYER, Shridhar DRZAL, Lawrence, T. JAYARA MAN, Krishnam urthy	MICHIG AN STATE UNIVER SITY	METHOD FOR FIBER COATING WITH PARTICLES	
			65	EP46731 3A1	01/2 2/19 92	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T.	THE BOARD OF TRUSTE ES OF THE MICHIG AN STATE UNIVER SITY	Method and system for spreading a tow of fibers	
			66	EP47024 2A1	02/1 2/19 92	IYER, Shridhar DRZAL, Lawrence, T. JAYARA MAN, Krishnam urthy	MICHIG AN STATE UNIVER SITY	METHOD FOR FIBER COATING WITH PARTICLES	
			67	EP46731 3B1	10/1 9/19 94	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T.	THE BOARD OF TRUSTE ES OF THE MICHIG AN STATE UNIVER SITY	Method and system for spreading a tow of fibers	
			68	EP47024 2B1	10/1 8/19 95	IYER, Shridhar DRZAL, Lawrence, T. JAYARA MAN, Krishnam	MICHIG AN STATE UNIVER SITY	METHOD FOR FIBER COATING WITH PARTICLES	

						urthy				
				69	JP5140834A	06/08/1993	IYER SHRIDHAR DRZAL LAWRENCE T	UNIV MICHIGAN STATE	METHOD AND DEVICE FOR SPREADING TOW OF FIBER	
				70	DE467313T1	04/30/1992	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T., Okemos	The Board of Trustees of the Michigan State University, East Lansing	Verfahren und System zum Ausbreiten eines Faserstranges.	
				71	DE470242T1	07/23/1992	IYER, Shridhar DRZAL, Lawrence JAYARAMAN, Krishnamurthy	Michigan State University, East Lansing	VERFAHREN ZUR FASERBESCHICHTUNG MIT PARTIKELN.	
				72	DE69104660T2	03/02/1995	Iyer, Shridhar Drzal, Lawrence T., Okemos	The Board of Trustees of the Michigan State University, East Lansing	Verfahren und System zum Ausbreiten eines Faserstranges.	
				73	DE69113914T2	04/04/1996	IYER, Shridhar DRZAL, Lawrence JAYARAMAN, Krishnamurthy	Michigan State University, East Lansing	VERFAHREN ZUR FASERBESCHICHTUNG MIT PARTIKELN.	
米 国	Christopher D. Delhom	Cotton Chemistry and Utilization Research Unit, USDA-ARS-SRRC, New Orleans, USA	1	1	US2005051054A1	03/10/2005	White, Leslie, A. Delhom, Christopher, D.	None	Nanocomposites of cellulose and clay	This invention relates to a process of forming a nanocomposite of cellulose with a clay material that is used as the nanofiller material. The nanocomposites show significant improvements in thermal properties when compared to unbleached cotton and cotton processed under conditions for nanocomposite preparation. The
				2	US6893492B2	05/17/2005	White, Leslie A. Delhom, Christopher D.	The United States of America as represented by the Secretary of Agriculture	Nanocomposites of cellulose and clay	
				3	WO2005026429A2	03/24/2005	WHITE, Leslie, A. DELHOM	THE UNITED STATES OF	NANOCOMPOSITES OF CELLULOSE AND CLAY	

							Christophe r, D.	AMERCI CA, AS REPRESE NTED BY THE SECRET ARY OF AGRICU LTURE WHITE, Leslie, A. DELHOM , Christoph er, D.		degradation temperature of these nanocomposites is significantly increased over that of unbleached cotton.
米 国	Wolfgang G Glasser,	Department of Wood Science and Forest Products, Virginia Tech, Blacksburg, USA	1	1	US20060 142560A 1	06/2 9/20 06	Glasser, Wolfgang Michalek, Alena	None	Sulfoalkylated cellulose	Sulfoalkylated cellulose having superabsorbent properties and methods for making sulfoalkylated cellulose.
			2	2	US20060 142484A 1	06/2 9/20 06	Glasser, Wolfgang Michalek, Alena Weerawar na, S. Herriott, Carole Jewell, Richard	None	SULFOALKY LATED CELLULOSE POLYMER NETWORK	Sulfoalkylated cellulose polymer network having superabsorbent properties.
			3	3	US20060 142477A 1	06/2 9/20 06	Glasser, Wolfgang Michalek, Alena Weerawar na, S. Herriott, Carole Jewell, Richard	None	Method for making sulfoalkylated cellulose polymer network	Method for making a sulfoalkylated cellulose polymer network having superabsorbent properties.
			4	4	US58640 25A	01/2 6/19 99	Glasser, Wolfgang G   Jain, Rajesh K.	Virginia Tech Intellectua l Properties, Inc.	Method of making magnetic, crosslinked chitosan support materials and products thereof	Method for magnetizing crosslinked chitosan support material involving the treatment of carboxyl group-containing, crosslinked
				5	WO1999 000452A 1	01/0 7/19 99	GLASSE R, Wolfgang, G   JAIN, Rajesh, K.	VIRGINI A TECH INTELLE CTUAL PROPER TIES, INC.	METHOD OF MAKING MAGNETIC, CROSS-LINK ED CHITOSAN SUPPORT MATERIALS AND PRODUCTS	chitosan gels with solutions of ferrous chloride followed by treatment with dilute aqueous alkali and then oxidation with molecular oxygen gas to produce

							THEREOF	highly-enriched magnetized chitosan particles, beads, films and/or coatings.
5	6	US5770712A	06/23/1998	Roy, Swapan K.   Todd, Jason G.   Glasser, Wolfgang G.	Virginia Tech Intellectual Properties, Inc.   LigoChem, Inc.		Crosslinked hydrogel beads from chitosan	A chitosan support material is made with crosslinking and installation of a spacer arm between the chitosan matrix and an epoxy terminal group at the distal end of the spacer arm. Among other things, the installed spacer arm endows the crosslinked chitosan beads with enhanced binding specificity during chromatographic separations.
	7	WO1998041546A1	09/24/1998	ROY, Swapan, K.   TODD, Jason, G.   GLASSE R, Wolfgang, G.	LIGOCH EM, INC.   VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.		HYDROGEL BEADS FROM CHITOSAN	
6	8	US5874551A	02/23/1999	Glasser, Wolfgang G.   Jain, Rajesh K.	Center for Innovative Technology		Method of making ester-crosslinked chitosan support materials and products thereof	Chitosan support material is crosslinked using a heat-induced, amidification reaction in non-aqueous solvent.
	9	WO1997045453A1	12/04/1997	GLASSE R, Wolfgang, G.   JAIN, Rajesh, K.	VIRGINIA TECH INTELLECTUAL PROPERTIES, INC.		ESTER-CROSSLINKED CHITOSAN, METHOD OF MAKING PRODUCTS	Crosslinking is achieved by the use of dicarboxylic acids which form amide bonds with chitosan. The type and degree of crosslinking can be controlled to tailor mechanical strength, solubility, and functionality, of the resulting chitosan support material. Quaternization and/or cyclodextrin-modification functionalization of the chitosan beads can also be effected in addition to the crosslinking to produce separation materials with great versatility

								and utility. The invention is applicable to chitosan support materials of various solids contents and geometrical shapes such as beads, fibers, films, and adhesive coatings.
7	10	US5900479A	05/04/1999	Glasser, Wolfgang G. Samaranyake, Gamini Toffey, Ackah	Virginia Tech Intellectual Properties, Inc.	Chitin-based coatings		A chitosan starting material is combined with a dilute organic acid to produce a chitosonium ion complex. The chitosonium ion complex is then cast, sprayed, extruded, or otherwise processed to produce filaments, coatings, fibers, or the like. Heat is then used to convert the chitosonium ion complex into a N-(C.sub.1-30)acyl glucose amine polymer.
8	11	US5523398A	06/04/1996	Glasser, Wolfgang G. Samaranyake, Gamini Sealey, II, James E.	The Center for Innovative Technology Virginia Polytechnic Institute and State University Virginia Tech Intellectual Properties	Cellulose derivatives with a low degree of substitution		The invention is directed to the formation of cellulose derivatives using homogenous phase reaction conditions. Cellulose is dissolved using DMAc/LiCl and a reagent system is added to promote the acylation of an appropriate acid anhydride or free carboxylic acid. One reagent system includes N,N-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) and 4-pyrrolidinopyridine (PP). Another reagent system includes p-toluene sulfonyl chloride (TsCl) and pyridine (Py).

9	12	US5530111A	06/25/1996	Glasser, Wolfgang G.   Frazier, Charles E.   Samarana yake, Gamini	The Center for Innovative Technology   Virginia Polytechnic Institute and State University   Virginia Tech Intellectual Properties, Inc.	Chemical modification of shaped hydrogels in non-aqueous medium	A method is described for the chemical modification of pre-shaped hydrogels in non-aqueous medium. The conditions permit the reaction of highly expanded, porous hydrogel particles, such as spherical beads, using pseudo homogeneous
	13	WO1996006864A1	03/07/1996	GLASSER, Wolfgang, G.   FRAZIER, Charles, E.   SAMARA NAYAKE, Gamini	THE CENTER FOR INNOVATIVE TECHNOLOGY	CHEMICAL MODIFICATION OF SHAPED HYDROGELS IN NON-AQUEOUS MEDIUM	reaction conditions in the absence of water. The method involves a three step procedure in which the porous gels are solvent exchanged into a water-free solvent (step 1) with
	14	EP750638A1	01/02/1997	GLASSER, Wolfgang, G.   FRAZIER, Charles, E.   SAMARA NAYAKE, Gamini	VIRGINIA TECHNICAL PROPERTIES, INC.	CHEMICAL MODIFICATION OF SHAPED HYDROGELS IN NON-AQUEOUS MEDIUM	minimal change in gel dimension and porosity; followed by reaction under non-aqueous condition (step 2); and followed by solvent exchange into water (step 3). Many different types of reactions requiring non-aqueous conditions may be carried out using these conditions. The method has particularly been demonstrated for crosslinking fluorinating beads, and for esterifying beads in a reaction involving multifunctional free carboxylic acids in the presence of dicyclohexylcarbodiimide (DCC).
10	15	US5430142A	07/04/1995	Glasser, Wolfgang G.   Jain, Rajesh K.   Sjostedt, Markku A.	The Center for Innovative Technology	Thermoplastic pentosan-rich polysaccharides from biomass	A process for chemically modifying substantially pure xylose-rich oligosaccharides and

									polysaccharides in homogenous phase solution. The process may be advantageously utilized to produce biodegradable, thermoplastic, melt flowable, low shear resistant and low viscosity xylan derivatives.
11	16	US5328603A	07/12/1994	Velander, William H. Kaster, Jeffrey A. Glasser, Wolfgang G.	The Center for Innovative Technology	Lignocellulosic and cellulosic beads for use in affinity and immunoaffinity chromatography of high molecular weight proteins	Improved cellulosic beads for use as supports in bioaffinity chromatography are produced by dissolution of cellulose in a chaotropic cellulose solvent, formation of the dissolved cellulose into droplets, and immersion of the droplets into a non-solvent capable of solvent interchange with the cellulose solvent to form generally spherical porous cellulose beads of narrow particle size distribution. The beads formed are preferably made with cellulose having a degree of polymerization between 100 and 200, and the resulting beads when saturated with water without drying contain between 1% and 7% cellulose by weight and have a particle size of at least about 0.3 mm. The beads can be activated by a suitable activation method, and specific bioaffinity ligands are bound to the active sites in the beads. The beads reacted ligands, the		

