

大きく花開くか セルロースナノファイバー

日本では、「日本再興戦略」改訂 2014 の中で林業の成長産業化の一つとしてセルロースナノファイバー（CNF）の研究開発を推進するという指針が出され、安価で強度の高い複合材料の開発に期待が寄せられている。

日本の CNF の研究開発体制は、世界で圧倒的な競争力を有する炭素繊維と相似形となっており、将来の展開が楽しみである。自動車用の複合材料だけでなく、まずは身近な製品から普及していくのが望ましい。

2015年2月



株式会社 旭リサーチセンター

常務取締役主席研究員 松村 晴雄

まとめ

セルロースは、植物の細胞壁の主成分であり、お互いに水素結合して整然と並んで結晶化すると鋼鉄の約10倍に相当する破断強度を持つ。 (p2)

セルロースの束であるマイクロフィブリルを利用すれば安価で強度の高い複合材料などを開発できると期待される。 (p3)

セルロースマイクロフィブリルは太さが1～100nmと細いことから現在ではナノセルロースと呼ばれるようになった。 (p3)

ナノセルロースは大きく分けて5種類がある。そのうち3つは木材などを原料とするもので、セルロースナノファイバー(CNF)とセルロースナノクリスタル(CNC)、セルロースナノウィスカー(CNW)である。また、微細な菌が作るバクテリアナノファイバー(バクテリアCNF)がある。さらに、電界紡糸法(エレクトロスピニング法)という方法で溶解したセルロースからナノファイバーを作るものがある。 (p4)

CNFの研究開発は、日本と北欧のフィンランドやスウェーデンを中心として推進されている。一方CNCの研究開発の中心はカナダと米国である。 (p6)

日本政府は、2014年6月に「日本再興戦略」改訂2014を発表した。その中で林業の成長産業化の一つとして「セルロースナノファイバー(超微細植物結晶繊維)の研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進する。」という指針を公表している。 (p6)

CNFの用途とその潜在市場については、包装、コーティングがあり、妥当な推計では5～10年後の市場は年間528万トンである。ちなみに世界の紙・板紙生産量は約4億トンである。 (p8)

CNFは日本再興戦略に取り上げられるとともに、軽くて強い複合材料という目的が前面に出てきてしまっているようである。しかし、まずは身近な製品から普及していくのが望ましいのではないか。 (p11)

CNFの特許出願状況からみた研究開発体制は、世界で圧倒的な競争力を有する炭素繊維と相似形となっている。CNFは実用化に向けた開発が走り始めた段階である。ぜひともこのよい研究開発体制が健全に発展し、炭素繊維のような競争力のある産業の育ってほしいものである。 (p12)

目 次

はじめに	1
1 セルロースナノファイバーとは	2
2 ナノセルロースの種類	4
3 セルロースナノファイバー研究の現状	6
4 CNF、CNC の用途と潜在市場	8
5 CNF による産業創出への期待	10
おわりに	14
付録 1 セルロースナノファイバーに関する特許の出願状況	15
1 世界のナノセルロースに関する特許出願状況	15
2 日本のナノセルロースに関する特許出願状況	24
付録 2 炭素繊維に関する特許の出願状況	31
1 日本のメーカーが高いシェアを持つ炭素繊維	31
2 高いシェアの基礎となる技術力	32
参考資料	41

はじめに

植物の細胞壁を形作るセルロースの束であるマイクロフィブリルは鋼鉄の10倍に匹敵する引張破断強度を持つ。セルロースの束であるマイクロフィブリルを利用すれば安価で強度の高い複合材料などを開発できると期待される。

セルロースマイクロフィブリルは太さが1～100nmと細いことから現在ではナノセルロースと呼ばれるようになった。

ナノセルロースには木材などを原料とする、セルロースナノファイバー（CNF）とセルロースナノクリスタル（CNC）、セルロースナノウィスカー（CNW）がある。また、微細な菌が作るバクテリアナノファイバー（バクテリアCNF）がある。さらに、溶解したセルロースからナノファイバーを作る電界紡糸法（エレクトロスピニング法）という方法がある。

日本では、「日本再興戦略」改訂2014において林業の成長産業化の一つとしてCNFの研究開発を推進するという指針を公表した。

CNFは高い強度だけでなく、透明性やガスバリア性といった多彩な特徴がある。しかし日本再興戦略に取り上げられたことから、軽くて強い複合材料という用途が前面に出すぎてきている。

本レポートでは、CNFの開発状況を概観する。さらに、日本のメーカーが世界で圧倒的な競争力を有する炭素繊維と比較することで、今後のCNFの研究開発の在り方について考察する

1. セルロースナノファイバーとは

セルロースは、植物の細胞壁の主成分であり、植物の形態を保つ役割を担っている。樹木は、その7割がセルロース類で構成され、セルロースどうしが絡まり束になって強い細胞組織を作っている。セルロースは、紙の主原料（パルプ）としても知られている。

図1にセルロースの構造を示す。セルロースは、千から数千個のグルコースが結合した多糖類の一種であり、長い高分子である。

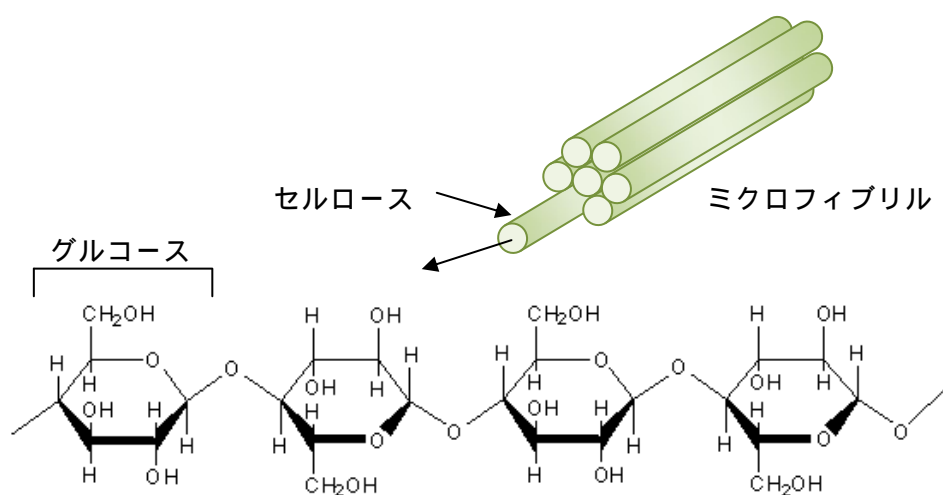


図1 セルロースの構造

資料：Chemistry for Biologists / the Royal Society of Chemistry

セルロースは、お互いに水素結合して整然と並んで結晶化すると非常に高い強度を示す。この束をマイクロフィブリル（微細繊維）と呼ぶ。2012年12月に東京大学の磯貝教授らは、マイクロフィブリルを解析して、2～6GPaの引張破断強度を持つことを明らかにした。この値は、多層カーボンナノチューブやアラミド繊維などの超高強度繊維と同程度であり、鋼鉄の約10倍に相当する強さである。炭素繊維は航空機などの材料として使用されており、乗用車への展開も期待されている。しかし、炭素繊維の価格が3,000円/kg程度と高いことが実用化への障害となっている。これに対してマイクロフィブリルは400円/kgと低価格で供給できる可能性がある。

表1 樹脂複合材に用いられる繊維の特性と価格

	CNF	PAN系炭素繊維	アラミド	ガラス繊維
密度 (g/cm ³)	1.6	1.82	1.45	2.55
引張弾性率 (Gpa)	140	230	112	74
引張強度 (Gpa)	3	3.5	3	3.4
価格 (円/kg)	400	3,000	5,000	200~300

資料：NEDO「平成20年度エコイノベーション推進事業調査委託成果報告書
[サステナブルバイオによる計量自動車部材の開発に関する調査]

そこで、マイクロフィブリルを利用すれば安価で強度の高い複合材料などを開発できると期待される。しかし、マイクロフィブリルはリグニンなどの3次元網目構造をした高分子と強固に結合しているため、取り出すことは容易ではなかった。

1977年に米国のTurbakらが初めてセルロースマイクロフィブリルを比較的容易に取り出す技術を開発した。その後、日本やスウェーデン、フィンランド、米国、カナダなど世界中で新しい製造技術が開発されるとともに、さまざまな応用開発が盛んになってきた。セルロースマイクロフィブリルは太さが1~100nmと細いことから現在ではナノセルロースと呼ばれるようになった¹⁾。

¹⁾ nm (ナノメートル) 10億分の1メートル

2. ナノセルロースの種類

ナノセルロースは大きく分けて5種類ある。そのうち3つは木材などを原料とするもので、セルロースナノファイバー（以下CNFと略称する）とセルロースナノクリスタル（CNC）、セルロースナノウィスカー（CNW）である。また、微細な菌が作るバクテリアナノファイバー（バクテリアCNF）がある。さらに、電界紡糸法（エレクトロスピニング法）という方法で溶解したセルロースからナノファイバーを作るものがある。

なお、それぞれの呼称はまだ定まっていない。例えばセルロースマイクロフィブリルという呼称を使う研究者もいる。

（1）セルロースナノファイバー（CNF）

ナノセルロースのうち太さが4～100nm、長さが5μm以上のものをセルロースナノファイバーと呼ぶ。

木材などからセルロースナノファイバーを製造する方法は物理的な方法と化学的な方法がある。物理的な方法には高圧ホモジナイザー法、マイクロフリュイダイザー法、強せん断力混練法やボールミル粉碎法などがある。こうした方法によってナノファイバーを得ることを解繊という。

化学処理によるナノファイバー製造方法としては、TEMPO²⁾酸化法がある。機能性触媒であるTEMPOを用いて酸化することにより、セルロース繊維がほぐれて均一なセルロースナノファイバーが得られる。

（2）セルロースナノクリスタル（CNC）

セルロースナノクリスタルは、太さが10～50nm、長さが100～500nmのナノセルロースであり、長さが5μm以上のセルロースナノファイバーよりも10分の1以下の短い針状結晶である。

木材を細かく砕いてナノフィブリルにすると水素結合が生じて結晶（クリスタル）

²⁾ 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical

ができる。これを強酸で処理して余分なものを取り除くことによりCNCを製造する。

(3) セルロースナノウィスカー (CNW)

セルロースナノウィスカーは、欧州でのセルロースナノクリスタルの呼称である。短い針をしていることからウィスカーと呼ばれる。

(4) バクテリアナノファイバー (バクテリアCNF)

CNF、CNC、CNWが木材などを原料としているのに対して、バクテリアナノファイバーは酢酸菌などの微生物がつくるセルロースである。1993年に一大ブームを引き起こしたナタデココは、微生物が作るセルロースであり、バクテリアセルロースと呼ばれる。植物が作るセルロースより純度が高く、非常に細い構造である。バクテリアCNFの構造の基礎骨格は植物から生産されるセルロースと同じであるが、菌から分泌されたセルロースのミクロフィブリルがそのままの太さで微細な網目構造を形成しており、太さは植物系セルロースの約100 ~ 1000 分の1 と非常に細い。またバクテリアCNFは生分解性や保水性に優れている。

(5) 電界紡糸法によるナノセルロース

電界紡糸法はシリンジに入ったポリマー溶液とコレクター電極間に高電圧を印加することで、シリンジから押出された溶液が電荷を帯び、細かな繊維となってコレクターに付着するもので、さまざまなポリマーからナノファイバーを製造できる。

ポリマー溶液として、セルロースアセテートを用いればセルロースナノファイバーができる。

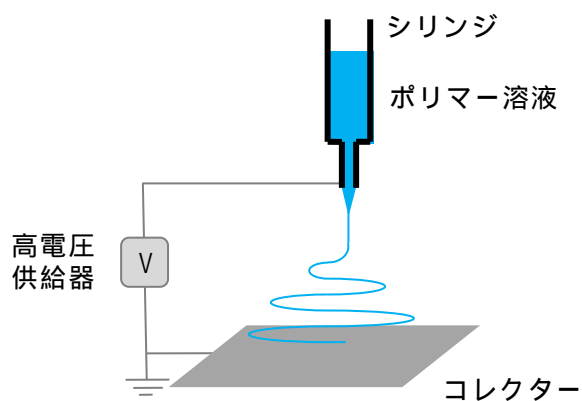


図2 電界紡糸法のイメージ

3. セルロースナノファイバー研究の現状

CNFの研究開発は、日本と北欧のフィンランドやスウェーデンを中心として推進されている。一方CNCの研究開発の中心はカナダと米国である。なおこうした国と地域におけるCNF、CNCの研究の推移を特許の出願状況をもとに分析した結果を付録1に示した。

(1) NFの研究開発状況

(a) 本のCNF、CNC研究開発状況

日本では新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のプロジェクトとして表2に示すCNFの研究開発が行われてきた。CNFの製造技術（変性、複合化）といった基礎的な研究と、包装部材や自動車用部材といった特定の材料に焦点を絞った開発が行われてきたことが分かる。

表2 CNFに関するNEDOプロジェクト

プロジェクト名	実施期間	実施者
変性バイオナノファイバーの製造及び複合化技術開発	2007～2010	京都大学、京都市産業技術研究所、産業技術総合研究所、王子製紙、日本製紙、三菱化学、DIC社、住友ゴム
セルロースシングルナノファイバーを用いた環境対応型高機能包装部材の開発	2007～2009	花王、日本製紙、東京大学
セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発	2010～2012	王子ホールディングス、三菱化学、DIC、京都市 京都大学

日本政府は、2014年6月に「日本再興戦略」改訂2014を発表した。その中で林業の成長産業化の一つとして「セルロースナノファイバー(超微細植物結晶繊維)の研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進する。」という指針を公表している。これを受けて、8月には農林水産省、経済産業省、環境省の課長クラスによる「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」が新設された。

一方6月に産学官のコンソーシアム「ナノセルロースフォーラム」が発足した。関

係者相互の情報共有、意見交換、研究開発連携を進めるオールジャパンベースの場の構築が目的である。また、CNFの評価技術の国際規格化の推進も活動の一つであり、日本が国際的に優位に立つことも視野に入っている。

(b) 北欧のCNF、CNC研究開発状況

北欧では、産学官が連携して研究開発を進めており、実用化、事業化に向けて世界をリードしている。具体的にはスウェーデンの研究企業であるInnventiaが2011年2月に世界で最初のCNF製造用パイロットプラントを稼働させた。日産100kgの規模である。また11年11月にフィンランドの製紙・製材会社であるUPMキュンメネはCNFのプレ商業生産プラントを稼働させた。

