

令和2年度環境省委託業務

令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等
資源循環システム構築実証事業

京都プロセスで製造したアセチル化セルロースナノファイバー

強化バイオPEの社会実装評価

成果報告書

令和3年3月

京都大学

豊田通商（株）

（株）デンソー

トヨタ紡織（株）

京都市産業技術研究所

東京大学

概要

本事業の目的は、自動車用部材において現行のタルク強化 PP を京都プロセスで製造したアセチル化 CNF 強化バイオ PE に代替することによる GHG 削減効果の実証である。京都プロセスによる CNF 強化バイオ PE の製造と性能評価を小スケールおよびスケールアップした実用スケールで行い、現行タルク強化 PP 材と性能比較して、その自動車用エアコンケースおよびエアクリーナケースへの適用の可能性を検討した。その結果、現行材と同等の機械的特性で、より高い耐熱特性（高荷重下での熱変形温度）が得られるなど期待を上回る成果が得られた。また、マテリアルリサイクルが可能な素材であることも明らかとなった。実大部材の成形評価では CNF 強化バイオ PE 材の流動性が現行材より劣り、200℃を越える成形では成形品の一部に膨れや充填不足が生じた。そこで樹脂組成の検討を進め、CNF 強化 PE 材の流動性を向上させたところ 170℃でも実大部材を成形できた。しかしながら、アセトアルデヒドを主とした VOC の発生などの課題も残っている。実大部材の製造に関する LCA 評価において、アセチル化 CNF 強化 PE 材は、現行のタルク強化 PP 材に比べ CO₂ 排出量（GHG 排出量）が約半分まで低減できること、マテリアルリサイクルを行うと、CO₂ 排出量がさらに大きく低減できることが示された。

Abstract

The objective of this project is to reduce greenhouse gas (GHG) by replacing talc-reinforced polypropylene (PP) composites, which are currently used for a case of an automotive air conditioner, with acetylated cellulose nanofiber (CNF)-reinforced bio-based polyethylene (PE) composites produced through the Kyoto process. CNF-reinforced bio-based PE composites were manufactured through the Kyoto process on a laboratory and an industrial scale, and their performance was evaluated. Furthermore, the potential uses of CNF-reinforced bio-based PE composites for cases of an automotive air conditioner and an automotive air cleaner were assessed by comparing their performances to those of talc-reinforced PP composites. In this study, some excellent results beyond all expectations were obtained: (1) the CNF-reinforced bio-based PE composites had mechanical properties comparable to talc-reinforced PP composites, and (2) the CNF-reinforced bio-based PE composites had better resistance to high temperatures (i.e., higher heat distortion temperature under high-load conditions) than talc-reinforced PP composites. Moreover, the CNF-reinforced bio-based PE was found to be recyclable. However, when full-scale prototypes of an automotive air conditioner and an automotive air cleaner were manufactured, the CNF-reinforced bio-based PE composites had inferior flowability to the currently used talc-reinforced PP composites. The lower flowability required to increase the processing temperatures above 200°C, thus causing a part of the products to get swollen. To solve this challenge, the flowability of the composites was improved by altering the composition of the composites, and, as a result, the full-scale prototypes were successfully manufactured at 170°C. On the other hand, there is still a challenge of emission of volatile organic compounds (VOC), which consist primarily of acetaldehyde. The results from life cycle assessment (LCA) of full-scale production indicated that (1) use of the CNF-reinforced bio-based PE composites reduced CO₂ emission (GHG emission) by nearly half, compared to that of talc-reinforced PP composites, and (2) recycled CNF-reinforced bio-based PE reduced CO₂ emission to an even greater degree.

