

平成26年度採択

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「超微粉化及び糖化発酵による木質系高機能バイオマスフィラーの創製」

研究開発成果等報告書

平成29年 5月

担当局 中国経済産業局

補助事業者 公益財団法人 ひろしま産業振興機構

# 目 次

## 第1章 研究開発の概要

|                            |   |
|----------------------------|---|
| 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標 ..... | 1 |
| 1-2 研究体制 .....             | 3 |
| 1-3 成果概要 .....             | 4 |
| 1-4 当該研究開発の連絡窓口 .....      | 6 |

## 第2章 本論

|                                           |    |
|-------------------------------------------|----|
| 1 はじめに .....                              | 7  |
| 2 効率的な糖化技術の確立（Ⅰ）（バイオマスの前処理技術 .....        | 8  |
| 3 効率的な糖化技術の確立（Ⅱ）（糖化酵素の選定および糖化条件の確立） ..... | 12 |
| 4 難燃性を有する機能性バイオマスフィラーの開発 .....            | 14 |
| 5 導電性を有する機能性バイオマスフィラーの開発 .....            | 15 |
| 6 高剛性バイオマスフィラーの開発 .....                   | 17 |
| 7 親水性カーボンブラックの開発 .....                    | 19 |
| 8 生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発 .....             | 21 |
| 9 市場開発のための応用技術開発 .....                    | 23 |
| 10 知的財産の権利化状況 .....                       | 28 |
| 11 市場開発（ユーザーとの取組み） .....                  | 29 |
| 12. まとめ .....                             | 30 |

## 最終章 全体総括

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 1 緒論 .....              | 33 |
| 2. 研究開発成果のまとめ .....     | 34 |
| 3. 研究開発後の課題・事業化展望 ..... | 40 |
| 4. 終わりに .....           | 42 |

## 第1章 研究開発の概要

### 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

#### 「研究背景」

- (ハ) 複合・新機能材料に係る技術に関する事項
  - I、複合・新機能材料に係る技術において達成すべき高度化目標
- (3) 川下分野横断的な共通の事項
  - ①川下製造業者の共通の課題及びニーズ
    - ア) 高機能化
    - ウ) 環境配慮

C02 対策の一つに森林の育成があり、そのためには間伐材の有効な用途開発が重要となる。期待される間伐材の用途にプラスチック用フィラーがある。しかし従来の木粉は単純な粉碎で形状も制御されておらず、これらを用いたWPCは性能（物性、外観）が低く、付加価値の低い日用・雑貨に使用される程度で本格的なビジネスに至っていないのが現状である。一方多くの工業材料分野においては、地球環境の観点より各用途に対応した高品位のバイオマス材料の開発が強く望まれており、そのためには様々な機能を有する機能性バイオマスフィラーが必要になって来ている。

またバイオマス資源を糖化発酵させバイオエタノールを製造する研究開発が各所で行われているが、エネルギーの多様化と言う観点からは重要な開発であるもののエタノールの価格に制約があり、木粉としては付加価値が高いとは言い難い。

ところで、この糖化発酵プロセスにおいて、発酵を省き糖化に留め、これを基軸に各種機能を有する機能性バイオマスフィラーを創出する試みは殆どなされていない。バイオマス資源を活用して考えられる機能には、難燃性、導電性、熱伝導性、高剛性、接着性などがあり、これらの機能性バイオマスフィラーはバイオエタノールよりも付加価値は高く、国内天然資源の新たな高付加価値用途に結びつくものと考えられる。

#### 「研究目的及び目標」

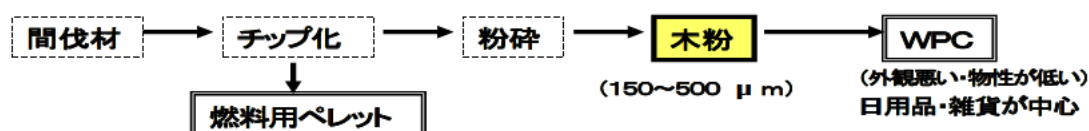
- 研究開発の高度化目標
  - ア) 高性能・高機能な材料及び複合技術の向上
  - ウ) 環境配慮

バイオマス資源の一つである木粉の活用方法として、プラスチックの充填材やバイオエタノールの原料があるが、何れも付加価値が高いとは言い難い。本研究開発は、これらのバイオマス資源の高付加価値化を目的にバイオマスの糖化技術を活用し有効な成分を取り出し、更に各種技術を組合せる事により、これまで行われてこなかった

付加価値の高い一連の機能性バイオマスフィラーを創製しようとするものである。この機能性バイオマスフィラーを創製することにより、各種工業材料用途に適した高性能・高機能のバイオマス複合材料やバイオマス機能材料が可能となると考えられる。

図1に、本研究開発で目指す機能性バイオマスフィラーの模式図を、従来のWPCと比較して示す。

### 従来技術・用途



### 本開発目標

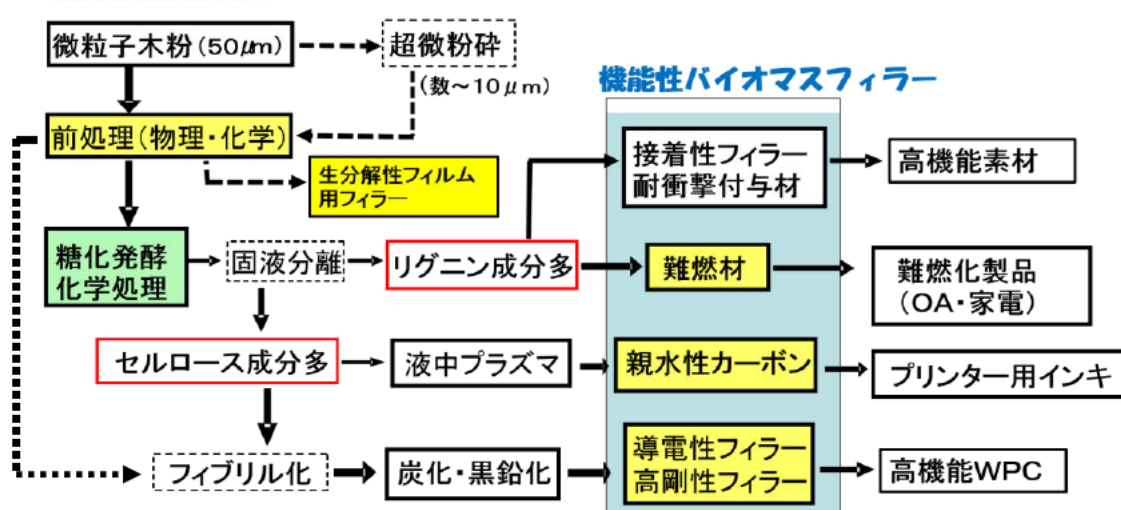


図1. 機能性バイオマスフィラーの模式図

実施する内容は、本研究開発の基となる糖化工程の効率を向上させるため、木粉の超微粉化（平均径  $20\mu\text{m}$ 、更に  $10\mu\text{m}$  以下）技術および前処理技術の開発を行なう。糖化に関しては、コスト／性能に優れた酵素の選択、糖化条件の確立を行なう。固液分離成分を活用し、難燃性の評価、液中プラズマによる炭化等による機能性バイオマスフィラーの開発を実施する。更に剪断装置によりフィブリル化の検討、炭化黒鉛化の検討、これらを活用した導電性フィラー、高剛性フィラーの開発を行なう。また超微細木粉の形状制御、前処理による生分解性フィルム用フィラーも合わせて検討する。

具体的目標を以下に示す

- 1) 機能性バイオマスフィラーを開発するための基本となる形状制御、前処理技術および糖化技術について、経済性を考慮した技術を確立する。
- 2) 難燃性WPCを創製するために、バイオマスの形状、前処理技術および糖化技術を用いリグニン成分を制御した難燃性を有する機能性バイオマスフィラーを開発する。
- 3) 導電性WPCを創製するために、糖化技術、フィブリル化技術、炭化技術の最適化を



図り、導電性を有する機能性バイオマスフィラーを開発する。

- 4) 形状制御バイオマス粉や糖化・分離成分をせん断によりフィブリル化（繊維化）する事により高剛性バイオマスフィラーを創出する、更にこれを炭化・黒鉛化する事により更に高い剛性を有する高剛性フィラーを創出する。
- 5) 糖化、分離後のセルロース系成分（セルロース由来物質）を液中プラズマによりカーボン化する事により、親水性カーボンブラックの創出を図る
- 6) 生分解性フィルムに対応するための形状制御したバイオマスフィラーを開発する

## 「検討結果の概要」

本開発の基本となる木粉の微細化に関しては、初年度に目標値（ $20\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$  以下）を達成し、2年度には課題であった生産性を向上させる技術を見出した。これらの知見に基づき、3年度は生産コストを含め委託製造先の検討を実施した。糖化に関しては、木粉の微粒子化もしくはフィブリル化による表面積の増大効果と過熱水蒸気による前処理により、目標の糖化率を達成できる事が判った。更に糖化酵素の量を半減できる知見も得られた。さらに事業化を踏まえて、工業用酵素を使用し大型設備によるスケールアップ検討および委託製造先の検討を行なった。難燃性バイオマスフィラーに関しては、糖化により得られるリグニン系物質とリン系難燃剤と組み合わせる事で、目標としたUL難燃規格でV-Oを達成できる事を見出した。導電性バイオマスフィラーに関しては、形状を維持した炭化方法また炭化収率の向上方法を見出し、更に炭化物の繊維破断を極力防止した複合化プロセスを確立した。高剛性フィラーに関しては、当初の目標であったGFRPの弾性率の70%以上を達成した。

### 1-2 研究体制

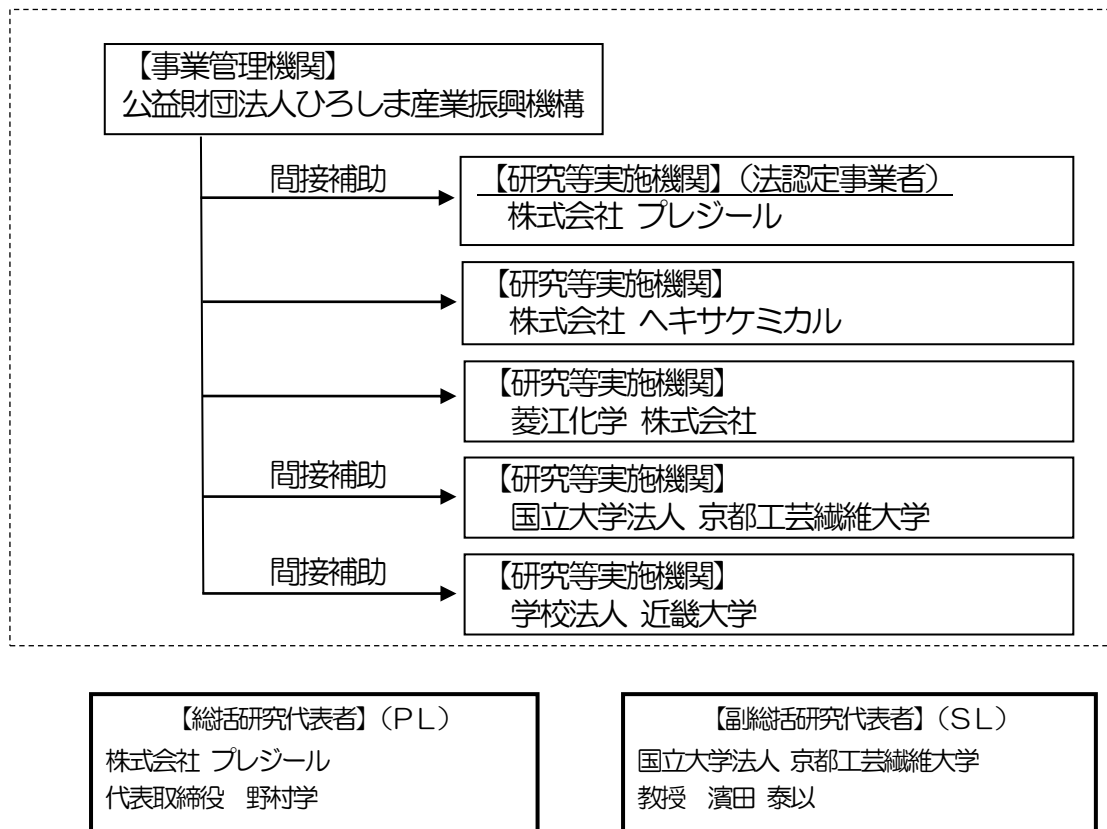


図2. 本研究開発の研究体制

本研究体制を図2に示す。事業管理機関は「ひろしま産業振興機構」、研究等実施機関は（株）プレジールを中心に近畿大学、京都工芸繊維大学、（株）ヘキサケミカル、菱江化学（株）の5社の連携で研究開発を効率良く遂行する体制とした。各研究機関がそれぞれ担当する開発テーマの連関図を図3に示す。

プレジールは糖化効率を向上させるための木粉の超微粉化技術および木粉の前処理技術の開発を担当すると共に連携企業他テーマのフォローを担当、また近畿大学は酵素選定や糖化条件等の効率的な糖化技術の開発、京都工芸繊維大学は導電性バイオマスフィラーや高剛性バイオマスフィラーの開発を担当する。更に菱江化学は同志社大学と共同して難燃性バイオマスフィラーおよび親水性カーボンブラックの開発を推進、ヘキサケミカルは自社設備を活用して生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発を推進する。全体の進捗管理またアドバイザーはひろしま産業振興機構が行なうものとした。

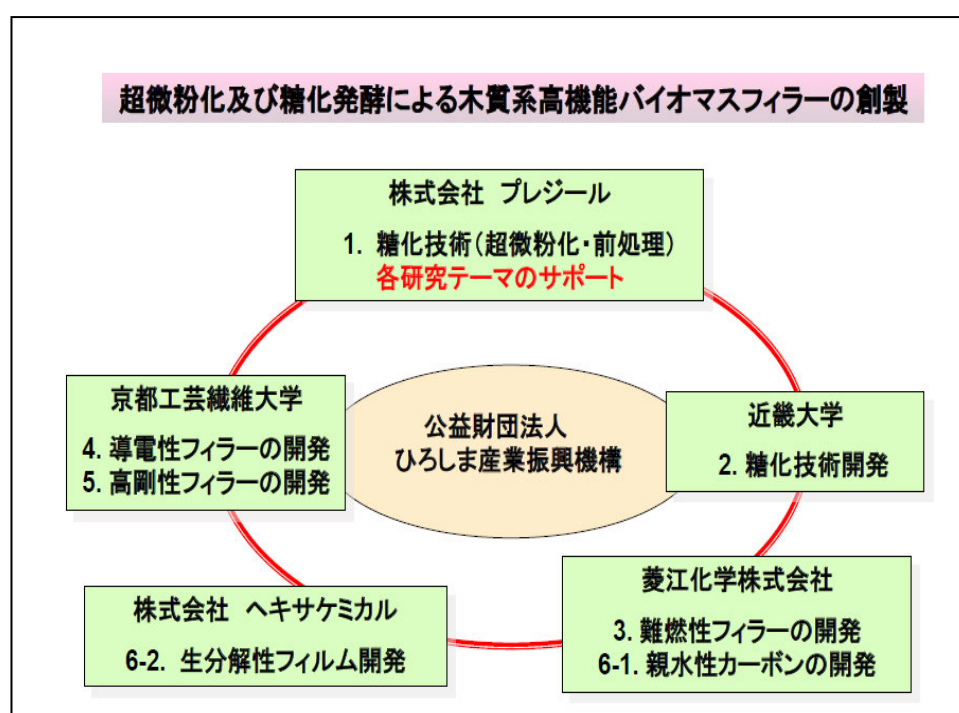


図3. 本研究開発における各社の担当と連関図

### 1-3 成果概要

- (1) 特徴ある粉碎機を組合せる事で目標とする微粒子木粉(10 $\mu$ m 以下)を得ることが可能である事を、更に粉碎前に過熱水蒸気で処理することにより粉碎効率が向上する事を見出した。これらの知見を基に実機での量産確認を実施し、微粒子木粉の製造委託先2社を見出した。
- (2) 微粒子木粉もしくはフィブリル化木粉を過熱水蒸気で前処理することで、目標の糖化効率を達成することが可能である事が判った。また糖化効率を高めるための過熱水蒸気処理条件についても把握した。併せて木粉のフィブリル化もしくはナノ化に適した装置も見出した。