(c) 北米のCNF、CNC研究開発状況

北米でもCNF、CNC、特にCNCの実用化、事業化へ向けた産官学の共同研究開発が進められている。カナダのCNC商業化のために設立されたジョイントベンチャーであるCelluForceが2012年1月に世界で最初のCNCの実証プラントを稼働させた。また、12年7月に米国森林局がCNCのパイロットプラントを建設した。生産能力は週30kgである。

4. CNF、CNCの用途と潜在市場

パルプと製紙業の協会であるTAPPI (The Technological Association of the Pulp and Paper Industry) は、CNFの用途とその潜在市場(5~10年後)について報告している。その「妥当な推計」では、図3に示すように、包装、コーティングの年間528万トンが一番大きな市場である。次に大きいのがプラスチック包装の置換、セメント、自動車車体となっている。ちなみに世界の紙・板紙生産量は約4億トンである。

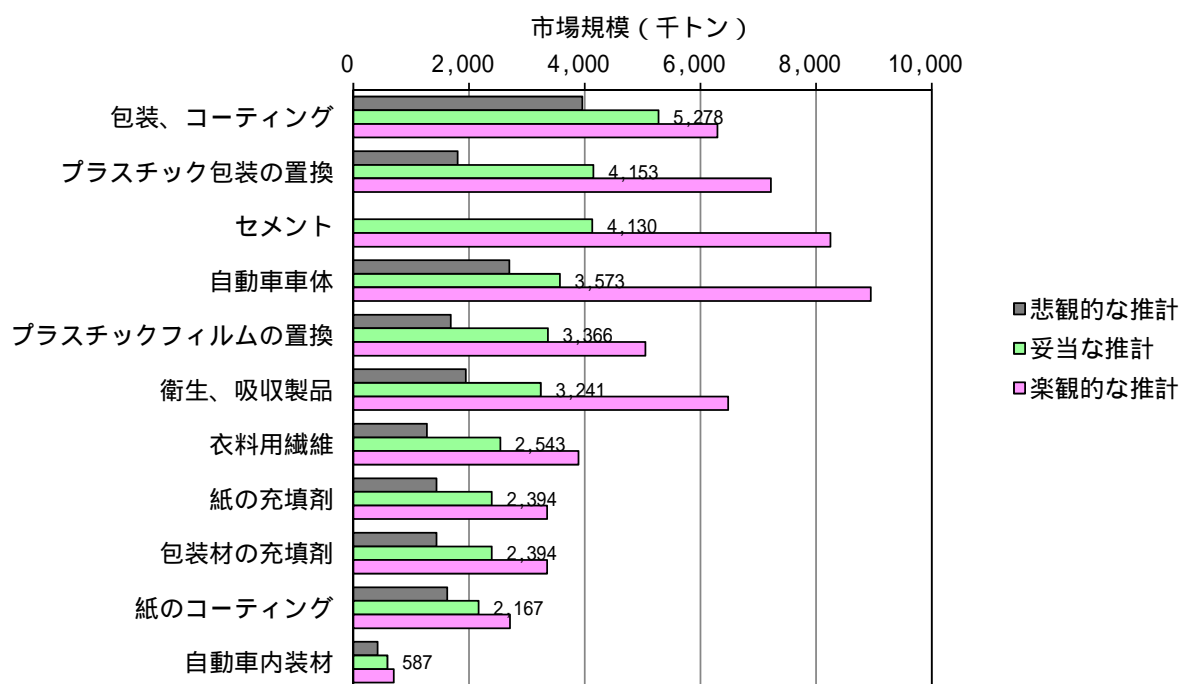


図3 CNFの潜在市場(大)

資料:JOHN COWIE, et. al., "Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products? Part 2: Volume estimates," TAPPI JOURNAL, VOL.13 NO.6, 59-69, 2014.

TAPPIは潜在的な市場規模は大きくないが有望な市場も推定しており、図4に示すように、石油・ガス産業用のエアロゲル、断熱材などが挙げられている。なお、炭素繊維が使われている航空機についてはCNFが代替することはほとんどないという推計になっている。

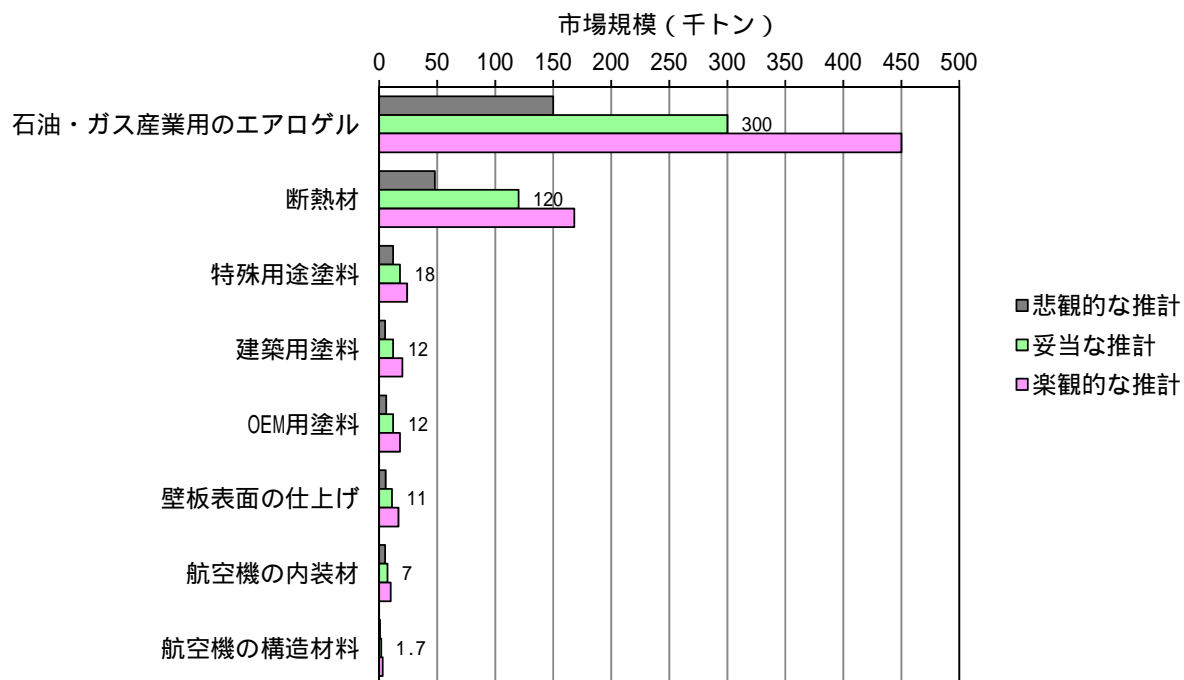


図 4 CNF の潜在市場(小)

資料: JOHN COWIE, et. al., "Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products ? Part 2: Volume estimates," TAPPI JOURNAL, VOL.13 NO.6, 59-69, 2014.

5. CNFによる産業創出への期待

TAPPIの推計にもあるように、CNFはさまざまな用途への展開が可能であり、新たな産業を切り開く可能性がある。表3は特許出願件数の多い企業のホームページが自らのCNFの用途について記載しているものを整理したものである。フィルター、セパレーター（電池やキャパシターなど）から食品、医療、ヘルスケアまで多くの用途が記載されている。これらはCNFを単独でフィルム化したり、不織布にして使うものや、樹脂などと複合材にして使うものなどさまざまな形態で使われる。当然のことながらCNFのメーカーである製紙会社では多方面の用途に応用可能であるといっているのに対して、ユーザー企業は自社の得意な分野での応用に限定した記載となっている。

表3 特許出願件数の多い企業のホームページに記載のCNFの用途

企業名	フィルター、セパレーター	包装部材	エレクトロニクス	複合材	食品、医療、ヘルスケア	その他
王子製紙グループ	フィルター、セパレーター	ガスバリアフィルム	エレクトロニクス	建材、セルロースナノファイバー補強プラスチック	医療、食品、医薬品	触媒、抗菌、脱臭、輸送機器
日本製紙	フィルター部材	高ガスバリア包装部材	エレクトロニクスデバイス、透明表示体	ナノ複合材料（自動車部品）	食品、医薬、化粧品、ヘルスケア	塗料
三菱製紙	不織布セパレーター、ろ材					
旭化成	機能性フィルター、セパレーター		低熱膨張性基板材料		医療用機材、イムノクロマト法診断薬の発色材料、ラテックス凝集法診断薬	
花王		包装材料				
凸版印刷		高機能包装材料	エレクトロニクス関連、大型ディスプレイ、有機ELディスプレイのフレキシブル基板、太陽電池、透明基材	繊維、樹脂との複合化材、建築材	医療材料やヘルスケア材、ライフサイエンス関連	印刷、吸着剤、触媒、帯電防止剤
三菱化学	フィルター、セパレーター		大型ディスプレイ、有機ELディスプレイのフレキシブル基板、太陽電池、エレクトロニクス、発光ダイオード(LED)の封止材	建材	医療	触媒、抗菌、脱臭、輸送機器
ダイセル						透明フィルム、樹脂ガラス

各社のホームページから ARC 作成

一方、経済産業省やNEDO、環境省のプロジェクトや事業紹介では、「軽量で高強度の次世代セルロースナノファイバー」といった表現が多く、例えば「自動車の部材として使用すればCO₂の大幅な削減につながる」という記載が表に出てくる。もちろん、自動車の軽量化に応用できれば社会的、経済的、環境的インパクトは高いが、実用化に至るには越えなければならない壁が幾重にもある。

例えば、自動車会社3社の炭素繊維とCNFに関する日本特許の出願状況をみると、表4に示したように3社とも炭素繊維に関しては100件以上の特許出願があるが、CNFについては本田技研工業と日産自動車から1件ずつ出願されているだけである。しかも本田技研工業の特許出願は偏光の解消のためにCNFを使うものであり、日産自動車はバクテリアセルロースをキャパシターに用いるものである。CNFを用いた自動車部品や構造材に関する特許は自動車会社3社からはまだ出願されていない。

表 4 自動車会社からの炭素繊維および CNF に関する特許

企業名	炭素繊維	CNF	発明の名称（説明）
トヨタ自動車	149	0	
本田技研	126	1	表示装置、自動車用表示装置、及び表示装置の製造方法（偏光の解消）
日産自動車	111	1	電気二重層キャパシタ（バクテリアセルロース）

北欧や北米の研究開発に関する報告書では、CNF、CNCの開発は、紙の国内需要量の構造的な減少が進行する中で、紙以外の新規事業の開拓が課題となっており、国による製紙業界の支援策であると明確に書いてある。日本でも当初は製紙業界の支援ということが明確にうたわれていた。しかし、日本再興戦略に取り上げられるとともに、軽くて強い複合材料という用途が大きく前面に出てきてしまっているようである。

CNCの説明では、「鋼鉄の1/5の軽さで、鋼鉄の5倍の強度」といった表現がしばしばみられる。かつてデュポンが開発したナイロンのキャッチフリーズは「石炭と水と空気から作られ、鋼鉄よりも強く、クモの糸より細い」というものだった。似たような表現だが、ナイロンはストッキングを始めとした身近な製品から普及が進み、のち

には自動車のタイヤにも用いられるようになった。CNFもまずは身近な製品から普及していくのが望ましいのではないか。

炭素繊維は、日本のメーカーの独壇場である。東レグループや東邦テナックスグループ、三菱レイヨングループの日本メーカーが世界の生産能力のシェアの60%を占めている。付録2で明らかにしたように、この競争力の源泉は、継続的な素材開発が精力的に行われていることにある。図5に示した通り、特許の出願件数をみると、上記の3社からの特許出願件数が突出しており、その下で多数の企業による応用開発が行われていることが分かる。

一方、CNFについても図6に示す通り、王子製紙グループや日本製紙という素材メーカーからの特許出願件数が突出しており、

その下に多数の企業による応用研究が行われていることが分かる。すなわち、世界で圧倒的な競争力を有する炭素繊維と相似形の研究開発体制となっている。CNFは実用化に向けた開発が走り始めた段階である。ぜひともこのよい研究開発体制が健全に発展し、炭素繊維のような競争力のある産業の育ってほしいものである。

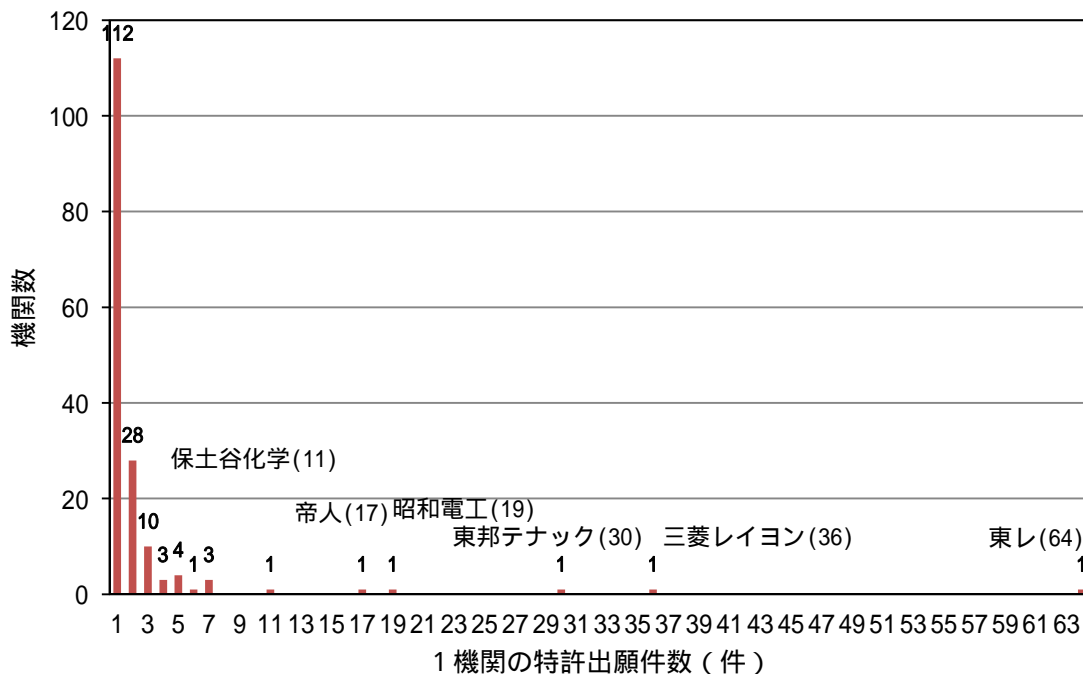


図5 日本の1機関当たりの炭素繊維関連特許の出願件数と機関数の関係(2010年)