									beads then used in bioaffinity chromatography to isolate specific bioaffinity molecules having molecular weights between 5,000 and 500,000 from complex solutions. The beads are particularly useful in bioaffinity chromatography of antibodies, therapeutic proteins, enzymes, and other high molecular weight proteins. The cellulose beads have similar properties to agarose beads used in the prior art for bioaffinity chromatography of high molecular weight proteins, but the cellulosic beads of the present invention have much greater mechanical strength and resist crushing under higher column flow rates without chemical cross linking are much cheaper to produce than prior art agarose and dextran beads.
12	17	US51029 91A	04/07/1992	Glasser, Wolfgang Dhara, Kaliprasanna	Virginia Tech Intellectual Properties, Inc.	Alkylene oxide esters of lignin sulfonic acid	Lignin sulfonates are converted into sulfonic acid esters by blocking free phenolic hydroxyl groups on the lignin sulfonates from reaction with a suitable protective group, subjecting the blocked lignin sulfonate in aqueous solution to ion exchange to produce the free sulfonic acid thereof, exchanging the		

									aqueous solvent into a polar organic solvent, such as isopropanol, and reacting the sulfonic acid derivative in the polar organic solvent with a saturated or unsaturated aliphatic epoxide, preferably an alkylene oxide. The resulting sulfonic acid ester adduct may be isolated and purified from the reactants using solvent extraction. Lignin sulfonic acid ester adducts are produced that are soluble in a variety of organic solvents and insoluble in water.
13	18	WO1991018000A1	11/28/1991	DHARA, Kaliprasanna GLASSE, R, Wolfgang, G KAAR, Wiliam, E. PALMER, James, K. RAUSCHENBERG, Nancy, C.	CENTER FOR INNOVATIVE TECHNOLOGY DHARA, Kaliprasanna GLASSE, R, Wolfgang, G KAAR, Wiliam, E. PALMER, James, K. RAUSCHENBERG, Nancy, C.	ISOLATION OF OLIGOSACCHARIDES FROM BIOMASS	A process for isolating substantially pure oligosaccharide from an aqueous solution of oligosaccharide such as the aqueous extract of biomass by purifying the oligosaccharide in solution, preferably by bleaching, and then separating the oligosaccharide from associated aqueous extract components, preferably by ultrafiltration. The process may be advantageously utilized to produce macromolecular polysaccharides with a well defined molecular weight distribution and with known characteristics, such as water or alkaline solubility.		

14	19	US4918167A	04/17/1990	Glasser, Wolfgang G   De Oliveira, Willer Kelley, Stephen S.   Nieh, Li S.	Center for Innovative Technology	Method of producing prepolymers from hydroxyalkyl lignin derivatives	A method of producing prepolymeric materials from lignin is disclosed. The method uses lignin which has been hydroxyalkyl modified, such that
	20	US5066790A	11/19/1991	Glasser, Wolfgang G   De Oliveira, Willer Kelley, Stephen S.   Nieh, Li S.	Center for Innovative Technology   Virginia Polytechnic Institute and State University	Method of producing star-like polymers from lignin	the lignin is substantially non-phenolic and solvent soluble and/or liquid. The modified lignin is reacted with materials which yield prepolymers
	21	US5102992A	04/07/1992	Glasser, Wolfgang G   De Oliveira, Willer Kelley, Stephen S.   Nieh, Li S.	Center for Innovative Technology   Virginia Polytechnic Institute and State University	Method of producing prepolymers from hydroxyalkyl lignin derivatives	which may be polymerized according to known methods to produce useful polymers.
15	22	US4017474A	04/12/1977	Glasser, Wolfgang Gerhard   Hsu, Oscar Hsien Hsiang	Research Corporation	Polyurethane intermediates and products and methods of producing same from lignin	Polycarboxy-oxal kylen polyester-ether polyol intermediates useful in the production of polyurethane products and methods of making the intermediates and polyurethane products are described. The polyol intermediates are made from lignin by reacting lignin with maleic anhydride, substituted maleic anhydride, or mixtures thereof to form carboxylated lignin maleic anhydride copolymers. These copolymers are then reacted with an oxyalkylating medium with or without prior hydrolysis to form the polyol intermediates. These

										polyester-ether polyol intermediates are then reacted with an isocyanate medium having an isocyanate with at least 2 NCO groups per molecule to produce polyurethane products with or without simultaneous foaming.
米 国	Anil Netravali	Department of Textiles and Apparel, Cornell University, USA	1	1	US20060264135A1	11/23/2006	Netravali, Anil Huang, Xiaosong Lodha, Preeti Yamamoto, Yuzo	CORNELL RESEARCH FOUNDATION, INC.	Cured soy protein with green strengthening additive and fabrication of such into green composite	Strengthened soy protein based biodegradable composition comprises or unplasticized cured soy protein strengthened with green strengthening agent. Green strengthening agents include nanoclay, microfibrillated cellulose, nanofibrillated cellulose, cured
				2	WO2006127276A2	11/30/2006	NETRAVALI, Anil, N. HUANG, Xiaosong LODHA, Preeti YAMAMOTO, Yuzo	CORNELL RESEARCH FOUNDATION, INC.	CURED SOY PROTEIN WITH GREEN STRENGTHENING ADDITIVE AND FABRICATION OF SUCH INTO GREEN COMPOSITE	green polysaccharide and green fibers, filaments, yarns, and fabrics and combinations of these. These can be fabricated into composites.
				3	EP1888332A2	02/20/2008	NETRAVALI, Anil N. HUANG, Xiaosong, 212 MVR Hall LODHA, Preeti, B-20 Adarsh Nagar, Hiran Margi YAMAMOTO, Yuzo, 212 MVR Hall	CORNELL RESEARCH FOUNDATION, INC.	CURED SOY PROTEIN WITH GREEN STRENGTHENING ADDITIVE AND FABRICATION OF SUCH INTO GREEN COMPOSITE	
米 国	Gardner Douglas	Advanced Engineered Wood Composites Center University of Maine USA	1	1	US20070066722A1	03/22/2007	O'Neill, Shane, R.C. Gardner, Douglas, J.   Shaler, Stephen, M.	University of Maine System Board of Trustees	Thermoplastic composites containing lignocellulosic materials and methods of making the same	A thermoplastic composite includes stabilized raw lignocellulosic materials dispersed in a thermoplastic polymeric matrix. A method for stabilizing the raw lignocellulosic
				2	WO2007035415A	03/29/2007	ONEILL, Shane, R.	UNIVERSITY OF MAINE	THERMOPLASTIC	

				2	07	C. GARDNER, Douglas, J. SHALER, Stephen, M.	MAINE SYSTEM BOARD OF TRUSTEES	COMPOSITES CONTAINING LIGNOCELLULOSIC MATERIALS AND METHODS OF MAKING THE SAME	materials in a matrix includes at least one of: a) pre-melting of a thermoplastic polymeric material prior to combining with the raw lignocellulosic materials; b) reducing the melt temperature of the polymeric material; c) increasing the surface compatibilization of the raw lignocellulosic materials; d) thermally stabilizing the lignocellulosic material; and, e) any combinations of a) through d).
		2	3	US20060263618A1	11/23/2006	Gardner, Douglas Shaler, Stephen Muszynski, Lech Pirvu, Ciprian Son, Jungil	University of Maine,	Multifunctional reinforcement system for wood composite panels	A moisture impermeable edge reinforced wood composite structural system includes a wood composite panel having opposing faces, at least one moisture impermeable reinforcement edge, and at least one moisture impermeable reinforcement perimeter zone. The perimeter zone is a coating of a moisture impermeable reinforcement/resin matrix material which provides the structural system with improved fastener performance and reduced panel edge swell as a result of moisture exposure.
		3	4	US20060125152A1	06/15/2006	Gardner, Douglas Zhang, Xuelian Watt, Christophe	None	Processes for manufacturing engineered composite objects	Methods for forming composite objects, wherein the methods comprise providing a

					r Muszynski, Lech			plurality of material particles, applying a liquid adhesive to at least a portion of the plurality of material particles, wherein the adhesive is comprised of droplets, at least about 80% of the droplets having an average droplet diameter of about 50 to about 200 microns, to form a material/adhesive mixture, and forming the material/adhesive mixture into a composite object.
4	5	US20050163575A1	07/28/2005	Dagher, Habib Lopez Anido, Roberto Gardner, Douglas Dura, Matthew Stephens, Katherine	None	Sheet piling panels with elongated voids	An elongated sheet piling panel has a length and width, and opposed side edges, and has elongated voids positioned within the interior of the panel. The voids are oriented in the direction of the length of the panel, and the edges of the panel are configured to be connected to the edges of additional similar panels.	
	6	WO2005059256A2	06/30/2005	DAGHER, Habib, J. LOPEZ-A NIDO, Roberto GARDNER, Douglas, J. DURA, Matthew, J. STEPHENS, Katherine, L.	THE UNIVERSITY OF MAINE BOARD OF TRUSTEES	SHEET PILING PANELS WITH ELONGATED VOIDS		
	7	EP1706546A2	10/04/2006	DAGHER, Habib, J. LOPEZ-A NIDO, Roberto GARDNER, Douglas, J. DURA, Matthew,	The University of Maine Board of Trustees	SHEET PILING PANELS WITH ELONGATED VOIDS		

						J. STEPHEN S, Katherine, L.				
カナダ	Mohini M. Sain	Centre for Biocomposite and Biomaterials Processing, Faculty of Forestry, University of Toronto, CA	1	1	WO2007056839A1	05/24/2007	SAIN, Mohini, M. PANTHA PULAKKAL, Suhara LAW, Shiang, F.	SAIN, Mohini, M. PANTHA PULAKKAL, Suhara LAW, Shiang, F.	MANUFACTURING PROCESS FOR HIGH PERFORMANCE LIGNOCELLULOSIC FIBRE COMPOSITE MATERIALS	The present invention relates to a process for the manufacture of composite materials having lignocellulosic fibres dispersed in a thermoplastic matrix, while generally maintaining an average fibre length not below 0.2 mm. The process comprises defibrillation of the lignocellulosic fibres using a mixer and at a temperature less than the decomposition temperature of the fibres in order to separate the fibres and generate microfibrils, followed by dispersion of the fibres in the thermoplastic matrix by mechanical mixing to get the moldable thermoplastic composition, followed by injection, compression, extrusion or compression injection molding of said composition. The process produces high performance composite materials having a tensile strength not less than about 55 MPa, a flexural strength not less than about 80 MPa, a stiffness not less than about 2 GPa, notched impact strength not

									less than about 20 J/m, and un-notched impact strength not less than about 100 J/m. The composite materials of the present invention are well-suited for use in automotive, aerospace, electronic, furniture, sports articles, upholstery and other structural applications.	
			2	2	US20050245161A1	11/03/2005	Sain, Mohini Behzad, Tayebbeh	None	Thermo durable and high performance natural fiber molded composites manufacturing process	The present invention relates to a process for the manufacture of non-woven short or long lignocellulosic fiber thermoset based composites, in which the process consists of forming natural fiber mats in a perforated screen, further impregnation of the lignocellulosic fibers by circulating the thermoset solution and applying vacuum pressure to drain the excess solution, further drying the prepreg mat at a temperature range of 30 to 100 degree centigrade for 0.5 to 48 hours, further compression molding under pressure of 10 to 50 tones and a temperature range of 50 to 240 degree centigrade for 1 to 30 minutes and cooling the mold to less than 60 degree centigrade under the same pressure into composite

