



# 未利用・非可食なカシューナッツ の殻から作る機能性ポリマー

大学院工学研究院 応用化学部門

助教 兼橋 真二

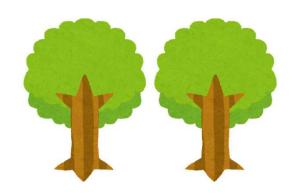
## 未利用資源の有効利用の重要性



持続可能社会の実現に向けた有限な化石資源に 依存した社会からの脱却



パラダイムシフト



豊富なバイオマスとの共存(バイオベース社会へ)

カーボンニュートラル + 再生可能資源

食料と競合しない非可食バイオマスの有効利用

### カシューナッツの殻油





- 未利用・非可食バイオマス
- ナッツ産業の廃棄物(安価)
- 豊富な潜在量(例:東アジア)
- フェノール代替として期待



加熱



カシューナッツ(生) カシューナッツ(ロースト) カシューナッツと殻





カシューナッツ(食用)



ナッツ産業の副生成物 → 回収作業がる

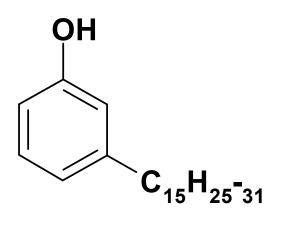
カシューオイル(CNSL)

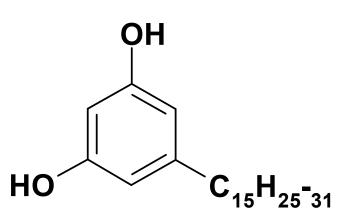


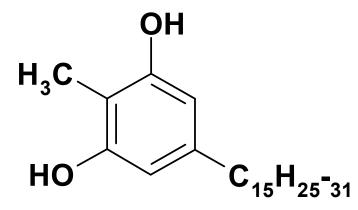
## 精製カシューオイル(CNSL)



### Cashew Nut Shell Liquid (CNSL)



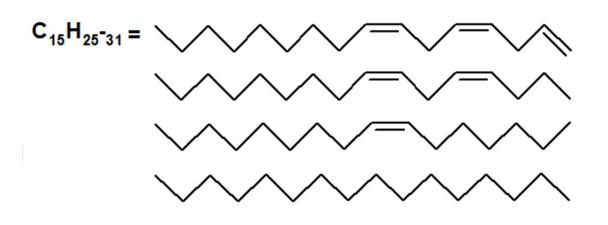




#### cardanol

cardol

2-methylcardol







raw CNSL

cardanol

## 従来技術とその問題点



現在、実用化されているカシュー製品

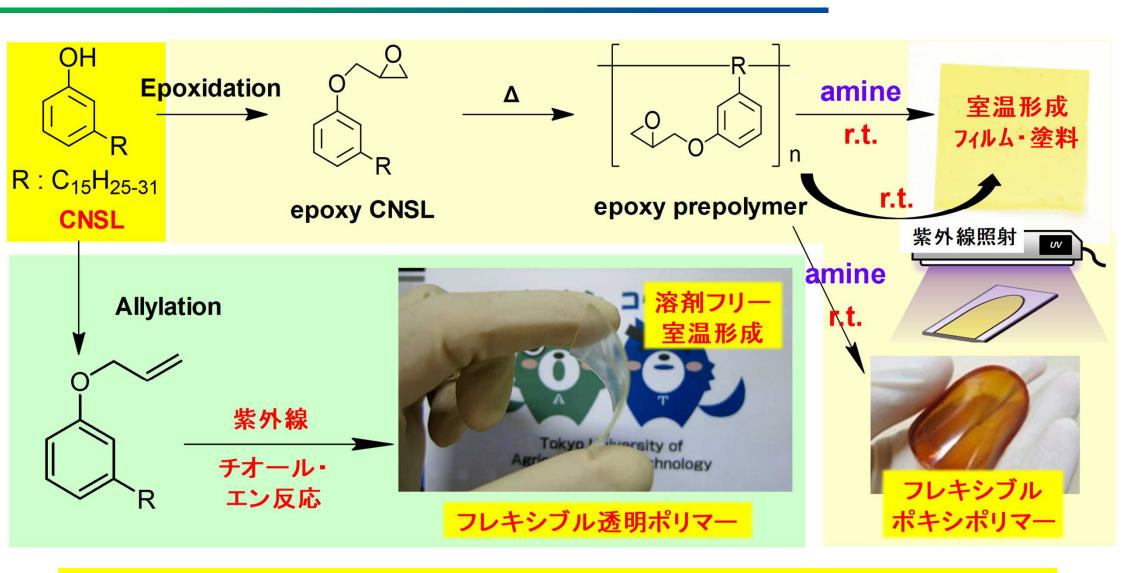
- →エポキシ樹脂、フェノール樹脂、木工用塗料
- 1. 製造工程あるいは材料形成工程における
  - ① ホルムアルデヒドの使用
  - ② 重金属触媒の使用
  - ③ 揮発性有機化合物の使用
- 2. 材料の経時的な物性変化