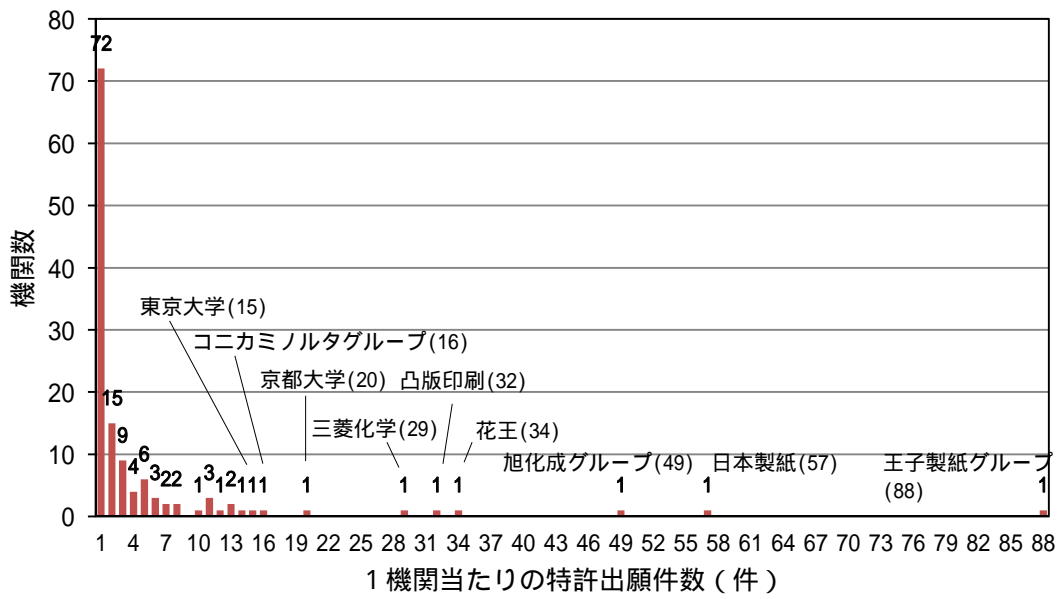


図 6 1 機関当たりの CNF 関連特許の出願件数と機関数の関係

おわりに

北欧、北米とともにCNF、CNCの研究開発の中心の一つである日本では、CNFが「日本再興戦略」改訂2014の中で推進するテーマの一つに位置付けられた。

CNFの研究開発には、紙の需要量の構造的な減少が進行する状況を受けて、国による製紙業界の支援策であるという側面がある。そういう意味では、必ずしも未来を切り開く画期的な研究開発という位置づけにはない。

そうはいうもののCNFは高い引張断裂強度やガスバリア性、透明性などの特徴を持っており、自動車の部材や食品包装材、光学フィルムなど多彩な用途に展開できる可能性があり、将来の発展が楽しみな素材である。しかし、再興戦略の研究開発テーマとして取り上げられることによって、自動車の軽量化材料の開発だけがクローズアップされるようになってきた。

幸いなことに、製紙会社によるCNF製造技術の磨き上げとユーザー企業による多彩な用途開発という研究開発体制がすでにできている。この体制は日本が高い国際競争力を有している炭素繊維と同じものである。

地球環境問題対策への貢献という意味で自動車軽量化部材にスポットを当てることは重要であり、そのことによってCNF製造技術のさらなる向上が期待される。しかし、まずは身近な用途開発が多数の企業によって次々と実用化されることによって日本のCNF産業が長期にわたる高い国際競争力を持ったものに成長してほしいと思う。

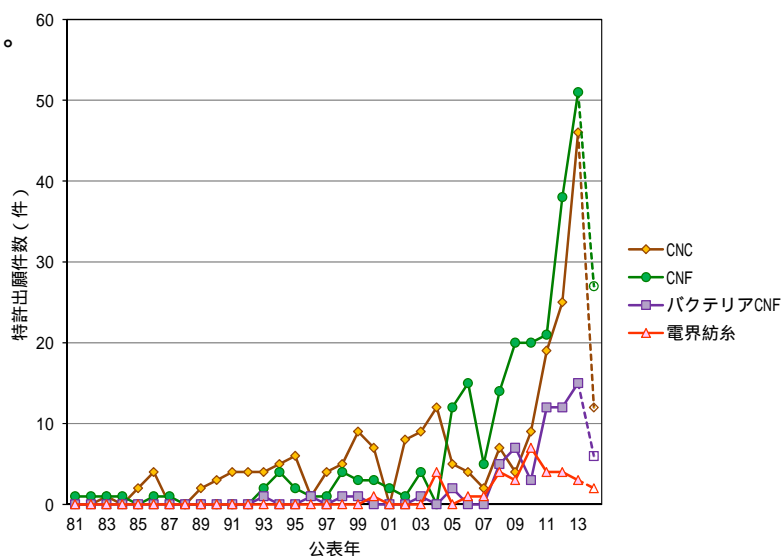
付録1. セルロースナノファイバーに関する特許の出願状況

1. 世界のナノセルロースに関する特許出願状況

(1) ナノセルロースに関する特許出願件数の推移

欧州特許庁の特許データベースを用いて、表題と要約に「ナノ(nano)」と「セルロース(cellulose)」、「微細(fine)」、「フィブリル(fibril)」という単語を含む特許を検索して1,562件を得た。発明の名称および要約を見て、関係のないものを除去して583件が得られた。これらをナノセルロースの種類によってCNF、CNC、バクテリアCNF、電界紡糸の4つに分類した。なお、日本の特許出願明細書をみると、発明の名称と要約には上記の検索ワードが含まれず、請求項に書かれているものがあり、漏れがあると考えられる。こうした制約はあるものの、世界のナノセルロースの開発状況を概観するために以下の分析を行った。

各種ナノセルロースの特許出願件数の推移を図附1-1に示す。なお、2014年は10月2日までの件数であるため、点線で示した。図2以降も同様に表示した。図附1-1を見ると、CNCの特許は1980年台半ばから件数が増加し、04年には年間10件以上の出願に増加した。その後出願件数が減少したが、07年以降急激に特許出願件数が増加している。これに対してCNFの特許出願件数は04年頃から増加しており、13年には年間50件を超える出願となっている。



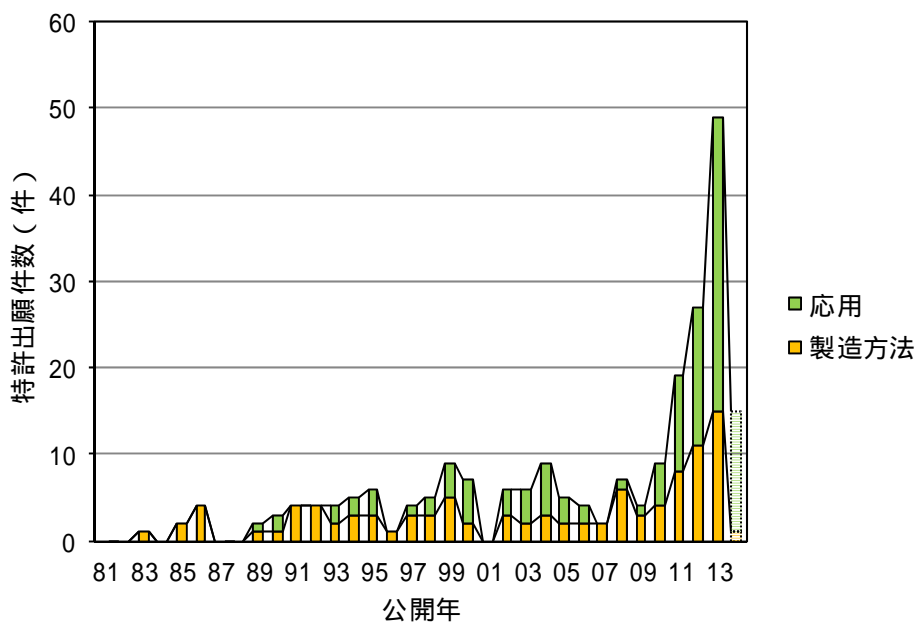
図附 1-1 各種ナノセルロースの特許出願件数の推移

バクテリアCNFも08年頃から徐々に増加傾向にある。電界紡糸については10年をピークとして出願件数は減少傾向にある。

(2) 出願内容による特許の分類と出願状況の分析

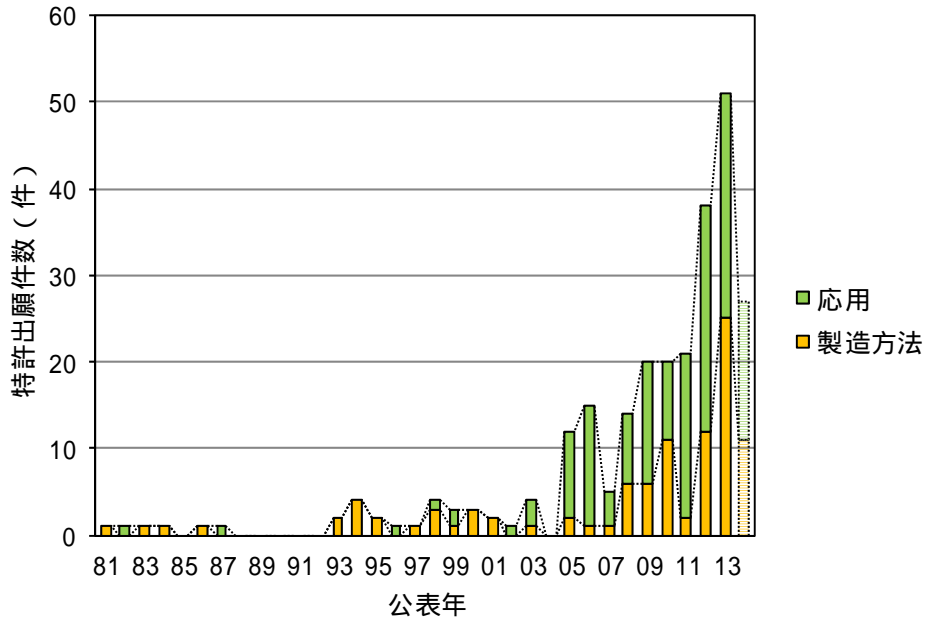
次にナノセルロースに関する特許を「製造方法」と「応用」に分類した。製造方法とは、ナノセルロースを植物から作る方法や分散液に分散させる方法、表面加工したりするものである。これに対して応用とは複合材料などを作るものである。

図附1-2にCNCの分類別の特許出願件数の推移を示す。2010年頃から製造方法および応用に関する特許が増加している。特に11年以降は応用に関する特許の出願件数の増加が著しい。



図附 1-2 CNC の分類別の特許出願件数の推移

図附1-3にCNFの分類別の特許出願件数の推移を示す。07年頃から製造方法と応用に関する特許が増加している。CNFの特許出願状況と比較するとCNFでは製造方法に関する特許もまだ多数出されているという特徴がある。



図附 1-3 CNF の分類別の特許出願件数の推移

(3) 国と地域別のナノセルロース研究の違い

ナノセルロースに関する特許は20カ国の企業や研究機関から出願されている。表附 1-1に特許出願件数の多い国を示した。中国が第1位で241件の出願がある。2位は日本で200件である。この2か国が突出していて、以下は米国の39件、韓国の21件、スイスの16件などとなっている。

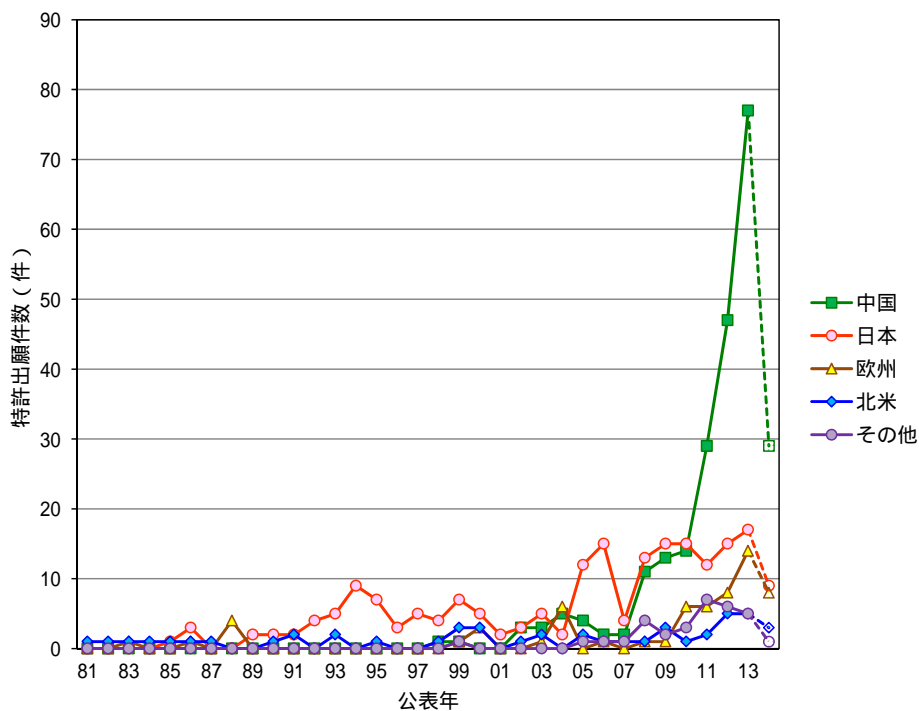
表附 1-1 ナノセルロースに関する特許出願件数の多い国

単位: 件

順位	出願人の国籍	特許出願件数	順位	出願人の国籍	特許出願件数
1	中国	241	11	オランダ	4
2	日本	200	11	スウェーデン	4
3	米国	39	13	ポーランド	2
4	韓国	21	13	ルーマニア	2
5	スイス	16	15	イギリス	1
6	ドイツ	13	16	シンガポール	1
7	フィンランド	12	17	台湾	1
8	カナダ	9	18	ノルウェー	1
9	イスラエル	8	19	ルクセンブルグ	1
10	フランス	6	20	ロシア	1

