

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5865128号  
(P5865128)

(45) 発行日 平成28年2月17日(2016.2.17)

(24) 登録日 平成28年1月8日(2016.1.8)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>CO8J</b>	<b>9/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8J	9/12	CES
<b>CO8L</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	1/02	
<b>CO8L</b>	<b>23/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	23/02	
<b>CO8L</b>	<b>21/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	21/00	

請求項の数 12 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-51747 (P2012-51747)	(73) 特許権者	514168843
(22) 出願日	平成24年3月8日(2012.3.8)		地方独立行政法人京都市産業技術研究所
(65) 公開番号	特開2013-185085 (P2013-185085A)		京都府京都市下京区中堂寺粟田町9番地
(43) 公開日	平成25年9月19日(2013.9.19)	(73) 特許権者	504132272
審査請求日	平成27年1月13日(2015.1.13)		国立大学法人京都大学
			京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成23年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発/研究開発項目(4) 化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発/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、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)		(73) 特許権者	000002886
			DIC株式会社
			東京都板橋区坂下3丁目35番58号
		(73) 特許権者	000109635
			星光PMC株式会社
			東京都中央区日本橋本町3丁目3番6号
		(74) 代理人	110000796
			特許業務法人三枝国際特許事務所

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性マイクロフィブリル化植物繊維を含む発泡体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱可塑性樹脂及びゴムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分(A)、並びにアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化されたマイクロフィブリル化植物繊維(B)を含有する発泡体であって、  
比重が0.03~0.9であり、発泡体中の発泡径の平均値が0.1~100μmである発泡体。

【請求項2】

前記アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)のエステル置換度が、0.05~2.0である請求項1に記載の発泡体。

【請求項3】

前記アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の含有量が、成分(A)100質量部に対して、0.1~200質量部である請求項1又は2に記載の発泡体。

【請求項4】

前記成分(A)がポリオレフィン系樹脂である請求項1~3のいずれかに記載の発泡体。

【請求項5】

前記成分(A)がポリエチレンである請求項1~4のいずれかに記載の発泡体。

【請求項6】

更に、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カリウム及び炭酸カルシウムから選ばれる無機塩（C）を含有する請求項1～5のいずれかに記載の発泡体。

【請求項7】

（1）樹脂及びゴムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分（A）とアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）を混合し、樹脂及び／又はゴム組成物を調製する工程、並びに

（2）樹脂及び／又はゴム組成物を発泡させる工程

を含む発泡体の製造方法であって、

比重が0.03～0.9であり、発泡体中の発泡径の平均値が0.1～100μmである発泡体の製造方法。

10

【請求項8】

前記工程（2）における樹脂及び／又はゴム組成物を発泡させる工程が、高压容器内で樹脂及び／又はゴム組成物と不活性ガスを封入し、樹脂及び／又はゴム組成物を不活性ガスに含浸させ、急減圧させることにより樹脂及び／又はゴム組成物を発泡させる工程である請求項7に記載の発泡体の製造方法。

【請求項9】

前記不活性ガスが、二酸化炭素である請求項8に記載の発泡体の製造方法。

【請求項10】

前記高压容器内の圧力が1～30MPaであり、急減圧後の圧力が $0.5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$  Paである請求項8又は9に記載の発泡体の製造方法。

20

【請求項11】

前記アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維（B）のエステル置換度が、0.05～2.0である請求項7～10のいずれかに記載の発泡体の製造方法。

【請求項12】

前記工程（1）の混合する際に、更に、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カリウム及び炭酸カルシウムから選ばれる無機塩（C）を配合する、請求項7～11のいずれかに記載の発泡体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸によって変性されたマイクロフィブリル化植物繊維及び樹脂成分及び／又はゴム成分を含む発泡体、並びにその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂は、安価であり、柔軟性、及び耐薬品性に優れているという観点から、容器、配管、フィルム、医療用途等、幅広く利用されている。また、ゴムは、弾性率や、耐衝撃性に優れた材料であり、工業的用途のみならず、

40

【0003】

前記の特性において、さらに、軽量化、断熱性、及び衝撃吸収性を付与するために、熱可塑性樹脂やゴムを発泡させた発泡体が従来より知られている。

【0004】

前記のように、熱可塑性樹脂やゴムの発泡体は、未発泡の状態よりも軽量であり、断熱性、及び衝撃吸収性において優れているが、その反面、強度が低下するという問題点を有している。このような熱可塑性樹脂やゴムの発泡体に強度を付与するために、ファイラ等の補強材を配合させることが行われている。

【0005】

ところで、樹脂やゴムの強度等の物性を向上させるため、セルロース繊維をマイクロフィ

50

ブリル化して、繊維径がナノオーダーにまで微細化されたマイクロフィブリル化植物繊維をフィラーとして用いることが知られている（例えば、特許文献1）。

【0006】

前記マイクロフィブリル化植物繊維は、質量が軽く、かつ高強度であるという点から、フィラーのような補強材料として非常に有用である。しかしながら、マイクロフィブリル化植物繊維は、非常に凝集力が強く、一般的に樹脂成分やゴム成分との相溶性が悪いため、マイクロフィブリル化植物繊維が均一に分散した均一な成形材料を得ることが困難である。また当該成形材料を発泡して得られる発泡体においても、機械的強度が十分に発揮できないという問題がある。このような問題に対して、マイクロフィブリル化植物繊維の表面を、化学修飾剤等によって変性処理し、樹脂又はゴム成分中での分散性を向上させようとする試みがなされている。

10

【0007】

例えば、特許文献2では、四級アンモニウム基を含有する化合物で、マイクロフィブリル化植物繊維をカチオン変性させ、カチオンの静電反発によってマイクロフィブリル化植物繊維の凝集を抑制させることが記載されており、また、当該変性マイクロフィブリル化植物繊維を熱可塑性樹脂と複合させた複合材料について記載されている。

【0008】

しかしながら、前記のカチオン変性化したマイクロフィブリル化植物繊維は、ポリエステル系の樹脂等のような比較的極性の高い樹脂に対しては均一に分散されるが、ポリエチレンのような疎水性の高い樹脂に対しては、十分に分散させることが困難であり、機械的強度を十分に発揮できないという問題があった。