環境規制の対象 になる可能性 + 限定的な実用分野

高付加価値化に向けた高度有効利用技術の確立(新規材料分野への展開)の重要性

## 環境調和型製造プロセス

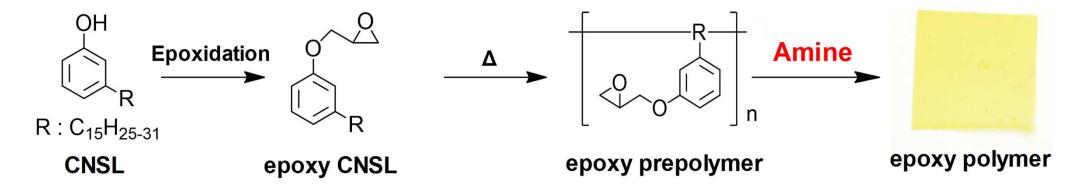




環境調和材料(ホルムアルデヒド・重金属触媒・溶媒不使用)

## アミン架橋型エポキシポリマー



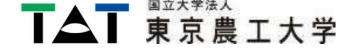


#### 塗膜の乾燥性および鉛筆硬度

Camanla	Content	Gel content	Drying property (hour) (a)			Pencil hardness (b)			
Sample	(wt%)	(wt%)	DF	TF	HD	1 day	2 days	7 days	10 days
Cardanol	5	82.3	0.4	0.6	2.2	> 6B	> 6B	6B	6B
	10	88.6	0.2	0.5	2.5	4B	2B	2B	2B
	15	87.0	0.3	0.6	2.4	5B	2B	2B	2B
CNSL	10	85.5	0.6	1.1	2.0	6B	4B	3B	2B
Commercial Cashew Coating		98.3	0.8	4.0	8.0	3B	2B	Н	Н