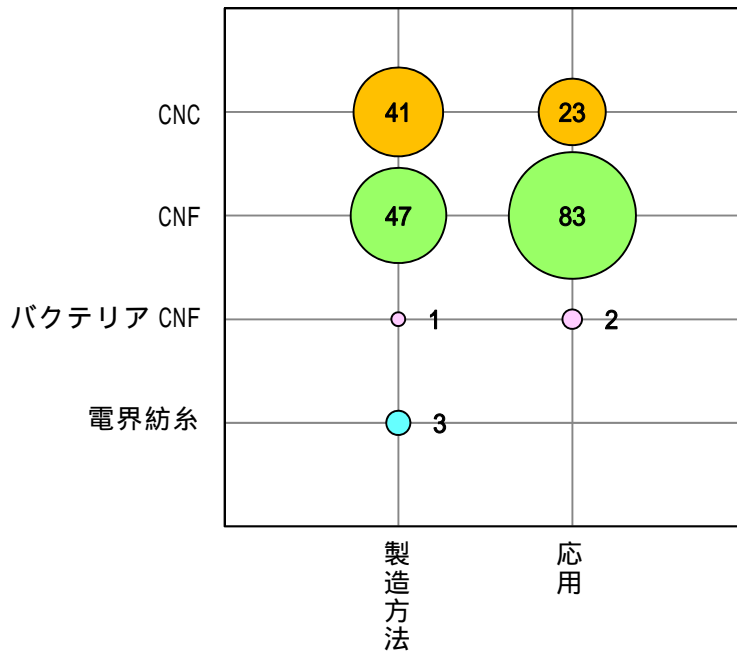
上記の国を中国、日本、北米、欧州、その他に分類して以下の分析を行った。

図附1-4に国や地域別のナノセルロースに関する特許出願件数の推移を示した。日本や北米、欧州は1990年代から特許の出願が見られる。いずれの国と地域でも2008年から特許の出願件数が増加している。中でも中国の特許出願件数が急増している。



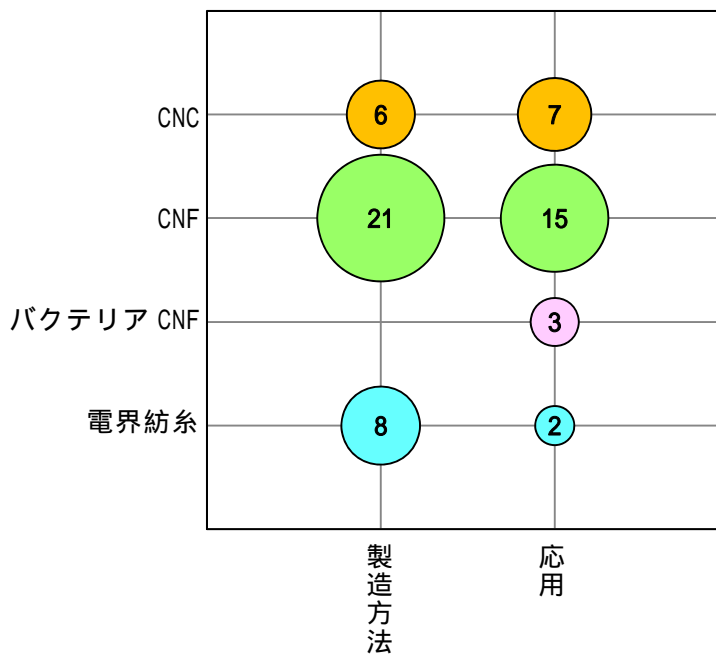
図附 1-4 国や地域別のナノセルロースに関する特許出願件数の推移

図附1-5に日本の種類別分野別のナノセルロースに関する特許出願を示す。日本ではCNFの応用に関するものが83件と最も多く、CNFの製造技術が47件である。また、CNCでは製造方法が41件と応用の23件を上回っている。バクテリアCNFと電界紡糸は数件と少ない。



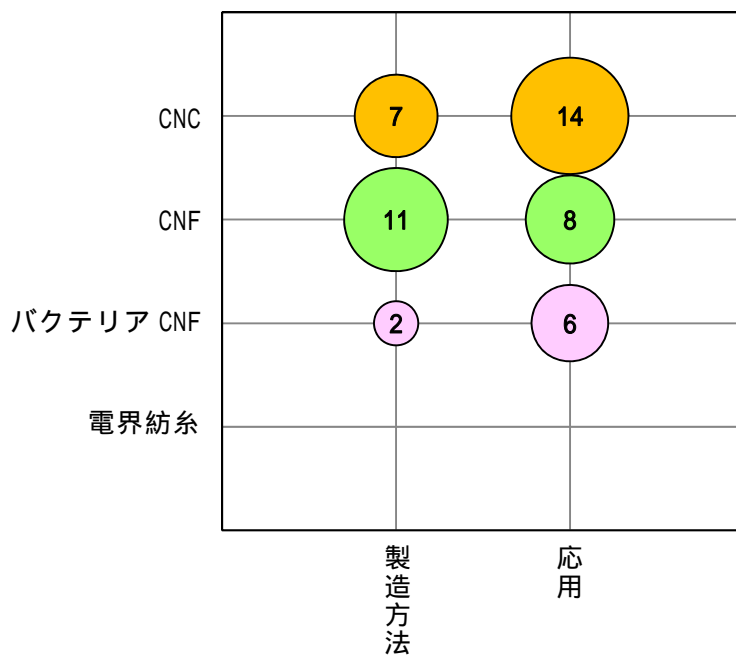
図附 1-5 日本の種類別分野別のナノセルロースに関する特許出願

図附1-6に欧州の種類別分野別のナノセルロースに関する特許出願を示す。欧州でもCNFの応用に関するものが37%を占め、CNFの製造方法が40%とCNFが中心となっている。CNFの研究開発は日本と北欧が中心であると言われているが、特許の出願件数からも欧州ではCNFの研究が盛んに行われていることがわかる。



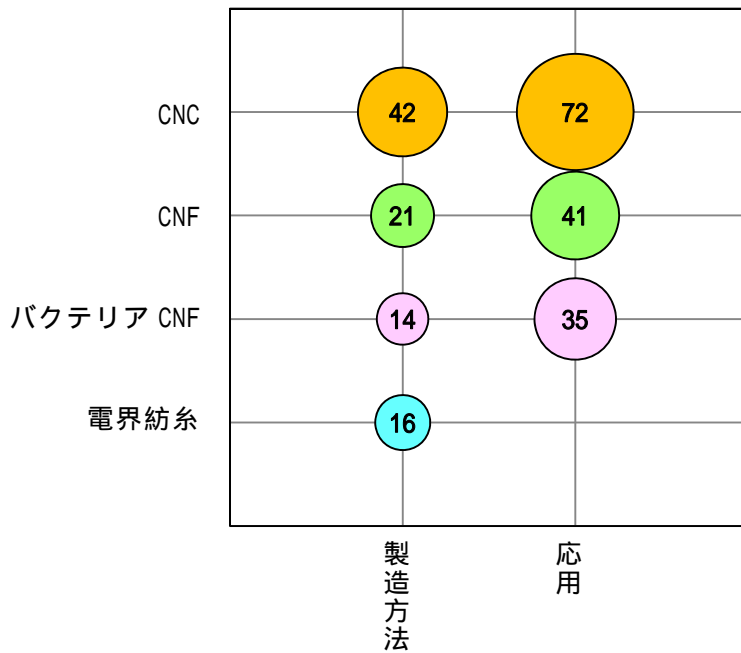
図附 1-5 日本の種類別分野別のナノセルロースに関する特許出願

図附1-7に北米の種類別分野別のナノセルロースに関する特許出願を示す。日本や欧州と違って北米ではCNCの応用が46%を占めている。CNCの研究開発は米国とカナダが中心であると言われていたが、特許の出願件数の割合からも北米ではCNCの研究開発が活発に行われていることが窺える。



図附 1-7 北米の種類別分野別のナノセルロースに関する

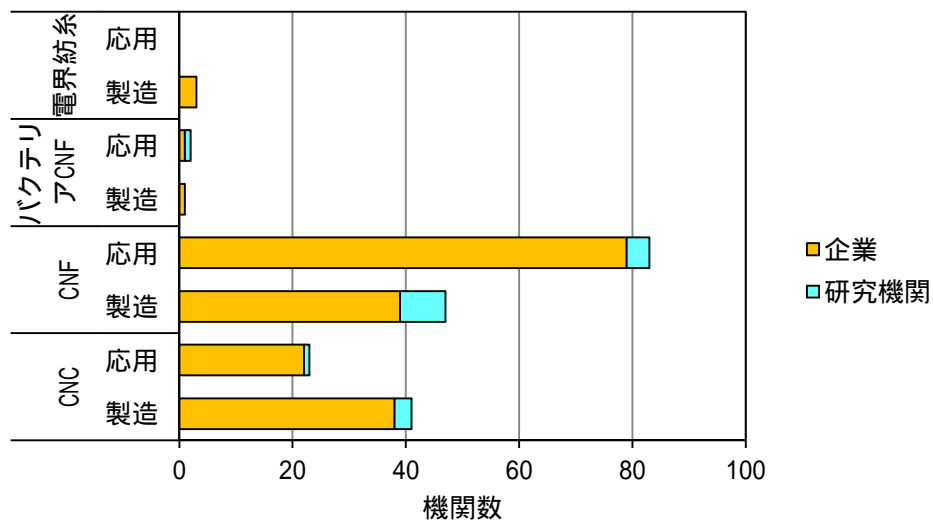
図附1-8に中国の種類別分野別のナノセルロースに関する特許出願を示す。日本や欧州、さらには北米とも異なり、CNFとCNC、バクテリアCNFの製造と応用に関する特許出願が広範になされていることがわかる。なお、いずれのナノセルロースでも製造方法よりも応用に関する特許出願件数が多い。



図附 1-8 中国の種類別分野別のナノセルロースに関する特許出願

(4) 研究開発の主体の違い

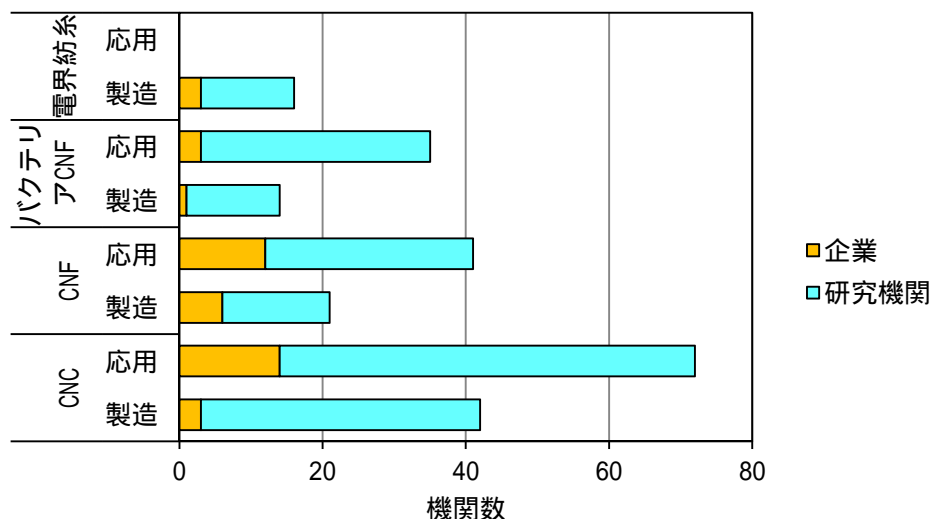
図附1-9に日本のナノセルロースの種類別の企業と研究機関からの特許出願状況を示す。CNCとCNFは企業からの特許出願件数が大半を占めることが分かる。



図附 1-9 日本のナノセルロースの種類別の企業と研究機関からの特許出願状況

欧州と米国も日本と同様に企業からの特許出願件数が研究機関からの出願件数よりも多い。

図附1-10に中国のナノセルロースの種類別の企業と研究機関からの特許出願状況を示す。日本や欧州、米国とは異なり、中国でのナノセルロースに関する特許の大半は研究機関からの出願となっている。

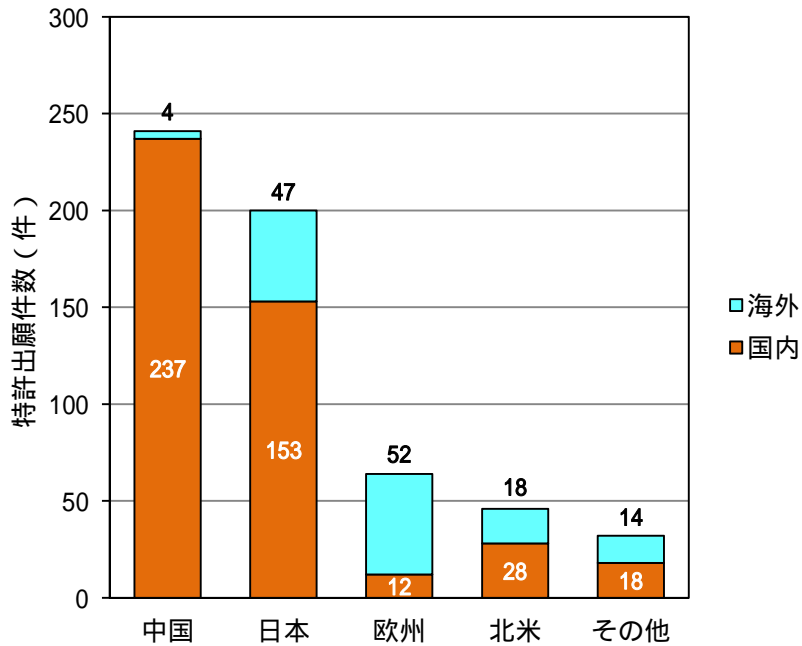


図附 1-10 中国のナノセルロースの種類別の企業と研究機関からの特許出願状況

(5) 国と地域別の特許出願先

図附1-11に国と地域別の特許出願先の状況を示す。中国のナノセルロース関連特許は、98%が中国国内の特許出願である。すなわち、中国のナノセルロース研究は中国国内に留まっており、海外での展開はまだ先のことのように考えられる。

これに対して、欧州は海外への特許出願件数の方が地域内への特許出願よりも多い。日本は国内が多いものの24%が海外への特許出願となっている。



図附 1-11 国と地域別の特許出願先の状況

(6) 世界のナノセルロースに関する特許出願状況のまとめ

CNF、CNCを始めとするナノセルロースに関する世界的特許出願件数は1990年代後半から急激に増加してきている。特に中国からの特許出願件数の増加が著しい。中国のナノセルロース関連特許はほとんどすべて研究機関からの出願であり、企業からの出願件数は少ない。また、ほとんどすべての特許出願は中国国内への出願となっている。

これに対して、日本や欧州、北米からの特許出願は大半が企業からのものとなっている。世界のCNFの研究開発の中心といわれている日本と欧州では、CNFに関する特許の出願が多い。一方CNCの研究開発の中心といわれている北米ではCNCの特許の出願件数が多く、特許の出願状況からも各国と地域の研究開発の力点の入れ方の違いが分かる。