									products. The said composites have a flexural strength of 94 MPa and a flexural modulus of 14 GPa. The invention also relates to the use of the said composites in cosmetic, semi-structural and structural applications.
3	3	US20050225009A1	10/13/2005	Sain, Mohini Panthapulakkal, Suhara Law, Shiang	None	Manufacturing process for high performance short ligno-cellulosic fibre-thermoplastic composite materials			The present invention relates to a process for the manufacture of short or discontinuous lignocellulosic fibre in combination with synthetic fibre filled thermoplastic composites, in which the process consists of preferably, defiberization and dispersion of the cellulosic fibres in the thermoplastic matrix, further consolidation and dispersion of the blended thermoplastic composition, further blending of the same with inorganic fibres to get the moldable thermoplastic composition and further injection or compression or compression injection molded under high pressure ranging from 100 tones to 1000 tones and a temperature range from 170 to 210 degree centigrade into composite products. The said composites have a tensile strength of at least 75 MPa and a flexural

									strength of at least 125 MPa. The invention also relates to the use of the said composites in automotive, aerospace, furniture and other structural applications.	
			4	4	US5549787A	08/27/1996	Sain, Mohini M.   Daneault, Claude	None	Treatment of waste printed papers with surface active polymeric compositions to produce brighter pulp	This invention relates to a treatment process of wastepaper for making printing grade paper from newsprints and officewastes using surface active polymer composition including a novel surface active terpolymer. In particular, the invention is concerned with a process for removing ink from an aqueous pulp slurry by treating the pulp with a surface active polymer composing of two to three comonomers in which at least one is a hydrophobe and another is a hydrophil, having a glass transition temperature ranging from about 105° C. to about 170° C. , alkali metal salts of the said surface active polymer and the combination of the said surface active polymer with a fatty oil alkoxy derivative or fatty acid soaps.
カナダ	Derek G. Gray	Department of Chemistry, McGill University, Montreal, CA	1	1	US6007738A	12/8/1999	Shimamoto, Shu   Gray, Derek   Geoffrey	Daicel Chemical Industries, Ltd.	Selectively reflective polymer moulded article and a process for producing the	This invention provides, in an easy manner, a film-like moulded article which shows a selective reflection of a

							same	wavelength and	
			2	EP92621 7A1	06/3 0/19 99	Shimamoto, Shu Gray, Derek Geoffrey	DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. Pulp and Paper Research Institute of Canada	A selectively reflective polymer moulded article and a process for producing the same	circularly polarized light. A suitable environment for formation of a liquid crystalline phase is prepared by forming a moulded article (thin film-like moulded article)
			3	EP92621 7B1	02/1 9/20 03	Shimamoto, Shu Gray, Derek Geoffrey	DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. Pulp and Paper Research Institute of Canada	A selectively reflective polymer moulded article and a process for producing the same	using a cellulose derivative which can form the liquid crystalline phase (e.g. a water-insoluble cellulose derivative such as ethyl cellulose), and allowing the moulded article to
			4	DE69719 197T2	07/2 4/20 03	Shimamoto, Shu Gray, Derek Geoffrey	Daicel Chemical Industries, Ltd. Pulp and Paper Research Institute of Canada, Quebec	Selektiv reflektierende Polymerformk · per und Verfahren zu deren Herstellung	absorb a highly volatile organic solvent by contact with its vapour. After formation of the liquid crystalline phase, removal of the organic solvent provides the object moulded article. The thin film-like moulded article can be employed for an optical element of a circular polarized light-generator or a decoration material.
2			5	JP111257 14A	05/1 1/19 99	SHIMAMOTO SHU   DEREK GEOFFREY GRAY	DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD	SELECTIVE REFLECTIVE HIGH-POLYMER MOLDING AND ITS PRODUCTION	PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a molding having selective circularly polarized light reflectivity at a specific wavelength by having the selective reflection maximum of circularly polarized light in a visible light region and specifying the apparent circular dichromatic absolute value by selective reflection



				55A	3/19 97	Jean Francois Godbout, Donat L. Gray, Derek G.	Paper Research Institute of Canada	liquid crystals of cellulose with optically variable properties	novel optical properties are produced from colloidal suspensions of cellulose
			7	WO1995 021901A 1	08/1 7/19 95	REVOL, Jean-Francois GODBOU T, (Joseph), Donat, Louis GRAY, Derek, Geoffrey	PULP AND PAPER RESEAR CH INSTITU TE OF CANADA   REVOL, Jean-Fran cois GODBOU T, (Joseph), Donat, Louis GRAY, Derek, Geoffrey	SOLIDIFIED LIQUID CRYSTALS OF CELLULOSE WITH OPTICALLY VARIABLE PROPERTIES	crystallites; the colloidal suspensions are prepared by acid hydrolysis of crystalline cellulose under carefully controlled conditions; the solid materials possess a helicoidal arrangement of the constituent crystallites; by appropriate selection of conditions for preparation and treatment of the colloidal suspensions, solid films are produced that reflect circularly polarized visible light; the wavelength of the reflected light can be controlled to give colours across the visible spectrum from red to violet, and if necessary to infrared and ultraviolet wavelengths. The reflected iridescent colours arise from optical interference effects, and change with the viewing angle; this makes the materials ideally suited for optical authenticating devices, since no printing or photocopying technique can reproduce this effect; furthermore, they are easily
			8	EP74511 2A1	12/0 4/19 96	REVOL, Jean Francois GODBOU T, (Joseph), Donat, Louis GRAY, Derek, Geoffrey	Pulp and Paper Research Institute of Canada	SOLIDIFIED LIQUID CRYSTALS OF CELLULOSE WITH OPTICALLY VARIABLE PROPERTIES	preparation and treatment of the colloidal suspensions, solid films are produced that reflect circularly polarized visible light; the wavelength of the reflected light can be controlled to give colours across the visible spectrum from red to violet, and if necessary to infrared and ultraviolet wavelengths. The reflected iridescent colours arise from optical interference effects, and change with the viewing angle; this makes the materials ideally suited for optical authenticating devices, since no printing or photocopying technique can reproduce this effect; furthermore, they are easily
			9	EP74511 2B1	09/2 0/20 00	REVOL, Jean Francois GODBOU T, (Joseph), Donat, Louis GRAY, Derek, Geoffrey	Pulp and Paper Research Institute of Canada	SOLIDIFIED LIQUID CRYSTALS OF CELLULOSE WITH OPTICALLY VARIABLE PROPERTIES	preparation and treatment of the colloidal suspensions, solid films are produced that reflect circularly polarized visible light; the wavelength of the reflected light can be controlled to give colours across the visible spectrum from red to violet, and if necessary to infrared and ultraviolet wavelengths. The reflected iridescent colours arise from optical interference effects, and change with the viewing angle; this makes the materials ideally suited for optical authenticating devices, since no printing or photocopying technique can reproduce this effect; furthermore, they are easily

										distinguishable from other optical interference devices since they have additional optical properties.
ス ウ エ ー ゲ ン	Tom Lindstrom	STFI-PACKF ORST Department of Materials Stockholm, Sweden	1	1	US20020 062938A 1	05/3 0/20 02	Westman, Caroline Lindstrom , Tom Laine, Janne Norell, Maria	None	Process for the production of paper	A process for the production of paper from an aqueous suspension containing cellulosic fibers, and optional fillers, which comprises draining the suspension to obtain a paper web and subjecting the obtained paper web to impulse pressing by passage through at least one press nip having at least one heated roll which is in contact with the web and heated to a temperature above 100 - C., wherein a chemical system comprising a polymer component and micro-or nanoparticles are added to the suspension or the paper web before the paper web passes the press nip of the impulse unit.
				2	US65514 57B2	04/2 2/20 03	Westman, Caroline Lindstrom , Tom Laine, Janne Norell, Maria	Akzo Nobel N.V.	Process for the production of paper	
			2	3	US49117 90A	03/2 7/19 90	Lindstrom , Tom Hallgren, Hans Hedborg, Fritz	STFI	Paper production	The present invention relates to a process for obtaining retention of the manufacture of paper, whereby one adds a cationic, high polymer polysaccharide at the preparation of a stock of paper pulp; that one adds an anionic aluminium compound, or a combination of an aluminium salt and an alkali or an acid

									to the formation in situ of such an anionic aluminium compound immediately prior to the head box, whereby pH immediately prior to the head box is kept at pH 7 to 8.
3	4	US4824523A	04/25/1989	Wagberg, Lars E. R.   Lindstrom, Tom S. C.	Svenska Traforskningsinstitutet	Method of making paper with high filler content			The invention relates to a method for producing paper by the addition of a retention-dry strength agent system. The system consists of cationic starch with a substitution degree of at least 0.005 in an amount of at least 1%, anionic high-polymer with a molecular weight greater than 10.000 and in an amount of 0.003-0.005%, and cationic synthetic polymer in an amount of 0.005-0.005%.
4	5	US4362600A	12/07/1982	Lindstrom, Tom S. C.   Westman, Lennart H.	AB CASCO   Svenska Traforskningsinstitutet	Use of polyalkylene oxides for the separation of cellulose fibres			Unbleached sulphate fibres are chemically separated from other fibres by the use of high molecular polyalkylene oxides, preferably polyethylene oxide. The polyalkylene oxides are added to aqueous suspensions of fibre mixtures and hereby flocculates unbleached sulphate fibres in a selective manner and the flocks can be separated by known methods such as sedimentation, flotation, filtration

										etc. Use of polyalkylene oxides for selective flocculation of unbleached sulphate fibres gives the possibility of upgrading for example recovered fibres, broke and secondary fibre raw materials.
5	6	WO2007091942A1	08/16/2007	LINDSTRÖM, Tom   ANKERFORS, Mikael   HENRIKSSON, Gunnar	STFI-PACKFORSK AB   LINDSTRÖM, Tom   ANKERFORS, Mikael   HENRIKSSON, Gunnar	METHOD FOR THE MANUFACTURING OF MICROFIBRILLATED CELLULOSE				The present invention provides a method for treatment of chemical pulp for the manufacturing of microfibrillated cellulose comprising the following steps: a) providing a hemicellulose containing pulp, b) refining said pulp in at least one step and treating said pulp with one or more wood degrading enzymes at a relatively low enzyme dosage, and c) homogenizing said pulp thus providing said microfibrillated cellulose. According to a second aspect of the invention a microfibrillated cellulose obtainable by the method according to the first aspect is provided. According to a third aspect of the invention, use of said microfibrillated cellulose according to the second aspect in food products, paper products, composite materials, coatings or in rheology

									modifiers (e.g. drilling muds) is provided.
	6	7	WO2006121385A1	11/16/2006	BANKE, Karl LINDSTRÖM, Tom	KORSNÖ, SAB	FREE CLAY-COATED CELLULOSIC FIBERS FOR COMPOSITES AND A METHOD OF PRODUCING THEM		A method of producing free clay-coated cellulosic fibers is described. The method comprises the steps of a) mixing an aqueous cationic polyelectrolyte solution and an aqueous suspension of cellulosic fibers to render a positive surface charge to the fibers, b) adding an aqueous slurry of swollen exfoliated clay flakes or swollen homogenized clay particles having an average particle size in the range of 0.4-1.6 $\mu\text{m}$ to the mixture of a) to coat the charged fibers with the clay flakes or the clay particles, c) dewatering and drying the mixture of b) to yield a masse of clay-coated fibers having a dry solids content of 85 to 95%, d) transporting the mass of c) to a defibrator where the mass is defibrated to yield free clay-coated cellulosic fibers, which are optionally dried to a dry solids content exceeding 95%. Further, free clay-coated cellulosic fibers having a coating of exfoliated clay flakes or clay powder having an average particle size of 0.4-1.6 $\mu\text{m}$ and a dry solids
		8	EP1880056A1	01/23/2008	BANKE, Karl LINDSTRÖM, Tom	KORSNÖ, SAB	FREE CLAY-COATED CELLULOSIC FIBERS FOR COMPOSITES AND A METHOD OF PRODUCING THEM		

