

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-64501
(P2016-64501A)

(43) 公開日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B29C 47/00 (2006.01)	B29C 47/00	4F070
C08J 3/20 (2006.01)	C08J 3/20	CEPZ 4F201
B29B 7/46 (2006.01)	C08J 3/20	CER 4F207
B29B 9/14 (2006.01)	C08J 3/20	CEZ
	B29B 7/46	
審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-105821 (P2014-105821)
 (22) 出願日 平成26年5月22日(2014.5.22)
 (11) 特許番号 特許第5660513号(P5660513)
 (45) 特許公報発行日 平成27年1月28日(2015.1.28)

(71) 出願人 504174135
 国立大学法人九州工業大学
 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
 (74) 代理人 100112771
 弁理士 内田 勝
 (72) 発明者 附木 貴行
 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1 国立
 大学法人九州工業大学内
 (72) 発明者 西田 治男
 福岡県北九州市戸畑区仙水町1-1 国立
 大学法人九州工業大学内
 Fターム(参考) 4F070 AA02 AA15 AA26 AA54 AB01
 AB11 FA01 FA03 FA17 FB07
 FC06

最終頁に続く

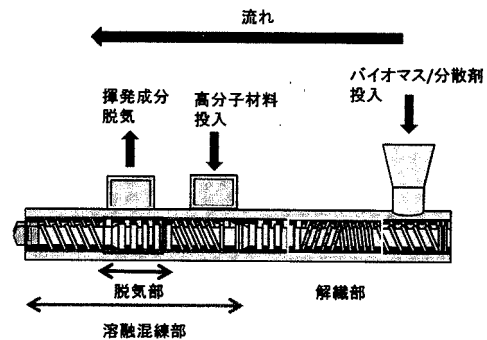
(54) 【発明の名称】 バイオマスナノ繊維の製造方法およびバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 バイオマスナノ繊維の製造方法およびバイオマスナノ繊維を用いた高分子樹脂複合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 バイオマスナノ繊維の製造方法は、竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらから選ばれる1または2以上のバイオマスを過熱水蒸気で加熱処理してバイオマス繊維を得る工程と、多軸押出機を用い、バイオマス繊維にポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラクトンを配合して混練しながら押出してバイオマスナノ繊維を得る工程と、を有する。バイオマスナノ繊維に高分子樹脂を配合して多軸押出成形機で押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらから選ばれる 1 または 2 以上のバイオマス
を過熱水蒸気で加熱処理してバイオマス繊維を得る工程と、

多軸押出機を用い、バイオマス繊維にポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変
性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を配合して混練しながら押出してバ
イオマスナノ繊維を得る工程と、

を有することを特徴とするバイオマスナノ繊維の製造方法。

【請求項 2】

180 ~ 230 の温度の過熱水蒸気で 1 ~ 5 時間時間加熱処理することを特徴とする
請求項 1 記載のバイオマスナノ繊維の製造方法。 10

【請求項 3】

前記バイオマス 100 質量部に対して前記ポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン
酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を 50 ~ 200 質量部配合する
ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法。

【請求項 4】

前記多軸押出機として二軸押出機を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1
項に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法。

【請求項 5】

前記多軸押出機での処理温度が 10 ~ 120 、軸回転速度が 50 ~ 150 r p m であ
ることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法 20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法により得られるバ
イオマスナノ繊維に高分子樹脂を配合して多軸押出成形機で押出成形し、バイオマスナノ
繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を有することを特徴とするバイオマスナノ繊維・高分
子樹脂複合体の製造方法。

【請求項 7】

前記高分子樹脂が、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項 6
記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。 30

【請求項 8】

前記バイオマスナノ繊維 100 質量部に対して前記高分子樹脂を 400 ~ 3500 質量
部配合することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂
複合体の製造方法。

【請求項 9】

前記多軸押出成形機として二軸押出成形機を用いることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のい
ずれか 1 項に記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記多軸押出成形機での処理温度が 80 ~ 220 、処理圧力が 50 M P a 以下、軸回
転速度が 15 ~ 50 r p m であることを特徴とする請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の
バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。 40