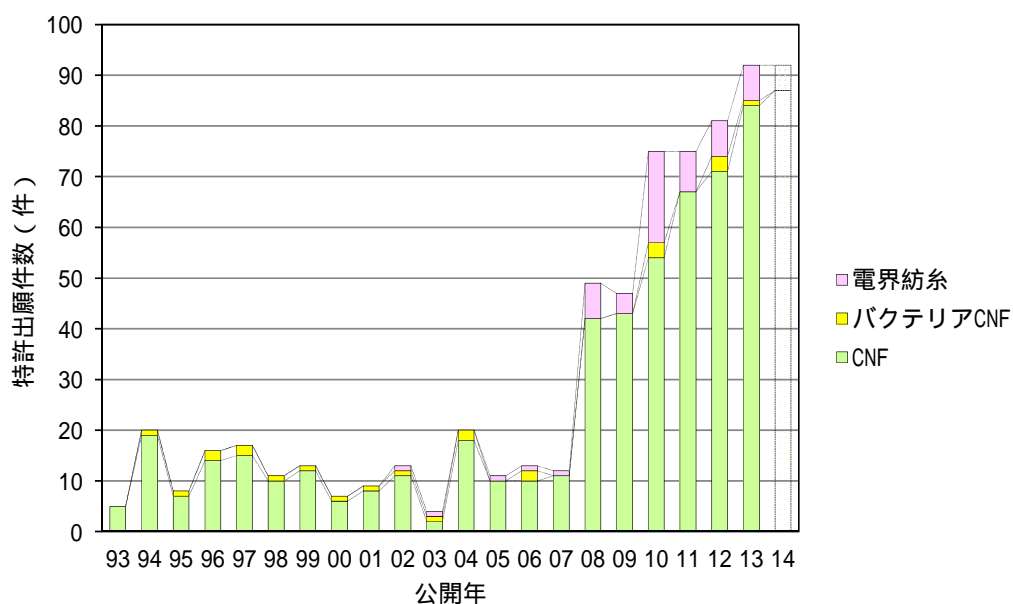
2. 日本のナノセルロースに関する特許出願状況

(1) ナノセルロースに関する日本の特許出願数の推移

工業所有権情報・研修館の日本特許のデータベースを用いて、要約と請求の範囲に「セルロース」と「ナノ」という単語を含むとともに「ファイバー」または「クリスタル」、「ウィスカー」のいずれかを含む特許を検索して304件を得た。要約と請求項を見て、関係のないものを除去して214件が得られた。これらをCNF、バクテリアCNF、電界紡糸に分類した。

各種ナノセルロースの特許出願件数の推移を図附1-12に示す。なお、2014年は8月20日までの件数であるため、点線で示した。図附1-13以降も同様に表示した。

07年までは合計で年間10件程度の特許出願件数で推移していたが、08年以降特許出願件数が急増し、特にCNFに関する特許の出願件数が急激に増加している。

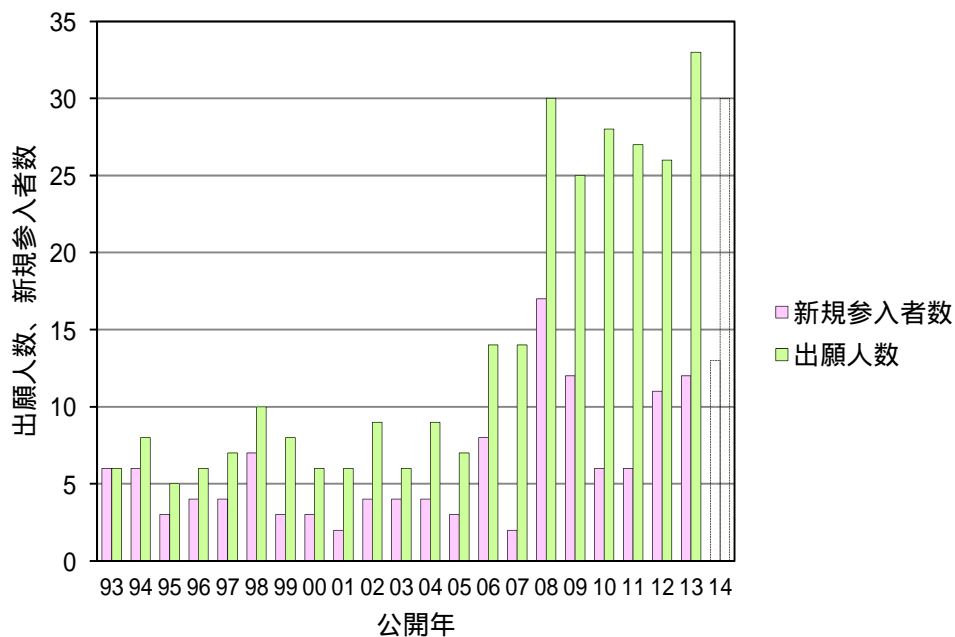


図附 1-12 ナノセルロースの種類別の特許出願件数の推移

バクテリアCNF、電界紡糸に関する特許の出願件数は少ないので、以下はCNFのみを分析した。

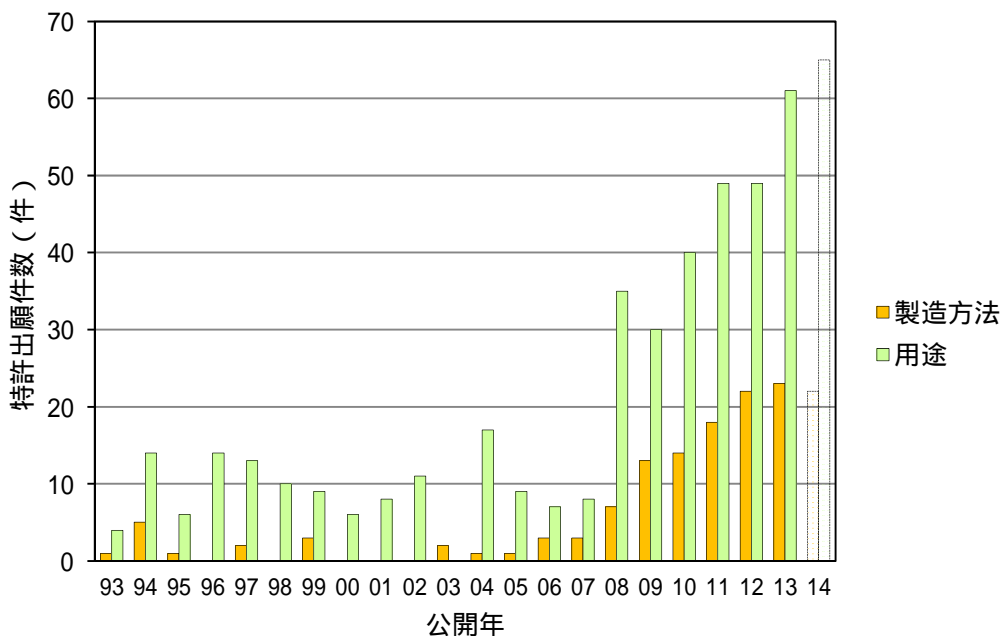
図附1-13にCNF関連特許の出願人数と新規参入者数の推移を示す。出願人数は08年に急増し、その後は25人程度で推移している。新規参入者数については08年に急増し

たのち、11年まで減少したが、その後増加に転じている。



図附 1-13 CNF 関連特許の出願人数と新規参入者数の推移

CNFに関する特許を製造方法と用途に分けて出願件数の推移を見た結果を図附1-14に示す。製造方法、用途ともに05年頃からに特許出願件数が増加してきている。



図附 1-14 製造方法、用途別の CNF 関連特許出願数の推移

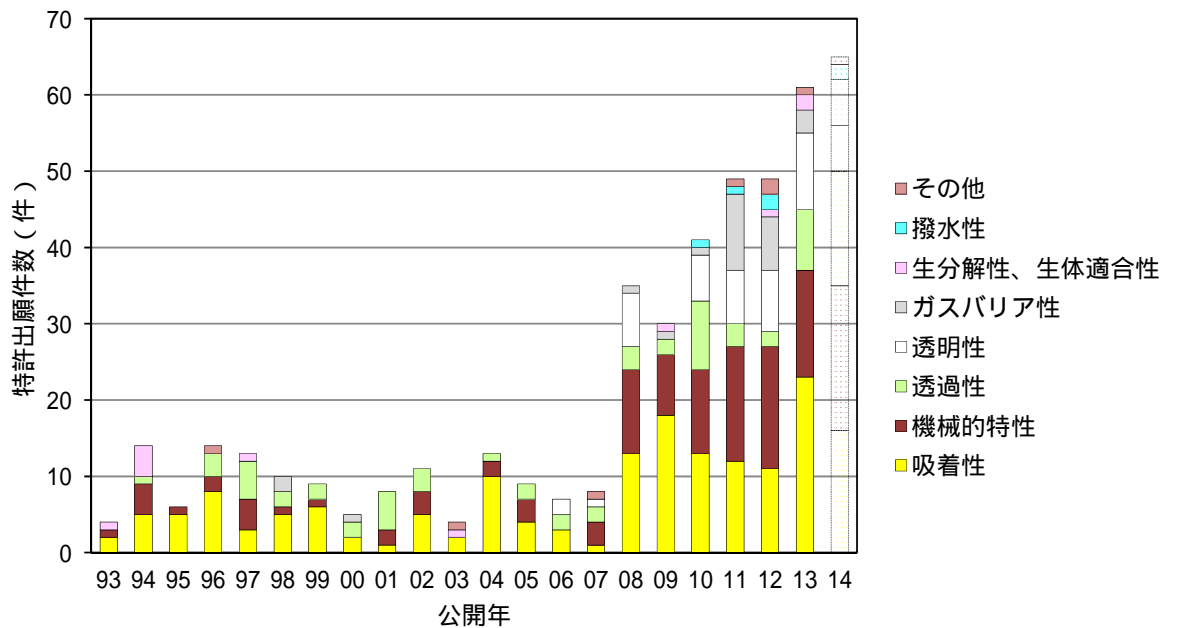
(2) 用途の分類別の特許出願件数の推移

CNFの用途に関する出願特許を表附1-2に示すように活かされるCNFの特性で分類した。

表附 1-2 CNF の用途に関する出願特許の特性による分類

No.	特性	No.	特性
1	吸着性	5	ガスバリア性
2	機械的特性	6	生分解性、生体適合性
3	透過性	7	撥水性
4	透明性	8	その他

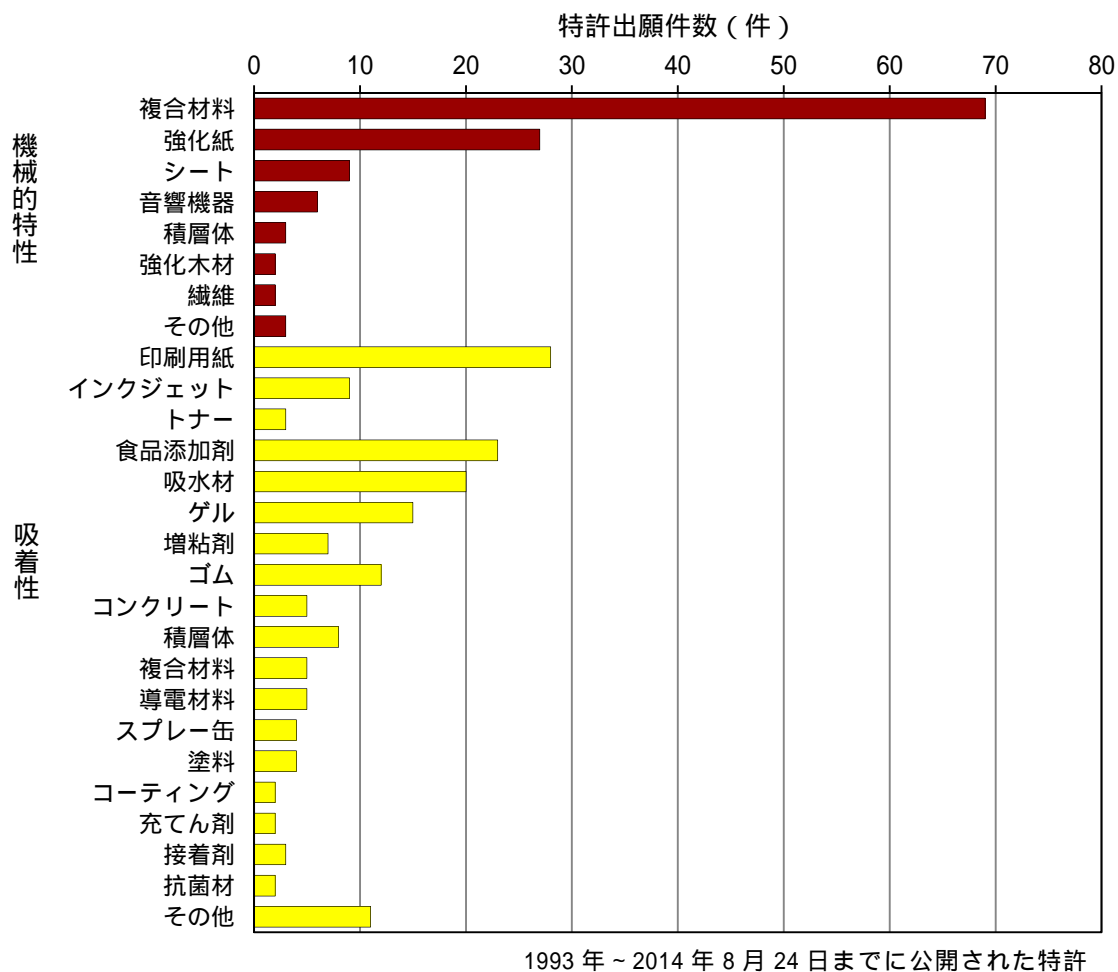
図附1-15に特性別のCNFの用途特許の特許出願件数の推移を示す。機械的特性を中心として吸着性を活かした特許の出願件数が増加してきている。また透明性を活かした要素の出願件数が増加してきていることが分かる。