								content exceeding 95% are disclosed. These fibers are suitably used as dispersed components in composite materials, such as thermoplastic polymers.
	7	9	WO2005124020A1	12/29/2005	GLAD NORDMARK, Gunborg Lindström, Tom	STFI PACKFORSK AB	METHOD FOR MANUFACTURING PAPER OR SIMILAR	The present invention provides, according to a first aspect a method for manufacturing paper or paperboard, wherein the a) the pulp is treated with CMC or a derivative thereof or an amphoteric CMC derivative, thereby forming a stock, b) filler/pigment is treated with a cationically active polymer with an addition of approximately from 0.015 % to 1.5 %, preferably from 0.03 % to 0.6 %, most preferred approximately 0.3 % ; and c) the thus treated filler/pigment is added to the stock, comprising at least 10 treated fibres (may be up to 100%) according to step a). The present invention also provides, according to a second aspect, paper or paperboard obtainable by the above method according to the first aspect. According to a third aspect of the invention, use of paper or paper board according to the second aspect of the invention for
		10	EP1759058A1	03/07/2007	GLAD-NORDMARK, Gunborg Lindström, Tom	STFI-Packforsk AB	METHOD FOR MANUFACTURING PAPER OR SIMILAR	

								the manufacture of liquid board, communication paper, packaging paper, liner or board is provided.
8	11	WO2005080678A1	09/01/2005	LINDSTRÖM, Tom	STFI, SKOGSINDUSTRINS TEKNISKA FORSKNINGSSINSTITUT AB	MODIFYING CELLULOSE FIBRES BY USING AMPHOTERIC CELLULOSE DERIVATIVE	The present invention provides a method for the modification of lignocellulosic materials. Cellulose fibres are treated with an aqueous	
	12	EP1716288A1	11/02/2006	LINDSTRÖM, Tom	STFI, Skogsindustrierna Tekniska Forskningsinstitut; AB	MODIFYING CELLULOSE FIBRES BY USING AMPHOTERIC CELLULOSE DERIVATIVE	electrolyte-containing solution of an amphoteric cellulose derivative for at least 5 minutes at a temperature of at least 50 - C. The pH during the treatment is approximately 1.5-4.5 or higher than 11; or the concentration of the electrolyte is approximately 0.0001-0.05 M if the electrolyte has monovalent cations, or approximately 0.0002-0.1 M if the electrolyte has divalent cations. Further the invention relates to products obtainable by the above mentioned method and uses of said products for manufacturing paper with a high wet strength and rayon fibres.	
9	13	WO2004022850A1	03/18/2004	LINDSTRÖM, Tom	STFI, SKOGSINDUSTRINS TEKNISKA FORSKNINGSSINSTITUT AB	METHOD FOR SIZING OF PAPER OR PAPERBOARD.	The present invention provides, according to a first aspect, a method for internal sizing of paper or paperboard wherein CMC modified cellulose	
	14	EP1543196A1	06/22/2005	LINDSTRÖM, Tom	STFI, Skogsindustrierna	METHOD FOR SIZING OF PAPER OR	fibres are treated with a synthetic sizing agent, in the presence of an	

						Tekniska Forskning sinstitut; AB	PAPERBOAR D.	electrolyte whereby the conductivity of the suspension is at least 1.0 mS/cm. The present invention also provides, according to a second aspect, paper or paperboard obtainable by the above method. According to a third aspect of the invention use of paper or paper board according to the second aspect of the invention for the manufacture of liquid board, communication paper, packaging paper, liner or board is provided.
10	15	WO2002 025013A 1	03/2 8/20 02	WESTMA N, Caroline LINDSTR M, Tom LAINE, Janne NORELL, Maria	AKZO NOBEL N.V. EKA CHEMIC ALS AB	A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PAPER	A process for the production of paper from an aqueous suspension containing cellulosic fibers, and optional fillers, which	
	16	EP13191 05A1	06/1 8/20 03	WESTMA N, Caroline LINDSTR M, Tom LAINE, Janne NORELL, Maria	Akzo Nobel N.V.   Eka Chemicals AB	A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF PAPER	comprises draining the suspension to obtain a paper web and subjecting the obtained paper web to impulse pressing by passage through at least one press nip having at least one heated roll which is in contact with the web and heated to a temperature above 100 - C, wherein a chemical system comprising a polymer component and micro-or nanoparticles are added to the suspension or the paper web before the paper web passes the press	

								nip of the impulse unit.
11	17	WO2001021890A1	03/29/2001	LINDSTRÖM, Tom   GLAD-NORDMARK, Gunborg   RISINGE R, Gunnel   LAINE, Janne	STFI	METHOD FOR MODIFYING CELLULOSE-BASED FIBER MATERIAL	A method for modifying cellulose fibers; which are treated for at least 5 minutes with an aqueous solution of CMC or CMC-derivative containing electrolyte at a temperature of at least	
	18	EP1240389A1	09/18/2002	LINDSTRÖM, Tom   GLADNORDMARK, Gunborg   RISINGE R, Gunnel   LAINE, Janne	STFI	METHOD FOR MODIFYING CELLULOSE-BASED FIBER MATERIAL	approximately 100 °C, and the pH during the treatment is approximately 1.5-4.5, or higher than 11; or the concentration of electrolyte is approximately 0.001-0.5 M, if the electrolyte has monovalent cations, or approximately 0.0002-0.5 M, if the electrolyte has divalent cations, and cellulose fibers that have been modified according to this method, and use of the modified cellulose fibers for the manufacture of rayon fibers. A method for the manufacture of paper with a high wet strength, whereby an aqueous suspension of cellulose fibers is produced, and the cellulose fibers are modified as described above, and wet-strength agent is added to the aqueous suspension; and paper with a high wet strength manufactured according to this method.	

12	19	EP27620 0A1	07/2 7/19 88	Lindström, Tom Hallgren, Hans Hedborg, Fritz	STFI	Paper production	The present invention relates to a process for obtaining retention at the manufacture of paper, whereby one adds a cationic, high polymer polysaccharide at the preparation of a stock of paper pulp; that one adds an anionic aluminium compound, or a combination of an aluminium salt and an alkali or an acid to the formation insitu of such an anionic aluminium compound immediately prior to the head box, whereby pH immediately prior to the head box is kept at pH 7 to 8.
	20	EP27620 0B1	04/1 7/19 91	Lindström, Tom Hallgren, Hans Hedborg, Fritz	STFI	Paper production	
13	21	WO1985 002635A 1	06/2 0/19 85	WAOGBE RG, Lars, Erik, Rudolf LINDSTR öm, Tom, Sture, Christer	SVENSK A TR FORSKNI NGSINST ITUTET WAOGBE RG, Lars, Erik, Rudolf LINDSTR öm, Tom, Sture, Christer	METHOD OF MAKING PAPER WITH HIGH FILLER CONTENT	Method for producing paper by the addition of a retention - dry strength agent system. The system consists of: cationic starch with a substitution degree of at least 0.005 in an amount of at least 1%; anionic high-polymer with a molecular weight greater than 106 and in amount of 0.003 - 0.5%, and cationic synthetic polymer in an amount of 0.005 - 0.5%.
	22	EP19883 2A1	10/2 9/19 86	WAGBER G, Lars, Erik, Rudolf LINDSTR öm, Tom, Sture, Christer	SVENSK A TR FORSKNI NGSINST ITUTET	METHOD OF MAKING PAPER WITH HIGH FILLER CONTENT	
	23	EP19883 2B1	12/1 4/19 88	WAGBER G, Lars, Erik, Rudolf LINDSTR öm, Tom, Sture, Christer	SVENSK A TR FORSKNI NGSINST ITUTET	METHOD OF MAKING PAPER WITH HIGH FILLER CONTENT	
	24	DE19883 2T1	01/1 5/19 87	WAGBER G ERIK RUDOLF LARS	None	HERSTELLU NGSVERFAH REN VON PAPIER MIT	

						S-196 33 KUNGS ENGEN SE LINDSTR OEM STURE CHRISTE R TOM S-191 72 SOLLEN TUNA SE		HOHEM FRLLMITTEL GEHALT.		
			14	25	EP32364 A1	07/2 2/19 81	Lindstr . , Tom Sture Christer Westman, Hans Lennart	AB CASCO SVENSK A TR FORSKNI NGSINST ITUTET	Use of polyalkylene oxides for the separation of cellulose fibres	Unbleached sulphate fibres are chemically separated from other fibres by the use of high molecular weight
				26	EP32364 B1	02/2 3/19 83	Lindstr . , Tom Sture Christer Westman, Hans Lennart	AB CASCO SVENSK A TR FORSKNI NGSINST ITUTET	Use of polyalkylene oxides for the separation of cellulose fibres	poly-alkylene oxides, preferably polyethylene oxide. The poly-alkylene oxides are added to aqueous suspensions of the fibre mixtures and hereby flocculate unbleached sulphate fibres in a selective manner and the flocks can be separated by known methods such as sedimentation, flotation, filtra-tion, etc. Use of polyalkylene oxides for selective flocculation of unbleached sulphate fibres gives the possibility of upgrad-ing for example recovered fibres, broke and secondary fibre raw materials.
ス ウ エ ー ゲ ン	Lars Berglund	The Royal Institute of Technology (KTH) School of Engineering Sciences Stockholm, Sweden	1	1	WO2006 120194A 1	11/1 6/20 06	BERGLU ND, Lars, Erik KARLSS ON, Birgit, Tora, Gunvor	AKZO NOBEL N.V.	PROCESS FOR GRINDING CELLULOSE ETHER	The invention relates to a process for grinding cellulose ether comprising the steps of: a) grinding a cellulose ether
				2	EP18799 43A1	01/2 3/20 08	BERGLU ND, Lars, Erik	Akzo Nobel N.V.	PROCESS FOR GRINDING	comprising 20 to 90 wt% of water, based on the total

						KARLSSON, Birgit, Tora, Gunvor		CELLULOSE ETHER	weight of cellulose ether and water, and a cationic surfactant in a mill; and b) optionally drying the mixture while grinding, prior to or following the step of grinding.	
			2	3	US20050176951A1	08/11/2005	Berglund, Lars   Johansson, Karl Axel   Sundberg, Kenneth	None	Process for the manufacture of methyl cellulose ether	A water-soluble methyl cellulose ether, having a flocculation point below 100 - C., is manufactured by reacting methyl chloride and a cellulose activated by mercerising the cellulose with aqueous alkali in the presence of a C2-C3 alkyl chloride as a reaction medium at a temperature from 65 - C. to 90 - C. and at a pressure from 3 to 15 bar. The weight ratio between the cellulose and the C2-C3 alkyl chloride is normally from 1:1 to 1:5. The use of the reaction medium makes it possible to produce at a low pressure methyl cellulose ether at a good rate.
				4	WO2003048211A1	06/12/2003	BERGLUND, Lars   JOHANSSON, Karl-Axel   SUNDBERG, Kenneth	AKZO NOBEL NV	PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF METHYL CELLULOSE ETHER	
				5	EP1453863A1	09/08/2004	BERGLUND, Lars   JOHANSSON, Karl Axel   SUNDBERG, Kenneth	Akzo Nobel NV	PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF METHYL CELLULOSE ETHER	
				6	EP1453863B1	04/25/2007	BERGLUND, Lars   JOHANSSON, Karl-Axel   SUNDBERG, Kenneth	Akzo Nobel NV	PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF METHYL CELLULOSE ETHER	
				7	DE60219819T2	01/17/2008	BERGLUND, Lars   JOHANSSON, Karl-Axel   SUNDBERG, Kenneth	Akzo Nobel N.V., Arnheim/Arnhem, NL	VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METHYLCELLULOSEETHER	
フランス	Laurent Heux	CERMAV-C NRS (Centre de Recherches sur les Macromolécules Vegetales) France	1	1	US6967027B1	11/22/2005	Heux, Laurent   Bonini, Celine	Centre National de la Recherche Scientifique	Microfibrillated and/or microcrystalline dispersion, in particular of cellulose, in an organic solvent	The invention concerns a colloidal dispersion, in an organic solvent, of a microfibrillated and/or microcrystalline particles of a fibrillated organic substance selected
				2	WO2000077088A1	12/21/2000	HEUX, Laurent   BONINI, Celine	CENTRE NATIONAL DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE	MICROFIBRILLATED AND/OR MICROCRYSTALLINE	