【請求項 11】

1 つのまたは複数が連結された多軸押出成形機を用い、1 つの多軸押出成形機の上流側
でまたは複数の連結された多軸押出成形機のうちの上流側に位置する多軸押出成形機で、
バイオマスナノ繊維を得る工程を、および 1 つの多軸押出成形機の下流側でまたは複数の
連結された多軸押出成形機のうちの下流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ
繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を、連続的に行うことを特徴とする請求項 6 ~ 10 の
いずれか 1 項に記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バイオマスナノ繊維の製造方法およびバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、化石資源から再生可能な資源への転換が注目されており、特にバイオマス資源への注目度は高く、広く利用されてきている。

【0003】

現在、日本は一次資源のほとんどを輸入に頼っているが、身近なところにも一次資源はあり、その代表的なものとして竹や麦わら等が挙げられる。

日本は世界でも有数の森林面積比率を有しているが、価格の安い海外のバイオマスに取って代わられたことに伴う国内生産の激減により、森林・竹林の多くは手入れが行われず、竹に関しては「放置竹林」や「竹公害」が拡大の一步をたどる。

しかし、竹を工業資源という観点からみると、竹は西日本を中心に広く分布しており、その賦存量は膨大であり、しかも成長が早いという特徴を持っている。また、材料の観点からも非常に優れており、プラスチックとの複合材料の研究が盛んに行われ、コンポジット特性の向上も多数報告されている。つまり、工業資源としての利用は竹林の問題に対する有効な解決策となると同時に化石燃料の代替資源としても非常に有効である。

【0004】

CO₂固定化の目的でバイオマスファイバーを基に高物性材料の研究開発が行われている。その中でセルロース系ナノコンポジットの開発が急速に進んできている。その基本要素として、高強度、高弾性、低熱膨張のナノ構造繊維に注目が集まっている。このナノ構造繊維では、いかにしてナノ構造繊維の形状として簡便に得ることができ、その機能を失わずかつ大きく発揮しうるものにするか、特に有機高分子との複合化など工業的に加工しやすいものにするか、それら複合化などの加工中にナノ構造繊維としての形態を失わずかつ分散性の高いことを実証することなどを着眼として開発することが求められている。

【0005】

その中でも、竹、木材パルプ、ケナフなど植物系繊維材料からのセルロース単体とリグノセルロースについてのナノ繊維の製造および有機高分子との複合材料化については、各種の技術が公表されている。

【0006】

パルプなどの植物繊維を解繊して、マイクロフィブリル化を図ることができる。そして、得られるマイクロフィブリルを有する繊維と有機高分子を複合化する技術が検討されている。

【0007】

従来複合化技術では、グラインダー、ミキサーなどを用いて繊維をナノサイズまで解繊すること、ナノサイズの繊維表面を化学薬品により処理したものと汎用樹脂PP、PEなどの汎用樹脂を混合して相溶性向上を図ること、および成形時に繊維の再凝集を防ぐために表面改質を行うこと、の3段階の工程を必要とする。

【0008】

例えば、次亜塩素酸系の酸化剤を用いることで、ナノ繊維の反発を制御して、分散性の高い繊維を得る技術や(特許文献1)、マイクロフィブリル表面に導入された負の電荷を有するカルボキシル基の存在により、マイクロフィブリル間の反発力を誘引し、分散体中で安定して分散する技術(特許文献2)等が開示されている。

【0009】

しかし、これらの技術は、いずれも上記した3段階の工程を簡略化するものではない。また、得られるマイクロフィブリルを有するナノ繊維を高分子樹脂中に高分散して成形することは難しい。

10

20

30

40

50

【0010】

これに対して、本発明者らは、アブラヤシ由来の原料を過熱水蒸気で処理してバイオマス粉末を得、さらに、バイオマス粉末に熱可塑性樹脂等のプレポリマーを配合して溶融成形してバイオマス複合成形体を得る技術を開示している（特許文献3）。このとき、50質量%以上が長径1～500 μ mの範囲にあるバイオマス粉末が得られる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】特開2008-1728号公報

【特許文献2】特開2009-293167号公報

【特許文献3】W02013/0769607号パンフレット

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

解決しようとする問題点は、特許文献3の技術ではナノオーダーの寸法のバイオマス粉末を得るまでには至っていない点である。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明に係るバイオマスナノ繊維の製造方法は、

竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらから選ばれる1または2以上のバイオマスを過熱水蒸気で加熱処理してバイオマス繊維を得る工程と、