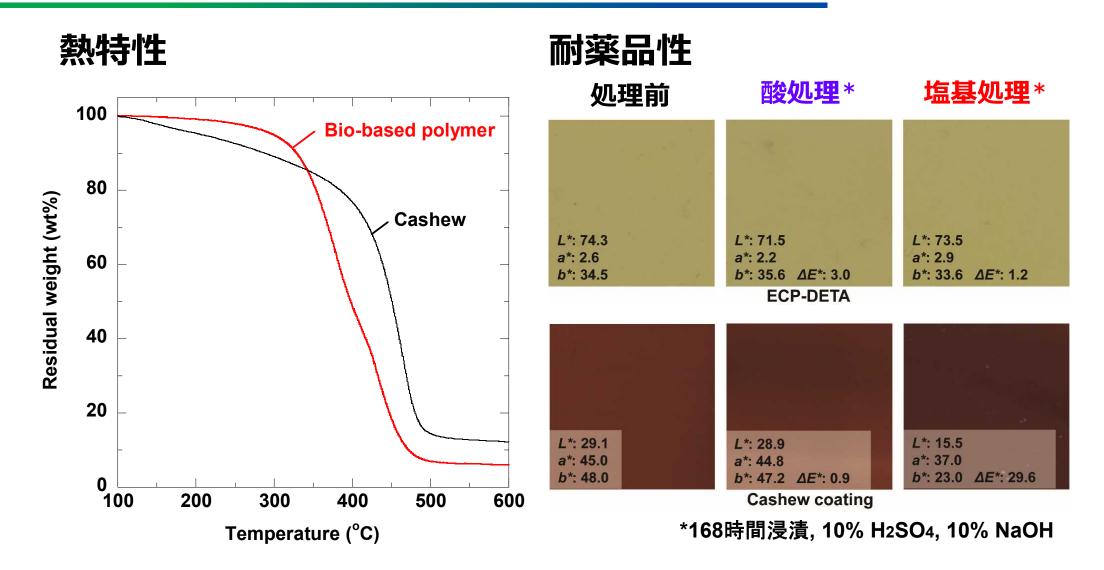
- (a) DF: dust free dry, TF: touch free dry, and HD: harden dry (based on JIS-K-5400)
- (b) Pencil hardness: HD << 6B < B < HB < F < H << 9H

従来(市販品)よりも速乾性のあるフレキシブルな材料



## アミン架橋型エポキシポリマー





300°C付近まで熱的に安定 + 酸塩基に対する耐薬品性



## アミン架橋型エポキシポリマー



### 抗菌性

Entry	Sample	State	Number of bacterial colonies (CFU/ml)		
·	·		E. coli	S. aureus	
1	CNSL	Liquid	< 10	< 10	
2	ECNP-DETA	As-prepared	< 10 <sup>3</sup>	< 10 <sup>3</sup>	
3	Control 1	Origin	$2.0 \times 10^{7}$	$7.8 \times 10^{7}$	

E. coli: 大腸菌 (グラム陰性)

S. aureus: 黄色ブドウ球菌 (グラム陽性)

院内感染や集団感染(食中毒)の原因となる**大腸菌や 黄色ブドウ球菌**に対する**抗菌活性**を有する機能性ポリマー

## 室温材料形成の例



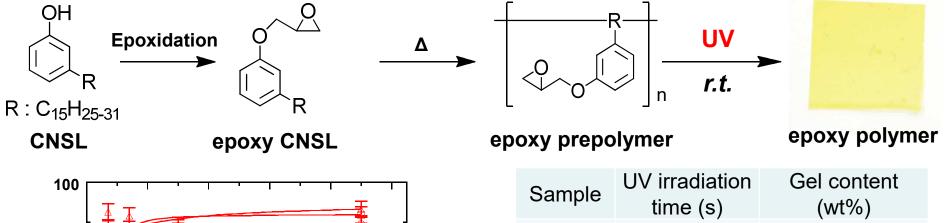






## 紫外線架橋型エポキシポリマー





	100	_	Ī	ı	1 1	ı	-	<u> </u>	$\neg$
(%:	90			<u> </u>				<del>-</del>	
Gel content (wt%)	80								
Ğ	70	= - -							
	60	 O	20		40 Time	60 (days)	80	10	00

Sample	UV irradiation time (s)	Gel content (wt%)		
	30	94		
CNSL	60	91		
	90	96		

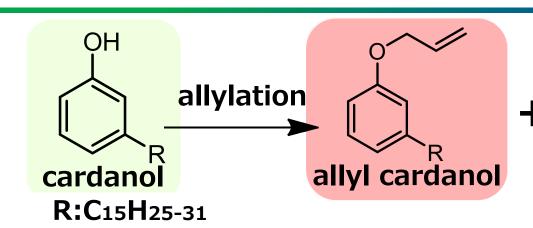
Sample	Hardness							
	1 day	2 days	7 days	14 days				
	5B	4B	В	HB				
CNSL	4B	3B	2B	НВ				
	4B	3B	2B	В				