図附 1-15 特性別の CNF の用途特許の特許出願件数推移

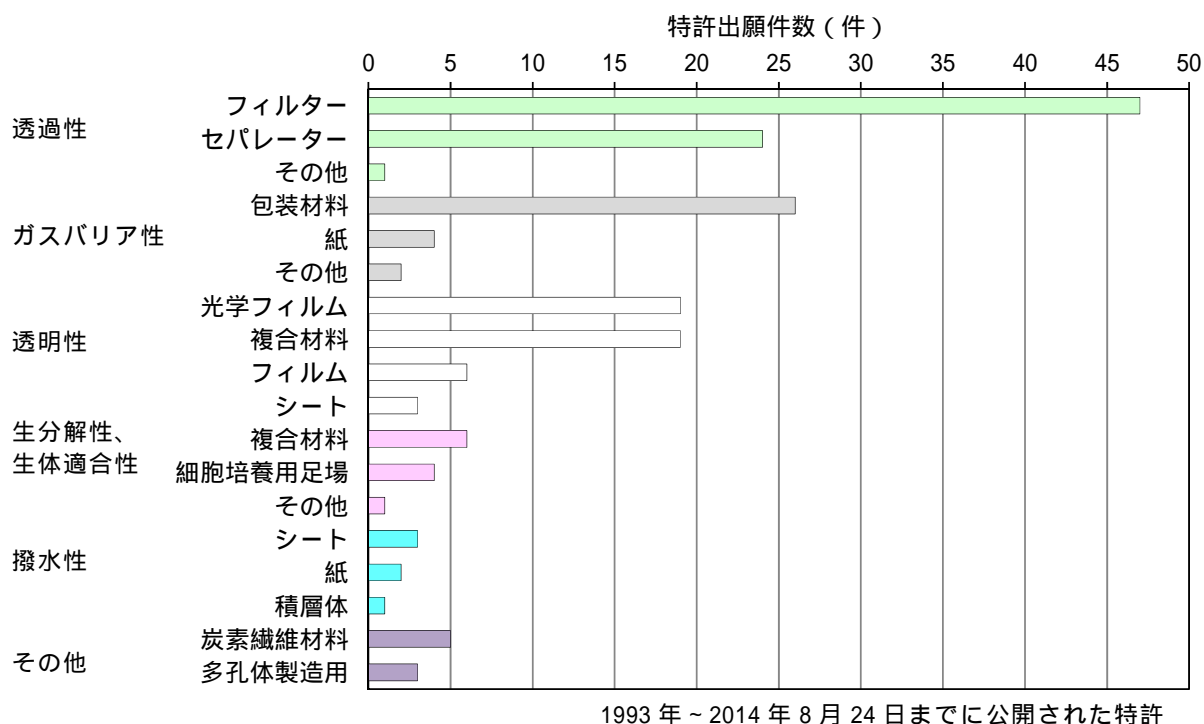
図附1-16に機械的特性と吸着性を活かした用途特許の出願数の内訳を示す。機械的特性を生かした用途としては、複合材料に関するものが69件と最も多い。これに次いで強化紙に関する特許出願件数が多い。吸着性を活かした用途では印刷用紙とインクジェット、トナーといった印刷、コピーに関する用途がある。また、食品添加剤や増

粘剤に関する特許出願があり、同様な使い方としてゴムやコンクリートに配合すると
 いった用途がみられる。



図附 1-16 機械的特性と吸着性を活かした用途特許の出願数の内訳

図附1-17に透過性、ガスバリア性、透明性、生分解性、生体適合性、撥水性、その他の特性を活かした用途特許の出願数の内訳を示す。透過性を活かした用途としては、フィルター、セパレーター（電池など）に関する特許出願件数が多い。ガスバリア性を活かしたものとしては包装材料に関する特許出願件数が多い。透明性を活かした用途では光学フィルムに関する特許の出願件数が多い。生分解性、生体適合性を活かしたものとしては植木鉢のような複合材料や細胞培養用の足場などに関する特許が数件ではあるが出願されている。撥水性に関しては、シートや紙、紙との積層体などがある。その他としては炭素繊維の原料とするものや多孔体製造用などがある。



図附 1-17 透過性、ガスバリア性、透明性、生分解性、生体適合性、撥水性、その他の特性を活かした用途特許の出願数の内訳

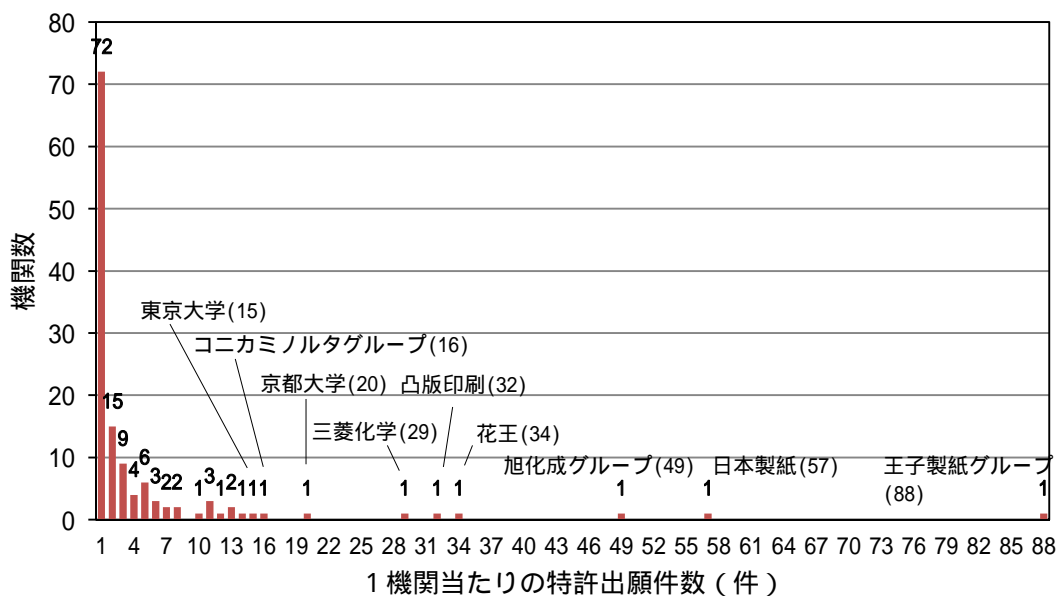
(3) 出願人の分析

CNFに関する日本特許出願件数は2013年でも年間92件と、炭素繊維に関する10年の特許出願件数1,822件に比べて20分の1と少ないので、1993年～2014年8月24日までに公開された606件の出願特許件について出願人の分析を行った。

図附1-18に1機関当たりの特許出願件数と機関数の関係を示す。王子製紙グループが88件と最も多く、日本製紙がこれに次いで57件の特許を出願している。上位をCNFメーカーが占めている。以下は旭化成（49件）、花王（34件）、凸版印刷（32件）などユーザー企業が続いている。さらに京都大学（20件）、東京大学（15件）と大学からの特許出願件数も多い。

CNFの1機関当たりの特許出願件数と機関数との関係は、付録2の日本の炭素繊維の10年に似ている。すなわち、材料メーカーが多数の特許を出願するとともに、多数のユーザー企業からも特許が出願されている。炭素繊維は日本が強い分野であり、その強さの原点が、材料開発能力と応用開発のバランスであることが特許出願件数の分析によって示唆されている。これから立ち上がるCNFビジネスについても、日本の体制

が炭素繊維の体制と似たようなものとなっていることは、将来の発展を期待させる。



図附 1-18 1 機関当たりの特許出願件数と機関数の関係

表附1-3にCNFに関する特許出願件数の多い出願人を示す。王子製紙グループと日本製紙はメーカーとして製造方法に関する特許をともに31件出願しているだけでなく、自らも用途に関する特許を多数出願している。ユーザー企業としては、食品メーカーや印刷会社、光学機器メーカーなどさまざまな分野の企業から主に用途特許が出願されている。

表附 1-3 CNF に関する特許出願件数の多い出願人の特許出願件数(件)

No.	出願人	製造方法	用途	合計
1	王子製紙グループ	31	57	88
2	日本製紙	31	26	57
3	旭化成グループ	1	48	49
4	花王	8	26	34
5	凸版印刷	3	29	32
6	三菱化学	10	19	29
7	京都大学	7	13	20
8	コニカミノルタグループ	0	16	16
9	東京大学	5	10	15

(4) 日本のナノセルローズに関する特許出願状況のまとめ

日本ではCNFに関する特許の出願件数が2008年以降急激に増加している。特許の内容としては製造方法に関するものも用途に関するものも年々増加している。特に用途に関する特許出願件数が、新規参入者の増加とともに伸びている。

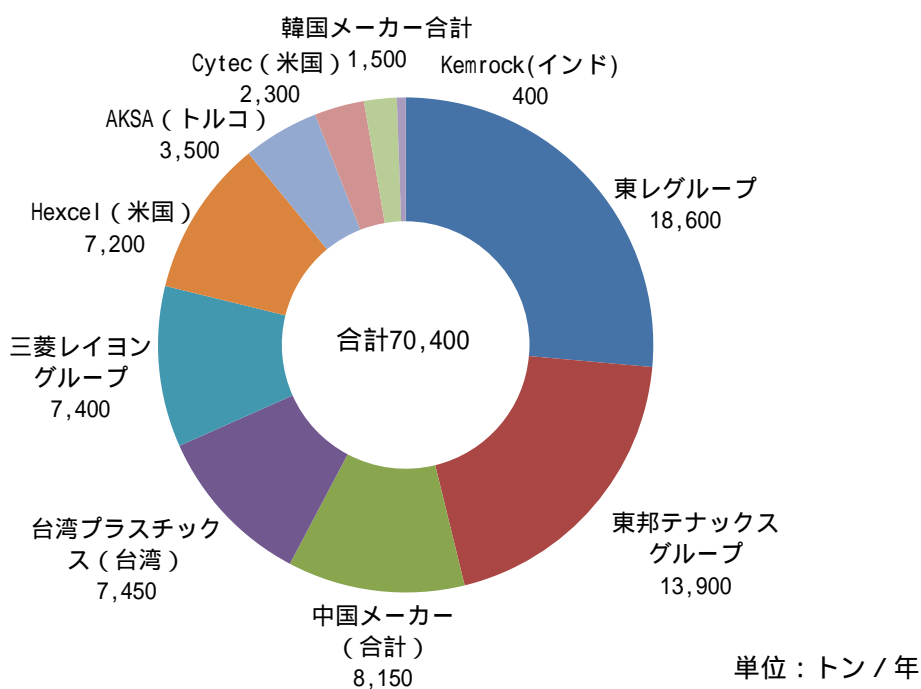
CNFの特徴を生かした用途としては、機械的強度を活かした複合材料を中心とはしているものの、印刷分野や食品分野、フィルター、セパレーター、包装材料、光学フィルムなど多方面に亘っている。

研究開発の主体は、材料メーカーが中心であり、これに多数のユーザー企業が参入している状況である。これは世界的な競争力を有する日本の炭素繊維の研究開発の体制に似ており、この状態で発展していけば、強い競争力をもったビジネス展開が期待される。

付録2. 炭素繊維に関する特許の出願状況

1. 日本メーカーが高いシェアを持つ炭素繊維

2014年11月に東レがボーイングから10年間で1兆円の炭素繊維を受注したと発表した。炭素繊維はエポキシ樹脂などを使った複合材料として航空機のエンジンカバーなどに使われている。そのほかゴルフクラブのシャフトなどのスポーツ用品にも使われている。こうした高機能用途はハイエンドと呼ばれ、日本企業が強い。図附2-1にPAN系炭素繊維³⁾メーカーの生産能力を示す。東レグループや東邦テナックスグループ、三菱レイヨングループの日本メーカーのシェアは世界の60%を占めている。



図附 2-1 PAN 系炭素繊維(レギュラートウ⁴⁾)のメーカー別生産能力³⁾

一方、携帯電話の筐体など、それほど高い機能を求められない用途はローエンドと呼ばれ、中国をはじめとした新興国が参入してきている。

³⁾ 炭素繊維には、原料別の分類として PAN 系、ピッチ系およびレイヨン系がある。

⁴⁾ 炭素繊維の束をフィラメントと呼び、1,000 本から数万本のフィラメントの束をトウと呼ぶ。トウは、フィラメントの本数によって区分されており、24,000 本以下をレギュラートウ、40,000 本以上をラージトウと呼ぶ。

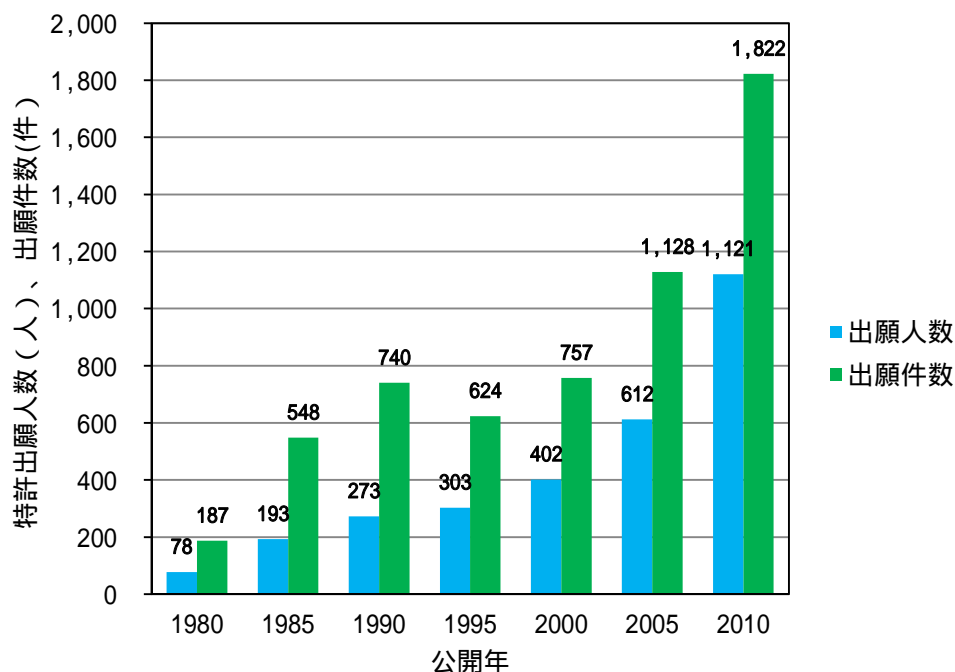
2. 高いシェアの基礎となる技術力

炭素繊維における日本メーカーの競争力の原点は高い技術力にある。必ずしも特許の出願件数の多少が技術力の高低に直接結びつくとは言えないが、ここでは炭素繊維に関する特許の出願状況から日本とその他の国や地域の炭素繊維の開発の動向を分析した。

欧州特許庁の特許データベースを「carbon fiber」というキーワードで検索した結果をもとに、技術内容や応用分野などを分類して解析した。

(1) 炭素繊維に関する特許出願件数の推移

図附2-2に炭素繊維に関する特許出願件数、出願人数の推移を示した。特許の出願件数は1990年をピークとして一次減少したが2000年からは再度増加に転じ、その後は増加のペースを速めていることが分かる。特許出願人数は一貫して増加傾向にあり、やはり00年からは増加のペースが速まっている。