多軸押出機を用い、バイオマス繊維にポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を配合して混練しながら押出してバイオマスナノ繊維を得る工程と、

を有することを特徴とする。

【0014】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維の製造方法は、好ましくは、180～230の温度の過熱水蒸気で1～5時間加熱処理することを特徴とする。

【0015】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維の製造方法は、好ましくは、前記バイオマス100質量部に対して前記ポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を50～200質量部配合することを特徴とする。

【0016】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維の製造方法は、好ましくは、前記多軸押出機として二軸押出機を用いることを特徴とする。

【0017】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維の製造方法は、好ましくは、前記多軸押出機での処理温度が10～120、軸回転速度が50～150rpmであることを特徴とする。

【0018】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、上記のバイオマスナノ繊維の製造方法により得られるバイオマスナノ繊維に高分子樹脂を配合して多軸押出成形機で押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を有することを特徴とする。

【0019】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、好ましくは、前記高分子樹脂が、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であることを特徴とする。

【0020】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、好ましくは、前記バイオマスナノ繊維100質量部に対して前記高分子樹脂を400～3500質量

10

20

30

40

50

部配合することを特徴とする。

【0021】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、好ましくは、前記多軸押出成形機として二軸押出成形機を用いることを特徴とする。

【0022】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、好ましくは、前記多軸押出成形機での処理温度が80～220、処理圧力が50MPa以下、軸回転速度が15～50rpmであることを特徴とする。

【0023】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、好ましくは、1つのまたは複数が連結された多軸押出成形機を用い、1つの多軸押出成形機の上流側でまたは複数の連結された多軸押出成形機のうちの上流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維を得る工程を、および1つの多軸押出成形機の下流側でまたは複数の連結された多軸押出成形機のうちの下流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を、連続的に行うことを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0024】

本発明に係るバイオマスナノ繊維の製造方法は、竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらから選ばれる1または2以上のバイオマスを過熱水蒸気で加熱処理してバイオマス繊維を得る工程と、多軸押出機を用い、バイオマス繊維にポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を配合して混練しながら押出してバイオマスナノ繊維を得る工程と、を有するため、バイオマスナノ繊維を好適に得ることができる。

20

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、上記のバイオマスナノ繊維の製造方法により得られるバイオマスナノ繊維に高分子樹脂を配合して多軸押出成形機で押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を有するため、高分子樹脂中にバイオマスナノ繊維が高分散されて、高い力学的特性を備えるバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を好適に得ることができる。

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、1つのまたは複数が連結された多軸押出成形機を用い、1つの多軸押出成形機の上流側でまたは複数の連結された多軸押出成形機のうちの上流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維を得る工程を、および1つの多軸押出成形機の下流側でまたは複数の連結された多軸押出成形機のうちの下流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を、連続的に行うため、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を効率的なプロセスで得ることができる。また、得られるバイオマスナノ繊維を装置から一旦取り出した後に別の装置で高分子樹脂に配合する場合は配合するバイオマスナノ繊維が凝集する不具合が生じるおそれがあるが、本発明によれば、そのおそれがない。

30

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は実施例1で使用し二軸押出機の概略構成を示す図である。

40

【図2】図2は実施例8で得られたバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを液体窒素で固化し、断面をSEMにより鏡査したSEM写真を示す図である。

【図3】図3は比較例3で得られたバイオマスナノ繊維の凍結乾燥物をFE-SEMにより鏡査したFE-SEM写真を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の実施の形態（以下、本実施の形態例という。）について、図を参照して、以下に説明する。

【0027】

まず、本実施の形態例に係るバイオマスナノ繊維の製造方法について説明する。

50

本実施の形態例に係るバイオマスナノ繊維の製造方法は、竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらから選ばれる1または2以上のバイオマスを過熱水蒸気で加熱処理してバイオマス繊維を得る工程と、多軸押出機を用い、バイオマス繊維にポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を配合して混練しながら押出してバイオマスナノ繊維を得る工程と、を有する。

【0028】

竹やエリアンサスは生産性（生長）の効率が良く、バイオマス天然資源として好ましい。また、エリアンサスは永続的に生産が可能でCO₂量の固定化が非常に高いため、バイオマス天然資源として植栽することにより、森林伐採により地球上の炭素固定能力が衰え、地球温暖化に進むことを抑制できる能力が高い。アブラヤシと麦わらは、バイオマス資源として活用することで、産業未利用廃棄物の発生量の抑制に寄与する。