20

【0009】

また、特許文献3には、ポリオレフィン系樹脂で構成された熱可塑性樹脂と有機繊維とで構成された樹脂組成物が発泡した平均気泡径が0.3mm～1.5mmの発泡体が開示されている。特許文献3には、有機繊維として、セルロース繊維等が例示され、有機繊維の平均繊維径が0.1～1000μm及び平均繊維長0.01～5mmであること、有機繊維は、表面処理剤、例えば、カップリング剤（アミノ基、置換アミノ基、エポキシ基やグリシジル基等の官能基を有するシランカップリング剤等）で表面処理してもよいことも記載されている。

【0010】

30

しかしながら、特許文献3では繊維表面処理の効果については具体的に検討されておらず、優れた機械的強度を有する発泡体についても詳細に言及されていない。繊維強化した発泡体においてもセルロース繊維と樹脂の相溶性が悪いことは、繊維の分散性及び繊維/樹脂界面強度を悪化させ、繊維補強効果の低下や、発泡時に気泡が粗大成長することによる強度低下を引き起こすため、疎水性の樹脂に適した繊維の変性において改善の余地があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2008-297364号公報

40

【特許文献2】特開2011-162608号公報

【特許文献3】特開2007-56176号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、疎水性の高い熱可塑性樹脂成分や、ゴム成分中で、均一にマイクロフィブリル化植物繊維を分散させた、機械的強度において優れた微細な発泡径を有する発泡体を提供し、また、機械的強度において優れた発泡体の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

50

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、疎水性の高い熱可塑性樹脂成分や、ゴム成分において、機械的強度を向上させるために、アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化することによって得られる変性マイクロフィブリル化植物繊維（以下、A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維ともいう）を補強材料として用いることが、熱可塑性樹脂やゴム中で、変性マイクロフィブリル化植物繊維を均一に分散させる点で有用であることを見出した。また、このような A S A 変性マイクロフィブリル化植物繊維が均一に分散されている熱可塑性樹脂やゴムを発泡化させることにより、発泡体中での発泡径が非常に小さい微細な発泡体が見出された。このような知見から、従来の発泡体における問題点である機械的強度の低下を招くことなく樹脂又はゴム発泡体の軽量化を達成することができた。

10

**【 0 0 1 4 】**

本発明はこのような知見に基づき、更に鋭意検討を重ねて完成した発明である。すなわち、本発明は下記項に示す発泡体、及びその製造方法を提供する。

**【 0 0 1 5 】**

項 1 . 熱可塑性樹脂及びゴムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分 ( A )、並びにアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化されたマイクロフィブリル化植物繊維 ( B ) を含有する発泡体。

20

**【 0 0 1 6 】**

項 2 . アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維 ( B ) の含有量が、成分 ( A ) 1 0 0 質量部に対して、0 . 1 ~ 2 0 0 質量部である項 1 に記載の発泡体。

**【 0 0 1 7 】**

項 3 . 比重が、0 . 0 3 ~ 0 . 9 である項 1 又は 2 に記載の発泡体。

**【 0 0 1 8 】**

項 4 . 発泡体中の発泡径の平均値が、0 . 1 ~ 1 0 0  $\mu$  m である項 1 ~ 3 のいずれかに記載の発泡体。

**【 0 0 1 9 】**

項 5 . 成分 ( A ) がポリオレフィン系樹脂である項 1 ~ 4 のいずれかに記載の発泡体。

30

**【 0 0 2 0 】**

項 6 . 成分 ( A ) がポリエチレンである項 1 ~ 5 のいずれかに記載の発泡体。

**【 0 0 2 1 】**

項 7 . ( 1 ) 樹脂及びゴムよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の成分 ( A ) とアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維 ( B ) を混合し、樹脂及び / 又はゴム組成物を調製する工程、並びに ( 2 ) 樹脂及び / 又はゴム組成物を発泡させる工程を含む発泡体の製造方法。

40

**【 0 0 2 2 】**

項 8 . 工程 ( 2 ) における樹脂及び / 又はゴム組成物を発泡させる工程が、高压容器内で樹脂及び / 又はゴム組成物と不活性ガスを封入し、樹脂及び / 又はゴム組成物を不活性ガスに含浸させ、急減圧させることにより樹脂及び / 又はゴム組成物を発泡させる工程である項 7 に記載の発泡体の製造方法。

**【 0 0 2 3 】**

項 9 . 不活性ガスが、二酸化炭素である項 8 に記載の発泡体の製造方法。

**【 0 0 2 4 】**

項 1 0 . 高压容器内の圧力が 1 ~ 3 0 M P a であり、急減圧後の圧力が 0 . 5  $\times$  1 0 <sup>5</sup> ~ 2  $\times$  1 0 <sup>5</sup> P a である項 8 又は 9 に記載の発泡体の製造方法。

**【 発明の効果 】**

50

## 【0025】

本発明の発泡体によると、熱可塑性樹脂又はゴム中で、アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化することによって得られるASA変性マイクロフィブリル化植物繊維が均一に分散されているため、熱可塑性樹脂及び/またはゴム組成物の発泡化において問題視される機械的強度の低下が損なわれない。また、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の含有による粘弾性の向上により、発泡体を製造する際に、発泡径の小さく制御することが出来る。そのため、得られる発泡体における発泡径は微細なものとなり、機械的強度の低下を損なうことなく、比重の小さい軽量な発泡体を得ることが出来る。

## 【0026】

なお、熱可塑性樹脂やゴム成分中において、従来のマイクロフィブリル化植物繊維又は変性マイクロフィブリル化植物繊維を分散させた発泡体では、機械的強度が十分に付与されないが、本発明のように熱可塑性樹脂成分又はゴム成分の発泡体においては、当該樹脂又はゴム成分中で変性マイクロフィブリル化植物繊維としてASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いているため、機械的強度を飛躍的に向上させることが可能となる。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0027】

以下、本願発明の発泡体、及びその製造方法について、詳述する。

## 【0028】

## &lt;発泡体&gt;

本発明の発泡体は、熱可塑性樹脂及びゴムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分(A)、並びにアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)を含有する。

## 【0029】

成分(A)における熱可塑性樹脂成分としては、オレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ビニルエーテル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリ乳酸、トリアセチル化セルロース、ジアセチル化セルロース等のセルロース系樹脂等が挙げられる。

## 【0030】

オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、塩化ビニル樹脂、スチレン樹脂、(メタ)アクリル樹脂等が挙げられる。