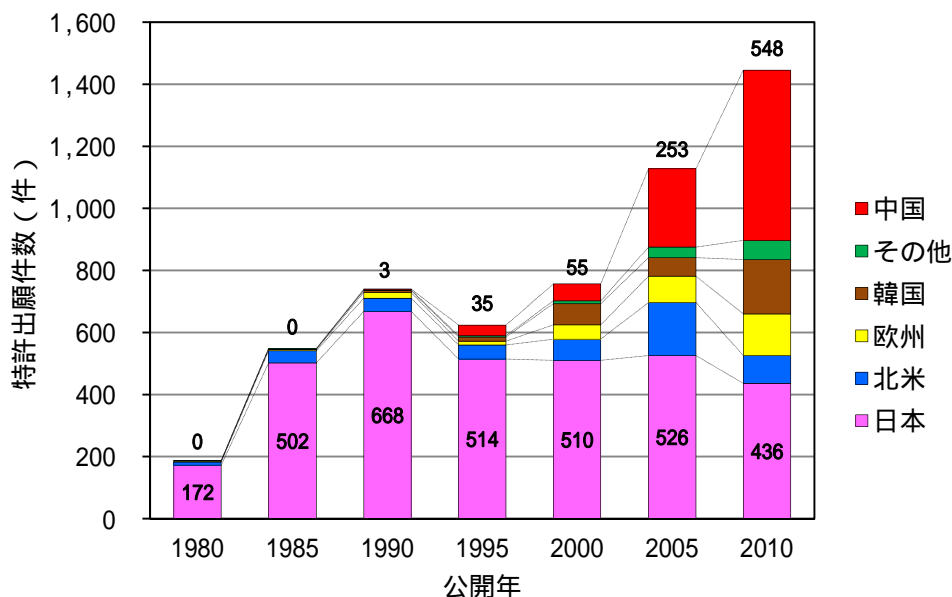


図附 2-2 炭素繊維に関する特許出願件数、出願人数の推移

図附2-3に国と地域別の特許出願件数の推移を示した。なお、北米は米国とカナダ

であり、欧州はドイツやオランダなどである。その他は台湾やロシアなどである。

1990年まではほとんどすべて日本と言ってよいほどの特許出願状況になっていた。その後他の国や地域が特許出願件数を増加させているのに対して、日本の特許出願件数は減少傾向にある。95年以降の特許出願件数の増加は、日本以外の国や地域、特に中国や韓国の出願件数の増加によるものであることが分かる。



図附 2-3 国と地域別の特許出願件数の推移

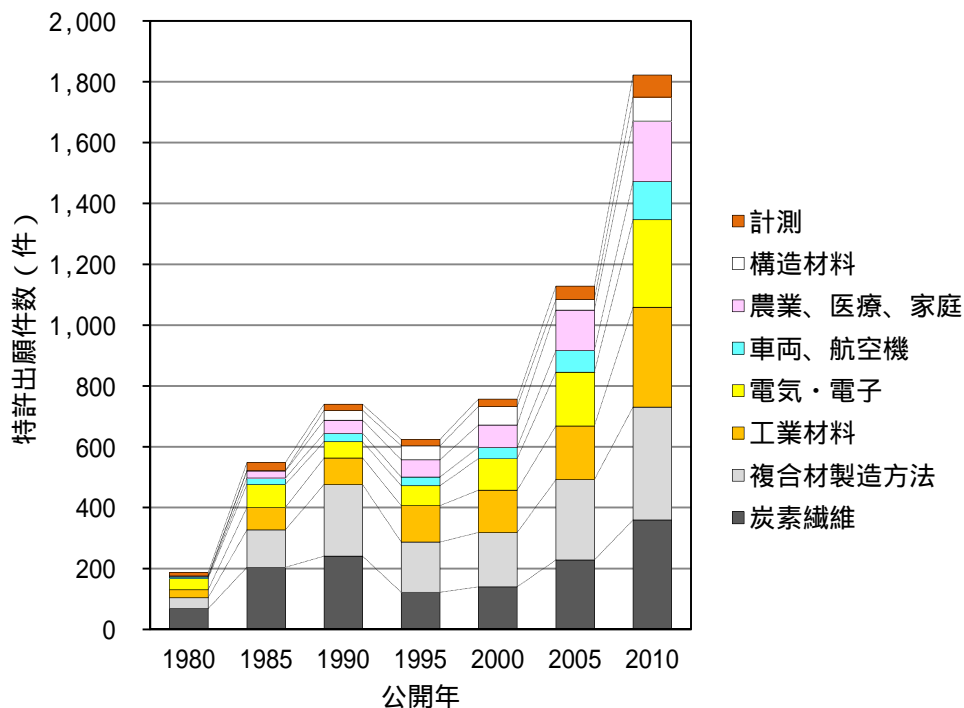
(2) 分類別の特許出願件数の推移

国際特許分類や発明の名称などから特許を表附2-1に示すように分類した。

表附 2-1 炭素繊維に関する特許の分類

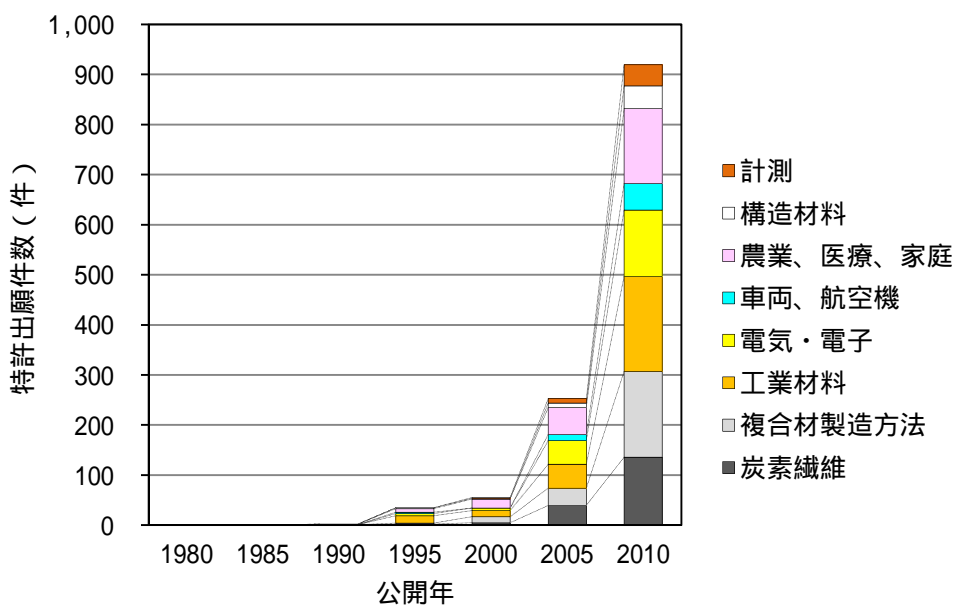
大分類	小分類	例示
材料、製造技術	炭素繊維	極細繊維、表面処理など
	複合材製造方法	製造技術、低コスト化など
応用分野	工業材料	フィルター、触媒の担体など
	電気・電子	キャパシター、電子銃など
	車両、航空機	シャーシ、クランクなど
	農業、医療、家庭	釣竿、医療機器の電極、靴底など
	構造材料	ビルのパネル、コンクリート強化など
	計測	センサー、電極など

図附2-4に分類別の特許出願件数の推移を示した。1985年、90年では炭素繊維と複合材製造方法が過半数を占めていたが、2010年では工業材料、電気・電子、農業、医療、家庭といった分野での応用に関する特許の出願が多くなっていることが分かる。



図附 2-4 炭素繊維に関する分類別特許出願件数の推移

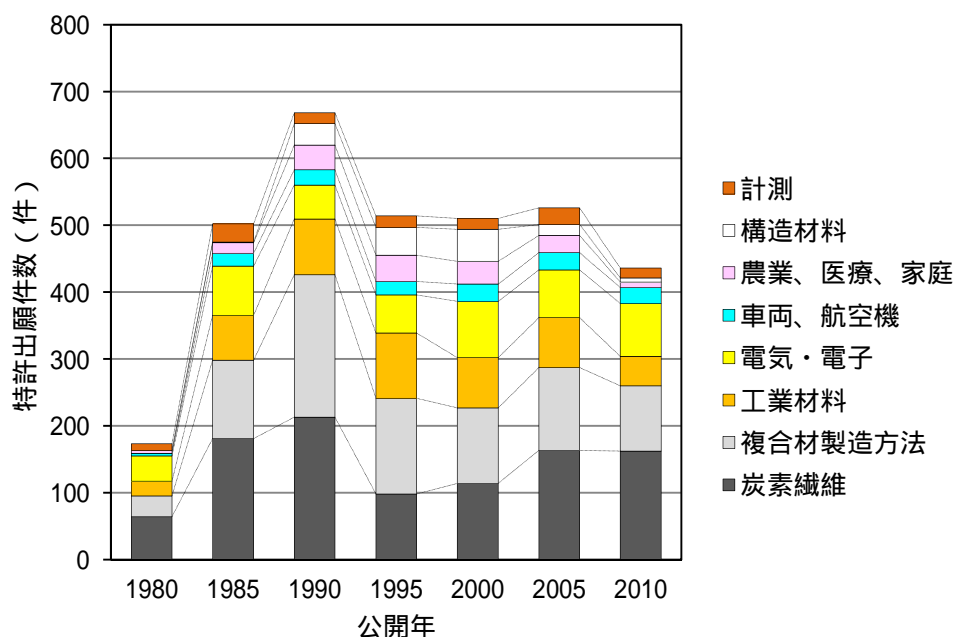
図附2-5に中国の分類別特許出願件数の推移を示す。



図附 2-5 中国の炭素繊維に関する分類別特許出願件数の推移

2005年と10年をみると、工業材料を始めとした応用に関する特許が大半を占めていることが分かる。

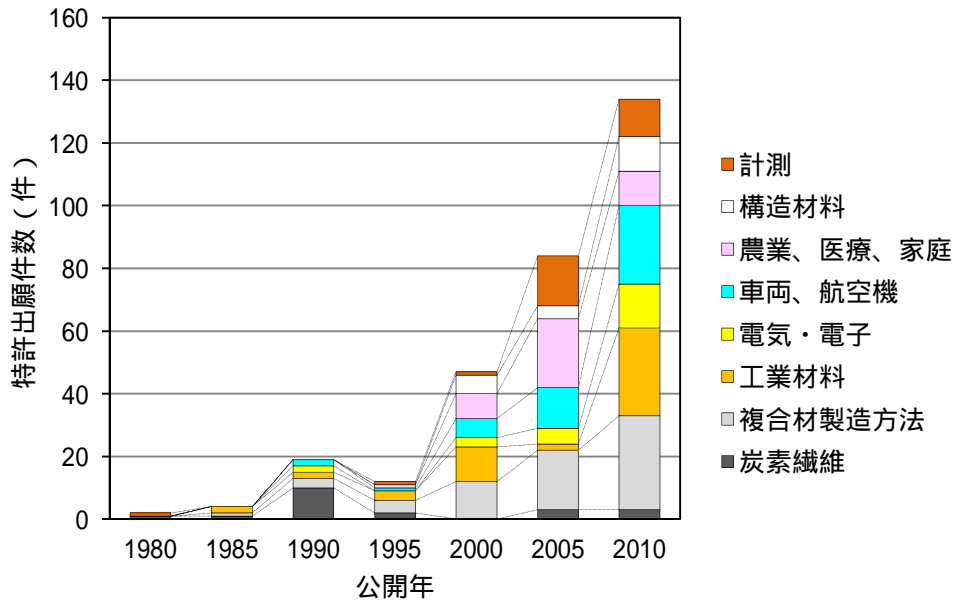
図附2-6に日本の分類別の特許出願件数の推移を示した。中国と異なり、日本では炭素繊維と複合材料に関する特許が多く、10年でも過半数を占めている。



図附 2-6 日本の炭素繊維に関する分類別特許出願件数の推移

炭素繊維は、1959年にユニオン・カーバイドの子会社が再生繊維のレイヨンを用いてから炭素繊維を発明したのが始まりである。その後、現在の主流となっているPAN系が61年に大阪工業試験所の進藤昭男氏により、ピッチ系が63年に群馬大学の大谷杉郎教授によって発明された。こうした経緯もあり、その後日本企業が炭素繊維の製造技術を精力的に開発した。日本では80年以降も継続的に研究開発を行っていることが特許出願件数の推移からわかる。

参考のために欧州の分類別特許出願件数の推移を図附2-7に示した。



図附 2-7 欧州の炭素繊維に関する分類別特許出願件数の推移

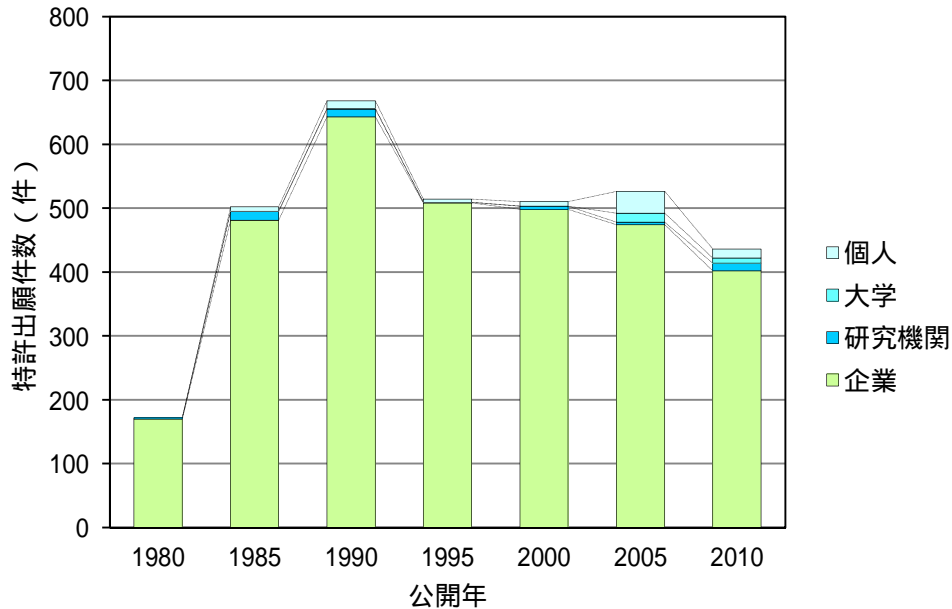
欧州は1990年には件数は少ないが炭素繊維に関する特許が出願されていた。しかし、それ以降はほとんどが応用に関するものである。ちなみに航空機メーカーのエアバスや自動車会社のダイムラーなども応用に関する特許を出願している。また、ジーメンスからは風力発電機のブレードに関する特許が出願されている。

以上、分類別の特許出願状況を見ると日本以外の国と地域では炭素繊維に関する特許の出願が少ないことが分かる。逆に言えば、日本の企業は炭素繊維の高品質化を継続的に行っていることが分かる。このことが日本の炭素繊維メーカーが高いシェアを保っている源泉であると考えられる。