- (3) 糖化反応に関して、上述の前処理と優れた酵素を選定することで目標の糖化率（24時間で糖化率 50%以上）を達成した。更に特定のセルラーゼおよびヘミセルラーゼを併用する事で、酵素の添加量を半減できる事も見出した。これらの知見の下、経済性を考慮して安価な工業用酵素を使用し、製造委託先候補の大型設備（大型反応層）で糖化実験を行ない、再現性を確認した。
- (4) 難燃性バイオマスフィラーに関しては、糖化・分離後のリグニン系物質とリン系難燃剤を組み合わせることでPPの難燃性が向上し、目標としたUL難燃規格V-0を達成することを見出した。更にこの併用効果を他樹脂に展開すべく、電子・電気部品に多用されている PC/ABS アロイで検討を実施し、同様の効果がある事を確認した。またユーザーでこの効果を確認するため、PP 及び PC/ABS に関して大手樹脂メーカーで評価を行ない、優れた併用効果がある事を確認した。更に上記の実機を使用した糖化実験から得られたリグニン系物質を使用しても再現性が得られる事も同時に確認した。
- (5) 導電性バイオマスフィラーに関しては、バイオマスの形状を維持した炭化条件を確立した。また過熱水蒸気を使用する事で、短時間で経済的に炭化を行なうことが出来る事も判った。更に木粉を予め処理した後炭化を行なう事により、飛躍的に炭化収率が向上する事を見出した。この炭化物を使用した WPC は、一般的な木粉の炭化物に比較し、少ない添加量で導電性が発現する事も確認した。繊維の長い炭化物は導電性には優れるものの、嵩密度が低く綿状となるため実用上二軸混練機でのコンパウンドが困難な課題がある。この課題についても、新しいコンパウンド方法を見出し実機による確認も行った。導電性を得るには従来の木粉炭化物では 40%程度の充填が必要であったが、開発した方法では 20%程度の充填で導電性が発現することを確認した。
- (6) 高剛性バイオマスフィラーについては、繊維状バイオマスフィラー（繊維状木粉、セルロース繊維）を用いる事で、当初目標としたGF強化樹脂の弾性率向上効果の 70%以上を達成した。次にCF（カーボン繊維）の代替を考え、更なる高剛性化として上記バイオマス繊維の炭化・黒鉛化を図った。（5）で見出した新たなコンパウンド方法を活用する事により、目標のCFRPの弾性率の 70%以上には至らなかったものの高い弾性率を示すことが確認された。
- (7) 前処理の一つとして無水酢酸によるケミカル処理を施した微細木粉を用いた WPC は、課題であった色相、臭気、耐候性などが大幅に改善される事が判った。但し無水酢酸は刺激臭が強くクローズドシステムを必要とし、更に洗浄や乾燥、解砕プロセスも必要で経済的に合わない課題があった。この課題に対し、過熱水蒸気設備を反応槽として活用する事により、反応、未反応物の除去、不要生成物の除去、乾燥を一つの設備で且つ短時間で行うことが出来る新たなプロセスを見出した。更にこれを連続的に行なうプロセスについても検討を行なった。
- (8) 本研究開発を通じて開発された微粒子木粉の活用方法として、WPCの大きな課題

である衝撃強度の改良技術についても検討を行なった。PPの衝撃改良材であるエラストマーと微粒子フィラー（100～300nm）を併用する事で、従来のWPCでは困難とされていたIZOD衝撃強度（ノッチ付）10KJ/m<sup>2</sup> 以上が可能となる事を見出した。更に衝撃強度と弾性率の相反する物性を同時に向上させる事が出来ることを見出した。

（９）微粒子木粉やケミカル処理木粉は嵩比重が小さく、輸送コスト、コンパウンドコスト（コンパウンド時の生産性が低い、飛散が激しく清掃等に時間を要す）が高く、事業化には大きな障壁となる事が想定された。そこでコンパウンド工程を省略し、直接射出成形で WPC 製品を得る新しい成形プロセスを検討した。分散性に優れた木粉の造粒品（マスターバッチ）を製造し、且つベント式射出成形機を使用する事で、WPC の直接成形が可能である事を確認した。

（１０）得られた技術の権利化として、「バイオマス粉含有高耐衝撃性樹脂組成物」として特許出願を行なった。

#### 1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人 ひろしま産業振興機構

研究開発支援センター 参事 神田 敏和

電話： 082-240-7712 FAX：082-504-7317

株式会社 プレジール 取締役 野村 学

電話： 06-6333-1150 FAX：06-6333-1150

## 第2章 本論

### 1. はじめに

バイオマス資源の一つである木粉の活用方法として、プラスチックの充填材やバイオエタノールの原料、ボイラーやバイオマス発電の燃料などがあるが、残念ながら何れも付加価値が高いとは言い難い用途である。一方この貴重なバイオマス資源の特性を活用して機能性フィラーを創出しようとする試みは、これまでに余り行われてこなかった。本研究開発は、これらのバイオマス資源の高付加価値化を目的にバイオマスの糖化技術を基軸として、難燃性、導電性、熱伝導性、高剛性、生分解性、親水性カーボンブラック等の機能を有する付加価値の高い一連の機能性バイオマスフィラーを創製しようとするものである（図1参照）。そのためには、はじめに経済的な効率の良いバイオマスの糖化技術の確立することが必要である。酵素糖化効率を上げるための木粉の超微細化技術、油脂成分等を除去する前処理技術の確立を図る事が重要と考えられる。併せてコスト／性能に優れた酵素の選定ならびに糖化条件の確立を行なう必要がある。更に分離物質を用い機能性を付与するための、また機能性能を高めるための各種技術開発（フィブリル化技術、液中炭化技術、形状を保持した炭化・黒鉛化技術など）を並行して進めることが重要である。本研究開発は、各課題に対してそれぞれ技術を有する5社の連携により推進することとし、それぞれ得意とするテーマを分担して進めることとした。この機能性バイオマスフィラーを創製することにより、工業材料分野で強く求められている高性能・高機能のバイオマス複合材料や機能材料が可能となると考えられる。

実施した研究開発テーマ（サブテーマ）を以下に示す。

- （1）効率的な糖化技術の確立Ⅰ（木粉の前処理技術）  
—木粉の超微細化、木粉の物理的、化学的处理—
- （2）効率的な糖化技術の確立Ⅱ  
—高性能な酵素の選定、糖化条件の確立—
- （3）難燃性を有する機能性バイオマスフィラーの開発
- （4）導電性を有する機能性バイオマスフィラーの開発
- （5）高剛性バイオマスフィラーの開発
- （6）その他の機能性バイオマスフィラーの開発  
—親水性カーボンブラックの開発—  
—生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発—

3年間に渡る研究開発の結果、各テーマの目標値を略達成できる技術をそれぞれ見出した。更に、その結果に基づき、事業化に向けて経済性を考慮した製造プロセスの検討も行った。また市場性をより確実にするため、ユーザーとの取組みやユーザー評価も積極的に推進した。同時に市場性の高いテーマ及び確実性の高いテーマ（事業化の可能性の高いテーマ）の絞り込みを行なった。以下にテーマ毎に研究開発で得られた主たる成果について報告する。

## 2. 効率的な糖化技術の確立（I）

### 2-1、バイオマスフィラーの形状制御（木粉の超微粉化）

糖化効率を上げるためには、使用する木粉の表面積を大きくすることが、即ち木粉を微粒子化すること、若しくはフィブリルを形成することが重要となる。木粉の微粒子化については、間伐材や端材等で得られる木片（チップ）をカッターミル等で平均粒子径  $300\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$  程度に粗粉碎した後、振動ミルにより  $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$  に粉碎し、更に気流式高速ローターミルに通す事により第一目標の  $20\mu\text{m}$  程度の微細木粉を得る事が出来る事が判った（図4参照）。更にこの気流式高速ローターミルに変えて高圧ジェットミルを使用することで、最終目標であった  $10\mu\text{m}$  以下の微粒子木粉の製造が可能である事も判った（図5参照）。但しこれらの超微粉碎の課題は生産性が低い事にあり、事業化には生産性の向上が必須でありこの検討を実施した。 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$  の木粉を予め前処理した後、微粉碎機にかける事により生産性が大きく向上する事を見出した。図6に  $50\mu\text{m}$  の木粉を使用し前処理を施した後、高圧ジェットミルで超微粉碎した場合の生産性の向上効果を示す。前処理を施す事で4倍程度生産性（処理量）が向上している事が確認される。

微粒子木粉を安定的に入手するための製造委託先の調査及び検討を行なった。平均粒子径  $50\mu\text{m}$  前後の微粒子木粉の生産能力は  $50\text{t/M}$  となる事、また平均粒子径  $20\mu\text{m}$  前後の超微粒子木粉の当面の生産能力は  $20\sim 30\text{t/M}$  である事を確認した。

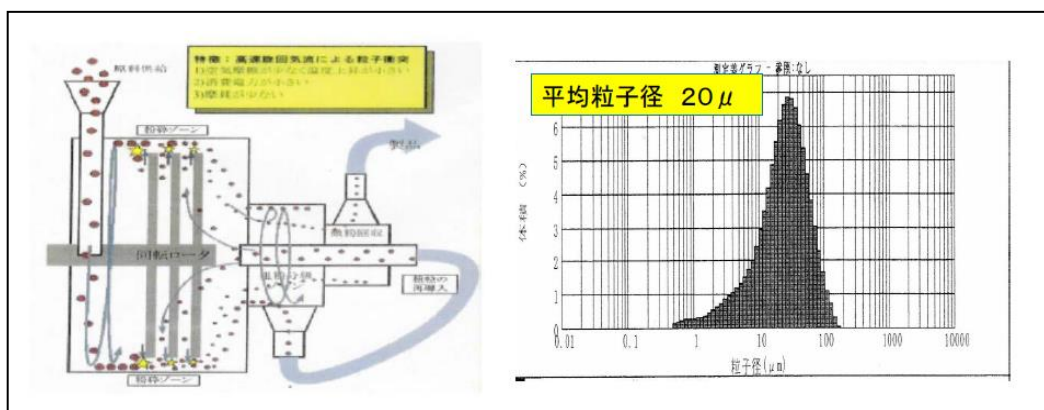


図4. 気流式高速ローターミルと粉碎品の粒度分布

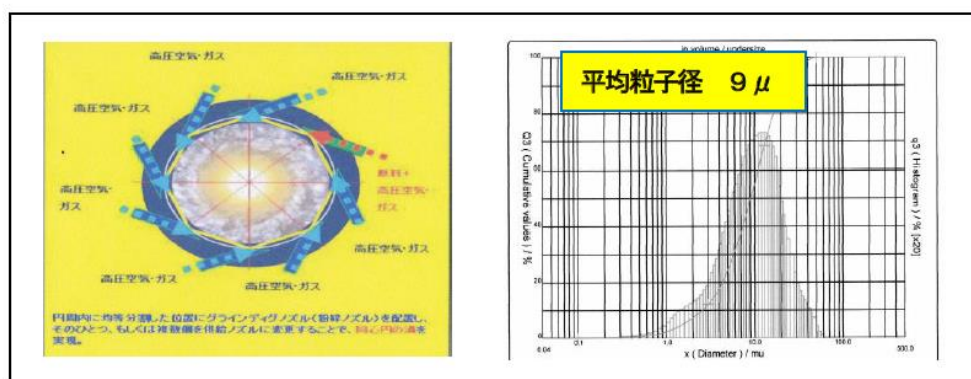


図5. 高圧ジェットミルと超粉碎品の粒度分布



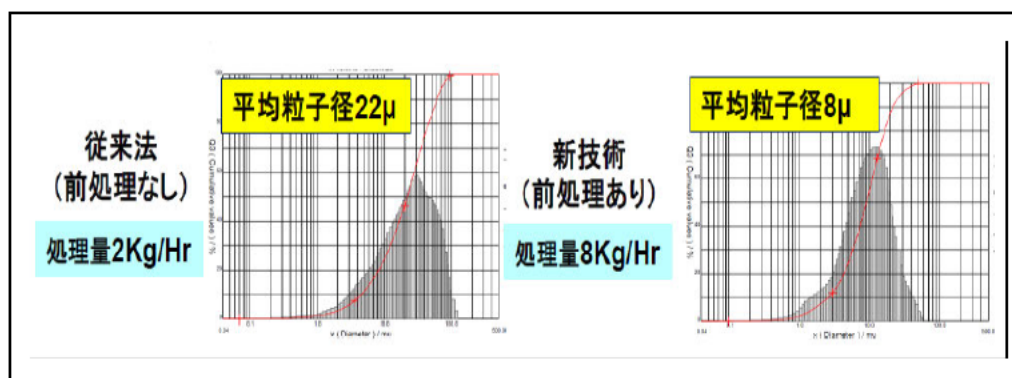


図6. 過熱水蒸気の有無と生産性（処理量）、平均粒子径の比較

## 2-2、バイオマスフィラーの前処理

酵素糖化率を向上させるための木粉の表面積を増す方法として、木粉の微細化以外に木粉のフィブリル化が考えられる。そこでセルロースナノファイバーとの作製等に使用されるディスクミルタイプ（石臼タイプ）の粉碎機（図7参照）を使用し、湿式粉碎を行なった。図8に示すようなフィブリル化木粉が得られる事を確認した。

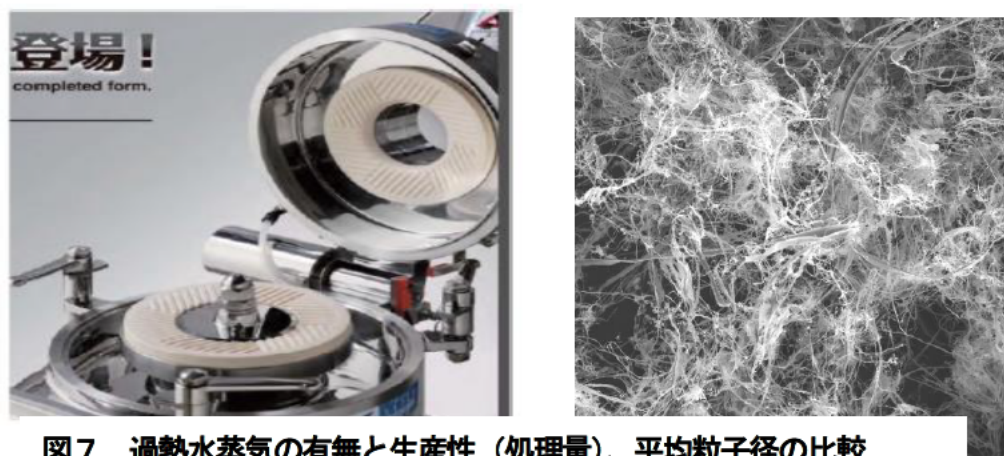


図7. 過熱水蒸気の有無と生産性（処理量）、平均粒子径の比較

酵素糖化率を向上させるためには、酵素反応を抑制する油脂成分等を除去する事も重要である。油脂成分等を除去する方法として過熱水蒸気処理を検討した。過熱水蒸気処理には常圧式過熱水蒸気設備を使用し、経済性を考慮し処理時間を1時間と設定し、処理温度を変えてサンプルを作製した。これらのサンプルを使用し糖化実験を行なった結果を図8に示す。処理木粉の重量減少率が8%を超えたサンプルは糖化率が50%以上となり目標値を達成できる事を確認した。この結果より過熱水蒸気処理条件を決定した。