## 【0031】

ポリエチレンとしては、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)が挙げられ、また、LDPEとしては、分枝鎖状低密度ポリエチレン又は直鎖状低密度ポリエチレンが挙げられる。これらの中で、HDPEを用いることが剛性の高さ、及び耐熱性の高さの観点から好ましい。

## 【0032】

ポリエチレンの数平均分子量としては、10,000~1,000,000程度が好ましく、50,000~500,000程度がより好ましい。ポリエチレンの数平均分子量を10,000以上に設定することで、熔融時の流動性が低くなり発泡体の発泡径を小さくすることができ、機械的強度を損なうことなく、樹脂の軽量化が達成出来るという効果が得られる。また、ポリエチレンの数平均分子量を1,000,000以下に設定することで、樹脂の発泡倍率を高くすることが出来、軽量化を図れるという効果が得られる。

## 【0033】

ポリエチレンの比重としては、0.91~0.98程度が好ましく、0.91~0.94程度がより好ましい。特に、ポリエチレンとしてHDPEを用いる場合、HDPEの比重としては、0.94~0.98程度が好ましい。また、ポリエチレンとしてLDPEを用いる場合、LDPEの比重としては、0.91~0.935程度が好ましい。

## 【0034】

また、ポリエチレンとしての特性が損なわれない範囲で、エチレン単位と他のオレフィン単位を有するコポリマーとしてもよい。他のオレフィンとしては、例えば、プロピレン

10

20

30

40

50

、1 - ブテン、1 - ヘキセン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - オクテン、1 - ペンテン、ノルボルネン、酢酸ビニル、エチルアクリレート等が挙げられる。

【0035】

成分(A)におけるゴム成分としては、ジエン系ゴム成分のものが挙げられ、具体的には、天然ゴム(NR)、ブタジエンゴム(BR)、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR)、イソプレンゴム(IR)、ブチルゴム(IIR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン共重合体ゴム、クロロブレンゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソプレン-ブタジエン共重合体ゴム、水素化天然ゴム、脱タンパク天然ゴム等が挙げられる。また、ジエン系ゴム成分以外のゴム成分としては、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、多硫化ゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム等が挙げられる。これらのゴム成分は、単独で使用してもよく、2種類以上をブレンドして用いてもよい。ブレンドする場合のブレンド比においても、各種用途に応じて適宜配合すればよい。

10

【0036】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の原料として用いられる植物繊維を含有する材料(植物繊維含有材料)としては、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、綿、ビート、農産物残廃物、布といった天然植物繊維原料から得られるパルプ、レーヨンやセロファン等の再生セルロース繊維等が挙げられる。特に、パルプが好ましい原材料として挙げられる。

20

【0037】

前記パルプとしては、植物原料を化学的、若しくは機械的に、又は両者を併用してパルプ化することで得られるケミカルパルプ(クラフトパルプ(KP)、亜硫酸パルプ(SP))、セミケミカルパルプ(SCP)、ケミグランドパルプ(CGP)、ケミメカニカルパルプ(CMP)、碎木パルプ(GP)、リファイナーメカニカルパルプ(RMP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)、及びこれらの植物繊維を主成分とする脱墨古紙パルプ、段ボール古紙パルプ、雑誌古紙パルプが好ましいものとして挙げられる。これらの原材料は、必要に応じ、脱リグニン、又は漂白を行い、当該植物繊維中のリグニン量を調整することが出来る。

【0038】

これらのパルプの中でも、繊維の強度が強い針葉樹由来の各種クラフトパルプ(針葉樹未漂白クラフトパルプ(以下、NUKPということがある)、針葉樹酸素晒し未漂白クラフトパルプ(以下、NOKPということがある)、針葉樹漂白クラフトパルプ(以下、NBKPということがある))が特に好ましい。

30

【0039】

原料となる植物繊維は主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成される。植物繊維含有材料中のリグニン含有量は、通常0~40質量%程度、好ましくは0~10質量%程度である。リグニン含有量の測定は、Klason法により測定することが出来る。

【0040】

植物の細胞壁の中では、幅4nm程のマイクロフィブリル化植物繊維が最小単位として存在する。これが、植物の基本骨格物質(基本エレメント)である。そして、このセルロースマイクロフィブリルが集まって、植物の骨格を形成している。本発明において、「マイクロフィブリル化植物繊維」とは、植物繊維を含む材料の繊維をナノサイズレベルまで解きほぐしたもの(解繊したもの)である。

40

【0041】

マイクロフィブリル化植物繊維を製造する方法としては、前記の植物繊維の原料として用いられる植物繊維を含有する材料を公知の解繊方法によって解繊する方法が挙げられ、例えば、セルロース繊維含有材料の水懸濁液、スラリーをリファイナー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、一軸又は多軸(例えば、二軸)混練機、ビーズミル等により機械的に

50

摩砕、ないし叩解することにより解繊する方法が挙げられる。必要に応じて、これらの解繊方法を組み合わせて処理してもよい。

【0042】

より詳細には、例えば、特開2011-162608号公報等に記載されている方法等を用いることが出来る。

【0043】

本発明のASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)は、マイクロフィブリル化植物繊維の水酸基と、アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸とが反応してエステル結合している。ここで、アルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸は水酸基との反応によりアルキル基又はアルケニル基が置換されたコハク酸のハーフエステルとなるため、変性マイクロフィブリル化植物繊維にはカルボン酸基も導入される。

10

【0044】

アルケニル無水コハク酸としては、より具体的には、炭素数4~30のオレフィン由来の骨格と無水マレイン酸骨格を持つ化合物が例示される。具体的にはオクチル無水コハク酸、ドデシル無水コハク酸、ヘキサデシル無水コハク酸、オクタデシル無水コハク酸等のアルキル無水コハク酸、ペンテニル無水コハク酸、ヘキセニル無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、デセニル無水コハク酸、ウンデセニル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、トリデセニル無水コハク酸、ヘキサデセニルコハク酸無水物、オクタデセニルコハク酸無水物等が例示され、これらは1種類単独でも用いてもよく、また、疎水性や耐水性等の性状を制御することが出来るという観点から2種類以上を併用して用いてもよい。

20

【0045】

また、アルキル無水コハク酸としては、前記のアルケニル無水コハク酸の不飽和結合に水素を付加して得た水添物が例示される。

【0046】

前記ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)を製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、マイクロフィブリル化植物繊維とアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸と反応させる方法、パルプ等のセルロース繊維含有材料とアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸を反応させ、得られたASA変性セルロース繊維を前記の方法により解繊する方法等が挙げられる。