アミン架橋型よりもバイオマス比率の高い速乾性のエポキシポリマー



## 紫外線硬化(チオール・エン)



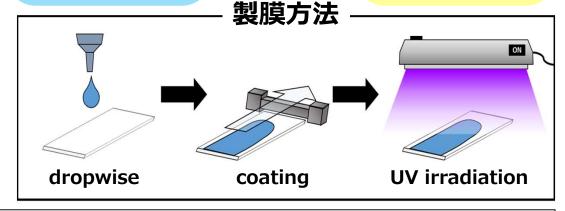


 架橋剤 (多官能チオール)
 UV

 r.t.
 機化膜

モノマーから一段階反応でポリマー化 (今回:溶媒フリー,短時間室温反応)



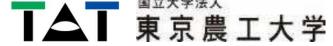
### 反応機構

$$R_1$$
—SH + I•  $\longrightarrow$   $R_1$ —S•+ IH

反応性(選択性)の高い光反応

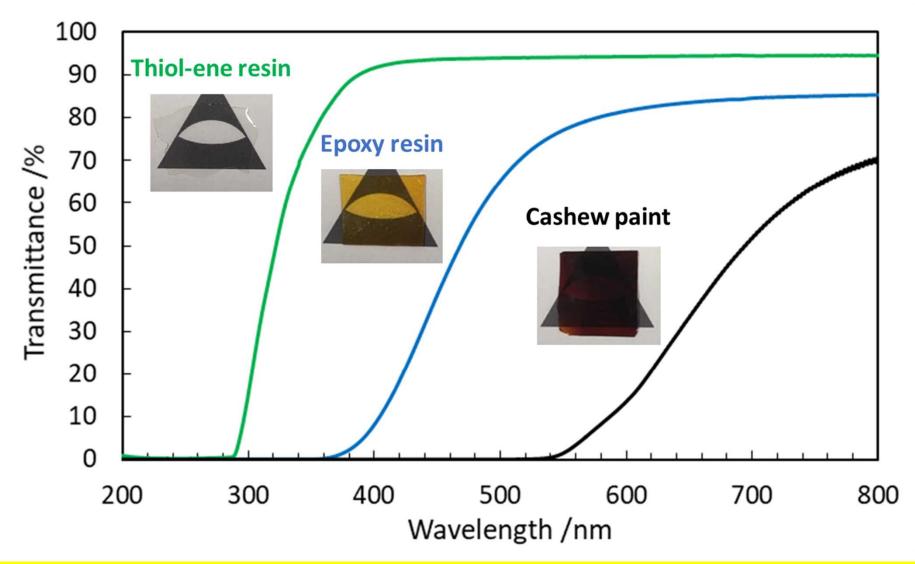
→ 高収率短時間反応が可能

$$R_1 - S_{\bullet} + \longrightarrow R_2 \longrightarrow R_1 - S_{\bullet} \xrightarrow{R_1 - S_{\bullet}} \xrightarrow{R_1 - S_{\bullet}}$$