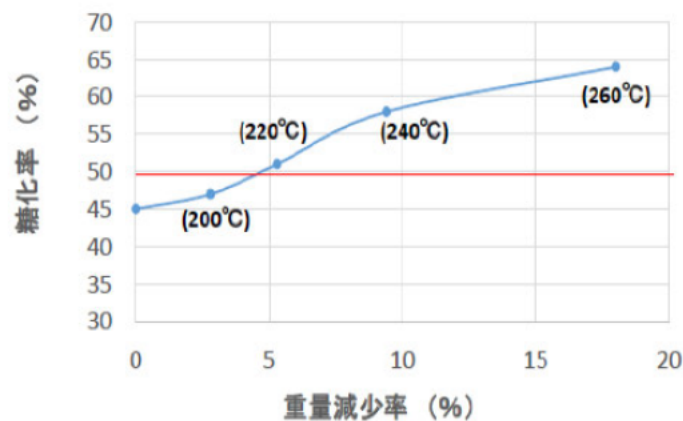


図8. 重量減少率と糖化率の関係

#### <ケミカル処理>

前処理の一つとして、木粉の酸処理の検討を行なった。処理プロセスの概略図を図9に示す。無水酢酸を使用し、無水酢酸に木粉添加した後、吸引濾過して無水酢酸含浸木粉を作製した。この試料を 120°Cで反応させた後、水洗、吸引濾過し処理木粉を得た。この処理木粉を圧縮プレスし試験用フィルムを作成、RTIRにて解析を行なった。測定したFTIRのチャートを図10に示す。未処理木粉と比較すると、未処理木粉では観察されなかった 1234cm<sup>-1</sup> 付近に酢酸エステル結合由来するピークが、また 1373cm<sup>-1</sup> 付近にアルカンメチル基、1747cm<sup>-1</sup> 付近にアセチル基に由来するピークが観察され、木粉のアセチル化が起こっている事が確認された。

#### <無水酢酸処理>

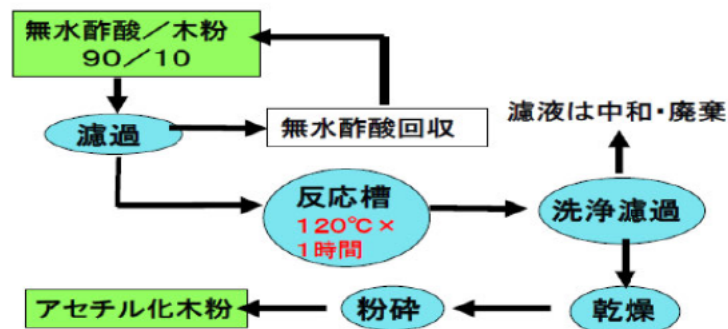


図9. 無水酢酸を用いた反応プロセスの概要

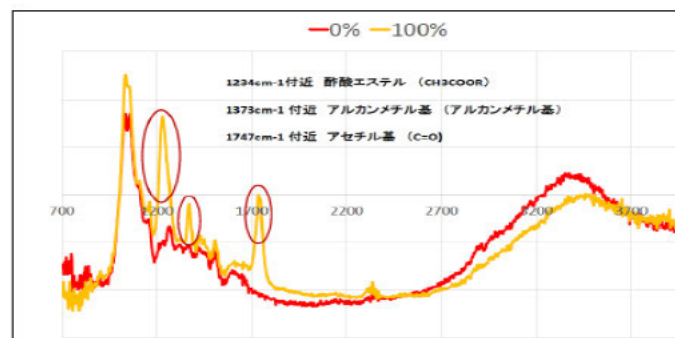


図10. 反応生成物のFTIRチャート

次に、得られたアセチル化木粉を用いたWPCの評価を行なった。PPと木粉をブレンドし、二軸混練機を用い設定温度 180℃でコンパウンドし、設定温度 190℃で射出成形した試験片の写真を図11に示す。従来の木粉を使用した試験片は黒褐色を示しているのに対し、アセチル化木粉を使用した試験片は淡いベージュ色(薄茶色)を示しており、WPCの課題であった色相が大幅に改善されている事がわかる。また WPC の欠点であった臭気、吸水性、耐候性試なども大幅に向上する事を確認した。WPC を工業材料分野に本格的に展開するには、木粉の微粒子化と共にケミカル処理が必須と考えられる。

但し、無水酢酸は刺激臭が強くクローズドシステムを必要とし、更に洗浄や乾燥、解砕プロセスも必要で、経済的に合わないのが実情である。そこで安価なこれまでに無いアセチル化プロセスについて検討を行なってみた。図12に示すように、過熱水蒸気設備を活用し、①反応、②余剰の無水酢酸の除去、③生成する酢酸の除去、④乾燥を、1つの設備で実施する事を考えて検討を行なった。バッチ式の過熱水蒸気設備(図13参照)を使用し、予め無水酢酸を含浸させた木粉を 120℃で反応させた後、不要成分を除去する事で、アセチル化木粉を作製できる事を確認した。この方法により、洗浄工程や乾燥工程などが省略でき、生産速度の大幅な向上とコストダウンが可能になった。

更に臭気対策を含めハンドリングを改良するため、図14に示すような過熱水蒸気設備を活用した連続反応プロセスの検討を実施した。即ち過熱水蒸気のラインに定量的に無水酢酸を注入する方法で、蒸気が無水酢酸と反応し、木粉との反応を阻害する場合はチッソガスを通して無水酢酸を注入する事も考慮したラインを仮設して実験を行なった。得られたサンプルをFTIR で解析した結果、反応しているもののバッチに比較すると反応率が低く、且つ無水酢酸の使用量が多く経済的でない事が判った。

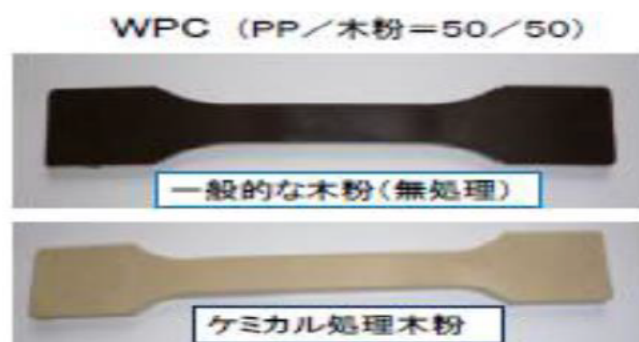


図11. WPCの射出成形品(試験片)の色相比較

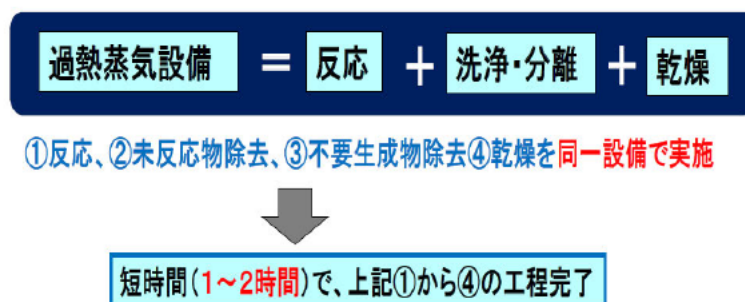


図12. 新しい反応プロセス





図 1 3. バッチ式過熱水蒸気設

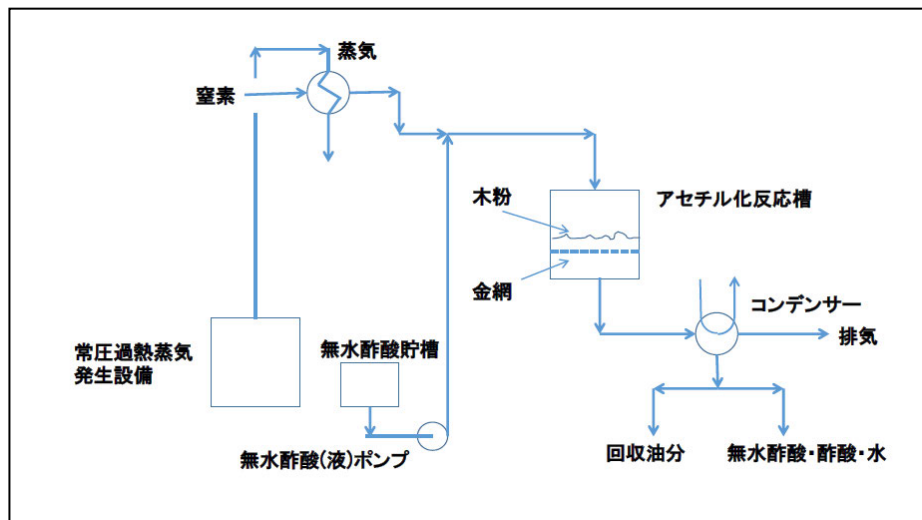


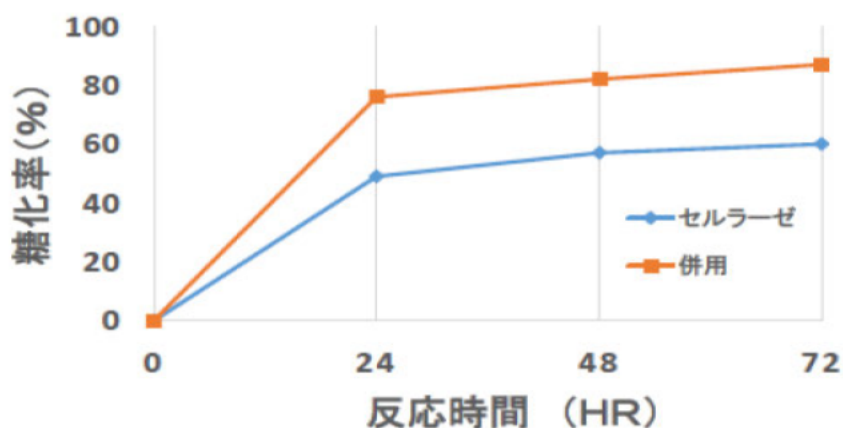
図 1 4. 連続式アセチル化プロセス

### 3. 効率的な糖化技術の確立（Ⅱ）

これまでの研究で、効率の良い酵素を選定し且つ木粉の微粒子化もしくは木粉のフィブリル化）と前処理技術（過熱蒸気処理）と組み合わせる事で、糖化率 50%以上の目標を達成する事が出来た。糖化効率の順番は、従来木粉 $>>50\mu\text{m}>20\mu\text{m}$ =フィブリル化木粉 $>10\mu\text{m}$ の順であった。特に平均粒子径  $20\mu\text{m}$ 、フィブリル化、平均粒子径  $10\mu\text{m}$  の木粉を用いれば、容易に目標（24時間後糖化率 50%以上）を達成できる事が確認された。酵素のコストが非常に高いため事業化には性能の優れた酵素を見出し、添加量を削減する事が必要と考え、酵素の種類の検討を実施した。その結果、図 1 5 に示すように、セルロースの糖化に適していると言われているセルラーゼを単独に 0.5wt%添加するよりも、セルラーゼ 0.25wt%とヘミセルラーゼ 0.25wt%を併用する方が高い糖化率を示すことが判った。糖化率 50%以上を考えた場合、この併用効果により図 1 6 に示すように酵素の添加量を半減する事が出来ることが判った。

次に、試薬として使用していた酵素に変えて価格の安価な工業用酵素を用いて上記の再現実験を行なった。併せて、事業化を踏まえて実機（大型反応層）での再現性の確認を

行なった。糖化反応の委託先として1000ℓの反応層を保有し、濾過装置、乾燥設備、品質管理試験室を有している化学メーカーを選定し、工業用酵素を使用して実験を行なった。その結果、近畿大学で得られた結果と略近い結果が得られる事を確認した。尚、この糖化実験で得られたリグニン系物質（濾過残差分）を難燃性バイオマスフィラーとして、次章の難燃性の検討に使用した。



セル 図15. 酵素種類及び反応時間と糖化率の関係

※セルラーゼ・0.25%、併用セルラーゼ・0.25%



図16. 酵素添加量と糖化率の関係

新しい方法の一つとして、湿式粉碎と同時に糖化を行なう直接同時糖化法のアドバイスがあった。そこで、小型ビーズミル（ラボスター）を用いて水と木粉と酵素を同時に投入して実験を行なってみた。その模式図を図17に示す。粉碎および糖化反応を12時間実施したが、糖化率は反応槽を使用した場合よりも低いものであった。粉碎は1時間以内で終了するものの反応は長時間を要するため消費電力が大きくまた木粉の添加量が著しく制限（数%）されるため生産性も低く、経済性を考慮すると直接同時糖化法は難しいと判断される。

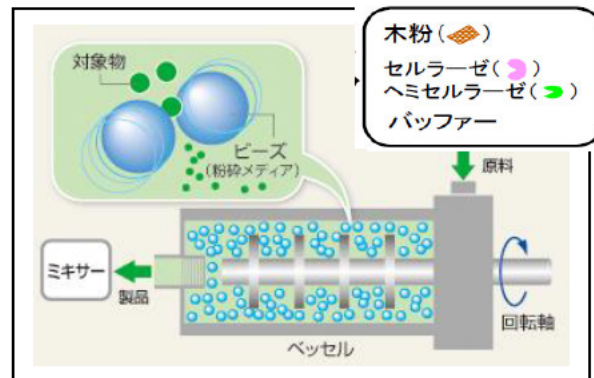


図 17. ビーズミルを用いた同時糖化法の概略図

#### 4. 難燃性を有する機能性バイオマスフィラーの開発

OA機器、家電製品、電線、航空機部品、車両部品などのプラスチック成形品は難燃性を必要とする。しかし木粉が燃えやすいため、木粉を活用したWPCは残念ながら本用途には全く展開できない状況であった。一方難燃性プラスチックの世界では、環境の観点より難燃剤のノンハロゲン化が進みつつある。その中でプラスチックの使用量の最も多いポリオレフィン樹脂（PP、PE等）に関しては、この要求に適した難燃剤が少なく良いノンハロゲン系難燃剤が強く望まれている。

木粉を糖化した後の濾過残渣物（リグニン成分を多く含む物質：以後リグニン系物質と呼ぶ）は、リン系難燃剤（APP：ポリリン酸アンモニウム）を併用する事で、PPに対する良好な難燃効果を発揮する事を見出した。実験結果を表1に示す。リグニン系物質にAPPを10Wt%添加する事で目標としたUL規格のV-0になる事が判る。PPにAPPを10Wt%添加してもV-0には到達せず、リグニン系物質が難燃効果を向上させている事が確認される。この効果をユーザーで確認するため、PP難燃材料を製造している国内の樹脂メーカーに評価を依頼し、同様の効果が出現するとの報告を得た。またOA機器や家電製品に多く使用されている樹脂にPC/ABSアロイがあり、この分野は難燃が必須となる。OA機器メーカーのリコーより、本技術のPC/ABSへの応用の要望があり、同樹脂を製造しているエンジニアリングプラスチックメーカーと協力して評価を行なった。PC/ABSに関してもリグニン系物質とリン系難燃剤の併用効果がある事が確認された。更にリグニン系物質があることにより、従来ドリップ防止材として使用されている高価なPTFEパウダーを省くことが出来ることも判った。またリグニン系物質を使用した場合、リン系難燃剤の添加量を削減できるため、PC/ABSの耐熱性（熱変形温度）が向上する利点もある事が確認された。



表 1. リグニン含有物質の難燃性

| PP  | 糖化・分離物質<br>(リグニン含有物) | 標準的木粉 | リン系難燃剤<br>APP | 燃焼速度<br>(mm/min) | UL規格<br>(1/16 インチ) |
|-----|----------------------|-------|---------------|------------------|--------------------|
| 100 |                      |       |               | 27.4             | HB                 |
| 90  |                      |       | 10            | 24.8             | HB                 |
| 40  |                      | 50    | 10            | 26.9             | HB                 |
| 40  | 50                   |       | 10            | 消化               | V-0                |