【0047】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)のエステル置換度(DS)は、親水性の高いマイクロフィブリル化植物繊維をポリエチレン中に均一に分散させたり、マイクロフィブリル化植物繊維の耐水性を向上させる点から、0.05~2.0程度が好ましく、0.1~2.0程度がより好ましく、0.1~0.8程度が更に好ましい。

30

【0048】

なお、DSは、洗浄により原料として用いたアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸や、それらの加水分解物等の副生成物を除去した後、重量増加率、元素分析、中和滴定法、FT-IR、<sup>1</sup>H-NMR等の各種分析方法により分析することが出来る。

【0049】

ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の含有量は、成分(A)100質量部に対して、0.1~200質量部程度が好ましく、0.5~100質量部程度がより好ましく、1~50質量部程度がさらに好ましい。ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の含有量を0.1質量部以上に設定することで、溶融時の粘性・弾性が増加、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物の弾性率、強度等が向上するという効果が得られる。また、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の含有量を200質量部以下に設定することで、樹脂及び/又はゴム組成物の加熱成形性を保つという効果が得られる。

40

【0050】

また、本発明の発泡体には、本発明の効果を損なわない範囲で、相溶化剤として無水マレイン酸やエポキシ等を付加し極性基を導入した樹脂、例えば無水マレイン酸変性ポリエチレン樹脂、無水マレイン酸変性ポリプロピレン樹脂、市販の各種相溶化剤を併用して用

50

いてもよい。

【0051】

これらの相溶化剤の含有量としては、成分(A)100質量部に対して、0.1~50質量部程度が好ましく、0.5~20質量部程度がより好ましい。

【0052】

また、本発明の発泡体は、更に無機塩(C)を含有してもよく、前記無機塩(C)を含有することにより、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)が無機粒子と相互作用し、樹脂及び/又はゴム組成物の強度、弾性率等が向上するという効果が得られる。

【0053】

無機塩(C)としては、第1族、又は第2族の金属からなる塩が挙げられ、具体的には、第1族、又は2族の金属からなる酢酸塩、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩等が挙げられる。第1族の金属としてはナトリウム、カリウムが挙げられ、第2族の金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられ、より具体的には、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。無機塩の粒子径は目的に応じて任意に選択することが出来るが、一般的には小さい方が好ましい。これらの中で、炭酸塩が弾性率向上効果が優れるとの点で好ましく、比較的表面積の大きな粒子径/結晶径の粉体が容易に得られることや変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)との相互作用しやすいこと、また、得られた成形体の着色が少ないという観点から炭酸カルシウムや炭酸バリウムが更に好ましい。

【0054】

無機塩(C)の含有量は、成分(A)100質量部に対して、0.1~20質量部であり、0.5~20質量部程度が好ましく、1~10質量部程度がより好ましい。無機塩(C)の含有量を0.1質量部以上に設定することにより、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)との相互作用により、成形体の力学物性を向上させることが出来る。また、無機塩(C)の含有量を20質量部以下に設定することにより、ポリエチレン、及びASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の相対量が少なくならず、強度、弾性率等の力学物性が低下や、成形性の悪化を防ぐことが出来る。

【0055】

また本発明の発泡体には、前記の各成分以外にも、任意の添加剤を含有してもよい。

【0056】

例えば、界面活性剤；でんぶん類、アルギン酸等の多糖類；ゼラチン、ニカワ、カゼイン等の天然たんぱく質；タンニン、ゼオライト、セラミック、金属粉末等の無機化合物；着色剤；可塑剤；香料；顔料；流動調整剤；レベリング剤；導電剤；帯電防止剤；紫外線吸収剤；紫外線分散剤；消臭剤；難燃剤等の添加剤を適宜配合していてもよい。

【0057】

任意の添加剤の含有割合としては、本発明の効果が損なわれない範囲で適宜含有されてもよいが、例えば、成分(A)100質量部に対して、0.01~10質量%程度が好ましく、1~5質量%程度がより好ましい。

【0058】

本発明の発泡体の比重としては、0.03~0.9程度が好ましく、0.1~0.8程度がより好ましく、0.3~0.8程度が更にこのましい。本発明の発泡体の比重を0.03以上に設定することにより、機械的強度の低下を抑制することが出来るという効果が得られる。また、発泡体の比重を0.9以下に設定することで、発泡体の軽量化が達成出来る、断熱性、絶縁性が向上するという効果が得られる。

【0059】

<発泡体の製造方法>

本発明の製造方法は、(1)熱可塑性樹脂及びゴムよりなる群から選ばれる少なくとも1種の成分(A)とアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)を混合し、樹脂及び/又はゴム組成物を調製する工程、及び

10

20

30

40

50



(2) 樹脂及び/又はゴム組成物を発泡させる工程を含む。

【0060】

工程(1)で用いられる成分(A)及びアルキル、若しくはアルケニル無水コハク酸でエステル化された変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)としては、前記の<発泡体>で挙げられたものと同様のものを用いることが出来る。

【0061】

A S A変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の配合量としては、前記の<発泡体>のA S A変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)の含有量になるように設定され、例えば、成分(A)100質量部に対し、0.1~200質量部程度が好ましく、0.5~100質量部程度がより好ましく、1~50質量部程度がさらに好ましい。

10

【0062】

成分(A)、A S A変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)、また、前述の相溶化剤、無機塩(C)、及び任意の添加剤を混合する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法によって混合されるが、例えばA S A変性マイクロフィブリル化植物繊維を予め乾燥させた後、熱可塑性の粉末、或いはペレット、その他の任意の添加材をミキサー、ブレンダー二軸混練機、ニーダー、ラボプラストミル、ホモジナイザー、高速ホモジナイザー、高圧ホモジナイザー、遊星攪拌装置、3本ロール等の混合、又は攪拌出来る装置で混合、攪拌した後、二軸混練機、ニーダー固相せん断押出機等の加熱と攪拌が出来る装置で溶解混練する方法や、成分(A)と水等の溶媒を含むA S A変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)、その他の任意の添加剤を上記の装置で混合した後に脱溶媒と溶解混練を二軸混練機、ニーダー固相せん断押出機等の加熱と攪拌が出来る装置で脱溶剤と溶解混練を同時に行う方法等を利用することが出来る。また、成分(A)は、公知の粉碎機で粉碎した後に混合してもよい。