## カシューポリマーの光吸収特性



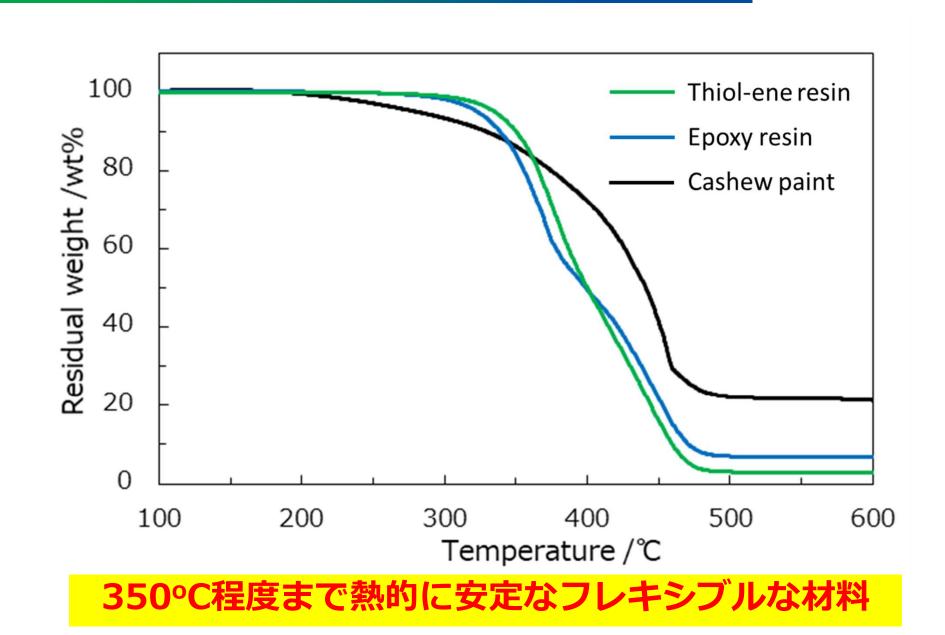


従来のカシューポリマーに比べ、可視光領域の光吸収を大幅に低減



## カシューポリマーの熱重量減少

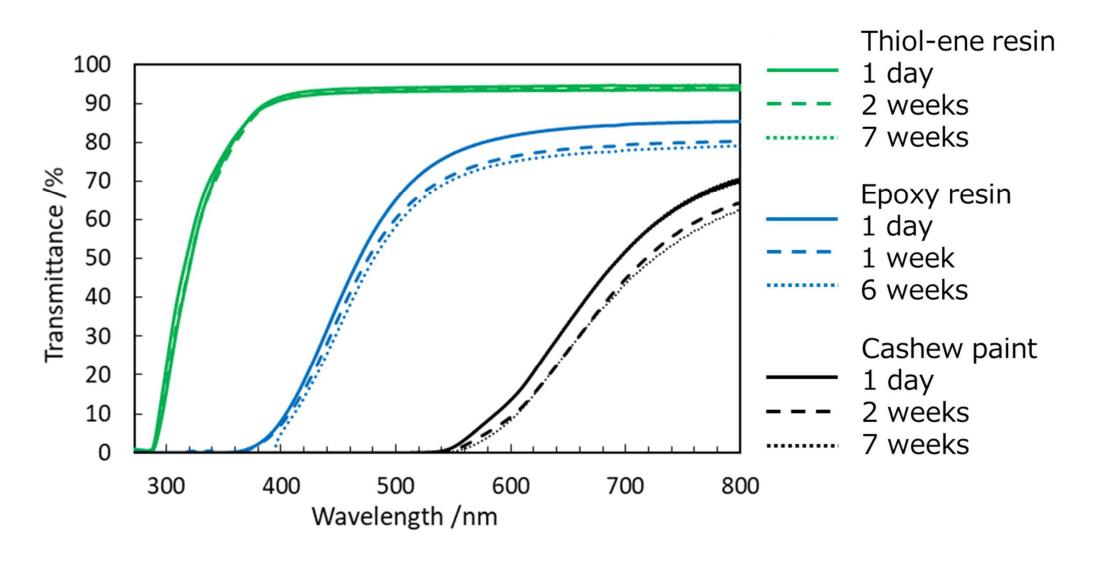






## 経時変化 (光吸収)





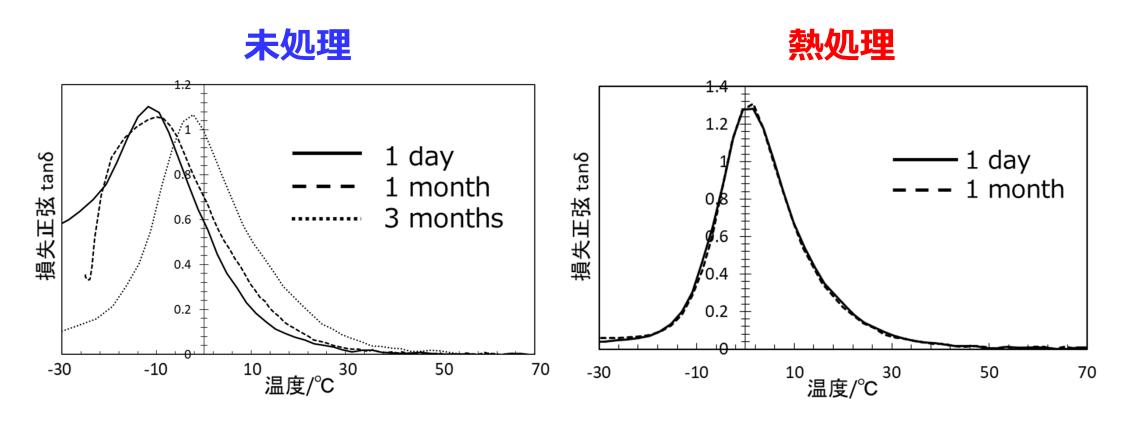
従来のカシューポリマーに比べ、光吸収の経時変化を大幅に抑制



## 経時変化 (動的粘弾性)



### チオール・エン光重合体



熱処理により、動的粘弾性における経時変化を大幅に抑制

### 新技術の特徴・従来技術との比較



- 従来技術の問題点であった、環境負荷物質(ホルムアルデヒド、重金属触媒等)を使用せずに室温で材料を形成することに成功
- 従来は樹脂、塗料、添加剤用途に限られていたが、 フレキシブルなフィルム・シートの形成+透明化 が達成できるため、新規用途展開に期待
- 従来の課題のひとつである材料の経時変化を大幅 に抑制できる可能性
- 本技術の適用により、未利用・非可食バイオマス 由来の新規材料開発に期待

## 想定される用途



- カーボンニュートラルな未利用・非可食バイオマスを原料としているため、SDGsコンセプトに大きく貢献できる技術である