目次

概要	1
Abstract	2
はじめに	5
第 1 章 セルロースナノファイバーと CNF 強化樹脂材料	7
1.1 セルロースナノファイバー	7
1.2 セルロースナノファイバーの製造	8
1.3 セルロースナノファイバーの用途	10
1.4 セルロースナノファイバーによる樹脂補強	11
1.5 京都プロセス	13
1.6 プロセス・スケールアップ技術の開発	15
1.7 ナノセルロースヴィークル	16
第 2 章 バイオ PE	17
2.1 バイオプラスチックにおけるバイオ PE の位置づけ	17
2.2 バイオ PE の製造プロセス	18
2.3 バイオ PE の誕生の歴史	18
2.4 ブラスケン社バイオ PE のグレード	19
2.5 バイオ PE の環境性評価	20
2.6 バイオ PE の市場	26
2.7 バイオマスプラスチックの識別マーク	27
2.8 バイオ PE の生産拡大と低コスト化、環境性能の向上のポテンシャル	28
第 3 章 自動車用樹脂材料および自動車用ポリプロピレンの特徴と用途	34
3.1 はじめに	34
3.2 自動車に使用される樹脂	34
3.3 自動車部材としてのバイオ由来樹脂の利用	38
3.4 CNF 複合樹脂	39
第 4 章 CNF 強化バイオポリエチレンの試作	43
4.1 調査の目的	43
4.2 CNF 強化バイオ PE の試作	43
4.3 CNF 強化バイオ PE の評価項目及び条件	44
4.4 アセチル変性度の異なる CNF により強化したバイオ PE の性能評価	45
4.5 CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の性能評価	50
4.6 CNF とタルクの添加により強化したバイオ PE の性能評価	54
4.7 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE に及ぼす影響	63
4.8 膨潤剤の効果	68
4.9 膨潤剤とタルクの効果	70

4.10 本章のまとめ	78
第5章 CNF強化バイオPEのスケールアップ試作	79
5.1 調査の目的	79
5.2 CNF強化バイオPEのスケールアップ試作	79
5.3 スケールアップ試作品の評価	80
5.4 マテリアルリサイクル性	86
5.5 本章のまとめ	91
第6章 実装検討1：金型を用いたエアコンケース試作と評価	92
6.1 調査の目的	92
6.2 材料評価項目および製品要求特性	92
6.3 材料の評価結果	93
6.4 バイオPE-CNF10のエアコンケースの成形成立性確認	100
6.5 本章のまとめ	121
第7章 実装検討2：金型を用いたエアクリーナケース試作と評価	122
7.1 調査の目的	122
7.2 材料評価結果	122
7.3 簡易形状による成形シミュレーション	125
7.4 バイオPE-CNF10(タルク入り)のエアクリーナケース型による成形性確認	129
7.5 バイオPE-CNF10(タルク入り)のエアクリーナケースの製品性能評価	133
7.6 本章のまとめ	139
第8章 CNF強化バイオPEのライフサイクルアセスメント(LCA)	140
8.1 目的と調査範囲の設定	140
8.2 インベントリ分析	143
8.3 結果および解釈	146
8.4 本章のまとめ	153
第9章 CNF強化バイオPE実証事業のまとめ	154
9.1 CNF強化バイオPEに関する特許調査	154
9.2 CNF強化バイオPE実証事業の展開	201
おわりに	203

はじめに-

現在、我が国における自動車の生産台数は 1000 万台/年で推移している。そこにおいて最も多用されているプラスチックがポリプロピレン (PP) である。バンパーやドアトリム、インパネ、エアコンケースなどに年間 70 万トンが使用されている。LCA 評価に基づく PP の GHG は 5kg/kg であり、年間 350 万トンの温暖化ガスが我が国において自動車用途で増え続けている。この点において、非生分解性のバイオプラスチックとして製造、販売されているバイオ PE の GHG は 1.26kg/kg と低く、自動車用 PP をバイオ PE に代替することで温暖化ガスを毎年 262 万トン削減することが出来る。しかし、バイオ PE は PP に比べ耐熱性に劣り (PP の融点 : 165°C に対し高密度 PE は 129°C)、また、弾性率が低く (一般に PP の半分)、PP をそのままバイオ PE に置き換えることは出来ない。これに対し、矢野らは石油由来 PE において、アセチル化 CNF による補強で弾性率および耐熱性を大きく向上させることに成功している。

さらに、化学変性した乾燥パルプをプラスチックと熔融混練して、パルプのナノ解繊とセルロースナノファイバーの樹脂中への均一分散を同時に行えるパルプ直接混練法 (京都プロセス) を開発し、CNF 強化プラスチック製造プロセスを大幅に簡略化、省エネルギー化することにも成功している。