20

【0063】

溶解混練における混練温度としては、例えば、160~200 程度が好ましい。

【0064】

また、成分(A)の一部と、A S A変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)を混合してマスターバッチを調製し、得られたマスターバッチと残りの成分(A)とを混合する方法が、成分(A)中にA S A変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)をより均一に分散させる点で好ましい。マスターバッチを調製する場合のA S A変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)と混合するために用いる成分(A)の配合割合は、成分(A)全量に対して、好ましくは0.1~50質量%程度、より好ましくは、0.5~30質量%程度用いられる。

30

【0065】

また、成分(A)と、変性マイクロフィブリル化植物繊維(B)を混合する際に、相溶化剤、無機塩(C)、及び任意の添加剤を配合してもよく、これらの添加量は、前記の発泡体中に含まれる各含有量の範囲となるように、適宜配合すればよい。

【0066】

前記の工程(1)により、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物が得られ、工程(2)において当該熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物を発泡させることにより、発泡体を得られる。熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物を発泡させる方法としては、例えば、高压容器内で熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物と不活性ガスを封入し、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物を不活性ガスに含浸させ、急減圧させることにより、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物を発泡させる方法(発泡方法1)、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物中に発泡剤を含有させ、当該発泡剤を熱分解させることにより炭酸ガスや窒素ガスを発生させ、発泡させる方法(発泡方法2)、沸点の低い溶剤を熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物に含有させ、加熱により、低沸点溶媒を気化させ、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物を発泡させる方法(発泡方法3)、攪拌により空気等の気体を気泡として取り込み発泡させる方法(発泡方法4)等が挙げられる。これらの中で、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物中の発泡径を小さくさせることが出来る点、また、発泡径の大きさがばらつかず、均一に発

40

50

泡出来る点、発泡剤の分解残渣が残らない点、及び匂いが発生しない等の観点から、発泡方法1が好ましい。

【0067】

前記発泡方法1において、用いられる発泡媒体の具体例としては、二酸化炭素、窒素等が挙げられる。これらの中で、成分(A)中の溶解度の高さ等の観点から、二酸化炭素が好ましく、超臨界の二酸化炭素を用いることが、より緻密な発泡体を形成出来るという点でより好ましい。

【0068】

発泡媒体の封入後の高压容器内の圧力としては、1~30MPa程度が好ましく、3~25MPa程度がより好ましく、5~25MPa程度がさらに好ましい。高压容器内の圧力を1MPa以上に設定することで、樹脂及び/又はゴム組成物中に不活性ガスをより多く含浸させることが出来る、また、溶解した不活性ガスが熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物が可塑化するため発泡温度を低く出来る。さらに、高压容器内の圧力を30MPa以下に設定することで、耐圧容器にかかる装置コストを下げる事が出来る。

【0069】

高压容器内の温度としては、100~160程度が好ましく、110~150程度がより好ましく、120~140程度がさらに好ましい。高压容器内の温度を樹脂の融点付近以上に設定することで、発泡倍率が大きくなり、軽量化を図ることが出来る。また、高压容器内の温度を成分(A)の融点付近に設定することで、発泡倍率が小さくなり、機械的強度の低下を抑制することが出来る。

【0070】

前記高压容器内に熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物と不活性ガスを封入し、上記のような高压高温条件下で封入させた後、急減圧させることにより、熱可塑性樹脂及び/又はゴム組成物を発泡させることが出来る。

【0071】

急減圧させる方法としては、高压容器を一度に開放し、圧力を大気圧にまで減圧させる方法等が挙げられる。急減圧後の圧力としては、 $0.5 \times 10^5 \sim 2 \times 10^5$  Pa程度が好ましく、大気圧( $1.01325 \times 10^5$  Pa)であることがより好ましい。

【0072】

<成形材料及び成形体>

本発明の発泡体は、所望の形状に成形され成形材料として用いることが出来る。成形材料の形状としては、例えば、シート、ペレット、粉末等が挙げられる。これらの形状を有する成形材料は、例えば金型成形、射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等を用いて得られる。

【0073】

本発明の発泡体を成形して得られる成形材料は、マイクロフィブリル化植物繊維を含有するポリエチレン成形体で使用されていた分野において、特に軽量化が要求される分野において用いられる。例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等；パソコン、テレビ、電話、時計等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品等；携帯電話等の移動通信機器等の筐体、構造材、内部部品等；携帯音楽再生機器、映像再生機器、印刷機器、複写機器、スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品等；建築材；文具等の事務機器等、容器、コンテナ等として有効に使用することが出来る。

【0074】

特に発泡したポリエチレンで用いられる、自動車用天井材やドアトリム、吸音材、シール材、エアコン断熱材、建築用目地材、その他工業製品の緩衝材や保温・保冷材等にも好適に用いることが出来る。また、発泡したゴム成分で用いられる、建築・土木・車両・電気機器・住宅設備等の目地材、気密・シール・パッキン材、断熱・保温材等に好適に用いることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図1】実施例2において得られた発泡体の断面SEM写真である。

【図2】比較例5において得られた発泡体の断面SEM写真である。

【図3】実施例1～4、及び比較例1～6で得られた発泡体及び未発泡体について、横軸に比重、縦軸に曲げ弾性率をプロットしたグラフである。

【図4】実施例1～4、及び比較例1～6で得られた発泡体及び未発泡体について、横軸に比重、縦軸に曲げ強度をプロットしたグラフである。

【図5】実施例1、並びに比較例4、及び6の発泡前のシート状の成形物の周波数1Hzにおける貯蔵弾性率( $G'$ )をプロットしたグラフである。

【図6】実施例1、並びに比較例4、及び6の発泡前のシート状の成形物の周波数1Hzにおける損失弾性率( $G''$ )をプロットしたグラフである。

10

【0076】

[実施例]

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0077】

・実施例1～4

<ビーズミルによるマイクロフィブリル化植物繊維の調製>

針葉樹漂白クラフトパルプ(NBKP)のスラリー(スラリー濃度:2質量%)をシングルディスクリファイナー(熊谷理機工業(株)製)に通液させ、カナディアンスタンダードフリーネス(CSF)が100ml以下となるまで繰り返しリファイナー処理を行った。次いで得られたスラリーを遠心分離機((株)コクサン製)を用いて20質量%まで濃縮し、NBKP(リファイナー処理)を調整した。