## 5. 導電性を有する機能性バイオマスフィラーの開発

導電性フィラーとしては カーボンブラック、カーボン繊維（CF）、カーボンナノチューブ（CNT）、金属繊維、金属粉、金属酸化物などがあり、用途に応じて使い分けられている。何れもフィラーとしては価格も高く、高付加価値のフィラーに属する。一方、バイオマスフィラーは絶縁体で残念ながら導電の機能は有していない。但しバイオマスフィラーは無機フィラーと異なり炭化が可能であり、これにより導電体と変わりうる特徴を有している。従来の木粉の単なる炭化物は、導電性能を発現させるには 40%前後の充填量が必要となり、他の導電性フィラーと比較すると添加量が多く性能的に劣っており、導電性フィラーとしては競争力がないと考えられる。複合材料の導電性はフィラーの形状に大きく依存し、細くて長い（アスペクト比の大きい）繊維状の物ほど優れた導電性を示す。

そこで、助成金で導入したガス置換マッフル炉を使用し、バイオマスの繊維形状を維持した炭化条件を見出した。得られた繊維状炭化物を用いた WPC は、単なる木粉の炭化物を充填した WPC よりも少ない添加量でパーコレーションが起こり、導電性に優れる事を確認した。但し、電気炉、マッフル炉による炭化は時間がかかる事また不活性ガスを必要とする事、更に炭化収率が低い事など、経済性（事業性）を考えると大きな課題が存在する。そこで新たな方法として、過熱水蒸気設備を活用して炭化を行なうこと試みた。過熱水蒸気温度を 350℃とする事で、30 分～1 時間で炭化物が得られる事が判った。また得られる炭化物の形状も炭化前の形状を維持している事も判った。更に炭化物の収率も 30%強に向上する事が確認された。しかし、これでも事業化を図るには十分とはいえず、更に収率を向上させるための技術について検討を行なった。チャー形成を促進させる効果のある化合物を予め木粉に含浸させた後、過熱水蒸気設備で炭化させる実験を行なった。過熱水蒸気温度 350℃で炭化した時の炭化収率を表 2 に示す。予め木粉を前処理する方法により炭化収率が 60%を超えて大幅に向上する事を見出した。

表2. 木粉の難燃化処理と炭化物の収率

|                         | 無処理木粉 | 前処理木粉 |
|-------------------------|-------|-------|
| 過熱水蒸気温度350℃<br>処理時間 30分 | 38%   | 67%   |
| 過熱水蒸気温度350℃<br>処理時間 1時間 | 37%   | 65%   |

この方法により、図18（電子顕微鏡写真）に示す繊維長のことなる二つの炭化物を作製した。繊維状炭化物Ⅰと繊維状炭化物Ⅱを比較すると、繊維状炭化物Ⅱの方が繊維の長さが長い事が確認される。次に、これらの炭化物を充填したWPCの体積固有抵抗値の測定結果を図19に示す。繊維の長い繊維状炭化物Ⅱを使用したWPCは、充填量20wt%程度で導電性になる事が判った。単なる木粉の炭化物を使用したWPCに比較し、半分程度の充填量でパーコレーションが起こり導電性に優れることが確認される。但し目標の充填量10wt%程度で導電性を発現するまでには至らなかった。

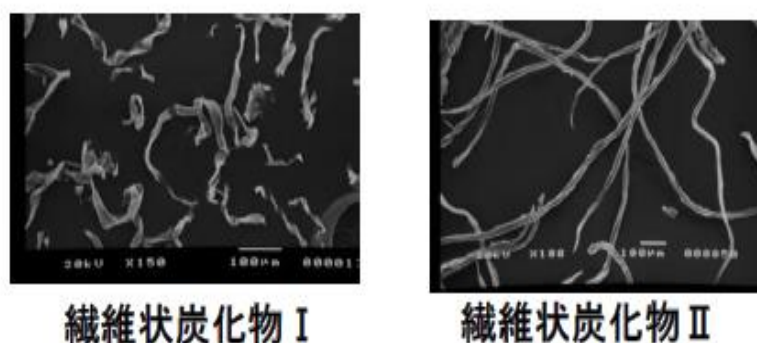


図18. 繊維状炭化物の電子顕微鏡写真

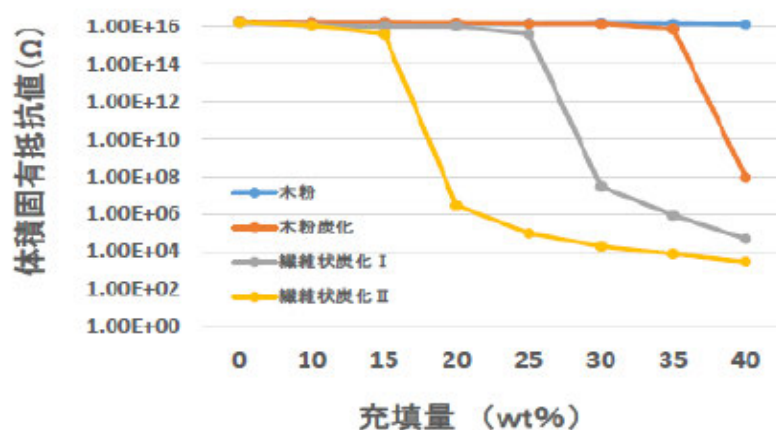


図19. 炭化物の添加量と体積固有抵抗値の関係

繊維の長い繊維状炭化物Ⅱは嵩比重が小さく綿状でコンパウンドが難しい課題がある。実験では炭化物を少しずつ何度も繰り返し添加する方法でサンプルを作製したが実用では困難である。そこで、このコンパウンド方法を検討した。バッチ式混練機のパイロット設備を有するコンパウンドメーカーにて実験を行なった。図20に使用したバッチ式混練機（バンバリーミキサー）の模式図を示す。本機器を使用する事により、綿状の繊維状炭化物Ⅱを40%程度充填することが出来る事を確認した。

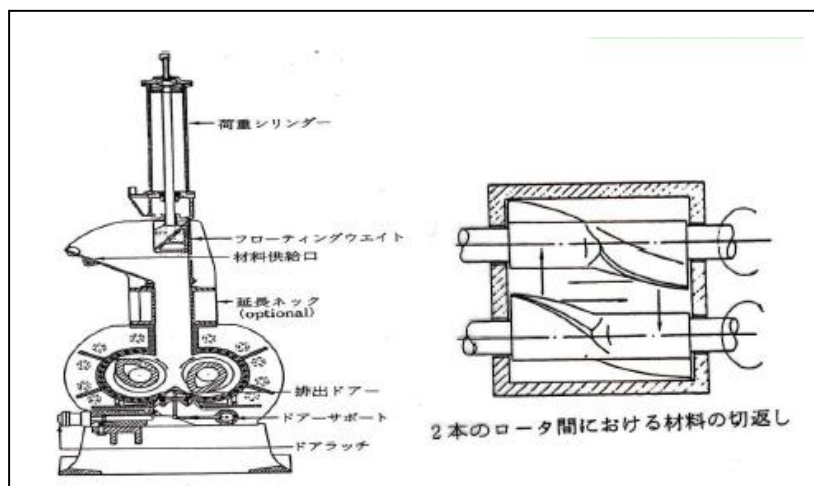


図20. バッチ式混練機の模式図

## 6. 高剛性バイオマスフィラーの開発

プラスチック材料の弾性率を向上させる事により製品の薄肉化や金属代替が可能になるため、高剛性フィラーの要望には高いものがある。特に自動車部品等は燃費の向上に繋がるため軽量化が重要なテーマとなっており、そのためCF（カーボン繊維）強化樹脂やウイスキー強化樹脂の開発が盛んに行なわれている。但しCFやウイスキーは価格的に高いフィラーであり、もう少し安価な高剛性フィラーが強く望まれている。バイオマスフィラーは形状が色々制御できる事、炭化・黒鉛化が図れる事などより、高剛性フィラーになりうる可能性を十分有していると考えられる。PPに従来の木粉および繊維状バイオマスを30wt%充填したWPC、また比較のためにタルク、ガラス繊維（GF）、カーボン繊維（CF）を30wt%充填した複合材料の曲げ弾性率を測定した結果を図21に示す。従来の木粉を用いたWPCに比較し繊維状バイオマスを使用したWPCの方が大幅に高い弾性率を示すことが判る。GFと比較すると多少劣るものの、当初の目標であったGFRPの弾性率の70%以上は達成していることが確認される。更にバイオマス繊維はGFに比較し比重が小さい（軽い）特徴を有する。そこでWPCの比重（密度）と弾性率の関係を図22に示す。GFPPに対しWPCの方が高い値を示しており、同じ剛性の製品を考えた場合、WPCの方が軽くなる事が判る。即ちこれは自動車部品等に使用すれば軽量化が図れる事を示している。

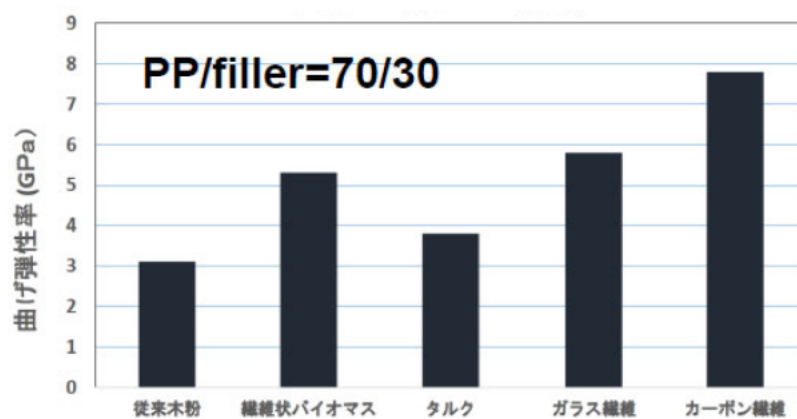


図2 1. 各種フィラーを用いた複合材料の弾性率の比較

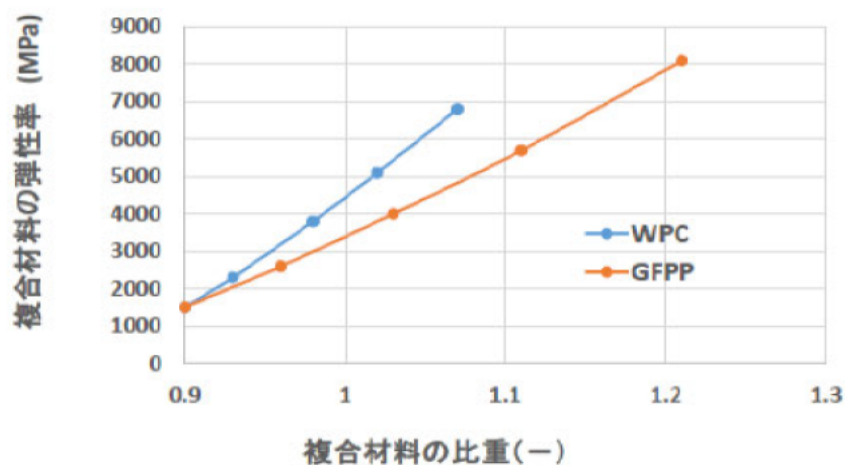


図2 2. GFPPとWPCの弾性率の比較

この高剛性バイオマスフィラーの利点をユーザーの一つである樹脂メーカーに紹介し、該社での評価を依頼した。GFPPと比重を併せた場合のバイオマス複合材料の評価結果を表3に示す。強度は若干劣るものの弾性率や耐熱性はGFPPと略同等であり、物性的にはGFPPの代替として十分検討に値するとの評価を得た。



表3. ユーザーでの評価結果

|           |                   | PP/繊維状バイオマスフィラー | PP/GF |
|-----------|-------------------|-----------------|-------|
| 繊維量       | wt %              | 30              | 20    |
| 比重        | —                 | 1.04            | 1.04  |
| 引張強度      | MPa               | 68              | 92    |
| 23℃引張弾性率  | MPa               | 4390            | 3800  |
| 80℃引張弾性率  | %                 | 2310            | 2290  |
| 曲げ強度      | MPa               | 87              | 106   |
| 曲げ弾性率     | MPa               | 4960            | 4150  |
| アイゾット衝撃強度 | KJ/m <sup>2</sup> | 7               | 9     |
| HDT (高荷重) | ℃                 | 158             | 160   |

次にCF代替を狙いWPCの更なる高剛性化を目的に、繊維の長い繊維状バイオマスフィラーの炭化（黒鉛化）を行ない、これを補強材としたWPCの検討を行なった。先の導電性バイオマスフィラーで述べたように、繊維状バイオマスフィラーの炭化物は綿状になるためコンパウンドが難しい問題があるが、これもバッチ式混練機を使用すればコンパウンドが可能である事が判った。そこで、この混練機を使用して作製したWPCの弾性率を測定した所、最終目標のCFRPの弾性率の70%以上には到達しなかったものの60～65%の弾性率とかなり高い弾性率を得ることが出来た。

## 7. 親水性カーボンブラックの開発

木粉の酵素糖化後の濾液（含グルコース）にプラズマをかけることにより、親水性カーボンブラックが生成する事を確認した。そこで事業化を考慮し、効率的に生産できる技術について検討を行なった。プラズマ実験は、高圧パルス法の液中プラズマ装置メーカーにて実施した。実験装置の写真を図23に示す。溶液中の糖を均一に炭化するため、スターにて攪拌を行ないながら電極間でプラズマを発生させ炭化を試みた。使用した水溶液は糖化率65%の濾液を用いた。電極間の電圧は最高8000Vまで付加した。

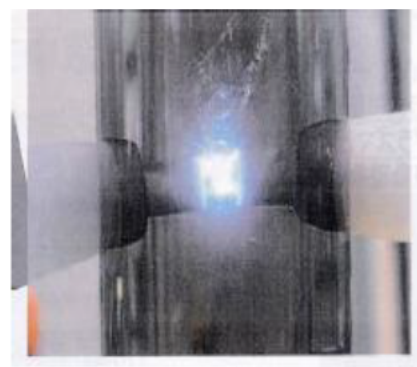
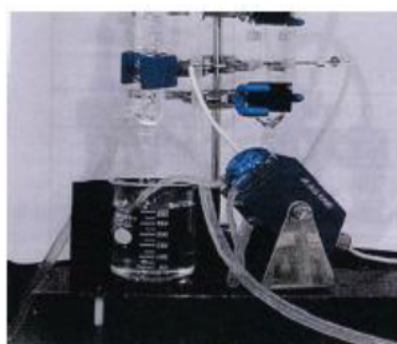


図23. 簡易式液中プラズマ発生装置



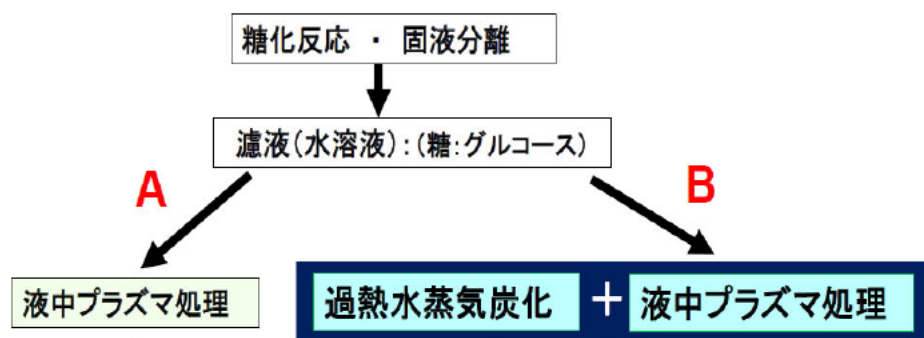


図2 4. 親水性カーボンブラック製造のためのアプローチ方法

親水性カーボンブラックの工業化を踏まえて、図2 4に示すようなアプローチA、Bの2つの検討を行なった。アプローチAは糖化溶液を直接液中プラズマ装置にかけ、親水性カーボンブラックを製造する方法である。アプローチBは、先の検討で過熱水蒸気を使用すれば短時間で容易に炭化が行える知見を活かし先に炭化を行ない、生成したカーボンブラックを液中プラズマにかけ親水性カーボンブラックを製造する方法である。アプローチAの場合、水溶液中で水が多量に存在するため水の沸騰に多くのエネルギーを取られ時間も長くなる事より経済的に難しい事が判った。一方アプローチBの方法では、過熱水蒸気により炭化させた炭化物を液中プラズマ装置にかける事で容易に親水性カーボンブラックが得られる事が判った。この方法で得られた親水性カーボンブラックの写真を図2 5に示す。