- ホルムアルデヒドフリー、重金属触媒フリーな環境調和型な新しいフレキシブル透明耐熱材料として、従来のエポキシ樹脂やコーティング材料だけでなく、フィルムやシート形成を活かしたパッケージングや電子・光学材料分野への展開も可能と思われる

## 実用化に向けた課題



- 現在、ホルムアルデヒドフリー・重金属触媒フリー な環境調和型製造プロセスによる材料形成を達成。 次のステップとして、実用分野での要求性能(機能性)評価が必要
- 経済的な量産化プロセス(スケールアップ)
- 本技術で使用する未利用バイオマスの発生源(例、 東アジア地域)での原料調達から化学品の製造まで のプロセス確立(新規バイオマスビジネス)

### 企業への期待



- 実用分野に求められる機能性・耐久性評価
- さらなる高機能化(高付加価値化)
- 新規用途展開を目的としたフィルム・シート・エラストマー・添加剤(低分子・高分子)・コンポジット化技術を持つ、企業との共同研究を希望
- 本技術で使用する未利用バイオマス発生地域への 新規バイオマス事業展開を考えている企業には、 本技術の導入が非常に有効と思われる

## 本技術に関する知的財産権



• 発明の名称: 重合体

出願番号 : 出願済み 未公開

• 出願人 : 国立大学法人東京農工大学

• 発明者 : 兼橋真二、荻野賢司、下村武史

## お問い合わせ先



## 東京農工大学

先端産学連携研究推進センター

T E L 042 - 388 - 7550

FAX 042 - 388 - 7553

e-mail suishin@ml.tuat.ac.jp