20

【0078】

次いでNBKP(リファイナー処理、濃度:20質量%)375gに水を加え、全量を10kgとした(スラリー濃度:0.75質量%)。得られたリファイナー処理NBKPスラリーをビーズミル(NVM-2、アイメックス(株)製)で以下の条件で機械的解繊処理を行った。

【0079】

[解繊条件]

ビーズ:ジルコニアビーズ(直径:1mm)

ベッセル容量:2リットル

ビーズ充填量:1216ml(4612g)

回転数:2,000rpm

ベッセル温度:20

吐出量:600ml/分。

30

【0080】

得られたマイクロフィブリル化植物繊維のスラリーをフィルタープレス(日本濾過装置(株)製)にて加圧濾過し、固形分濃度25質量%の含水のマイクロフィブリル化植物繊維を得た。

【0081】

<比表面積測定用サンプルの調製>

上記で得られた含水のマイクロフィブリル化植物繊維を4g(固形分1g)サンプリングし、エタノールを加え0.5質量%とし、スターラーで30分間攪拌した後に遠心分離管に移し、(株)コクサン製冷却高速遠心機「HR-9」を用いて遠心分離をした。遠心分離後、上澄みをデカンテーションで除いた後、残渣を再度エタノールに分散させ0.5質量%としスターラーで攪拌した後にスラリーを遠心分離した。この操作をエタノール、tert-ブタノールで各3回繰り返し、溶媒置換した後、マイクロフィブリル化植物繊維のtert-ブタノール分散物(濃度:0.5質量%)200gをナスフラスコに移し、このフラスコを液体窒素浴に漬け全体を凍結させた。次いで、このナスフラスコを凍結乾燥器機(FDU-1200、東京理化学器械(株))にセットし凍結乾燥を行った。

40

50

## 【0082】

<マイクロフィブリル化植物繊維の比表面積測定>

得られた凍結乾燥後のマイクロフィブリル化植物繊維を、自動比表面積/細孔径分布測定装置「BELSORP-mini II」(日本ベル(株)製)を用いた窒素ガス吸着法によりBET比表面積を測定したところ $138\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

## 【0083】

<アルケニル無水コハク酸(ASA)変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>

上記の含水のマイクロフィブリル化植物繊維(固形分 $75\text{ g}$ )にN-メチルピロリドン(NMP)を $300\text{ g}$ 加え、トリミックスTX-5((株)井上製作所製)に投入した後、攪拌を開始し、 $40\sim 50$ で減圧脱水した。次いで、T-NS135(無水コハク酸以外の炭素数が16のASA、星光PMC(株)製)を $75\text{ g}$ 、ジメチルアミノピリジン(DMAP)を $5.6\text{ g}$ 、炭酸カリウムを $25.6\text{ g}$ 、NMPを $50\text{ g}$ 加え、 $62$ で1.5時間反応させた。反応後、アセトン、エタノール、酢酸水、水で順次洗浄し、含水のASA変性マイクロフィブリル化植物繊維を得た。置換度を以下の方法により測定した結果、 $0.40$ であった。

10

## 【0084】

<ASA(C16)変性マイクロフィブリル化植物繊維の置換度(DS)の算出>

ASA変性の置換度(DS)は、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維中のASAとセルロースのエステル結合を、水酸化ナトリウム溶液中 $70$ で加熱攪拌することで加水分解した。その後、 $0.1\text{ N}$ 塩酸水溶液で逆滴定することで加水分解により生成したASA量を求めた後に算出した。なお、逆滴定の際の指示薬としては、フェノールフタレインを用いた。

20

## 【0085】

具体的には、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の乾燥物を約 $0.5\text{ g}$ 、 $100\text{ ml}$ ビーカーに精秤し、エタノール $15\text{ ml}$ 、蒸留水 $5\text{ ml}$ を加え室温で $30$ 分攪拌した。その後、 $0.5\text{ N}$ 水酸化ナトリウム溶液 $10\text{ ml}$ を加え、 $70$ で $15$ 分攪拌した後、室温まで冷却し更に1晩攪拌した。得られた混合液に $85\%$ フェノールフタレインのエタノール溶液を数滴加えた後、 $0.1\text{ N}$ 塩酸水溶液で逆滴定し、加水分解により生成したASA量を測定した。用いたASA変性マイクロフィブリル化植物繊維量と滴定にて測定したASA量から置換度を算出した。

30

## 【0086】

<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンとの複合化>

前記、<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の調製>で得られたASA変性マイクロフィブリル化植物繊維をエタノールで2回洗浄したのち、エタノールを加え固形分濃度を $3.0$ 質量%に調製した。このエタノールに分散されたASA変性マイクロフィブリル化植物繊維(固形分 $54\text{ g}$ )に、無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP、東洋紡績(株)製のトーヨタックPMAH1000P、酸含有量 $5.7$ 質量%、メルトフローレート： $110\text{ g}/10$ 分( $190$ 、 $2.16\text{ kg}$ )) $12.9\text{ g}$ 、及び炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ ) $4\text{ g}$ 、及び高密度ポリエチレン(HDPE)(住友精化(株)製のフロービーズHE3040、融点： $130$ ) $29.2\text{ g}$ それぞれにエタノールを加え、固形分濃度を $10.0$ 質量%に調製した分散液を、ビーカー内でプロペラ攪拌しながら混合した。得られた樹脂混合物分散液を吸引ろ過した後、トリミックスにより攪拌しながら減圧乾燥を行いマスターバッチを調製した。

40

## 【0087】

次いで、得られたマスターバッチと、HDPE(旭化成ケミカルズ(株)製サンテック-HDJ320)との混合物を、(株)テクノベル製の二軸混練機(KZW、スクリュー径： $15\text{ mm}$ 、L/D： $45$ 、スクリュー回転数： $200\text{ rpm}$ 、せき止め構造： $0$ 個、処理速度 $200\text{ g}/$ 時)にて $140$ で1パスさせ、得られた熔融混練物をペレタイザー((株)テクノベル製)を用いてペレット化した後、得られたペレットを射出成形機(NPX7-1F、日精樹脂(株)製)に投入しダンベル型の成型物を得た。加熱筒温度は $1$