10

過熱水蒸気で加熱処理するための装置としては、適宜の反応器を用いることができる。

過熱水蒸気の温度は180～230であることが好ましい。加熱処理時間は、装置条件や処理するバイオマスの条件にもよるが、1～5時間程度が好ましい。

得られるバイオマス繊維は、多軸押出機での処理が容易に行える適宜の寸法に破碎、粉碎あるいは篩い分けなどを行う。

【0029】

多軸押出機は、三軸以上のものを用いてもよいが、二軸のもので十分であり、かつ好ましい。

多軸押出機は、温度調節可能なシリンダーと、シリンダー内に回転可能に配備された複数本の軸（以下、これをスクリューという。）と、複数本のスクリューを回転させるモーターおよび減速機からなる回転駆動機構とを備える。シリンダーの上流側にはバイオマスおよび分散剤（ポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤）の供給口が配備されており、供給口から下流側に向かって順次、1または2以上のベント口、およびダイが配備される。多軸押出機のスクリュー長さ/スクリュー直径比（L/D）は20～60程度とすることができる。ベント口は、脱気に供される。

20

多軸押出機での処理温度が10～120、処理圧力が50MPa以下、軸回転速度が50～150rpmであると好ましい。また、処理時間は30～60分程度であることが好ましい。

30

多軸押出機のニーディングディスク部分あるいはスクリュー部分により、バイオマスがせん断され、バイオマスナノ繊維が得られる。

多軸押出機は、分画された各ゾーンで加熱や混練を行うだけでなく、減圧による揮発成分の除去も可能である。

【0030】

竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらは、ヘミセルロースにより強靱な構造を保持するバイオマスであるため、通常、繊維化は容易ではない。

本実施の形態例では、これらのバイオマスを多軸押出機で処理しやすい適当な寸法、例えば幅1～3mm、長さ1～5cm程度に粉碎したうえで、多軸押出成形機に投入する。

このとき、バイオマスとともにポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を配合する。

40

ポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤は、バイオマス繊維を高分させる分散剤として作用する。なお、これらのもの以外でも、粘度範囲が1000～2500cpに水分量、加熱、分子量制御で調製可能な物質であることと、押出機内で繊維とよく絡み合う物質を分散剤として用いることができる。

ポリビニルアルコール水溶液を用いる場合、水溶液の濃度は3～12%が解繊に与える影響の粘性が良く、9%濃度のポリビニルアルコール水溶液が特に好ましい。

バイオマス100質量部に対して、好ましくはポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を50～200質量部配合する。

50

これにより、数十～数百nmオーダーの寸法のバイオマスナノ繊維を得る。

【0031】

つぎに、本実施の形態例に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法について説明する。

本実施の形態例に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、上記のバイオマスナノ繊維の製造方法により得られるバイオマスナノ繊維に高分子樹脂を配合して多軸押出成形機で押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を有する。

多軸押出成形機は、基本的に多軸押出機と同様の構成であるが、目的とする形状に成形するための金型をさらに備える。

【0032】

高分子樹脂の種類は特に限定するものではないが、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であると、好ましい。

バイオマスナノ繊維100質量部に対して高分子樹脂を400～3500質量部配合すると、好ましい。

これにより、高分子樹脂中にバイオマスナノ繊維が高分散され、高い力学的特性を備えるバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体が得られる。

【0033】

また、本実施の形態例に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、1つのまたは複数が連結された多軸押出成形機を用い、1つの多軸押出成形機の上流側でまたは複数の連結された多軸押出成形機のうちの上流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維を得る工程を、および1つの多軸押出成形機の下流側でまたは複数の連結された多軸押出成形機のうちの下流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を、連続的に行うことが好ましい。

これにより、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を効率的なプロセスで得ることができる。また、得られるバイオマスナノ繊維を装置から一旦取り出した後に別の装置で高分子樹脂に配合する場合は配合するバイオマスナノ繊維が凝集する不具合が生じるおそれがあるが、本実施の形態例によれば、そのおそれがない。

【0034】

本実施の形態例に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法により得られるバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体は、家電製品、携帯電話等の筐体、自動車の内装、建築資材、梱包資材、3Dプリンターの樹脂補強材など幅広い分野への応用が期待される。