					RECHER CHE SCIENTI FIQUE	TALLINE DISPERSION, IN PARTICULAR OF CELLULOSE, IN AN ORGANIC SOLVENT	among the group consisting of cellulose, chitin, polysaccharides such as $\beta$ 1 $\rightarrow$ 3 glucan, $\beta$ 1 $\rightarrow$ 3 xylan and $\beta$ 1 $\rightarrow$ 4 mannan, further containing a compound having a hydrophilic part and a hydrophobic part.
3	EP11922 15A1	04/0 3/20 02	HEUX, Laurent BONINI, Celine	CENTRE NATION AL DE LA RECHER CHE SCIENTI FIQUE (CNRS)	MICROFIBRI LLATED AND/OR MICROCRYS TALLINE DISPERSION, IN PARTICULAR OF CELLULOSE, IN AN ORGANIC SOLVENT		
4	EP11922 15B1	11/0 9/20 05	HEUX, Laurent BONINI, Celine	CENTRE NATION AL DE LA RECHER CHE SCIENTI FIQUE (CNRS)	MICROFIBRI LLATED AND/OR MICROCRYS TALLINE DISPERSION, IN PARTICULAR OF CELLULOSE, IN AN ORGANIC SOLVENT		
5	DE60023 893T2	07/2 0/20 06	HEUX, Laurent BONINI, Celine	Centre National de la Recherche Scientifiq ue (CNRS), Paris, FR	DISPERSION VON MIKROFIBRI LLEN UND/ODER VON MIKROKRIST ALLEN, INSBESONDE RE VON ZELLULOSE, IN EINEM ORGANISCH EN L SUNGSMITT EL		
6	FR27947 62A1	12/1 5/20 00	HEUX LAUREN T BONINI CELINE	CENTRE NATION AL DE LA RECHER CHE SCIENTI FIQUE CNRS Etablis sement	DISPERSION DE MICROFIBRI LLES ET/OU DE MICROCRIST AUX, NOTAMMEN T DE CELLULOSE, DANS UN		

							public caractere scientifique et technologique	SOLVANT ORGANIQUE		
フランス	Alain Dufresne	Ecole Francaise de papeterie et des Industries Graphiques rue de la Papeterie, Grenoble, France	1	1	US20060102869A1	05/18/2006	Cavaill, Jean Yves   Dufresne, Alain   Paillet, Michel   Azizi Samir, My Ahmed Said Alloin, Fannie Sanchez, Jean Yves	None	Reinforced ionic conducting material, use thereof in electrodes and electrolytes	The invention relates to a solid ionic conducting material which can be used as an electrolyte or as a component of a composite electrode. The material comprises a polymer matrix, at least one ionic species and at least one reinforcing agent.
				2	WO2004001888A2	12/31/2003	CAVAILL E, Jean-Yves   DUFRES NE, Alain   PAILLET, Michel   MY AHMED SAID, Azizi, Samir ALLOIN, Fannie SANCHE Z, Jean-Yves	INSTITU T NATION AL POLYTE CHNIQU E DE GRENOB LE CAVAILL E, Jean-Yves   DUFRES NE, Alain   PAILLET, Michel   MY AHMED SAID, Azizi, Samir ALLOIN, Fannie SANCHE Z, Jean-Yves	REINFORCE D IONIC CONDUCTIN G MATERIAL, USE THEREOF IN ELECTRODE S AND ELECTROLY TES	The polymer matrix is a solvating polymer optionally having a polar character, a non-solvating polymer carrying acidic ionic groups, or a mixture of a solvating or non-solvating polymer and an aprotic polar liquid. The ionic species is an ionic compound selected from salts and acids, said compound being in solution in the polymer matrix, or an anionic or cationic ionic group fixed by covalent bonding on the polymer, or a combination of the two. The reinforcing agent is a cellulosic material or a chitin.
				3	EP1520318A2	04/06/2005	CAVAILL E, Jean Yves   DUFRES NE, Alain   PAILLET, Michel   MY AHMED SAID, Azizi, Samir, Appt 3, no	INSTITU T NATION AL POLYTE CHNIQU E DE GRENOB LE	REINFORCE D IONIC CONDUCTIN G MATERIAL, USE THEREOF IN ELECTRODE S AND ELECTROLY TES	

						003 ALLOIN, Fannie SANCHE Z, Jean Yves, Le Chaboud				
				4	FR28412 55A1	12/2 6/20 03	CAVAILL E JEAN YVES DUFRES NE ALAIN PAILLET MICHEL MY AHMED SAID AZIZI SAMIR ALLOIN FANNIE SANCHE Z JEAN YVES	INSTITU T NATION AL POLYTE CHNIQU E DE GRENOB LE	MATERIAU A CONDUCTIO N IONIQUE RENFORCE, SON UTILISATION DANS LES ELECTRODE S ET LES ELECTROLY TES	
フ ラ ン ス	CavailleJe an-Yves	Institut-natio nal-des-scien ces-appliquee s-GEMPPM, Lyon, France	1	1	WO2007 080335A 2	07/1 9/20 07	CHAZOT, Jean-Dani el GUYADE R, Jean-Louis   CHAZEA U, Laurent   CAVAILL E, Jean-Yves	INSTITU T NATION AL DES SCIENCE S APPLIQU EES   CHAZOT, Jean-Dani el GUYADE R, Jean-Loui s CHAZEA U, Laurent   CAVAILL E, Jean-Yves	THIN DOUBLE WALL STRUCTURE WITH SOUND INSULATION	A light granular material is placed in the cavity (4) situated between the two panels (2, 3) of the double wall, said light granular material being a porous or microporous material, for example, the grains (5) of which are not bound to one another or to the panels (2, 3). The addition of such a granular material improves in particular the sound insulation of the double wall at low frequencies, around the frequency of respiration of this double wall. This structure is applicable to dividing partition walls for buildings, to soundproofing of vehicles, and to machine cowling.
				2	FR28963 31A1	07/2 0/20 07	CHAZOT JEAN DANIEL   GUYADE R JEAN LOUIS   CHAZEA U LAUREN T   CAVAILL E JEAN YVES	INSTITU T NATION AL DES SCIENCE S APPLIQU EES   Etablis sement public	STRUCTURE DE DOUBLE PAROI MINCE AVEC ISOLATION ACOUSTIQU E""	
				2	3	EP78301 5A1	07/0 9/19 97	Cavaille, Jean Yves Flandin,	ATOCHÉ M ELF SA	

					Lionel		and composites incorporating same	conductrices de l'électricité par un revêtement de polypyrrole, et leur procédé d'obtention sous forme de dispersions colloïdale. On les incorpore à des latex polymères à partir desquels il est possible de réaliser des composites auxquels les microfibrilles de l'invention communiquent leurs intéressantes propriétés de renfort et d'agents conducteurs de l'électricité.	
			4	FR2743371A1	07/11/1997	CAVAILLE JEAN YVES NICOLAS FLANDIN LIONEL JEAN CLOVIS	ATOCHE M ELF SA	MICROFIBRILLES DE CELLULOSE CONDUCTRICES ET COMPOSITES INCORPORANTS	
		3	5	US20060102869A1	05/18/2006	Cavaille, Jean Yves   Dufresne, Alain   Paillet, Michel   Azizi Samir, My Ahmed Saïd Alloin, Fannie Sanchez, Jean Yves	None	Reinforced ionic conducting material, use thereof in electrodes and electrolytes	The invention relates to a solid ionic conducting material which can be used as an electrolyte or as a component of a composite electrode. The material comprises a polymer matrix, at least one ionic species and at least one reinforcing agent. The polymer matrix is a solvating polymer optionally having a polar character, a non-solvating polymer carrying acidic ionic groups, or a mixture of a solvating or non-solvating polymer and an aprotic polar liquid. The ionic species is an ionic compound selected from salts and acids, said compound being in solution in the polymer matrix, or an anionic or cationic ionic
			6	WO2004001888A2	12/31/2003	CAVAILLE, JEAN-YVES   DUFRESNE, Alain   PAILLET, Michel   MY AHMED SAID, Azizi, Samir ALLOIN, Fannie SANCHEZ, Z, Jean-Yves	INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE CAVAILLE, JEAN-YVES   DUFRESNE, Alain   PAILLET, Michel   MY AHMED SAID, Azizi, Samir ALLOIN, Fannie	REINFORCED IONIC CONDUCTING MATERIAL, USE THEREOF IN ELECTRODES AND ELECTROLYTES	

						SANCHE Z, Jean-Yves		group fixed by covalent bonding on the polymer, or a combination of the two. The reinforcing agent is a cellulosic material or a chitin.	
			7	EP15203 18A2	04/0 6/20 05	CAVAILL E, Jean Yves DUFRES NE, Alain   PAILLET, Michel MY AHMED SAID, Azizi, Samir, Appt 3, no 003 ALLOIN, Fannie SANCHE Z, Jean Yves, Le Chaboud	INSTITU T NATION AL POLYTE CHNIQU E DE GRENOB LE	REINFORCE D IONIC CONDUCTIN G MATERIAL, USE THEREOF IN ELECTRODE S AND ELECTROLY TES	
			8	FR28412 55A1	12/2 6/20 03	CAVAILL E JEAN YVES DUFRES NE ALAIN PAILLET MICHEL MY AHMED SAID AZIZI SAMIR ALLOIN FANNIE SANCHE Z JEAN YVES	INSTITU T NATION AL POLYTE CHNIQU E DE GRENOB LE	MATERIAU A CONDUCTIO N IONIQUE RENFORCE, SON UTILISATION DANS LES ELECTRODE S ET LES ELECTROLY TES	
		3	9	US61175 45A	09/1 2/20 00	Cavaille, Jean Yves Chanzy, Henri Fleury, Etienne Sassi, Jean Francois	Rhodia Chimie	Surface-modifi ed cellulose microfibrils, in particular for use as a reinforcing filler or structuring agent in composite materials, a method for making the same, and use thereof as a filler in composite materials	Cellulose microfibrils, in particular for use as a reinforcing filler or structuring agent in composite materials, a method for making same, and composite materials containing said microfibrils, are disclosed. Specifically, said microfibrils are surface-modified cellulose microfibrils with an L/D ratio higher than 20, preferably
			10	WO1997 012917A 1	04/1 0/19 97	CAVAILL E, Jean-Yves   CHANZY, Henri FLEURY, Etienne SASSI, Jean-Franc	RHONE- POULEN C CHIMIE	SURFACE-M ODIFIED CELLULOSE MICROFIBRI LS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USE THEREOF AS	