50

60、金型温度は40とした。得られた成形物に含まれる各成分の配合比率を表1に示す。

【0088】

<発泡体の製造>

前記、<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンとの複合化>で得られたダンベル状の成形物を、切断し、長さ：35mm、幅：5mm、厚さ：1mmの試験片を作製した。得られた試験片を金型に入れ、さらに高压容器に入れ、二酸化炭素を充填し、表2に示す温度、及び圧力で、試験片が二酸化炭素に十分溶解するまで300分間保持した。その後、二酸化炭素を大気(1.01325×10<sup>5</sup>Pa)中に一気に開放し、試験片を発泡させ、発泡体を得た。

10

【0089】

・比較例1

実施例1において、<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンとの複合化>で調製したシート状の成形物を発泡させず、表1の配合比率で、実施例1と同様の方法で未発泡の試験片を製造した。

【0090】

・比較例2

実施例3において、<ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンとの複合化>で調製したシート状の成形物を発泡させず、表1の配合比率で、実施例3と同様の方法で未発泡の試験片を製造した。

20

【0091】

・比較例3

実施例1で用いたHDPEのみをシート状に成形し、発泡させず未発泡の試験片を製造した以外は、実施例1と同様の方法により試験片を製造した。

【0092】

・比較例4、及び5

実施例1で用いたHDPEのみをシート状に成形し、前記実施例1の<発泡体の製造>と同様の方法により、発泡体を製造した。発泡条件である高压容器内の温度、及び圧力を表2に示す。

【0093】

・比較例6

実施例1で用いたリファイナー処理済みのパルプについて、ASA変性を行わず、実施例1と同様の方法により、パルプに解繊を行い未変性のマイクロフィブリル化植物繊維を調製し、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維に代えて、未変性のマイクロフィブリル化植物繊維を用いた。それ以外は、実施例1と同様の方法により、発泡体を製造した。発泡条件である高压容器内の温度、及び圧力を表2に示す。

30

【0094】

<物性評価>

実施例2及び比較例5で得られた発泡体の断面SEM写真を、図1及び図2にそれぞれ示す。

40

【0095】

実施例1～4、及び比較例1～6で得られたサンプルの発泡径の平均値、比重、曲げ弾性率、曲げ強度、及び動的粘弾性を測定した。測定結果を表2に示す。なお、発泡径の平均値、比重、曲げ弾性率、曲げ強度、及び動的粘弾性測定は、以下の条件及び測定方法により測定した。

【0096】

・発泡径の平均値

発泡体の断面SEM画像からフィルム等に気泡の輪郭のみを写しとり、それをスキャナ等で画像データに変換した後、気泡の面積を画像計測し、円相当直径を計算した。1サンプルにつき50個以上の気泡について計算した円相当直径の平均を発泡径の平均値とした

50

。

## 【0097】

## ・比重

成形体の空気中での重量と水中での重量を測定し、アルキメデス法により密度を求め、水の密度の値で除して比重を求めた。

## 【0098】

## ・曲げ弾性率・曲げ強度

成形体を変形速度5 mm / 分で曲げ弾性率及び曲げ強度を測定した(ロードセル100 N)。測定器として万能試験機オートグラフAG-5000E [AG-Xリフレッシュ済] (株)島津製作所製)を用いた。

10

## 【0099】

また、実施例1~4、及び比較例1~6について、横軸に比重、縦軸に曲げ弾性率をプロットしたグラフを図3に示す。なお、図3における は実施例1~2、 は実施例3~4、 は比較例1、 は比較例2、 は比較例3、 は比較例4~5、 は比較例6をそれぞれプロットしたものである。

## 【0100】

そして、実施例1~4、及び比較例1~6について、横軸に比重、縦軸に曲げ強度をプロットしたグラフを図4に示す。なお、図4における は実施例1~2、 は実施例3~4、 は比較例1、 は比較例2、 は比較例3、 は比較例4~5、 は比較例6をそれぞれプロットしたものである。

20

## 【0101】

## ・動的粘弾性測定

実施例1のASA変性マイクロフィブリル化植物繊維/PE樹脂、比較例4のPE樹脂、及び比較例6のマイクロフィブリル化植物繊維/PE樹脂の発泡前のシート状の成形物試験片をティー・エー・インスツルメント・ジャパン(株)製の動的粘弾性測定装置「ARES」にセットし、周波数1 Hz、昇温速度2 / minの条件にて、貯蔵弾性率( $G'$ )及び損失弾性率( $G''$ )を測定した。

## 【0102】

図5に、実施例1、比較例4、及び比較例6の温度に対する貯蔵弾性率( $G'$ )をプロットしたグラフを示し、図6に、実施例1、比較例4、及び比較例6の温度に対する損失弾性率( $G''$ )をプロットしたグラフを示す。

30

## 【0103】

【表 1】

表 1

実施例 番号	サンプル	配合量 (質量部)			
		HDPE	ASA変性ミ クロフィブリル化 植物繊維	MAPP	CaCO <sub>3</sub>
実施例 1	ASA 変性マイクロフィブリル化 植物繊維/PE 発泡	100	23.6	5.6	1.7
実施例 2		100	23.6	5.6	1.7
実施例 3		100	41.8	10.0	3.0
実施例 4		100	41.8	10.0	3.0
比較例 1	ASA 変性マイクロフィブリル化	100	23.6	5.6	1.7
比較例 2	植物繊維/PE 未発泡	100	41.8	10.0	3.0
比較例 3	PE 未発泡	100	-	-	-
比較例 4	PE 発泡	100	-	-	-
比較例 5		100	-	-	-
比較例 6	未変性マイクロフィブリル化植 物繊維/PE 発泡	100	11.8 (変性無)	5.1	1.5

【 0 1 0 4 】

【表 2】

表 2

実施例 番号	サンプル	CO <sub>2</sub> 圧力 [MPa]	発泡温度 [°C]	比重 [-]	曲げ弾性率 [GPa]	曲げ強度 [MPa]	発泡径 (平均値) [μm]
実施例 1	ASA 変性マイクロフィブリル化植物 繊維/PE 発泡	10	123.5	0.72	1.96	43.7	15.0
実施例 2		10	125	0.46	1.13	23.5	34.3
実施例 3		10	123.5	0.76	2.57	47.9	19.3
実施例 4		10	125	0.53	1.90	32.3	26.9
比較例 1	ASA 変性マイクロフィブリル化植物	-	-	1.02	3.0	57.6	-
比較例 2	繊維/PE 未発泡	-	-	1.04	3.76	66.5	-
比較例 3	PE 未発泡	-	-	0.95	1.09	30.2	-
比較例 4	PE 発泡	10	123.5	0.63	0.86	20.9	49.9
比較例 5		10	125	0.45	0.45	12.7	148.0
比較例 6	未変性マイクロフィブリル化植物 繊維/PE 発泡	10	123.5	0.83	1.56	40.4	13.7