なお、多軸押出整形機で得られた例えばペレット形状の複合体を原料として、圧縮成形や射出成形によって所望の複雑な形状の成形品を得ることは、好ましい実施態様である。

【実施例】

【0035】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0036】

まず、得られるバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の評価方法について説明する。

【0037】

<引張試験>

バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を短冊状(長さ:40mm,幅:5mm,厚さ:0.3mm)に切り出し、引張試験片とした。引張試験は、JISK-6732に従い、井元製作所製のIMC-18E0型引張圧縮試験機を用いて、得られた応力-歪曲線より、引張強度、引張弾性率、および伸び率の算出をした。

<形態観察>

観察用サンプルは、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の試験片を液体窒素で凍結

10

20

30

40

50

し破断面を走査型電子顕微鏡(SEM、日立製、S-3000N)で観察をし、ナノ構造繊維状態を電界放出形電子顕微鏡(FE-SEM、日立製、S-5200)により観察した。

【0038】

(比較例1)

図1に示す二軸押出機(井元製作所製:二軸混練押出機160B型、同方向回転、スクリー直径20mm、L/D=25、ベント口数2)を用いた。二軸押出機は、上流側の解繊部と下流側の熔融混練部で構成される。解繊部には水蒸気処理されたバイオマスと分散剤としてのポリビニルアルコール水溶液等の投入口(供給口)を有し、熔融混練部には高分子樹脂(高分子材料)の投入口(ベント口)と揮発成分を脱気するベント口を有する。なお、以下の実施例、比較例においても特に断らない限り、この二軸押出機を用いた。

10

ポリプロピレン(PP、日本ポリプロピレン株式会社、FY6 MFR=2.5)を二軸押出機の投入口に投入し、スクリー回転数15rpm、シリンダー温度を200で5分かけて押出成形して、成形体サンプルを得た。

【0039】

(実施例1)

竹を処理しやすい寸法に裁断して、反応器(直本工業株式会社製 過熱水蒸気処理装置NHL-1型)に投入し、210の過熱水蒸気で3h処理した。これにより予備解繊されたバイオマスを更に破碎機(株式会社フジテックス製 木材粉碎機)を用いて粉碎し、粉碎竹粉(幅1~3mm、長さ1~5cm)を得た。以下の他の実施例における粉碎竹粉もこの方法で得たものである。

20

ポリビニルアルコール(PVA 東京化成株式会社、けん化度80mol%:重合度2000)の9%濃度の水溶液(粘度:1800cp)を攪拌機(アズワン、攪拌棒径状:錨型)を用いて、80で1時間、500rpmで攪拌して調製した。なお、デジタル粘度計(ブルックフィールド社、DV-1 prime)を用いて、温度22、回転速度:10rpmで90秒後の値を水溶液の粘度とした。

粉碎竹粉10gに対し、ポリビニルアルコール水溶液を10gの割合でブレンドし、二軸押出機の供給口から投入し、解繊部において、常温、スクリー回転速度95rpmで1hかけて解繊した。さらに、熔融混練部において、スクリー回転速度15rpm、シリンダー温度を200とし、上流部のベントからポリプロピレン(PP 日本ポリプロピレン株式会社、FY6 MFR=2.5)を180g投入し、下流部のベントから水分を50KPaで脱気し、5分かけて押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

30

【0040】

(実施例2)

二軸押出機を2基連結して用いた。

第一押出機は解繊専用として、実施例1と同様の処理条件で処理してバイオマスナノ繊維を得た。得られたバイオマスナノ繊維はPVA水溶液中で分散状態を保持し、第二押出機にてポリプロピレンを投入し、スクリー回転速度15rpm、シリンダー温度を200とし、下流部のベントから水分を50KPaで脱気し、5分かけて押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

40

【0041】

(実施例3)

実施例1の9%濃度のポリビニルアルコール水溶液に代えて無水マレイン酸変性ポリプロピレン(MA-PP、三洋化成工業、ユーメックス1010)を使用した点とシリンダー温度常温で解繊したほかは実施例1と同じ条件で処理してバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

【0042】

(実施例4)

シリンダー温度100、スクリー回転速度100rpmで解繊し、スクリー回転速度25rpmでバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得たほかは実施例3