図2 5. 液中プラズマにより製造した親水性カーボンブラック

## 8. 生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発

まず初めに、フィルムの評価には多量の原料を必要とするため、まず原料を製造するためのコンパウンド条件の確立を目指して検討を行った。木粉は断面の凹凸が激しく凝集体が解れにくい、また親水性で樹脂との親和性に乏しい等で分散性が悪く、樹脂中に分散させるには強い剪断力を必要とする。一方木粉は天然物であり高温に曝されると焼けが生じる問題があり、この焼けを防止するに高い剪断力を出来るだけ避ける必要がある。また高い温度に曝される時間を出来るだけ少なくする必要もあるが、木粉は嵩密度が低く供給量が少なくなり必然的に滞留する時間が長くなる問題も有している。そこで、二軸混練機のスクリーディメンジョンを種々変えて検討を行なった。低剪断で混練した場合は、木粉の分散が悪く木粉の大きな凝集体が発生する（図26の左）。一方高剪断で混練した場合は、木粉の凝集体は無く木粉が微細に分散する（図26の右）ものの、剪断力が高過ぎると木粉の焼けが生じ、図27に示すように成形品はこげ茶色を呈し臭気（焦げ臭さ）も発生する。そこでこれらの結果を踏まえ、スクリーデザインおよび温度制御を最適化する事で、図28に示すような焼けの少ない分散の良好なWPCを得る条件を確立した。

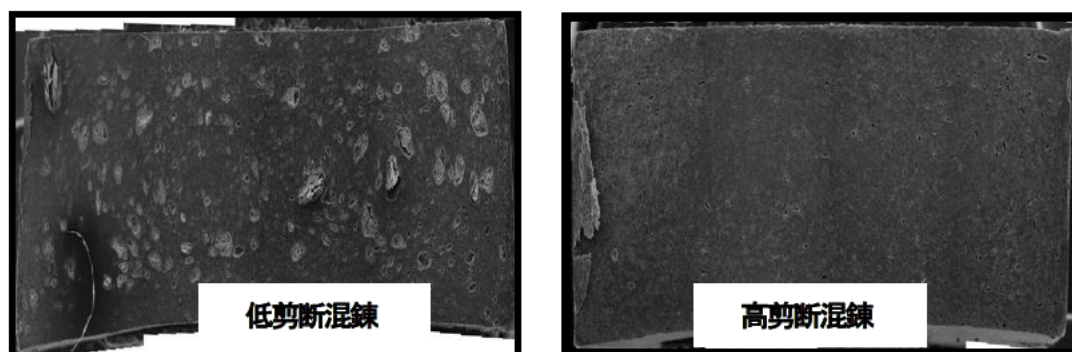


図26. WPC中の木粉の分散状態の比較



図27. デザインⅡで混練したWPC中の色相

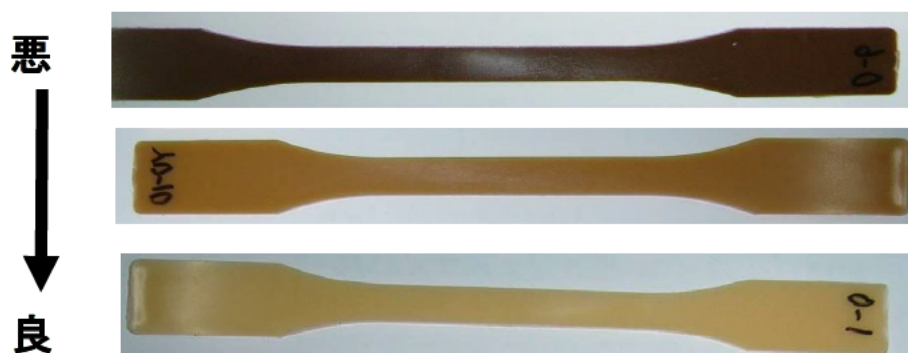


図28. スクリューデザイン見直しによるWPCの色相改善効果

そこで、本研究開発で開発した微粒子木粉（平均粒子径  $20\mu\text{m}$ ）を用いてWPCを製造しフィルム成形性を評価した。ベースポリマーは生分解性樹脂の一つであるポリ乳酸（PLA）を使用した。またフィルムの成形性は図29に示すインフレーション成形にて評価を行なった。

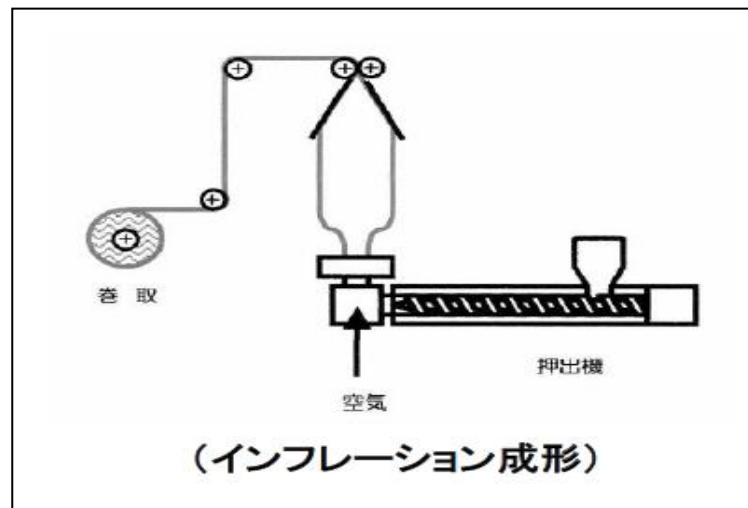


図29. インフレーションフィルム成形の概略図

初めにWPCの最大延伸倍率を図30に示すメルトテンション装置を用いて測定した。粒子径が  $150\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$  の3種類の木粉を用い、それぞれ充填量 30wt%、50wt%としたWPCの最大延伸倍率を測定した。結果を表4に示す。粒子径の大きい物ほど、また充填量が多い物ほど最大延伸倍率が低く、フィルム成形が難しい事が判る。この指標で 1.7~1.8 以下になれば、ブロー成形、フィルム成形、発泡成形が困難となるとされている。次に  $50\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$  の木粉を用い充填量 30wt%、50wt%の4種類のWPCを製造し、図35で示したインフレ法によるフィルム成形評価を行なった。安定してフィルム成形が可能であったサンプルは、 $20\mu\text{m}$  の木粉を使用した充填量 30wt%のWPCのみであった。残念な事に  $20\mu\text{m}$  の微細な木粉を使用しても 50wt%以上充填しての成形は困難であった。この原因は図4に示した粒度分布から判るように、 $20\mu\text{m}$  は平均値であり  $50\mu\text{m}$  以上の粒子も多数存在し、充填量が増すとこの大きな粒子が増えてしまうためと推定される。対策としては、精密気流式分級機で  $50\mu\text{m}$  以上の大きな粒子を取り除く方法が考えられるが、コストアップとなり経済性が課題となる。

最大延伸倍率＝引取速度/押出速度



図30. 最大延伸倍率の測定器（メルトテンション装置）

表4 PLA/木粉製WPCの最大延伸倍率

|            | 木粉の平均粒子径 |     |     |
|------------|----------|-----|-----|
|            | 150μ     | 50μ | 20μ |
| 木粉含有30%WPC | 1.4      | 1.7 | 2.0 |
| 木粉含有50%WPC | 1.1      | 1.3 | 1.5 |

## 9. 市場開発のための応用技術開発

### <高衝撃WPC>

WPCの欠点の一つに衝撃強度が非常に低い事があり、そのため工業材料として使用できず、WPCの用途が日用・雑貨に限られる要因の一つになっている。本研究開発の中で従来にない微粒子木粉の製造が可能になって来ている。そこでこの微粒子木粉の展開としてWPCの課題であった衝撃強度の向上に活用することを試みた。従来のWPCのノッチ付IZOD 衝撃強度は2~4KJ/m<sup>2</sup>と低く、IZOD 衝撃強度10KJ/m<sup>2</sup>以上の高衝撃化は無理とされていた。そこで目標をノッチ付IZOD 衝撃強度10KJ/m<sup>2</sup>以上の高衝撃WPCの開発に設定し検討を行なった。木粉を20%含むWPCに、一般的な衝撃改良材であるエラストマーおよび微粒子フィラーを添加し衝撃強度の改良効果を調べた結果を図31に示す。エラストマーを添加した場合は、衝撃強度は向上するものの15%添加してもIZOD 衝撃強度は10KJ/m<sup>2</sup>に届かず、逆にWPCの特徴である弾性率が大幅に低下した。一方微粒子フィラーを添加した場合は、弾性率は向上するものの衝撃強度の向上効果は認められなかった。ところが図32に示すように、エラストマーと微粒子フィラーを併



用したものは、それぞれ単独で使用したよりも高い衝撃強度を示し相乗効果がある事が判った。更に併用したものは弾性率も向上しており、衝撃強度と弾性率の相反する物性を同時に向上させる事が出来る非常に有効な技術であることが判った。この衝撃改良材の併用技術と木粉の微粒子化技術を組み合わせたWPCの衝撃強度を図33に示す。ノッチ付IZOD 衝撃強度 14KJ/m<sup>2</sup>, 30KJ/m<sup>2</sup> を示しており、これまでWPCでは困難とされていたノッチ付IZOD 衝撃強度 10KJ/m<sup>2</sup> 以上の高衝撃WPCが可能である事を示している。これらの結果は、自動車部品を始めとした工業材料分野にWPCを展開する一助となると考えられる。

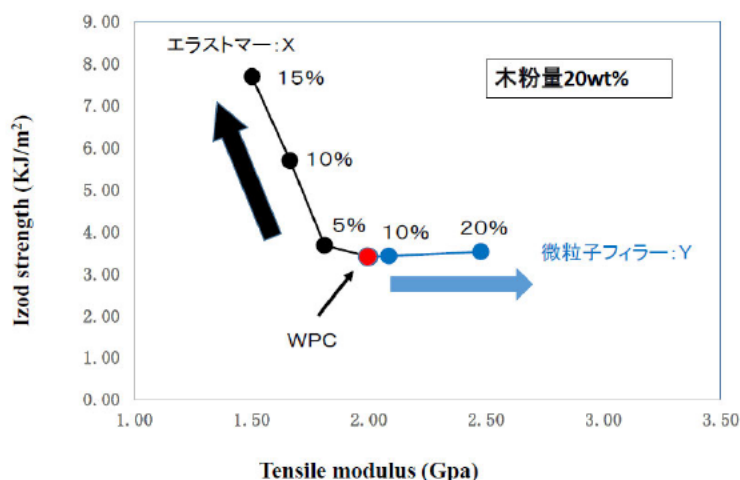


図3 1. WPCの衝撃強度及び弾性率に及ぼす改良材の効果

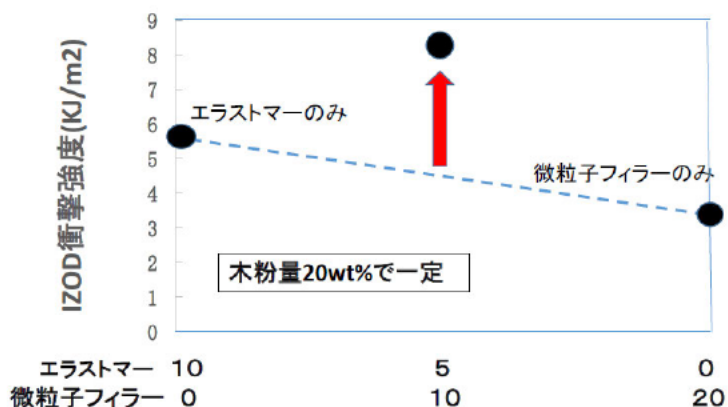


図3 2. WPCの衝撃強度に及ぼす改良材の効果



図3 3. 高衝撃WPCの衝撃強度



上記技術は、これまでに無いWPCの衝撃強度を大幅に向上できる技術と考えられるが、ただ唯一欠点は、微粒子フィラーを添加する必要があるWPCの比重が大きくなる点にある。そこで新たな有機系衝撃改良材 Z を使用しWPCの衝撃改良を試みた。評価結果を表5に示す。改良材 Z の添加量が増えるに従い衝撃強度が向上している事が判る。しかも木粉充填量が 40%とかなり多いにも関わらず、改良材 z を 10%程度加えるだけで、シャルピー衝撃強度が約 10KJ/m<sup>2</sup> と高い値となる。更に引張強度も弾性率も共に向上していることが判る。衝撃改良材が有機系であり、比重も大きく変わらない事も利点で、今後WPCの用途を拡大するための大きな技術的ポイントになると思われる。

**表5. 衝撃改良材 Z を用いたWPCの物性**

WPCの木粉量(40%)

| 改良材Z | 引張強度<br>MPa | 引張弾性率<br>GPa | 伸び率<br>% | 曲げ弾性率<br>GPa | シャルピー衝撃強度<br>KJ/m <sup>2</sup> |
|------|-------------|--------------|----------|--------------|--------------------------------|
| 0%   | 33          | 3.1          | 5        | 3.4          | 2.8                            |
| 2.5% | 34          | 3.2          | 5        | 3.5          | 4.3                            |
| 10%  | 37          | 3.5          | 5        | 3.9          | 9.3                            |

尚、近年非常に注目され、また国が多額の補助金を拠出し力をいれている素材の一つにセルロースナノファイバー（CNF）があるが、このセルロースナノファイバー強化樹脂の弱点の一つ衝撃強度が著しく低い点があり、未だに優れた改良技術が見出されていない。この衝撃改良材 Z をセルロースナノファイバー強化樹脂に用いることにより、弱点であった衝撃強度が大きく向上する事も確認した。

### ＜WPCの直接成形技術＞

微粒子木粉（ケミカル処理木粉）を用いたWPCは、従来のWPCの欠点であった外観、物性（耐衝撃強度、引張伸び等）、耐熱性、臭気、耐候性などが大幅に改善され、工業材料として十分使用できる品質を有している。但し微粒子になる事により嵩比重が著しく小さくなり、そのため図3 4 示すような幾つかの課題が生じる。即ち微粒子木粉の嵩比重は0.1～0.18 でありPPペレットの3～4 倍で、そのため運送コストが大きくなる。またコンパウンドを考えた場合、二軸混練機の吐出量が大幅に低下し生産性が大きく低下する。また木粉の飛散が激しく他ラインに悪影響を及ぼすため生産ラインに制限がある（遮蔽した専用ラインが必要）。焼け等が発生し易く混練機の清掃に時間を要するため、少量多品種の対応が困難、などの問題がある。何れもWPCのコストアップにつながり競争力を低下させ、工業材料として普及させる障害となると考えられる。



- (1) 物流コストがかかる
- (2) コンパウンドの生産性が低い
- (3) コンパウンド時の飛散が激しい(他ラインに悪影響)
- (4) 分級やフリッジによる生産安定性、均一性に難がある
- (5) 焼け等による混練機の清掃に難(少量多品種の対応難)

図3 4. 微粒子木粉を用いたWPCの課題(問題点)