(3) 特許出願人の状況

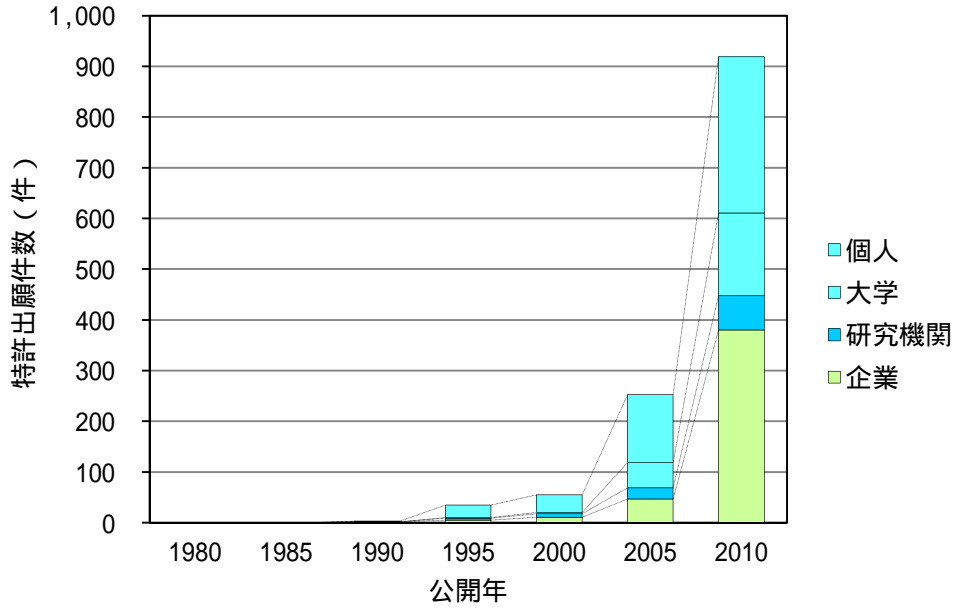
図附2-8に日本の出願人の種別ごとの特許出願件数の推移を示した。

日本ではほとんどすべての特許が企業から出願されている。なお、大学や研究機関からの特許出願は複合材製造などに関する基礎的なものが多い。



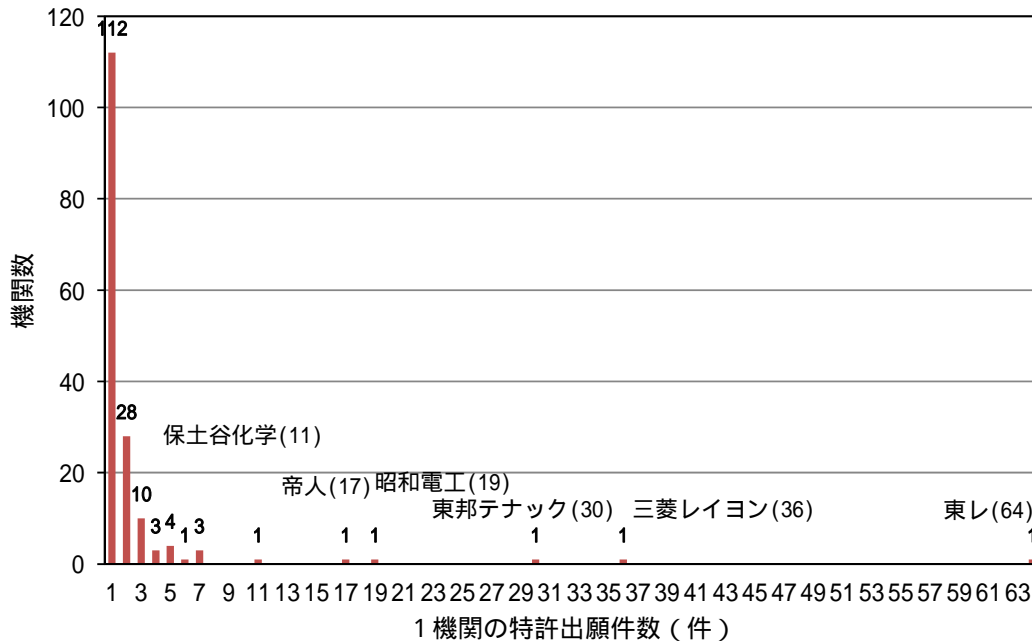
図附 2-8 日本の出願人の種別ごとの特許出願件数の推移

図附2-9に中国の出願人の種別ごとの特許出願件数の推移を示した。中国では2010年には企業からの特許出願は半数近くになってきたが、それでもまだ研究機関や大学、個人（主には大学の教官）からの特許出願が多い。データは示さないが、研究機関などからの特許出願は炭素繊維や複合材製造などの基礎技術に関するものが多く、企業からのものは応用に関するものが多いということはなく、大学からも家庭用品に関する特許が出願されている。



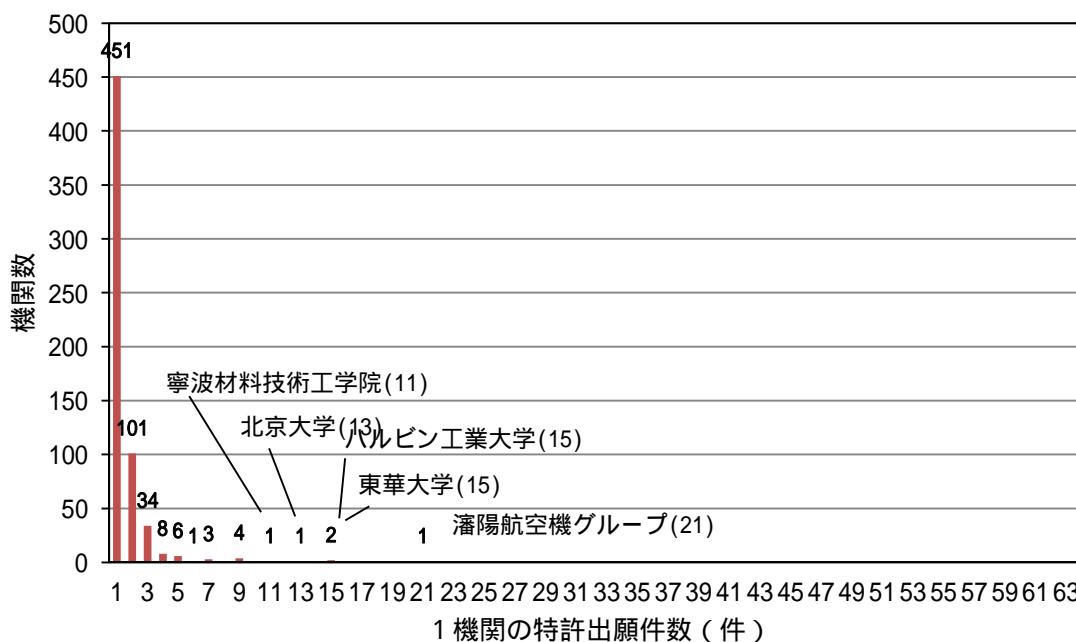
図附 2-9 中国の出願人の種別ごとの特許出願件数の推移

図附2-10に日本の10年の1機関当たりの特許出願件数と機関数の関係を示した。特許出願件数が1件のみである機関が112機関であり、10件未満の機関が大半を占めている。しかし、東レのように1社で63件の特許を出願している会社もある。炭素繊維のシェアの上位を占める三菱レイヨンと東邦テナックも30件以上の特許を出願している。



図附 2-10 日本の1機関当たりの特許出願件数と機関数の関係(2010年)

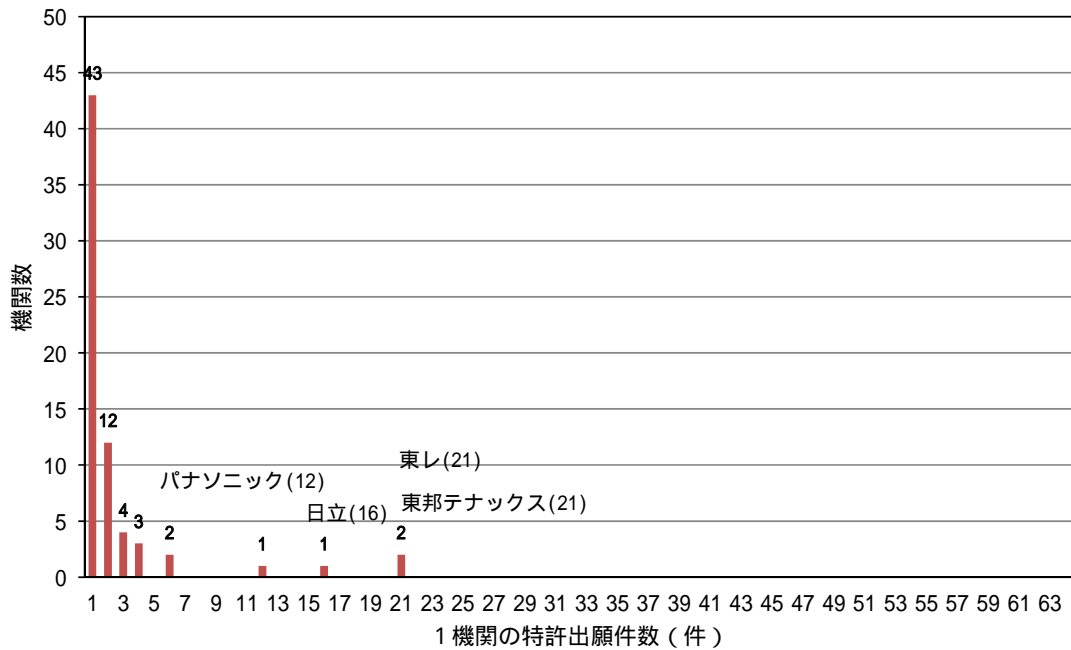
図附2-11に中国の2010年の1機関当たりの特許出願件数と機関数の関係を示した。中国の場合も特許出願件数が10件以下の機関が大半を占めている。また、10件以上特許出願している5つの機関のうち4つは東華大学やハルビン工業大学北京大学の3大学と寧波材料技術工学院という研究機関である。瀋陽航空機グループだけが企業であるが素材系の企業ではない。さらに、特許出願件数は21件である。



図附 2-11 中国の1機関当たりの特許出願件数と機関数の関係(2010年)

図附2-12に日本の1980年の1機関当たりの特許出願件数と機関数の関係を示した。80年では最も多く特許を出願している東レと東邦テナックでも21件である。その他は日立とパナソニックのユーザー企業である。

80年は、日本では71年に東レが炭素繊維の製造・販売を開始し、77年に東邦テナックがプリプレグの量産を開始したところであり、事業が立ち上がった時である。ある意味で2010年の中国と同様の状況だったともいえるが、決定的な違いは、日本では素材開発が進められていたが、中国では炭素繊維の製造技術への取り組みが少ないことである。さらに日本では企業が研究開発の中心であったが、中国の研究主体は大学などの研究機関であることである。



図附 2-12 日本の 1 機関当たりの特許出願件数と機関数の関係 (1980 年)

(4) まとめ

日本の炭素繊維メーカーは世界の60%のシェアを占めているが、その強みの源泉は継続的な素材開発が継続して精力的に行われていることにある。

特許の出願件数だけを見れば日本は特許の出願件数が減少傾向にあるのに対して、日本以外の国と地域は特許の出願件数を増加させている。特に中国の特許出願件数が急増している。

中国では5カ年計画を立てて、高性能の炭素繊維開発を進めているが、日本の技術に追いつくには、しばらく時間がかかると考えられる。

日本の炭素繊維に関する特許の出願件数の約2分の1は炭素繊維及びそれを用いた複合材料の製造方法に関するものであり、残りの2分の1が応用に関するものである。欧州や中国は応用に関するものが大半を占めている。日本が他の地域と違って、材料開発の力を有していることが炭素繊維に関連した産業の優位性を確保しているといえる。

参考資料

- 1) 株式会社東レ経営研究所「平成23年度経済産業省委託調査 平成23年度中小企業支援調査 サプライチェーンを見据えた高性能繊維およびその活用・加工技術の実態調査」報告書（平成24年3月）
- 2) 株式会社三菱化学テクノロジー「平成24年度中小企業支援調査 セルロースナノファイバーに関する国内外の研究開発、用途開発、事業化、特許出願の動向等に関する調査」報告書（平成25年3月）
- 3) 株式会社三菱化学テクノロジー「平成24年度 中小企業支援調査-炭素繊維複合材料の加工技術に関する実態調査-」調査報告書（平成25年1月31日）
- 4) Sinke Henshaw Osong, "Mechanical Pulp Based Nano-ligno-cellulose Production, Characterisation and their Effect on Paper Properties," 2014
- 5) JO ANNE SHATKIN, THEODORE H. WEGNER, E.M. (TED) BILEK, and JOHN COWIE, "Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products ? Part 1: Applications," TAPPI JOURNAL, VOL.13 NO.5, 9-16, 2014.
- 6) JOHN COWIE, E.M. (TED) BILEK, THEODORE H. WEGNER, and JO ANNE SHATKIN, "Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products ? Part 2: Volume estimates," TAPPI JOURNAL, VOL.13 NO.6, 59-69, 2014.
- 7) 三菱化学テクノロジー「平成25年度製造基盤技術実態等調査（製紙産業の将来展望と課題に関する調査）報告書概要版」平成26年3月21日
- 8) DUONG NGUYEN, "Life cycle energy assessment of wood-based Nano Fibrillated Cellulose," 2014.
- 9) Qingqing Li, Sean McGinnis, Cutter Sydnor, Anthony Wong, and Scott Renneckar, "Nanocellulose Life Cycle Assessment," ACS Sustainable Chem. Eng. 2013, 1, 919-928, 2013.
- 10) Bernhard Jahn, Elmar Witten, "Composites Market Report 2013 Market developments, trends, challenges and opportunities," September 2013.

- 11) Sherif MAS Keshk, "Bacterial Cellulose Production and its Industrial Applications," J Bioprocess Biotechniq 2014, 4:2
- 12) Ignaas Verpoest, "Composites Materials Research Challenges," 2013

<本リポートのキーワード>

セルロースナノファイバー、ナノセルロース、複合材料、炭素繊維

(注) 本リポートは、ARCのホームページ (<http://www.asahi-kasei.co.jp/arc/>) から検索できます。

このリポートの担当

常務取締役主席研究員 松村晴雄

お問い合わせ先 03-3296-4913

E-mail matsumura.hd@om.asahi-kasei.co.jp

株式会社旭リサーチセンター

東京都千代田区神田神保町1-105 神保町三井ビルディング

電話 (03)3296-3095 (代)

E-mail: arc@om.asahi-kasei.co.jp