【 0 1 0 5 】

&lt; 考察 &gt;

図 1 及び図 2 より、ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンとの樹脂組成物を発泡した場合、発泡径の小さい緻密な発泡体が形成されていることが分かる。このような発泡径の小さい発泡体は、発泡前の樹脂組成物において、ポリエチレン中で ASA 変性マイクロフィブリル化植物繊維が均一に混合されていることにより、発泡径の拡大が抑えられたものと考えられる。

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

表2、図3及び図4より、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンを複合化し、さらに発泡させた実施例1～4は、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンの未発泡の比較例1及び未発泡のポリエチレンの比較例3と比較して、比重の大幅な低減がみられ、軽量化が達成できていることがわかる。また、実施例1～4は、ポリエチレンのみを発泡した比較例4～5と比較して、曲げ弾性率及び曲げ強度が向上した。このことから、ASA変性マイクロフィブリル化植物繊維がポリエチレン中で、均一に分散され、かつASA変性マイクロフィブリル化植物繊維によって緻密な発泡体を形成し、さらにASA変性マイクロフィブリル化植物繊維によるフィラーとしての補強効果が十分に発揮されたものと考えられる。そして、実施例1～2に比べASA変性マイクロフィブリル化植物繊維の含有率が高い実施例3～4はさらに補強効果が高まり、曲げ弾性率及び曲げ強度が向上している。

10

【0107】

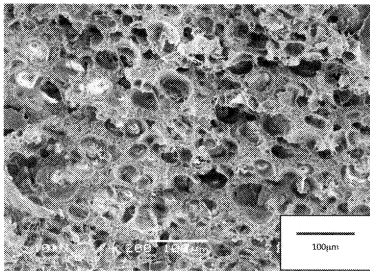
さらに、比較例6の未変性のマイクロフィブリル化植物繊維とポリエチレンとの発泡体においては、実施例1と比較して比重が高いにもかかわらず曲げ弾性率及び曲げ強度が劣っている。この結果は、ポリエチレン中で、未変性のマイクロフィブリル化植物繊維が十分に分散されず、機械的強度が低下したものと考えられる。

【0108】

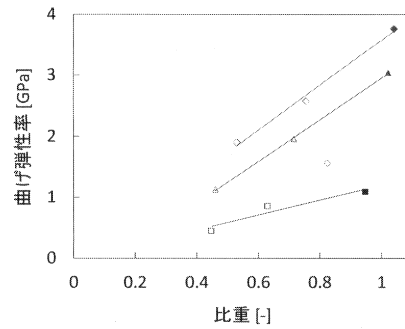
さらにまた、図5及び図6より、実施例1は、発泡前のシート状の成形物において、ポリエチレン中でフィラーとしてASA変性マイクロフィブリル化植物繊維が均一に混合されていることから、未変性マイクロフィブリル化植物繊維を用いた比較例6よりも熔融状態での粘性、弾性の値がポリエチレンのみである比較例4の値と比べて大きく上昇していることが分かる。そのため、得られる発泡体の発泡径は小さく、且つ緻密に発泡できていることが分かる。

20

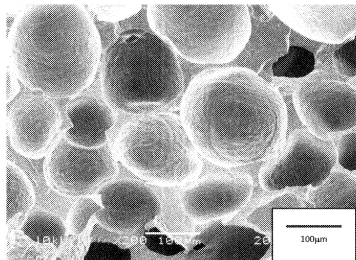
【図1】



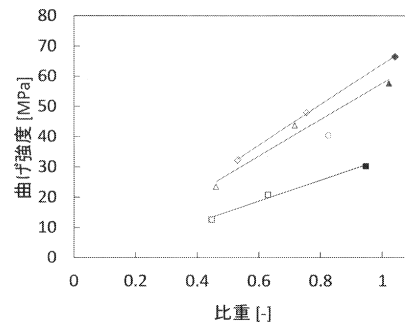
【図3】



【図2】

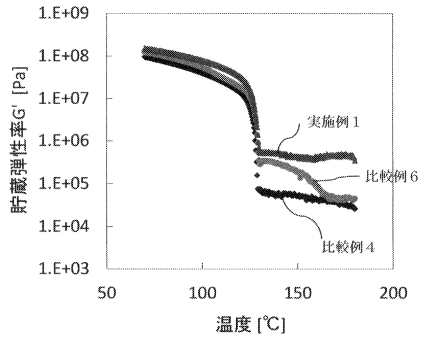


【図4】

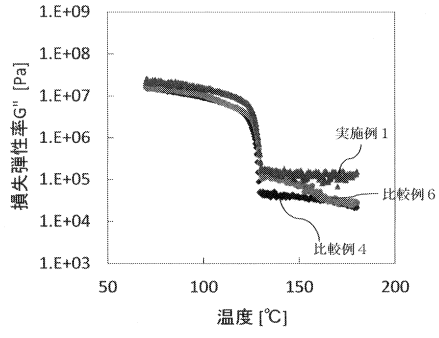




【 図 5 】



【 図 6 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 伊藤 彰浩  
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9-1 京都リサーチパーク9号館南棟 京都市産業技術研究所内
- (72)発明者 仙波 健  
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9-1 京都リサーチパーク9号館南棟 京都市産業技術研究所内
- (72)発明者 北川 和男  
京都府京都市下京区中堂寺粟田町9-1 京都リサーチパーク9号館南棟 京都市産業技術研究所内
- (72)発明者 矢野 浩之  
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 生存圏研究所内
- (72)発明者 奥村 博昭  
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 生存圏研究所内
- (72)発明者 佐藤 明弘  
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 生存圏研究所内
- (72)発明者 吉村 知章  
京都府宇治市五ヶ庄 国立大学法人京都大学 生存圏研究所内

審査官 加賀 直人

- (56)参考文献 特開2011-213754(JP, A)  
特開2003-096229(JP, A)  
国際公開第2012/026361(WO, A1)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 9/12  
C08L 1/02  
C08L 21/00  
C08L 23/02