そこで、これらの問題を解決した経済的なWPC成形品の新製造プロセスの検討を行なう事にした。図3 5に示すように、従来のWPCの製造プロセス中の二軸混練機によるコンパウンドラインを省略し直接射出成形によりWPC成形品を得る技術について検討を行なった。併せて従来射出成形前に必要な乾燥工程を省略する事も考えバント式射出成形機を用いる事とした。射出成形機に木粉を直接投入しても木粉が分散せず成形品を得る事は困難である。射出成形機内で木粉を分散させるには、分散性に優れた木粉の造粒品の製造が必須と考えられる。そこで木粉の造粒検討を実施した。造粒方法としては①ディスクタイプの加圧ロールによる造粒法(図3 6)、②高速ミキサーによる造粒法、③バッチ式混練機による造粒法、の方法が考えられ、この3種類の方法で実験を行なった。代表的な造粒品の写真を図3 7に示す。

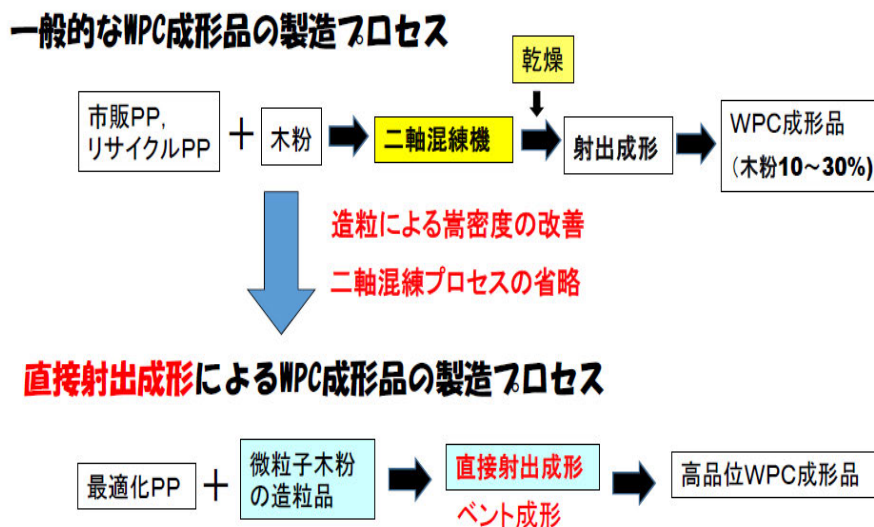


図3 5. WPC成形品の新製造プロセス



図36. ディスクタイプの加圧ロール法



図37. 木粉の造粒品

ディスクタイプの加圧ロール法による造粒品を用いたWPCは、木粉の凝集体が多く存在し満足する成形品が得られなかった。高速ミキサー法およびバッチ式混練法による造粒品は、コンパウンド品と同等の分散の良好な成形品が得られた。中でも高速ミキサー法はコンパウンド品よりも分散および色相が優れていた。各造粒品を用いたWPCの物性比較を図38に示す。コンパウンド品に比較し、分散の悪い加圧ロール法は低い値を示す一方、高速ミキサー法およびバッチ式混練法は高い値となった。次に最も良好な結果を示した高速ミキサーを用いた造粒品を用いて乾燥プロセスの要否の評価を行った。ベント式射出成形機を使用する事で、乾燥を省略してもシルバーの無い良好な外観を有する成形品が得られた。また物性も比較したが、乾燥有無で差が認められなかった。これらの結果より、コンパウンド工程、乾燥工程を省略した新成形プロセス（直接射出成形法）で良好なWPC成形品を得る事が出来る事が判った。

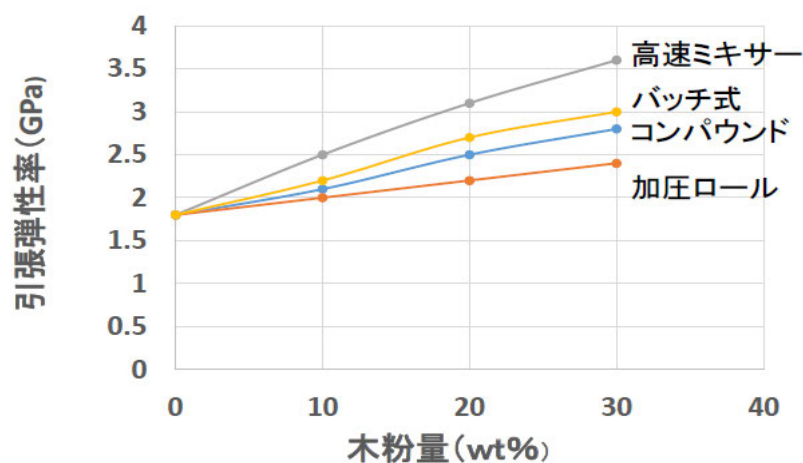


図38. 各種造粒品を用いたWPCの物性比較

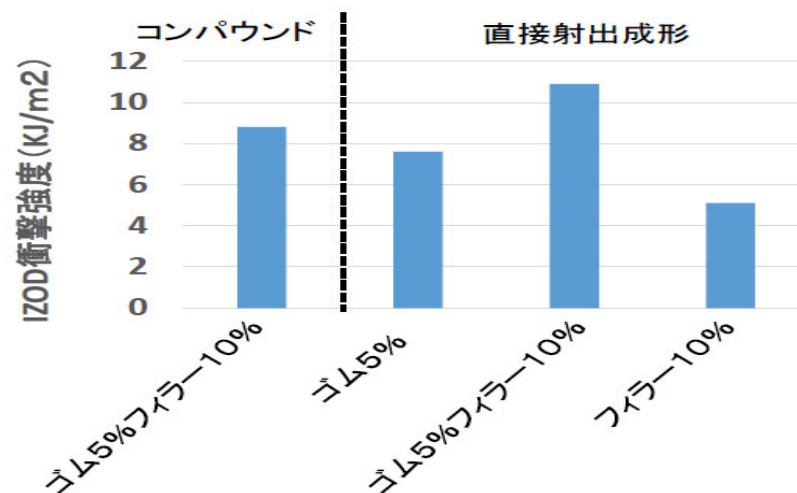


図39. 直接射出成形による WPC の衝撃強度

そこで、この新成形プロセスで他成分からなる高性能WPC（高衝撃WPC）が出来るかどうかを調べた。その結果を図39に示す。直接成形においてもエラストマーと微粒子ファイラーの相乗効果が再現出来る事が判る。更に直接成形の方がコンパウンドよりも高い衝撃強度を示しており、新成形プロセスは経済面および物性面の何れにおいてもWPC成形品を得る非常に有効な技術と結論される。

## 10. 知的財産の権利化状況

研究開発を通じ新しい知見や特異な技術を見出す事が出来た。そこで、これらの権利化について検討を行なった。対象となり得ると思われる技術を以下に示す。

- ①従来WPCの衝撃強度は著しく低いものであったが、エラストマーと子ファイラーを併用する事で衝撃強度が大幅に向上する
- ②有機系衝撃改良材とバイオマスファイラーを組み合わせる事で、高充填したWPCでも高い衝撃強度が可能で、且つ引張強度、弾性率も同時に向上させる事が出来る。
- ③微粉砕機にかける前に粗粉を前処理した後、微粉砕機に通すことにより粉碎効率（生産性）が大幅に向上する。
- ④繊維状バイオマスを炭化した炭化物を充填したWPCは優れた導電性を示す。ただし、炭化収率が非常に低い問題があった。これに対し予めバイオマスを処理した後、炭化する事で炭化収率が大幅に向上する。
- ⑤バイオマスを糖化反応させた後、濾過した残渣物（リグニンを多く含む物質）とリン系難燃剤を併用すると樹脂の難燃性が大幅に向上する。

上記の技術の中から事業化の可能性の高い物を選定して特許出願する事として、以下の特許を出願した。

○特願2017-10933

「バイオマス粉含有高耐衝撃性樹脂組成物」



## 1 1. 市場開発（ユーザーとの取組み）

事業化を目指して、ユーザーとの取組み（ユーザー評価）を積極的に推進した。特に工業材料分野は評価に時間がかかり採用に至るまでの時間が長いため、事業化には早めにユーザー評価を開始し確証を得る事が重要となる。以下に代表的な取組例を示す。

### （1）大手 OA 機器メーカー（A 社）：

該社とプレジールと京都工芸繊維との産学共同取組として、PC/ABS アロイ及び ABS 代替の WPC を共同開発する事になった。目標物性は曲げ弾性率（FM）＝2.5GPa 前後、IZOD 衝撃強度（ノッチ付）＝12KJ/m<sup>2</sup> 以上で、WPC にとってはハードルの高い衝撃強度であったが、これまでの開発技術を活用する事で目標を達成した。今後具体的な製品ターゲットを決めて材料開発を進めて行く事になった。

### （2）大手 OA 機器メーカー（B 社）：

該社の OA 機器に使用中の難燃 PC/ABS を、環境を考慮してバイオマス材料に替えたい意向で、難燃性バイオマスフィラーの要請があった。そこで、難燃 PC/ABS の納入メーカーである樹脂メーカーと協力して開発を進める事になった。これまでに得られた知見、即ち糖化工程を経て得られたリグニン系物質とリン系難燃剤を併用することで優れた難燃効果を示す知見を、PC/ABS アロイ材に適用して評価を行ない PP と同様に併用効果がある事を確認した。また難燃 PC/ABS にはドリップ防止剤として必須であった高価な PTFE パウダーの添加が不要であるメリットがある事も判った。今後リグニン系物質（難燃性バイオマスフィラー）の供給体制の構築を待って実機スケールで評価を進めることになった。

### （3）大手自動車部品メーカー（C 社）：

自動車部品用に WPC の検討をしたいとの話があり、材料技術の紹介と各種の見本サンプルを提示した。その中で WPC の発泡成形品の質感が非常に良いとの意見で、京都工芸繊維大学を含め 3 社で開発を進める事になった。評価用の木粉マスターバッチを提供、該社での基礎評価が開始された。

### （4）シート成形メーカー（D 社）：

該社は食品用トレイ、包装用トレイを始めとしたフィラー充填 PP シートを製造・販売しており、一部コンスターチを使用したバイオマス系材料も検討している。WPC の発泡成形品を気に入り、包装資材や建材インテリア用に WPC の発泡シートと一緒に開発したいとの申し入れがあり、発泡剤メーカーと協力して対応することになった。臭気、色相の点でケミカル処理木粉が必要となる。

### （5）大手関連樹脂メーカー（E 社）：

該社はコンポジット専門メーカーで、難燃 PP は国内トップクラスで当初より難燃性バイオマスフィラーに興味を示しており、サポインの本研究開発でも多く協力してくれている。難燃性バイオマスフィラー（リグニン系物質）とリン系難燃剤を併用する事で、UL

規格で V-0 になる事も該社内を確認済である。また高剛性バイオマスフィラー（繊維状バイオマスフィラー）の評価も実施済で GFPP 代替の可能性もある事も確認済である。難燃性バイオマスフィラーおよび高剛性バイオマスフィラーの供給体制が整い次第、実機確認する運びとなっている。

#### （６）大手自動車部品メーカー（F社）：

大手商社が機能性バイオマスフィラーに非常に関心を示し、この商社を介して開発材料および技術を紹介。ケミカル処理微粒子木粉を用いたWPCが、色相、外観、臭気の点で非常に優れており、自動車部品として検討したいとの返答を得た。ケミカル処理木粉の供給体制が整い次第、自動車部品を成形し評価を開始することになった。

#### （７）射出成形品メーカー（G社）：

該社は射出成形メーカーで、「マクドナルドのトレー」「牛丼の吉野家の箸」など様々な成形品を委託製造している。該社は独自商品を持ちたいとの希望があり、微粒子木粉の造粒品を活用して直接射出成形（ダイレクトインジェクション）で高品位のWPC成形品を得る事を目標に、該社とプレジールおよび京都工芸繊維大学の3社で取組む事になった。試験片レベルでは既に良好な成形品が得られており、今後実用金型で評価を行なう計画である。

#### （８）パレットメーカー（HI社）：

該社は樹脂パレットを幅広く手掛けており、その中で自倉庫に使用されるパレットは難燃性が必要であり、これに適したパレット材料を求めていた。難燃性バイオマスフィラーを使用した難燃性WPCを使用すれば材料の弾性率が高く、従来使用している樹脂パレットより薄肉軽量化が図れ、併せてコストダウンも可能であり、共同取組を希望している。難燃性バイオマスフィラーの製造・供給体制を整え、本テーマを推進する計画である。

市場開発として多くのユーザーに機能性バイオマスフィラーの紹介を行なった。その結果、機能性バイオマスフィラーはこれまでに無い製品として非常に関心を得られ、上述するように幾つかの企業で取り組みの申し入れがあった。また評価を行ないたいので、量産化が出来た時点でサンプル供給依頼が多数あり、市場性の高い事が確認できた。

## 12. まとめ

これまでに無い一連の機能性バイオマスフィラーの創製を目標に研究開発を行なった。。多くのテーマ（サブテーマ）について、技術的には当初の目標値を略達成する事が出来たと考えられる。また多くのテーマで、オリジナルな新しい技術も見出すことが出来た。まず 1-1 バイオマスフィラーの形状制御としては、木粉の超微粉碎化を実施し目標とする平均粒子径  $10\mu\text{m}$  以下を達成した。更に木粉を前処理した後微粉碎する事で生産性が大きく向上する事を見出した。1-2 バイオマスフィラーの前処理としては、微粉碎化した

木粉を過熱水蒸気で前処理する事により、酵素を用いた糖化率が目標の 50%以上になる事が判った。また木粉の微粉化とは別に、ディスクミルタイプの粉碎機を使用して湿式粉碎することにより得られるフィブリル化木粉を使用しても糖化率が目標の 50%以上になる事も判った。更に木粉のケミカル処理として、アセチル化する事により、耐熱性、耐水性、対候性などが大幅に向上する事が判った。更にこのアセチル化に関して、安価な製造プロセスを確立した。2 効率的な糖化技術の確立 II としては、糖化効率の良い酵素を見出すと共にセルラーゼとヘミセルラーゼを併用する事により、酵素量を半減できる事を見出した。また工業用酵素を用い大型反応槽にて再現性を確認した。3 難燃性を有する機能性バイオマスフィラーの開発としては、糖化後の残差物（リグニン成分）とリン系難燃剤を併用する事で優れた難燃効果を発揮することが判り、UL 規格で V-0 を満足する WPC が可能である事を確認した。5 高剛性バイオマスフィラーの開発に関しては、繊維状バイオマスフィラーを用いる事で当初目標とした値を満足した高剛性 WPC が可能である事が判った。4 導電性を有するバイオマスフィラーの開発に関しては、形状を維持した繊維状バイオマスフィラーの炭化方法を見出し、これを用いた WPC は優れた導電性を示す事を確認した。更に経済的な炭化収率を向上させる方法を見出した。5 親水性カーボンブラックの開発については、液中プラズマを活用する事により目的する親水性カーボンブラックが得られる事が判った。6 生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発に関しては、コンパウンド技術を確立した後、微粒子木粉を活用する事により充填量 30wt%までのインフレ成形が可能である事を確認した。7 そのた応用技術として、WPC の課題であった衝撃強度を向上させる技術を見出した。また従来困難とされていた木粉を高充填した WPC の発泡(2~3 倍)も可能とする技術を確立した。また微粒子木粉の造粒技術を確立し、微粒子木粉に係る課題を克服すると共に、この造粒物を活用した直接成形技術を開発した。