					ois		A FILLER IN COMPOSITE MATERIALS	higher than 100, and an average diameter of 1-50 nm, where L is the length of the microfibril and D is its average diameter. At least 25% by number of the hydroxyl functions on the surface of the microfibrils are esterified by at least one organic compound	
			11	EP85258 8A1	07/1 5/19 98	CAVAILL E, Jean Yves CHANZY, Henri FLEURY, Etienne SASSI, Jean Francois	RHODIA CHIMIE	SURFACE-MODIFIED CELLULOSE MICROFIBRILS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USE THEREOF AS A FILLER IN COMPOSITE MATERIALS	including at least one function capable of reacting with the hydroxyl groups of the cellulose. As a result, when the organic compound is a compound that includes acetyl groups such as acetic acid, said microfibrils are used as a reinforcing filler in a material comprising cellulose acetate as the polymeric matrix. The filled composite material may be shaped to provide films, moldings, fibers or yarns.
			12	EP85258 8B1	01/0 8/20 03	CAVAILL E, Jean-Yves   CHANZY, Henri FLEURY, Etienne SASSI, Jean-Francois	RHODIA CHIMIE	SURFACE-MODIFIED CELLULOSE MICROFIBRILS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USE THEREOF AS A FILLER IN COMPOSITE MATERIALS	used as a reinforcing filler in a material comprising cellulose acetate as the polymeric matrix. The filled composite material may be shaped to provide films, moldings, fibers or yarns.
			13	FR27393 83A1	04/0 4/19 97	CAVAILL E JEAN YVES NICOLAS   CHANZY HENRI DOMINI QUE FLEURY ETIENNE Printed from MIMOSA   SASSI JEAN FRANCOIS	RHONE POULEN C RHODIA AG AKTIEN GESELLS CHAFT	MICROFIBRILLES DE CELLULOSE A SURFACE MODIFIEE-P ROCEDE DE FABRICATION ET UTILISATION COMME CHARGE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES	
		5	14	US61037 90A	08/1 5/20 00	Cavaille, Jean Yves Chanzy, Henri Favier, Veronique   Ernst, Benoit	Elf Atochem S	Cellulose microfibril-reinforced polymers and their applications	Cellulose microfibril reinforced polyers, corresponding latices, powders, films and rods, and uses thereof. Polymer/cellulose composites are prepared using individualized cellulose microfibrils with a high form factor, e.g., tunicin
			15	WO1995 023824A 1	09/0 8/19 95	CAVAILL E, Jean-Yves   CHANZY, Henri FAVIER,	ELF ATOCHE M S.A.   CAVAILL E, Jean-Yves	CELLULOSE MICROFIBRIL-REINFORCED POLYMERS AND USES THEREOF	

						Veronique, Genevieve   ERNST, Benoit	CHANZY, Henri   FAVIER, Veronique , Genevieve   ERNST, Benoit		microfibrils, as the reinforcement. For this purpose, reinforced latices consisting of a polymer latex and a stable aqueous suspension of said microfibrils are used. Said polymers have a wide variety of uses, particularly in paints and nanocomposites.	
			16	EP74834 8A1	12/1 8/19 96	CAVAILL E, Jean Yves   CHANZY, Henri   FAVIER, Veronique, Genevieve   ERNST, Benoit	ELF ATOCHE M S.A.	CELLULOSE MICROFIBRI L-REINFORC ED POLYMERS, LATEX, POWDERS, FILMS, RODS MANUFACT URED THEREFROM AND USES THEREOF		
			17	EP74834 8B1	09/2 4/19 97	CAVAILL E, Jean Yves   CHANZY, Henri   FAVIER, Veronique, Genevieve   ERNST, Benoit	ELF ATOCHE M S.A.	CELLULOSE MICROFIBRI L-REINFORC ED POLYMERS, LATEX, POWDERS, FILMS, RODS MANUFACT URED THEREFROM AND USES THEREOF		
			18	DE69500 771T2	05/0 7/19 98	CAVAILL E, Jean-Yves   CHANZY, Henri   FAVIER, Veronique   ERNST, Benoit	Elf Atochem S.A., Puteaux	MIT CELLULOSE MICROFIBRI LLEN VERST † RKTE POLYMERE, DARAUS HERGESTELL TE LATEX, PULVER, BESCHICHT UNGEN, ST † BE UND IHRE VERWENDU NGEN		
			19	FR27168 87A1	09/0 8/19 95	Favier Veronique Genevieve   Cavaille Jean-Yves Nicolas   Chanzy Henri Dominiqu e   Ernst Benoit	ELF ATOCHE M (S.A.)	Polymères renforcés de microfibrilles de cellulose, latex, poudres, films, jons correspondants , et leurs applications		
フ	Henri	CERMAV-C	1	1	US64261	07/3	Helbert,	Novozym	Cellulose films	The invention

ランス	Chanzy	NRS (Centre de Recherches sur les Macromolecu les Vegetales) France		89B1	0/20 02	William Chanzy, Henri Dominiqu e   Ernst, Steffen Schulein, Martin Husum, Tommy Lykke Kongsbak, Lars	es A/S	for screening	relates to a cellulose film comprising microfibrillated cellulose and to the use of it for screening of a biological compound and nucleic acids encoding a biological compound.
			2	US20030 049707A 1	03/1 3/20 03	Helbert, William Schulein, Martin Dela, Hanne Chanzy, Henri, Dominiqu e   Ernst, Steffen Husum, Tommy, Lykke Kongsbak, Lars	Novozym es A/S	Cellulose films for screening	
			3	US66135 28B2	09/0 2/20 03	Helbert, William Chanzy, Henri Dominiqu e   Ernst, Steffen Hanne Dela, Martin Husum, Tommy Lykke Kongsbak, Lars	Novozym es A/S	Cellulose films for screening	
			4	WO2001 025470A 1	04/1 2/20 01	HERBER T, William   CHANZY, Henri, Dominiqu e ERNST, Steffen SCH LEIN, Martin HUSUM, Tommy, Lykke KONGB AK, Lars	NOVOZY MES A/S	CELLULOSE FILMS FOR SCREENING	
			5	EP12223	07/1	HERBER	Novozym	CELLULOSE	

				06A1	7/2002	T, William   CHANZY, Henri, Dominique   ERNST, Steffen   SCHLEIN, Martin   HUSUM, Tommy Lykke   KONGSB AK, Lars	es A/S	FILMS FOR SCREENING	
			6	EP12223 06B1	12/22/2004	HERBERT, T, William   CHANZY, Henri, Dominique   ERNST, Steffen   SCHLEIN, Martin   HUSUM, Tommy Lykke   KONGSB AK, Lars	Novozymes A/S	CELLULOSE FILMS FOR SCREENING	
			7	DE60016 951T2	12/15/2005	HERBERT, T, William   CHANZY, Dominique, Henri, F-38700 La Tronche, FR   ERNST, Steffen   SCHLEIN, Martin   HUSUM, Tommy Lykke   KONGSB AK, Lars	Novozymes A/S, Bagsvaerd, DK	ZELLULOSEFILME ZUR DURCHFUEHRUNG VON SCREENING- VERFAHREN	
2	8	WO2000 022224A 1	04/2000	CHANZY, Henri   DEROO, Sophie   FLEURY, Etienne   LANCÉLON-PIN, Christine	RHODIANYL	METHOD FOR TREATING SURFACES SUCH AS TEXTILE SURFACES, AND TREATED	The invention concerns a method for treating surfaces to modify surface properties thereof, and the articles comprising said treated surfaces. More		

					ROCHAT, Sandrine		ARTICLES	particularly, it concerns a treatment method for depositing a cellulose coating on a polymer material surface. The inventive method consists in treating the articles or surfaces comprising at least a polymer material surface, such as polymer yarns, fibres, films, or articles obtained at least from said yarns, fibres or films. The inventive treatment consists in contacting said surface, more particularly in synthetic polymer
		9	EP11234 35A1	08/1 6/20 01	CHANZY, Henri DEROO, Sophie FLEURY, Etienne LANCEL ON PIN, Christine ROCHAT, Sandrine	RHODIA CHIMIE	PROCESS FOR MODIFYING THE HAND OF TEXTILE SURFACES OR ARTICLES MADE WITH SYNTHETIC POLYMERIC MATERIAL	with a solution or suspension of at least a cellulose derivative, then in causing the cellulose to precipitate at the surface. The inventive treatment enables to modify the surface
		10	EP11234 35B1	01/1 2/20 05	CHANZY, Henri DEROO, Sophie FLEURY, Etienne LANCEL ON PIN, Christine ROCHAT, Sandrine	RHODIA CHIMIE	PROCESS FOR MODIFYING THE HAND OF TEXTILE SURFACES OR ARTICLES MADE WITH SYNTHETIC POLYMERIC MATERIAL	properties of synthetic surfaces, in particular to enhance their hydrophily. It also enables to preserve in surfaces made of natural or artificial fibres their initial properties of feel and comfort at use.
		11	DE69923 202T2	01/0 5/20 06	CHANZY, Henri DEROO, Sophie FLEURY, Etienne LANCEL ON-PIN, Christine ROCHAT, Sandrine	Rhodia Chimie, Boulogne Billancour t, FR	Verfahren zur Veränderung des Griffs von Textiloberfläch en oder- gegenständen aus synthetischemp olymerem Material	
		12	FR27843 85A1	04/1 4/20 00	CHANZY HENRI DOMINI QUE DEROO SOPHIE FLEURY ETIENNE   LANCEL ON PIN CHRISTI NE ROCHAT SANDRI NE	RHODIA NYL	PROCEDE DE TRAITEMEN T DE SURFACES TELLES QUE SURFACES TEXTILES, ET ARTICLES TRAITES	
3		13	US67034 97B1	03/0 9/20 04	Ladouce, Laurence Fleury, Etienne Gousse, Cecile Cantiani, Robert Chanzy,	Rhodia Chimie	Cellulose microfibrils with modified surface, preparation method and use thereof	The invention concerns cellulose microfibrils with modified surface, characterised in that the hydroxyl functions present at the surface of the microfibrils are

					Henri Excoffier, Gerard			etherified with at least an organic compound	
			14	WO2000015667A1	03/23/2000	LADOUCE, Laurence FLEURY, Etienne GOUSSE, Cecile CANTIANI, Robert CHANZY, Henri EXCOFFIER, Gerard	RHODIA CHIMIE	CELLULOSE MICROFIBRILS WITH MODIFIED SURFACE, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF	comprising at least a function capable of reacting with said hydroxyl functions, and the degree of surface substitution (DSs) is at least 0.05. The invention also concerns a method for obtaining said microfibrils and their use as agent for modifying viscosity, texture and/or as reinforcing filler.
			15	EP1114065A1	07/11/2001	LADOUCE, Laurence FLEURY, Etienne GOUSSE, Cecile CANTIANI, Robert CHANZY, Henri EXCOFFIER, Gerard	DANISCO A/S	CELLULOSE MICROFIBRILS WITH MODIFIED SURFACE, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF	
			16	FR2784107A1	04/07/2000	LADOUCE LAURENCE FLEURY ETIENNE GOUSSE CECILE CANTIANI ROBERT CHANZY HENRI DOMINIQUE EXCOFFIER GERARD	RHODIA CHIMIE	MICROFIBRILLES DE CELLULOSE A SURFACE MODIFIEE, LEUR PROCEDE DE PREPARATION, ET LEUR UTILISATION	
4			17	US6288022B1	09/11/2001	Clark, Judith Mary Hopkinson, Andrew Jones, Christopher Clarkson Warr, Jonathan Frank	Unilever Home & Personal Care USA, division of Conopco, Inc.	Treatment for fabrics	A laundry treatment composition comprising a water-soluble or water-dispersible rebuild agent for deposition onto a fabric during a treatment process wherein the