50

と同じ条件で処理してバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

【0043】

(比較例2)

高分子量ポリカプロラクトン(H-PCL、ALDRICH、分子量：90000、ペレット状)を100g、押出成形機の投入口に投入し、スクリー回転数15rpm、シリンダー温度を200で5分かけて押出成形して、成形体サンプルを得た。

【0044】

(実施例5)

粉碎竹粉10gに対してポリビニルアルコール水溶液に代えて低分子量ポリカプロラクトン(L-PCL、ダイセル化学工業株式会社、PLACCEL L220AL、分子量：2000、液状)10gをプルブレンドして、押出成形機の投入口に投入し、解繊部において、シリンダー温度60、スクリー回転速度95rpmで1hで解繊した。ついで、熔融混練部において、高分子量ポリカプロラクトン(H-PCL、ALDRICH、分子量：90000、ペレット状)を10gを投入し、シリンダー温度100、スクリー回転速度15rpmで5分かけて押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルのSEM写真を図2に示す。白い糸状に見える300~500nm程度のバイオマスナノ繊維が高分子樹脂中に分散していることが分かる。

【0045】

(比較例3)

ポリビニルアルコールを用いなかったほかは実施例1と同じ処理を行った。粉碎竹粉は十分に解繊せず、このため、その後の成形処理も行えなかった。

【0046】

(実施例6)

実施例1と同じ条件で二軸押出機で解繊してバイオマスナノ繊維を得た。水溶性樹脂であるPVAの過剰分を取り除くために、水分を加えて希釈し、上澄みのバイオマスナノ繊維を凍結乾燥機(東京理科機械FDU-1200)を用いて凍結乾燥した。ついで、これを破碎した凍結乾燥粉10gに対してポリプロピレン10gの割合で配合して二軸押出機に投入して成形したほかは実施例1と同じ条件で処理してバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

バイオマスナノ繊維の凍結乾燥物のFE-SEM写真を図3に示す。バイオマスナノ繊維が絡み合ってネットワークが形成されていることが分かる。

【0047】

複合体または成形体の各成分配合割合を表1に示す。

【0048】

【表1】

	竹粉	PP	PVA水溶液	MA-PP	L-PCL	H-PCL
比較例1		100				
実施例1	5	90	5			
実施例2	5	90	5			
実施例3	5	90		5		
実施例4	5	90		5		
比較例2						100
実施例5	10				10	100
比較例3	5	95				
実施例6	5	90	5			

【0049】

複合体サンプルまたは成形体サンプルの力学物性を表2に示す。

【0050】

【表 2】

	引張強度 (MP a)	引張弾性率 (G P a)	伸び率 (%)
比較例 1	1 8. 6	0. 5 6	3 0 0. 0
実施例 1	2 3. 3	0. 5 7	1 4 9. 0
実施例 2	2 2. 9	0. 5 7	1 0 2. 0
実施例 3	2 1. 0	0. 5 8	6 1. 0
実施例 4	3 4. 8	1. 0 7	1 2 6. 4
比較例 2	1 1. 4	1. 0 1	2 9. 3
実施例 5	9. 0	3. 2 8	2 3. 8
比較例 3	—	—	—
実施例 6	1 9. 6	0. 5 7	5 0. 0

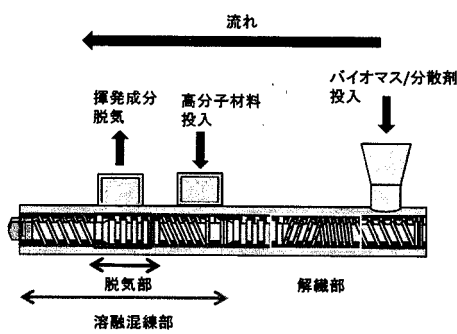
10

【 0 0 5 1 】

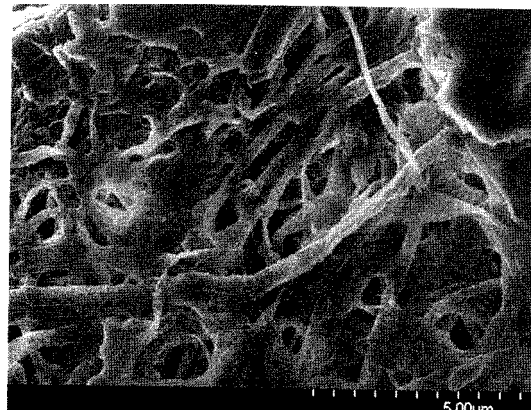
表 2 より、実施例 1 ~ 4、6 では引張強度に優れる複合体が得られていることが分かる。特に、実施例 4 では、解繊時に熱を加えることによって、固体表面間の接触熱抵抗が低下し、MA-PPがさらに効率よく繊維表面に密着し、PPとの相溶化が高まった結果、引張強度が大幅に向上した。