次に、これらの成果の事業化を考慮し経済的な製造プロセスの確立を行なった。併せて最適な製造委託先の検討を実施した。微粒子木粉に関しては保有の粉碎機およびコストを踏まえて木粉の粒径毎に2社を選定した。またこれらの造粒に関しても製造委託先を決定し、量産試作を実施し問題がない事を確認した。酵素糖化に関しては、工業用酵素を用い大型反応槽を有する2社で試作し、反応槽、固液分離設備、乾燥設備、品管設備の整っている1社に絞り込みを行なった。また得られた製品も評価し、これまでのラボ品と略同等である事を確認した。バイオマス繊維の炭化は、連続式の常圧過熱水蒸気設備を借用し、連続生産の実験を行ない安定して量産できる事を確認した。得られた綿状の繊維状炭化物のコンパウンドに関しても、バッチ式混練機を有するコンパウンドメーカーのパイロット設備により実験を行ない量産化の目途を得た。木粉のケミカル処理（アセチル化）に関しては、過熱水蒸気設備を活用した連続プロセスを簡易的に作製し実験を行ない、前処理プロセス+反応プロセスの2段階プロセスが好適であると結論した。また微粒子木粉を活用したWPCの高性能化技術として、新たな衝撃向上技術を見出した。この技術により、木粉を高充填したWPCでも耐衝撃性を保持することが可能となった。また微粒子化によって発生するハンドリングや生産性に関する課題に対して、コンパウンドプロセスを省略し直接成形する新製造プロセスを見出した。

市場開発のため積極的にユーザーとの取組みを推進した。開発技術や開発製品に関して

様々な分野で、非常に高い関心がある事が確認された。また大手ユーザーを含む幾つかの企業と共同で取り組む事が決まり、事業化の可能性が確認された。

## **\* 学会・研究会活動**

本技術の宣伝を実施すると共に多くの意見、アドバイスを得る目的で、学会・研究会に積極的に参加した。京都工芸繊維大学との共同発表を含め表6に示す学会・研究会で発表を行なった。

**表6. 参加した学会、研究会の一覧**

- |                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <ul style="list-style-type: none"><li>①プラスチック成形加工学会年次大会</li><li>②成形加工シンポジア</li><li>③千葉県複合材料技術研究会</li><li>④オートモーティブコンポジット研究会</li><li>⑤フィラーシンポジウム</li><li>⑥ベント研究会</li><li>⑦日本複合材料学会</li></ul> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|



## 最終章 全体総括

### 1. 結論

地球環境問題の一つにCO<sub>2</sub>問題があり、この対策として森林の育成があるが、そのためには間伐が必須である。間伐を継続して行くには間伐材の用途開発が重要となる。現在の間伐材の用途としては、間伐材をチップ化して用いる燃料用ペレット、木粉にしてプラスチックと混ぜ合わせたWPC（木粉とプラスチックの複合材料）、木粉を糖化発酵させて得られるエタノール（大学や公設機関で盛んに研究されている）があるが、いずれも付加価値が低いものであった。特にWPCに関しては、期待は大きかったものの、単に粗粉碎した木粉（粒子径が150～500μm）と市販のプラスチックを二軸混練機でコンパウンドした物が中心で、物性が低く且つ外観も悪く、そのため用途も日用・雑貨品に限られ本格的なビジネスに至っていないのが現状であった。

そこで、本研究開発は、木粉の高付加価値化を目指し、木粉の超微粉化技術、前処理技術、効率的な糖化技術、分離技術、炭化・黒鉛化技術、フィブリル化技術などを組み合わせる事により、難燃性、導電性など様々な機能性を有する付加価値の高い機能性バイオマスフィラーの創製を図り、工業材料分野に展開できるバイオマス材料を開発する事とした。目標とした機能性バイオマスフィラーの概要を図40に示す。まず木粉の形状制御の一つとして超微粉碎し微細木粉を製造する。次に酵素により糖化し易いように、この微細木粉を物理的ないし化学的に前処理する。この処理木粉を高性能WPCや生分解性フィルム用フィラーとして活用する。更にこの処理木粉を酵素糖化し、溶液（糖液）と残差物（リグニン成分物質）に別け、残差物は難燃剤として活用する。また糖液は液中プラズマで炭化させ親水性カーボンブラックを製造する。前処理でフィブリル化した木粉もしくは繊維状木粉を用い、これを炭化・黒鉛化することにより、導電性フィラーや高剛性フィラーを製造する。これらの技術により、付加価値の高い一連の機能性バイオマスフィラーを創出する。

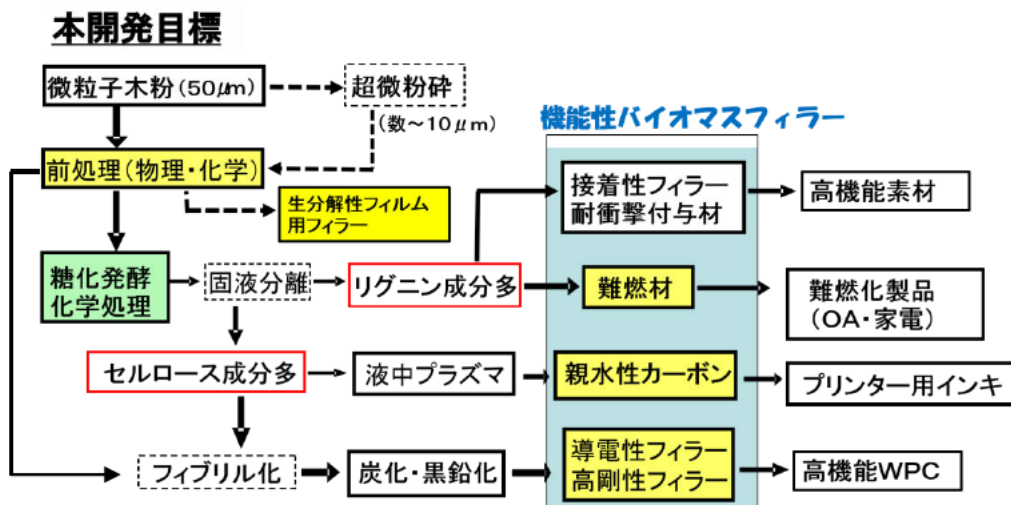


図40. 計画した機能性バイオマスフィラーの概要

まず各期の研究開発の主眼点を表7に示す。

第一期は期間も短い点及び目標とする機能性バイオマスフィラーが多岐に渡る点、これまでに余り検討された事例が無い点を考慮し、各テーマを推進するために計画した技術が妥当であるかを確認することを中心に検討を行なった。合わせて問題点、課題を抽出し、その解決のための技術を見出す事に注力した。その結果、当初計画した技術に大きな誤りがない事を確認した。

第二期は、各テーマの目標値を達成するために、それぞれの技術の深耕を図ると共に課題をブレイクスルーするためのオリジナル技術の探索に注力した。併せてユーザー訪問を精力的に実施し、開発材料について意見交換を通じて市場性の確認を行なった。これらの意見を参考に市場性の高いテーマへの絞り込みを行なった。

第三期は、次年度からの事業化を念頭において、開発テーマの経済的な製造プロセスの構築を中心に検討を行なった。併せて最適な製造委託先の検討も実施した。また市場開発を促進するため

ユーザーとの共同取組の推進に力を注いだ。

表7. 各期における研究開発の主眼点

|                  |                                                                                     |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 第1期 H26/10～H27/2 | 各テーマを推進するために <u>計画した技術の妥当性の確認</u> を主に研究開発を実施。併せて <u>課題の抽出とその解決のための技術調査、検討</u> を実施   |
| 第2期 H27/4～H28/2  | 目標達成のための各技術の深耕を図ると共にオリジナル技術の構築を図る。併せてユーザーとの接触を密にし、 <u>開発材料の市場性を確認、テーマの絞り込みを実施</u>   |
| 第3期 H28/4～H29/2  | <b>事業化を目指して</b> 、絞り込んだテーマの経済的な製造プロセスの構築および製造先(製造ライン)の選定を実施。更に <u>ユーザーとの共同取組みの推進</u> |

## 2. 研究開発成果のまとめ

各開発テーマの達成度を表8に示す。1 効率的な糖化技術の確立Ⅰ（1-1 バイオマスフィラーの形状制御、1-2 バイオマスフィラーの前処理）、2 効率的な糖化技術の確立Ⅱ、3 難燃性を有する機能性バイオマスフィラーの開発、5 高剛性バイオマスフィラーの開発は目標数値をクリアーし、達成率は100%となった。4 導電性を有するバイオマスフィ

ラーの開発は優れた導電性フィラーとなったが、当初設定した数値までに至らず達成率は 80%程度と判断した。6-1 親水性カーボンブラックの開発、6-2 生分解性バイオマスフィラーの開発は、他テーマを優先し途中で研究開発を中断したため未達となった。ただ親水性カーボンブラックは、糖化液を液中プラズマにかける事により親水性カーボンブラックが生成できる事は確認したが、水を飛散させるに膨大なエネルギーが必要で経済的でない事が判明した。この対策として蒸気プラズマを計画したが、上記前述の理由により実験するには至らなかった。生分解性バイオマスフィラーに関しては、木粉形状を微細で且つ球形化（低アスペクト比化）することにより、溶融張力の低下が抑制されその結果最大延伸倍率が向上し、木粉充填量 30%までインフレーション成形が可能となった。ただし目標の 50%までには至らなかった。分級等で粒径の大きい部分等を取り除けば更に高充填も可能となると考えられるが、コストが上がり実用的でなくなると判断した。

表 8. 各研究開発テーマの達成度

| サブテーマ名                    | 目標値                                    | 達成率           | 特記                       |
|---------------------------|----------------------------------------|---------------|--------------------------|
| 1-1 バイオマスフィラーの形状制御        | 粒子径20μm以下<br>(粒子径10μm以下)               | 100%          |                          |
| 1-2 バイオマスフィラーの前処理         | 糖化率24Hrで50%以上                          | 100%          |                          |
| 2 効率的な糖化技術の確立Ⅱ            | 糖化率24Hrで50%以上                          | 100%          |                          |
| 3 難燃性を有する機能性バイオマスフィラーの開発  | リグニン成分50%以上<br>1/16インチUL規格V-0          | 100%          |                          |
| 4 導電性を有する機能性バイオマスフィラーの開発  | 30%(最終10%)で導電性が発現すること                  | 80%           | 20%で導電性が発現<br>最終目標10%は未達 |
| 5 高剛性バイオマスフィラーの開発         | GF強化樹脂の弾性率の70%以上<br>(CF強化樹脂の弾性率の70%以上) | 100%<br>(80%) | CPPPの約60%で最終<br>目標未達     |
| 6-1、親水性カーボンブラックの開発        | 水に容易に分散すること                            | 60%           | 3期は他テーマ優先                |
| 6-2 生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発 | 粒子径20μm以下、且つフィルム強度が無添加の60%以上           | 50%           | 3期は他テーマ優先                |

次に、各テーマに関して開発した代表的な技術の概要を示す。

#### 1-1 バイオマスフィラーの形状制御

木粉の超微粉化については、目標の木粉の平均粒子径が 20 μm, 最終目標 10 μm 以下を

達成した。各種の粉碎機を調査、検討した結果、超微粉碎機としては、気流式高速ローターミルおよび高圧ジェットミルが適していた。特に高圧ジェットミルの粉碎条件を適切化することにより 10 $\mu$ m 以下が可能であった。但し何れも生産性が著しく低くなり経済性に課題が残った。そこで、この生産性を向上させる検討を行ない、粗粉を予め前処理を行なった後に微粉碎機に投入する事により、生産性（生産効率）が大きく向上する事を見出した。これらの知見を基に、適した粉碎機を有する外注先を決定した。

## 1-2 バイオマスフィラーの前処理

酵素による糖化反応を行なう前に、過熱水蒸気による前処理を行なう事で糖化効率が大幅に向上する事が判った。また糖化効率を向上させる処理条件を把握した。更に木粉形状としては、粒子径の小さい物ほど糖化率が向上し平均粒子径 20 $\mu$ m で糖化率 50%以上の目標値をクリアする事が判った。また粒子径の他にフィブリル化する事で糖化率が向上する事も確認した。

木粉のケミカル処理の一つとして無水酢酸によるアセチル化を検討し、アセチル化木粉を用いたWP Cは、課題であった臭気、色相、耐候性、耐水性などが大幅に改善される事を見出した。また事業化経済性を考慮し安価なアセチル化プロセスを検討した結果、過熱水蒸気装置を使用する事により、①反応、②未反応物除去、③不要生成物除去、④乾燥を一つの設備で短時間に行なう事ができる事を見出した。この知見を基に製造プロセスを検討し、過熱水蒸気装置を用いた2ステップの製造プロセスを確立した。

## 2. 効率的な糖化技術の確立Ⅱ

糖化酵素に関しては、酵素を選定し前処理（過熱蒸気処理）した木粉を使用する事で糖化効率 50%以上の目標値を達成した。更にセルラーゼとヘミセルラーゼを併用する事で糖化率が著しく向上する事を見出し、この知見により酵素添加量を 1/2 に減すことが可能となった。次に事業化を踏まえ、酵素価格の安価な工業用酵素を用い外部の大型反応槽による試作を実施し、ラボ実験結果が略再現できる事を確認した。また委託製造先の選定を行なった。

## 3. 難燃性を有する機能性バイオマスフィラーの開発

糖化濾過後の残差物（リグニン系物質）とリン系難燃剤を組合せる事により、P P I に対して優れた難燃効果を発揮する事を見出した。この効果を活用して、目標のUL難燃規格で V-0 を達成した。更にユーザー評価にて本効果を確認した。また PC/ABS アロイ材の材料メーカーと協力して検討を実施し、PC/ABS においてもリグニン系木粉とリン系難燃剤の併用効果があり、UL難燃規格の V-0 を達成できる事を確認した。更に高価なドリツップ防止剤（PTFE）を省略できる利点もある事が判った。

## 4. 導電性を有する機能性バイオマスフィラーの開発

バイオマスの形状を維持した炭化条件を見出した。また炭化設備として過熱水蒸気を用いれば、短時間で炭化物が得られる事も判った。但し炭化収率が低い課題があったが、予めバイオマスを前処理した後に炭化することにより、炭化収率が大幅に向上する事を見出した。この繊維状炭化物は嵩比重が小さく綿状となるため二軸混練機ではコンパウ



ンド困難となる問題を有していたが、バッチ式混練機を用いる事によりコンパウンドが可能である事を見出した。バッチ式混練機のパイロット設備を有するコンパウンドメーカーで量産化も可能である事も確認した。得られた繊維状炭化物を使用したWPCは、従来の木粉の炭化物を用いたWPC（充填量約 40%）に比較し少ない添加量（20%）で導電性を発揮する事を確認した。ただ目標とした充填量 10%までには至らなかった。

### 5、高剛性バイオマスフィラーの開発

アスペクト比の大きいバイオマスフィラーを用いることで、目標とするGF強化樹脂の弾性率向上効果の 70%以上を達成した。図 4 1 に示すように、GF よりも比重の小さいこの高剛性バイオマスフィラーを用いたWPCは、比重換算すると GFPP よりも高い弾性率を示し軽量化できる利点がある事も判る。またユーザー評価も実施した。評価結果は表 9 に示すように、比重換算すると十分 GFPP の代替が考えられるとの結論が得られた。

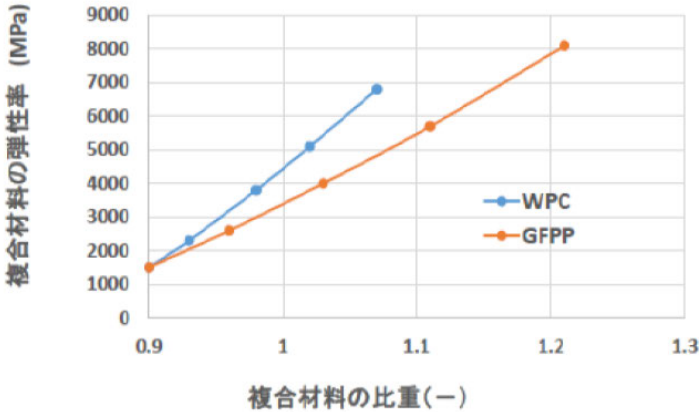


図 4 1. GFPP と WPC の比重と弾性率の関係

表 9. ユーザーでの評価結果

|           |       | PP/繊維状バイオマスフィラー | PP/GF |
|-----------|-------|-----------------|-------|
| 繊維量       | w t % | 30              | 20    |
| 比重        | —     | 1.04            | 1.04  |
| 引張強度      | MPa   | 68              | 92    |
| 23℃引張弾性率  | MPa   | 4390            | 3800  |
| 80℃引張弾性率  | %     | 2310            | 2290  |
| 曲げ強度      | MPa   | 87              | 106   |
| 曲げ弾性率     | MPa   | 4960            | 4150  |
| アイゾット衝撃強度 | KJ/m2 | 7               | 9     |
| HDT (高荷重) | ℃     | 158             | 160   |