					Chanzy, Henri David, Claire Fleury, Etienne Joubert, Daniel Lancelon Pin, Christine			material undergoes during the treatment process, a chemical change by which change the affinity of the material for the fabric is increased.
			18	US20020 052302A 1	05/0 2/20 02	Clark, Judith, Mary Hopkinson , Andrew Jones, Christophe r, Clarkson Warr, Jonathan, Frank Chanzy, Henri David, Claire Fleury, Etienne Joubert, Daniel Lancelon Pin, Christine	Unilever Home and Personal Care USA, Division of CONOPC O, Inc.	Treatment for fabrics
			19	US65062 20B2	01/1 4/20 03	Clark, Judith Mary Hopkinson , Andrew Jones, Christophe r Clarkson   Warr, Jonathan Frank Chanzy, Henri David, Claire Fleury, Etienne Joubert, Daniel Lancelon Pin, Christine	Unilever Home & Personal Care USA division of Conopco	Treatment for fabrics
			20	WO2000 018860A 1	04/0 6/20 00	CHANZY, Henri CLARK, Judith, Mary DAVID, Claire	UNILEV ER PLC UNILEV ER NV HINDUST AN LEVER	TREATMENT FOR FABRICS

					FLEURY, Etienne HOPKINS ON, Andrew JONES, Christophe r, Clarkson JOUBERT , Daniel LANCEL ON-PIN, Christine WARR, Jonathan, Frank	LIMITED	
	21	EP111775	07/2 5/20 01	CHANZY, Henri CLARK, Judith, Mary Nottingham m City Hospital DAVID, Claire FLEURY, Etienne HOPKINS ON, Andrew Unilever Research Port Sunlight JONES, Christophe r, C. Unilever Res. Port Sun. JOUBERT , Daniel LANCEL ON PIN, Christine WARR, Jonathan, Frank Lever Brothers Limited	UNILEV ER PLC UNILEV ER N.V.	TREATMENT FOR FABRICS	
	22		04/0 6/20 05	Chanzy, Henri Clark, Judith Mary David, Claire Fleury, Etienne Hopkinson	UNILEV ER PLC UNILEV ER N.V.	Treatment for fabrics	

				EP1520927A1	, Andrew, Unilever R&D Port Sunlight Jones, Christophe r Clarkson Joubert, Daniel Lancelon Pin, Christine Warr, Jonathan Frank		
		23	EP111775	07/2 05	CHANZY, Henri CLARK, Judith, Mary Nottingha m City Hospital DAVID, Claire FLEURY, Etienne HOPKINS ON, Andrew Unilever Research Port Sunlight JONES, Christophe r, C. Unilever Res. Port Sun. JOUBERT , Daniel LANCEL ON PIN, Christine WARR, Jonathan, Frank Lever Brothers Limited	UNILEV ER PLC UNILEV ER N.V.	TREATMENT FOR FABRICS
		24	EP1520927B20	08/0 07	Chanzy, Henri Clark, Judith Mary David, Claire Fleury, Etienne Hopkinson , Andrew, Unilever	UNILEV ER PLC UNILEV ER N.V.	Treatment for fabrics

					R&D Port Sunlight Jones, Christopher Clarkson Joubert, Daniel Lancelon Pin, Christine Warr, Jonathan Frank		
		25	DE69926 385T2	12/2 9/20 05	CHANZY, Henri CLARK, Mary Nottingha m City Hospital, Judith, Nottingha m, GB DAVID, Claire FLEURY, Etienne HOPKINS ON, Andrew-U nilever Research Port Sunlig JONES, C. Unilever Res. Port Sun., Christophe r, Wirral, GB JOUBERT , Daniel LANCEL ON-PIN, Christine WARR, Frank-Lev er Brothers Limited, Jonathan, Kingston- upon-Tha mes, GB	Unilever N.V., Rotterdam , NL	BEHANDLUN G VON GEWEBEN
		26	DE69936 741T2	12/0 6/20 07	Chanzy, Henri Clark, Judith Mary David, Claire	Unilever N.V., Rotterdam , NL	Wäschebehand lung

					Fleury, Etienne   Hopkinson, Andrew   Unilever R&D   Jones, Christopher   Clarkson   Joubert, Daniel   Lancelon-Pin, Christine   Warr, Jonathan   Frank				
			27	FR2784391A1	04/14/2000	CHANZY HENRI DOMINIQUE   DAVID CLAIRE   FLEURY ETIENNE   JOUBERT DANIEL   LANCELON PIN CHRISTINE	RHODIA CHIMIE	COMPOSITION DETERGENTE OU RINCANTE PROTECTRICE DES FIBRES TEXTILES	
5			28	US6129867A	10/10/2000	Chevalier, Christophe   Chanzy, Henri Wertz, Jean Luc	Financiere Elysees Balzac	Method for manufacturing alveolate cellulosed products	The present invention provides a process for producing alveolar cellulosic products (sponges, sponge-cloths, etc.) from a cellulosic raw material, the process comprising: <P><P>at least partially dissolving a cellulosic raw material in an intrinsic solvent for cellulose; <P><P>incorporating an effective quantity of at least one pore-forming agent into the resulting mixture, with mixing; said pore-forming agent(s), being compatible with the cellulosic
			29	WO1997042259A1	11/13/1997	CHEVALIER, Christophe   CHANZY, Henri WERTZ, Jean-Luc	FINANCIERE ELYSEES BALZAC	METHOD FOR MANUFACTURING ALVEOLATE CELLULOSE D PRODUCTS	
			30	EP897411A1	02/24/1999	CHEVALIER, Christophe   CHANZY, Henri WERTZ, Jean Luc	FINANCIERE ELYSEES BALZAC	METHOD FOR MANUFACTURING FOAMED CELLULOSE PRODUCTS	
			31	EP897411B1	10/01/2003	CHEVALIER, Christophe   CHANZY, Henri WERTZ, Jean Luc	FINANCIERE ELYSEES BALZAC	METHOD FOR MANUFACTURING FOAMED CELLULOSE PRODUCTS	

				32	DE69725 300T2	08/0 5/20 04	CHEVALI ER, Christophe   CHANZY, Henri WERTZ, Jean-Luc	Financiere Elysees Balzac, Paris, FR	VERFAHREN ZUR HERSTELLU NG VON GESCHÄUMT EN ZELLSTOFFP RODUKTEN	mixture, being capable of generating macro-and micro-pores when it/they is/are actuated;<P><P> gelling the
				33	FR27482 77A1	11/0 7/19 97	CHEVALI ER CHRISTO PHE CHANZY HENRI DOMINI QUE WERTZ JEAN LUC	FINANCI ERE ELYSEES BALZAC SOCIETE ANONY ME	PROCEDE DE FABRICATIO N DE PRODUITS ALVEOLAIRE S CELLULOSIQ UES PRODUITS ALVEOLAIRE S CELLULOSIQ UES	homogeneous dough thus obtained; <P><P>treating said gelled dough under conditions in which the cellulose precipitates out and the pore-forming agent(s) present are actuated.<P><P>T he process is an advantageous alternative to the viscose process which is a polluting process. The properties of the products obtained are completely similar to those of products obtained using the viscose process. The (novel) products form part of the invention.
			6	34	US61175 45A	09/1 2/20 00	Cavaille, Jean Yves   Chanzy, Henri Fleury, Etienne   Sassi, Jean Francois	Rhodia Chimie	Surface-modifi ed cellulose microfibrils, method for making the same, and use thereof as a filler in composite materials	Cellulose microfibrils, in particular for use as a reinforcing filler or structuring agent in composite materials, a method for making same, and composite materials containing said microfibrils, are disclosed. Specifically, said microfibrils are surface-modified cellulose microfibrils with an L/D ratio higher than 20, preferably higher than 100, and an average diameter of 1-50 nm, where L is the
				35	WO1997 012917A 1	04/1 0/19 97	CAVAILL E, Jean-Yves   CHANZY, Henri FLEURY, Etienne   SASSI, Jean-Franc ois	RHONE- POULEN C CHIMIE	SURFACE-M ODIFIED CELLULOSE MICROFIBRI LS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USE THEREOF AS A FILLER IN COMPOSITE MATERIALS	
				36	EP85258 8A1	07/1 5/19	CAVAILL E, Jean	RHODIA CHIMIE	SURFACE-M ODIFIED	

				98	Yves CHANZY, Henri FLEURY, Etienne SASSI, Jean Francois		CELLULOSE MICROFIBRI LS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USE THEREOF AS A FILLER IN COMPOSITE MATERIALS	length of the microfibril and D is its average diameter. At least 25% by number of the hydroxyl functions on the surface of the microfibrils are esterified by at least one organic	
			37	EP85258 8B1	01/0 8/20 03	CAVAILL E, Jean-Yves   CHANZY, Henri FLEURY, Etienne SASSI, Jean-Franc ois	RHODIA CHIMIE	SURFACE-M ODIFIED CELLULOSE MICROFIBRI LS, METHOD FOR MAKING SAME, AND USE THEREOF AS A FILLER IN COMPOSITE MATERIALS	compound including at least one function capable of reacting with the hydroxyl groups of the cellulose. As a result, when the organic compound is a compound that includes acetyl groups such as acetic acid, said microfibrils are used as a
			38	FR27393 83A1	04/0 4/19 97	CAVAILL E JEAN YVES NICOLAS   CHANZY HENRI DOMINI QUE FLEURY ETIENNE Printed from MIMOSA   SASSI JEAN FRANCOI S	RHONE POULEN C RHODIA AG AKTIEN GESELLS CHAFT	MICROFIBRI LLES DE CELLULOSE A SURFACE MODIFIEE-P ROCEDE DE FABRICATIO N ET UTILISATION COMME CHARGE DANS LES MATERIAUX COMPOSITES	reinforcing filler in a material comprising cellulose acetate as the polymeric matrix. The filled composite material may be shaped to provide films, moldings, fibers or yarns.
7	39	US59649 83A	10/1 2/19 99	Dinand, Elisabeth Chanzy, Henri Vignon, Michel R.   Maureaux, Alain Vincent, Isabelle	General Sucriere	Microfibrillate d cellulose and method for preparing a microfibrillate d cellulose	A microfibrillated cellulose containing at least around 80% of primary walls and loaded with carboxylic acids, and a method for preparing same, in particular from sugar beet pulp, wherein the pulp is hydrolysed at a moderate temperature of 60-100 - C.; at least one extraction of the cellulose material is performed using		
	40	WO1996 024720A 1	08/1 5/19 96	DINAND, Elisabeth CHANZY, Henri VIGNON, Michel, R.   MAUREA UX, Alain	GENERA LE SUCRIER   E DINAND, Elisabeth CHANZY, Henri VIGNON,	MICROFIBRI LLATED CELLULOSE AND METHOD FOR PREPARING SAME FROM PRIMARY			