一方、実施例 5 では、弾性率が 3 倍以上の向上を得ることができた。

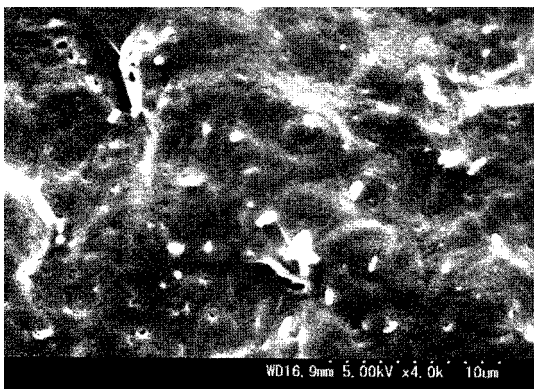
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



【手続補正書】

【提出日】平成26年9月25日(2014.9.25)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらから選ばれる1または2以上のバイオマス
を過熱水蒸気で加熱処理してバイオマス繊維を得る工程と、

多軸押出機を用い、バイオマス繊維にポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変
性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を配合して混練しながら押出してバ
イオマスナノ繊維を得る工程と、

を有することを特徴とするバイオマスナノ繊維の製造方法。

【請求項2】

180～230の温度の過熱水蒸気で1～5時間時間加熱処理することを特徴とする
請求項1記載のバイオマスナノ繊維の製造方法。

【請求項3】

前記バイオマス100質量部に対して前記ポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン
酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を50～200質量部配合する
ことを特徴とする請求項1または2に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法。

【請求項4】

前記多軸押出機として二軸押出機を用いることを特徴とする請求項1～3のいずれか1
項に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法。

【請求項5】

前記多軸押出機での処理温度が10～120、軸回転速度が50～150rpmであ
ることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法

。

【請求項6】

請求項1～5のいずれか1項に記載のバイオマスナノ繊維の製造方法により得られるバ
イオマスナノ繊維に高分子樹脂を配合して多軸押出成形機で押出成形し、バイオマスナ
ノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を有することを特徴とするバイオマスナノ繊維・高
分子樹脂複合体の製造方法。

【請求項7】

前記高分子樹脂が、熱可塑性樹脂または熱硬化性樹脂であることを特徴とする請求項6
記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。

【請求項8】

前記バイオマスナノ繊維100質量部に対して前記高分子樹脂を400～3500質量
部配合することを特徴とする請求項6または7に記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂
複合体の製造方法。

【請求項9】

前記多軸押出成形機として二軸押出成形機を用いることを特徴とする請求項6～8のい
ずれか1項に記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。

【請求項10】

前記多軸押出成形機での処理温度が80～220、処理圧力が50MPa以下、軸回
転速度が15～50rpmであることを特徴とする請求項6～9のいずれか1項に記載の
バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。

【請求項11】

バイオマスナノ繊維の製造方法における多軸押出機およびバイオマスナノ繊維・高分子

樹脂複合体を得る工程における多軸押出成形機として、共通する1つのまたは複数が連結された多軸押出成形機を用い、1つの多軸押出成形機の上流側または複数の連結された多軸押出成形機のうちの上流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維を得る工程を、および1つの多軸押出成形機の下流側または複数の連結された多軸押出成形機のうちの下流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を、連続的に行うことを特徴とする請求項6～10のいずれか1項に記載のバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

【特許文献1】特開2008-1728号公報

【特許文献2】特開2009-293167号公報

【特許文献3】国際公開第2013/076960号パンフレット

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

また、本発明に係るバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体の製造方法は、好ましくは、バイオマスナノ繊維の製造方法における多軸押出機およびバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程における多軸押出成形機として、共通する1つのまたは複数が連結された多軸押出成形機を用い、1つの多軸押出成形機の上流側または複数の連結された多軸押出成形機のうちの上流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維を得る工程を、および1つの多軸押出成形機の下流側または複数の連結された多軸押出成形機のうちの下流側に位置する多軸押出成形機で、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体を得る工程を、連続的に行うことを特徴とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