更に CFRP (炭素繊維強化樹脂) 代替を目標に高剛性化を検討した。繊維状炭化物は綿状になるためコンパウンドが困難であったが、4の導電性バイオマスフィラーの開発の項で示したようにバッチ式混練機を使用することで、コンパウンドが可能である事が判った。この設備を使用して検討した結果、目標値とした CFRP の弾性率の 70%以上には及ばなかったものの略近い弾性率まで向上することが確認された。

6-1 の親水性カーボンブラックの開発および 6-2 の生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発は、2年度までは検討を進めたもののテーマの絞り込みの結果、3年度は他テーマを優先したため検討を中断した。但し、2年度までに幾つかの知見が得られているので、その結果を簡単に示す。

6-1 の親水性カーボンブラックの開発では糖化反応後の濾液を使用し、液中プラズマによる炭化実験を行なった。親水性カーボンブラックが生成するものの糖化濾液を直接液中プラズマにかけて親水性カーボンを製造する方法は、水溶液で水が多いため非常にエネルギーロスが多く且つ時間も長くかかるため経済性が無いことが判った。そこで、上記プラズマによる検討を行なう計画を立てていたが、時間的に他テーマを優先する事として実験設備案を立案した段階で中断した。

6-2 の生分解性フィルム用バイオマスフィラーの開発に関しては、本研究開発で開発した微粒子木粉 (20  $\mu\text{m}$ ) と生分解性樹脂を用い WPC を製造し、インフレーション法によるフィルム成形を行なった。木粉の充填量 30wt% まではフィルム成形が可能であったが、それ以上は成形が困難であった。充填量 50wt% 以上にするには、更に微粒子化するか若しくは分級による粗粒子を除去するか等が考えられるが、コストが上がりビジネスとして成立が困難と判断し他テーマを優先する事とした。

## 7. 事業化のための関連技術の開発について

### 7-1, WPC の高衝撃化

開発した微粒子木粉およびケミカル処理木粉の用途として WPC が考えられ、事業化を推進するには重要な用途である。WPC の大きな欠点の一つに衝撃強度が低いことがあり、工業材料として展開するための大きな障壁になっている。この衝撃強度の向上技術についても検討を行なった。その結果、特性の異なる 2 種類の衝撃改良材 (エラストマーと微粒子フィラー) を併用することで相乗効果が発現し、開発した微粒子木粉と組み合わせる事で、これまで困難とされていた IZOD 衝撃強度が二桁 (10KJ/m<sup>2</sup> 以上) の高衝撃 WPC を可能とした。更に検討をすすめ、有機系の新規衝撃改良材を見出し、木粉を高充填した WPC でも高い衝撃強度を保持する事を可能とした。本技術は衝撃強度だけでなく、引張強度や弾性率も向上する長所を有している。

この特徴ある衝撃改良技術に関して、権利化として特許出願を行なった。

### 7-2, WPC 成形品の新規製造プロセスの開発

高性能WPCには微粒子木粉やケミカル処理木粉が必須であるが、これらは嵩密度が小さく非常に嵩高くなるため、コンパウンドに関して生産性が低くなるなど多くの課題が生じて来る。そのためWPCの製造コストが上がり、工業材料分野への展開に障壁となる可能性が考えられる。そこでコンパウンド工程を省略し、直接射出成形によりWPC成形品を得る新成形プロセスを検討した。それには射出成形機内のスクリーンで木粉が十分分散する必要があり、そのためには分散性に優れた木粉の造粒品（マスターバッチ）を開発する事が重要となる。幾つかの造粒法を検討した結果、高速ミキサーを使用して製造した造粒品は木粉の分散に優れ、コンパウンドと同等以上の成形品が得られる事を確認した。またベント式射出成形機を使用すれば、乾燥工程も省略できる事も確認した。これらの結果から、経済的に安価なWPC成形品を製造する新成形プロセス（図4-2）が可能となった。

### 直接射出成形によるWPC成形品の製造プロセス



図4-2. GFPPとWPCの比重と弾性率の関係

### 7-3. WPCの発泡成形

微粒子木粉の製造技術の検討の中で、タンデミングミルにより粉碎した木粉は図4-3の電子顕微鏡写真に示すように微細で且つ疑似球状化（低アスペクト比化）していることが判る。この低アスペクト比木粉を充填したWPCの溶融体の最大延伸倍率を、メルテンション測定機を用いて調べた。粒子が小さくなるに従い、更にアスペクト比が小さくなるに従い最大延伸倍率が大きくなり溶融張力が向上している事が確認された。そこで、従来多量に木粉を充填したWPCの発泡成形は困難とされていたが、この特性を利用し発泡成形を試みてみた。図4-4に木粉を51%含むWPCの2倍発泡品の断面写真を示す。上手く発泡しており、木粉高充填WPCの発泡成形品も発泡倍率2～3倍までは可能となり、建材や内装材等への展開の可能性が出て来た。

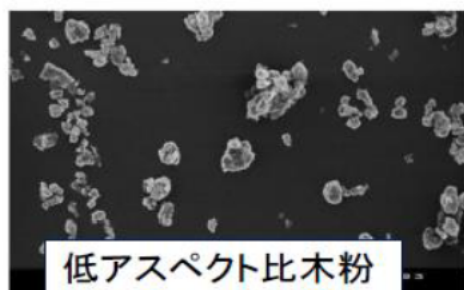


図4-3. 低アスペクト比木粉の電子顕微鏡写真

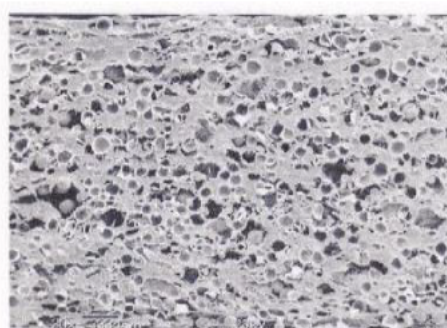


図4-4. WPC発泡品の断面写真

研究開発の進捗状況に合わせて、開発品の市場性（市場の要求に合致しているか、ユーザーはどのように開発品を見るか等）を確認するためユーザーとの打合せおよびユーザー評価を積極的に推進した。訪問したユーザーの一部を表10に示す。その中で協力して開発を進めたいとする企業も幾つか見出す事が出来た。機能性バイオマスフィラーを用いた高性能WPCについては、大手OA機器メーカー1社と、また自動車部品メーカー1社と取組みを開始した。難燃性バイオマスフィラーに関しては樹脂メーカー2社でユーザー評価が進んでいる。またパレットとしての取組みも開始した。射出成形加工メーカー1社とは直接射出成形によるWPC成形品の技術開発を共同して進める事になった。また多くの訪問先企業でサンプル供給依頼があり、開発品への期待が大きいことが確認された。

表10. 訪問先ユーザーの一覧

コニカミノルタ、リコー、豊田合成、マツダ、日産自動車、伊藤忠ケミカルフロンティア、豊通ケミプラス、出光興産、出光ライオンコンポジット、三菱化学、三菱エンジニアリングプラスチックス、積水化学、ミサワホーム、ダイキョーニシカワ、リケンテクノス、日本ポリプロ、プライムポリマー、セイキグループ、日本レンタルパレット、富士ゼロックス、ダイセル、旭化成ケミカル、三菱樹脂、キヤノン、昭和電工、本田技研、タキロン、パナソニック、ジェイウイング、日本有機合成、キタイ製作所、JNC石油化学、河西工業、日泉化学、北村化学産業、原田産業、住友化学、ポリマーアソシエイト、アイデアックジャパン、英和商事、デンカ、三菱商事プラスチック、ニコン、興和テクノス、ゼオン化成、アイカSDK、エンプラス、三洋貿易、NPOテクノサポート、コバヤシ、ハリマ化成、東レ、松本油脂製薬、ユポコーポレーション、星光PMC、東芝、新興化成、大成プラス、大阪ガス、シーアイ化成、礎電線、稲畑産業、昭和インク工業、キンセイマテック、ユニテック、三井化学、

### 3. 研究開発後の課題・事業化展望

#### <研究開発後の課題（事業化における課題）>

研究開発の成果で示したように、各テーマに関しては略目標を満足する技術を確立したが、製品が多岐に渡り一つの企業ですべての製品を製造する事は困難である。微粒子木粉を製造するにも幾つかの粉碎機が必要で、これを全て完備している企業は残念ながら存在しない。更に図45に示すように、ケミカル処理木粉（アセチル化木粉）の反応槽、導電性バイオマスフィラーおよび高剛性バイオマスフィラーの炭化設備、難燃性バイオマスフィラーの乾燥設備、酵素糖化のための前処理設備の全てに過熱水蒸気設備が必要となる。しかし、製造委託先を考えても何れも過熱水蒸気設備を保持していない。そのため、最も効率的な過熱水蒸気設備の導入先を決める事が重要となる。



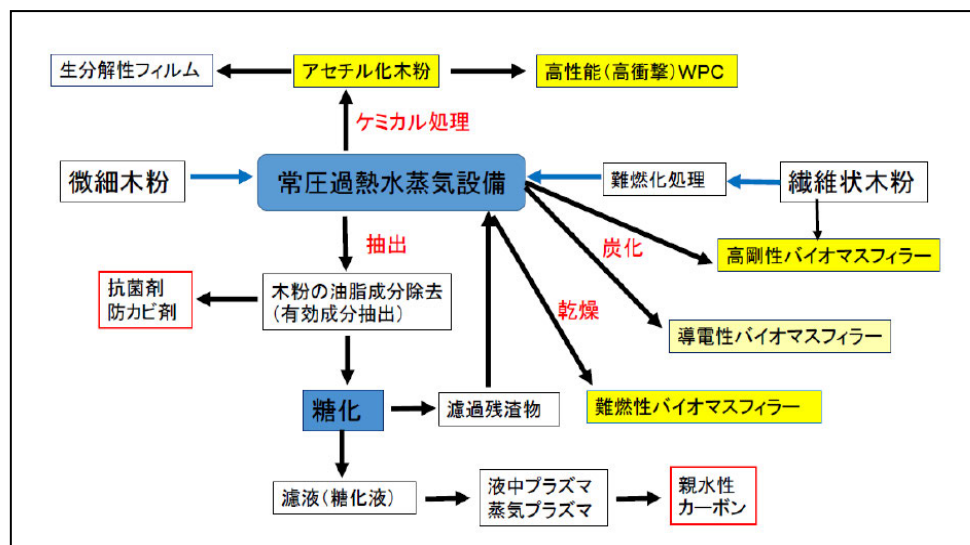


図4 5. 各製品を製造するための技術の連関の概要図

プレジールは、開発型のベンチャー企業で自社工場を持たず、研究開発した商品を製造するのに最も適した企業を選定し、委託製造するビジネスモデルの中小企業である。そのため、全てを同時に進めるような投資をする事は困難で、順次事業化を進めて行く事が必要である。

ユーザー調査結果を基に最も確実性のあるものから事業化を図るとすると、まず最初の事業化は微粒子木粉及びケミカル処理木粉とこれらの造粒品と考えられる。微粒子木粉の製造委託先として2社を選定した。50 $\mu$ ～100 $\mu$ 品の供給能力は50～100t/Mで価格はそれぞれ100～150円/Kg、また20 $\mu$ 品の供給能力は20～30t/Mで価格はそれぞれ250円/Kg程度である。

ケミカル処理（アセチル化）木粉は、過熱水蒸気設備を反応槽として活用する経済的な製造技術を見出したが、こうした設備を有する企業は無く、新たに製造設備を新設する必要がある設備投資が必要となる。微粒子木粉の物流を考えると粉碎メーカーもしくはその近くが好ましい。臭気の激しい無水酢酸を使用するためクローズの生産ラインが必要で、この点を考慮して2ステッププロセスを設計した。今後この詳細設計と投資金額の査定および投資を受け入れてくれる企業を見出す事が必要である。

微細木粉及びアセチル化木粉の造粒品もユーザーの要望が高く、最初に事業化を図る商品と考えられる。物流費を考慮すれば造粒設備は微粒子木粉が製造される場所、即ち粉碎メーカーに設置するのが最も好ましいと考えられる。

事業化の第二弾は難燃性バイオマスフィラーであり、その製造には糖化設備が必要となる。酵素糖化の委託先は既に選定済で、1000 $l$ の大型反応槽を有し、濾過、乾燥、品管設備も完備している。外注試作結果をもとに見積もった能力は、200～500Kg/Mで、約2,000円/Kgであった。反応槽の木粉濃度5%で試作を実施したが、今後木粉濃度を10%程度まであげる事により生産能力の向上およびコストダウンを図って行く計画である。

事業化の第三段としては、導電性バイオマスフィラーおよび高剛性バイオマスフィラーが来ると考えられる。これらの製造には過熱水蒸気設備による炭化が必須であるが、この設備を有し委託製造している企業はなく、今後適切なところを探して設置する必要がある。技術は確立しており且つ事業化までに余裕があるため、他の事業化の進捗状況を見ながら検討を進める予定である。

#### ＜事業化展望＞

既に表10に示したようなユーザーを訪問しており、その多くよりサンプル提供の要請を受けており、機能性バイオマスフィラーに対する需要は十分あると思われる。また具体的に取り組みを開始した企業も幾つか出現しており、市場開発は進みつつあると言える。ビジネスが成立する鍵の一つは、どのような価格で安定して供給できるかにあると考えられる。前述の設備投資を含めた課題が克服出来れば、この問題も解決されと考えられる。ただ表10で判るように訪問先は大手が中心で、工業材料分野をターゲットとしているため採用に至るまでに時間を要する事が想定され、ビジネスとなるのは2～3年後を考えておく必要がある。但し時間がかかるにしても、大手も環境の観点より天然素材の活用を真剣に考えており、将来的には確りした需要が見込まれる。一方早期の事業化を図るには、これとは別に足回りの早い中小企業との取組みを推進する必要がある。一部メーカーとの共同取組を開始しているが、中小企業への紹介や取組は十分とは言い難い。展示会やホームページ、中小の商社などあらゆる方法で中小企業との接点を増やしてビジネスに繋げて行く計画である。微粒子木粉およびケミカル処理木粉の造粒品を中心に、当初1～2年は中小企業対象に30t/M（年商1.0億）、それ以後は大手の工業材料分野が徐々に立ち上がって来るものと考えられ、3～5年後には、少なくとも300～500 t/Mに拡大したいと考えている。

次に、難燃性バイオマスフィラーや導電性バイオマスフィラーに関しては、第二段として上記事業化状況を見ながら投資を考え事業化を図って行きたい。安定供給出来れば、性能は既にユーザーで評価済みであり、付加価値も高くそれなりの需要も期待できるため、遅くとも3～5年後には事業化に結びつけたいと考えている。

#### 4. 終わりに

プレジール社は零細なベンチャー企業ですが、皆様のご支援によりました研究開発の当初の目標を略達成することが出来ました。またこの研究開発を通じ、新しい多くの知見や技術を見出すことが出来ました。サポインは目標数値を達成する事が目的ではなく、最終目標は事業化を達成する事と考えております。その意味では、これで終わりではなく将に事業化のスタートラインに立ったところです。小さな企業ですので、多岐に渡る研究成果を同時に事業化する事は困難で、優先度をつけて順次進めて行きたいと考えていますので、今後とも引き続きご支援ご鞭撻の程を宜しく願います。