				VINCENT Isabelle	Michel, R. MAURE AUX, Alain VINCENT Isabelle	WALL PLANT PULP, PARTICULAR LY SUGAR BEET PULP	a base having a concentration of less than 9 wt. %; and the cellulose residue is homogenised by mixing, grinding
41	EP72635 6A1	08/1 4/19 96	Dinand, Elisabeth Maureaux, Alain Chanzy, Henri Vincent, Isabelle Vignon, Michel R.	Saint Louis Sucre S.A.	Microfibrillate d cellulose and process for making the same from vegetable pulp having primary walls, especially from sugar beet pulp	or any high mechanical shear processing, whereafter the cell suspension is fed through a small-diameter aperture, and the suspension is subjected to a	
42	EP72635 6B1	04/0 3/20 02	Dinand, Elisabeth Maureaux, Alain Chanzy, Henri Vincent, Isabelle Vignon, Michel R.	Saint Louis Sucre S.A.	Microfibrillate d cellulose and process for making the same from vegetable pulp having primary walls, especially from sugar beet pulp	pressure drop of at least 20 MPa and high-speed shear action followed by a high-speed deceleration impact. The cellulose is remarkable in that a suspension thereof can easily be recreated after it has been dehydrated.	
43	DE69620 280T2	11/0 7/20 02	Dinand, Elisabeth Maureaux, Alain Chanzy, Henri Vincent, Isabelle Vignon, Michel R., F-38240 Meylan	Saint-Louis Sucre S.A., Paris	Mikrofibrilliert e Cellulose und Verfahren zu ihrer Herstellung aus pflanzlichen Pulpen mit Primärwand, insbesondere aus Zuckerrübenpulpe		
44	FR27302 52A1	08/0 9/19 96	DINAND ELISABETH CHANZY HENRI DOMINI QUE VIGNON MICHEL R MAUREAUX ALAIN VINCENT ISABELLE	GENERALE SUCRIERE SOCIETE ANONYME	CELLULOSE MICROFIBRILLEE ET SON PROCEDE D'OBTENTION A PARTIR DE PULPE DE VEGETAUX A PAROIS PRIMAIRES, NOTAMMENT A PARTIR DE PULPE DE BETTERAVES SUCRIERES.		
45	FR27302 51A1	08/0 9/19 96	DINAND ELISABETH CHANZY HENRI DOMINI	GENERALE SUCRIERE SOCIETE ANONYME	CELLULOSE MICROFIBRILLEE ET SON PROCEDE D'OBTENTION A PARTIR		

					QUE VIGNON MICHEL R MAUREAUX ALAIN VINCENT ISABELLE	ME	DE PULPE DE BETTERAVES SUCRIERES	
8	46	US6103790A	08/15/2000	Cavaille, Jean Yves Chanzy, Henri Favier, Veronique Ernst, Benoit	Elf Atochem S	Cellulose microfibril-reinforced polymers and their applications	Cellulose microfibril reinforced polyers, corresponding latices, powders, films and rods, and uses thereof. Polymer/cellulose	
	47	WO1995023824A1	09/08/1995	CAVAILL E, Jean-Yves CHANZY, Henri FAVIER, Veronique, Genevieve ERNST, Benoit	ELF ATOCHE M S.A. CAVAILL E, Jean-Yves CHANZY, Henri FAVIER, Veronique Genevieve ERNST, Benoit	CELLULOSE MICROFIBRIL-REINFORCED POLYMERS AND USES THEREOF	composites are prepared using individualized cellulose microfibrils with a high form factor, e.g., tunicin microfibrils, as the reinforcement. For this purpose, reinforced latices consisting of a polymer latex and a stable aqueous suspension of said	
	48	EP748348A1	12/18/1996	CAVAILL E, Jean Yves CHANZY, Henri FAVIER, Veronique, Genevieve ERNST, Benoit	ELF ATOCHE M S.A.	CELLULOSE MICROFIBRIL-REINFORCED POLYMERS, LATEX, POWDERS, FILMS, RODS MANUFACTURED THEREFROM AND USES THEREOF	microfibrils are used. Said polymers have a wide variety of uses, particularly in paints and nanocomposites.	
	49	EP748348B1	09/24/1997	CAVAILL E, Jean Yves CHANZY, Henri FAVIER, Veronique, Genevieve ERNST, Benoit	ELF ATOCHE M S.A.	CELLULOSE MICROFIBRIL-REINFORCED POLYMERS, LATEX, POWDERS, FILMS, RODS MANUFACTURED THEREFROM AND USES THEREOF		
	50	DE69500771T2	05/07/1998	CAVAILL E, Jean-Yves	Elf Atochem S.A.,	MIT CELLULOSE MICROFIBRI		

						CHANZY, Henri FAVIER, Veronique ERNST, Benoit	Puteaux	LLEN VERST RKTE POLYMERE, DARAUS HERGESTELL TE LATEX, PULVER, BESCHICHT UNGEN, ST BE UND IHRE VERWENDU NGEN	
			51	FR27168 87A1	09/0 8/19 95	Favier Veronique Genevieve Cavaille Jean-Yves Nicolas Chanzy Henri Dominiqu e Ernst Benoit	ELF ATOCHE M (S.A.)	Polymères renforcés de microfibrilles de cellulose, latex, poudres, films, joncs correspondants , et leurs applications	
		9	52	EP61120 5A1	08/1 7/19 94	Cartier, Noel Chanzy, Henri Mathevet, Francois	SIBILLE RECHER CHE	Process and plant for the recovery of cellulosic fibres from waste paper, and paper obtained with these fibres	Process for recovery of papermaking fibres from paper waste or scrap comprising cellulose fibres embedded in a reprecipitated
			53	EP61120 5B1	09/2 4/19 97	Cartier, Noel Chanzy, Henri Mathevet, Francois	SIBILLE RECHER CHE	Process and plant for the recovery of cellulosic fibres from waste paper	cellulose matrix resulting from a treatment (during the manufacture of the said paper) with a view to
			54	DE69405 792T2	05/0 7/19 98	Cartier, Noel Chanzy, Henri Mathevet, Francois	Sibille Recherche , Vitry Sur Seine	Verfahren und Vorrichtung zur R kgewinnung von Altpapierfasern	making the latter suitable for a specific use, characterised by the following stages: a)- the
			55	FR27012 75A1	08/1 2/19 94	Cartier No Chanzy Henri Mathevet Francois	SIBILLE RECHER CHE	Procédé et installation pour la récupération de fibres cellulosiques d'origine papietière, et papier obtenu à partir de telles fibres récupérées	paper scrap (2) is placed in contact with an aqueous medium containing enzymes (4) capable of attacking reprecipitated cellulose with a view to its hydrolysis, this being for a sufficient time allowing the impregnation of the said paper scrap; b)- this

								contact between the paper scrap and the said aqueous medium is maintained (7) at a temperature of between 30 and 65°C for a sufficient period to allow a hydrolysis of the reprecipitated cellulose; and c)-the paper scrap feedstock is subjected to a physical defibring action by wet mechanical grinding (5) until a suspension of the liberated fibres in the liquid medium is obtained.
<b>10</b>	56	WO1993010172A1	05/27/1993	SMITH, Bryan, Cecil GOUDSWAARD, Imco CHANZY, Henri, Dominique, Joseph CARTIER, No. 1, Louis	DSM N.V.   SMITH, Bryan, Cecil GOUDSWAARD, Imco CHANZY, Henri, Dominique, Joseph CARTIER, No. 1, Louis	THERMOSETTING PLASTIC AND CELLULOSE FIBRES COMPOSITION	Composition based on a thermosetting resin and cellulose fibres, whereby the cellulose fibres consist of microfibrils with a length/diameter ratio (aspect ratio) of at least 50, a length of at least 0.5 µm and a crystallinity of at least 60 %, which fibres comprise large crystalline zones. Compounds according to the invention can be used to produce objects for applications in for example the automotive, aerospace, telematics and acoustics industries, in interiors, sanitary equipment etc.	
<b>11</b>	57	US4880469A	11/14/1989	Chanzy, Henri D. Paillet, Michel	Institut Textile de France   Centre de Recherche Scientifique	Process for the preparation of a shapeable solution of cellulose in the presence of a tertiary amine oxide and an additive	The invention relates to solutions of cellulose destined to be extruded or spun, containing a tertiary amine oxide as solvent for the cellulose	

				58	EP29982 4A1	01/1 8/19 89	Chanzy, Henri Paillet, Michel	INSTITU T TEXTILE DE FRANCE   CENTRE NATION AL DE LA RECHER CHE SCIENTI FIQUE (CNRS)	Process for the preparation of a cellulose spinning solution containing tertiary-amine oxide and an additive	and in particular the N-oxide of N-methylmorpholi ne. It consists of using ammonium chloride or calcium chloride as additive in the preparation of these solutions.
				59	EP29982 4B1	09/2 5/19 91	Chanzy, Henri Paillet, Michel	INSTITU T TEXTILE DE FRANCE   CENTRE NATION AL DE LA RECHER CHE SCIENTI FIQUE (CNRS)	Process for the preparation of a cellulose spinning solution containing tertiary-amine oxide and an additive	
				60	FR26175 11A1	01/0 6/19 89	CHANZY HENRI PAILLET MICHEL	CENTRE NAT RECH SCIENT INST TEXTILE DE FRANCE	PROCEDE DE PREPARATIO N D'UNE SOLUTION DE FILAGE DE CELLULOSE EN PRESENCE D'OXYDE D'AMINE TERTIAIRE ET D'ADDITIF	
			12	61	US47694 33A	09/0 6/19 88	Chanzy, Henri D. Rotzinger, Bruno Smith, Paul	E. I. Du Pont de Nemours and Company	High strength polyolefins	High strength, substantially linear, highly crystalline, high molecular weight-polyolefin
				62	US50361 48A	07/3 0/19 91	Chanzy, Henri D. Rotzinger, Bruno Smith, Paul	E. I. Du Pont de Nemours and Company	Production of substantially linear highly crystalline polyolefins	shaped structure having a tenacity of greater than 15 g/den and an initial modulus of greater than 500 g/den by drawing
				63	WO1987 003288A 1	06/0 4/19 87	CHANZY, Henri, Dominiqu e ROTZING ER, Bruno	E.I. DU PONT DE NEMOU RS & S COMPAN Y	HIGH STRENGTH POLYOLEFIN	never-processed polyolefin at a temperature of 60- C. to 145. degree. C.; and processes

					SMITH, Paul			for making never-processed polyolefin and such shaped structures.
		64	EP248056A1	12/09/1987	CHANZY, Henri, Dominique ROTZINGER, Bruno SMITH, Paul	E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	HIGH STRENGTH POLYOLEFINS	
		65	EP248056B1	09/22/1993	CHANZY, Henri, Dominique ROTZINGER, Bruno SMITH, Paul	E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	HIGH STRENGTH POLYOLEFINS	
		66	DE3689072T2	04/07/1994	CHANZY, Henri ROTZINGER, Bruno SMITH, Paul	E.I. du Pont de Nemours and Co.	HOCHFESTE POLYOLEFIN E.	
	13	67	US4851522A	07/25/1989	Chanzy, Henri Paillet, Michel Peguy, Alain	Centre National de la Recherche Scientifique	Process for the preparation of solutions of a ligno-cellulosic material and solutions obtained	A process for the preparation of solutions of ligno-cellulosic materials comprising dissolving
		68	WO1986005526A1	09/25/1986	CHANZY, Henri PAILLET, Michel PEGUY, Alain	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE -CNRS CHANZY, Henri PAILLET, Michel PEGUY, Alain	METHOD FOR THE PREPARATION OF SOLUTIONS OF LIGNOCELLULOSIC MATERIL AND SOLUTIONS OBTAINED THEREBY	hydrolyzed ligno-cellulosic material in a solution of tertiary amine N-oxide.
		69	EP215082A1	03/25/1987	CHANZY, Henri PAILLET, Michel PEGUY, Alain	CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS)	METHOD FOR THE PREPARATION OF SOLUTIONS OF LIGNOCELLULOSIC MATERIL AND SOLUTIONS OBTAINED THEREBY	
		70	EP215082B1	09/13/1989	CHANZY, Henri PAILLET,	CENTRE NATIONAL DE	METHOD FOR THE PREPARATIO	

					Michel PEGUY, Alain	LA RECHER CHE SCIENTI FIQUE (CNRS)	N OF SOLUTIONS OF LIGNOCELL ULOSIC MATERIL AND SOLUTIONS OBTAINED THEREBY	
			71	FR25788 65A1	09/1 9/19 86	PEGUY ALAIN CHANZY HENRI PAILLET MICHEL	CENTRE NAT RECH SCIENT	PROCEDE POUR LA PREPARATIO N DE SOLUTIONS D'UN MATERIAU LIGNO-CELL ULOSIQUE ET SOLUTIONS OBTENUES.