【図1】図1は実施例1で使用し二軸押出機の概略構成を示す図である。

【図2】図2は実施例5で得られたバイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを液体窒素で固化し、断面をSEMにより鏡査したSEM写真を示す図である。

【図3】図3は比較例3で得られたバイオマスナノ繊維の凍結乾燥物をFE-SEMにより鏡査したFE-SEM写真を示す図である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

竹、エリアンサス、アブラヤシおよび麦わらは、ヘミセルロースにより強靱な構造を保持するバイオマスであるため、通常、繊維化は容易ではない。

本実施の形態例では、これらのバイオマスを多軸押出機で処理しやすい適当な寸法、例

えば幅 1 ~ 3 mm、長さ 1 ~ 5 cm 程度に粉碎したうえで、多軸押出成形機に投入する。

このとき、バイオマスとともにポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を配合する。

ポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤は、バイオマス繊維を高分散させる分散剤として作用する。なお、これらのもの以外でも、粘度範囲が1000~2500cpに水分量、加熱、分子量制御で調製可能な物質であることと、押出機内で繊維とよく絡み合う物質を分散剤として用いることができる。

ポリビニルアルコール水溶液を用いる場合、水溶液の濃度は3~12%が解繊に与える影響の粘性が良く、9%濃度のポリビニルアルコール水溶液が特に好ましい。

バイオマス100質量部に対して、好ましくはポリビニルアルコール水溶液、無水マレイン酸変性ポリプロピレンまたは低分子量ポリカプロラク톤を50~200質量部配合する。

これにより、数十~数百nmオーダーの寸法のバイオマスナノ繊維を得る。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

(実施例1)

竹を処理しやすい寸法に裁断して、反応器(直本工業株式会社製 過熱水蒸気処理装置 NHL-1型)に投入し、210 の過熱水蒸気で3h処理した。これにより予備解繊されたバイオマスを更に破碎機(株式会社フジテックス製 木材粉碎機)を用いて粉碎し、粉碎竹粉(幅1~3mm、長さ1~5cm)を得た。以下の他の実施例における粉碎竹粉もこの方法で得たものである。

ポリビニルアルコール(PVA 東京化成株式会社、けん化度80mol%:重合度2000)の9%濃度の水溶液(粘度:1800cp)を攪拌機(アズワン、攪拌棒径状:錨型)を用いて、80 で1時間、500rpmで攪拌して調製した。なお、デジタル粘度計(ブルックフィールド社、DV-1 prime)を用いて、温度22 、回転速度:10rpmで90秒後の値を水溶液の粘度とした。

粉碎竹粉10gに対し、ポリビニルアルコール水溶液を10gの割合でブレンドし、二軸押出機の供給口から投入し、解繊部において、常温、スクリュウ回転速度95rpmで1hかけて解繊した。さらに、溶融混練部において、スクリュウ回転速度15rpm、シリンダー温度を200 とし、上流部のベントからポリプロピレン(PP 日本ポリプロピレン株式会社、FY6 MFR=2.5)を180g投入し、下流部のベントから水分を50KPaで脱気し、5分かけて押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

(実施例2)

二軸押出機を2基連結して用いた。

第一押出機は解繊専用として、実施例1と同様の処理条件で処理してバイオマスナノ繊維を得た。得られたバイオマスナノ繊維はPVA水溶液中で分散状態を保持し、第二押出機にてポリプロピレンを投入し、スクリュウ回転速度15rpm、シリンダー温度を200 とし、下流部のベントから水分を50KPaで脱気し、5分かけて押出成形し、バイオマスナノ繊維・高分子樹脂複合体サンプルを得た。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

B 2 9 B 9/14

Fターム(参考) 4F201 AA11J AA19 AA24A AB11 AB20 AB25 AR02 AR06 AR09 BA01
BA02 BK13 BK26 BL44 BQ50
4F207 AA01 AA11J AA19 AA24A AA36 AB11 AB20 AB25 AC05 AR02
AR06 AR09 KA07 KA17