以上のことから、本実証事業では、自動車用 PP のバイオプラスチック代替を目指し、まずは衝撃強度があまり求められない自動車用エアコンケースおよびエアクリナーケース (令和 2 年度から追加) において現行の PP を京都プロセスで製造したアセチル化 CNF 強化バイオ PE に代替することによる GHG 削減効果の実証である。現行の自動車用タルク強化 PP とアセチル化 CNF 強化バイオ PE を樹脂の耐熱性や強度特性、長期耐久性、実大樹脂成形品の加工性、寸法安定性の観点から比較検討する。

事業の実施にあたっては (1) 現行タルク強化 PP 品を CNF 強化バイオ PE 品に置き換えバイオ度を上げることによる CO₂ 排出削減と (2) CNF 補強で強度が向上したバイオ PE を用いることによる現行エアコンケースおよびエアクリナーケースの薄肉化、それによる樹脂使用量の削減が期待できる。その一方で、(3) CNF 補強プロセスの追加による CO₂ 排出増大がある。このことから、樹脂品の性能比較だけでなく、原料木材からエアコンケース製造、廃棄までの CO₂ 排出量を京都プロセスを軸としたスケールアップやリサイクルも含めて定量的に評価し、現行品と比較する。その際、実大エアコンケース部品およびエアクリナーケースを成形し、その特性評価 (成形性、反り等による収率、射出成形サイクル、発泡性能、等) を行い実証の精度をあげる。最終的には、省 CO₂ 効果を最大限に得られる製造・流通経路やコストおよび流通量を明らかにし、アセチル化 CNF 強化バイオ PE について脱炭素社会に向けたビジネス戦略 (プラン) を構築する。

なお、豊田通商は Braskem 社が世界で唯一商業生産するバイオ PE のアジア/オセアニアにおける販売提携パートナーであり、その事業企画・技術検証の開発段

階から深く関わってきた。また、デンソーは世界最大の自動車用エアコン製造メーカーである。トヨタ紡織はエアクリーナを主要製品としている。

本事業は、これらの企業とセルロースナノファイバー強化樹脂材料の開発、社会実装において世界のトップを走る京都大学、京都市産業技術研究所が、ランニングシューズで商用化実績のある京都プロセスを軸に、東京大学が行う高精度のLCA評価に基づき、変性CNF強化バイオPEのエアコンケースおよびエアクリーナケースへの事業化に向けて共同で実証試験を行う点に特徴がある。代替素材普及に対する確度を高め、GHG削減に大きく貢献することを目指している。

第1章 セルロースナノファイバーと CNF 強化樹脂材料

1.1 セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバーは、セルロース分子鎖が伸びきり鎖の状態に結晶を形成している幅4-20nmのナノ繊維である。学術的にはセルロースマイクロフィブリルあるいはセルロースマイクロフィブリル束と呼ばれ、鋼鉄の1/5の軽さで、その7-8倍の強度を有する。線熱膨張係数はガラスの1/50。これは石英ガラスに匹敵する。

木材は、その半分がセルロースナノファイバーである。木材や竹の細胞はセルロースナノファイバーが鉄筋となりリグニンがコンクリートの役割を果たしている(図1-1)。そのコンクリートを取り除いて、細胞一つ一つに解したものが、コピー紙などの原料となるパルプである。我が国では、古紙を含め年間2000万トンを超える紙用パルプが流通しているが、それらはすべてセルロースナノファイバーの集合体である。

1950年代、電子顕微鏡の開発によってナノの世界を見ることができるようになると、植物細胞壁が均一な結晶性のナノ繊維で出来ていることが知られるようになった。1962年には、そのナノ繊維の結晶弾性率は鋼鉄の2/3の140 GPaであることを京大の桜田グループがX線解析から報告している。さらに、1983年にカナダ、紙パルプ研究所のPageはパルプを一本引っ張って1.7 GPaの強度(自動車用鋼板の5倍)があることを明らかにしている。最も高い強度が得られたパルプでは、セルロースナノファイバーの約7割がパルプ繊維の方向に配向していることから、セルロースナノファイバーの強度は、1.7 GPaを0.7で除した値、すなわち2.5 GPa以上はあると推測できる。しかし、その強度特性は材料科学の分野においてはあまり意識されてこなかった。

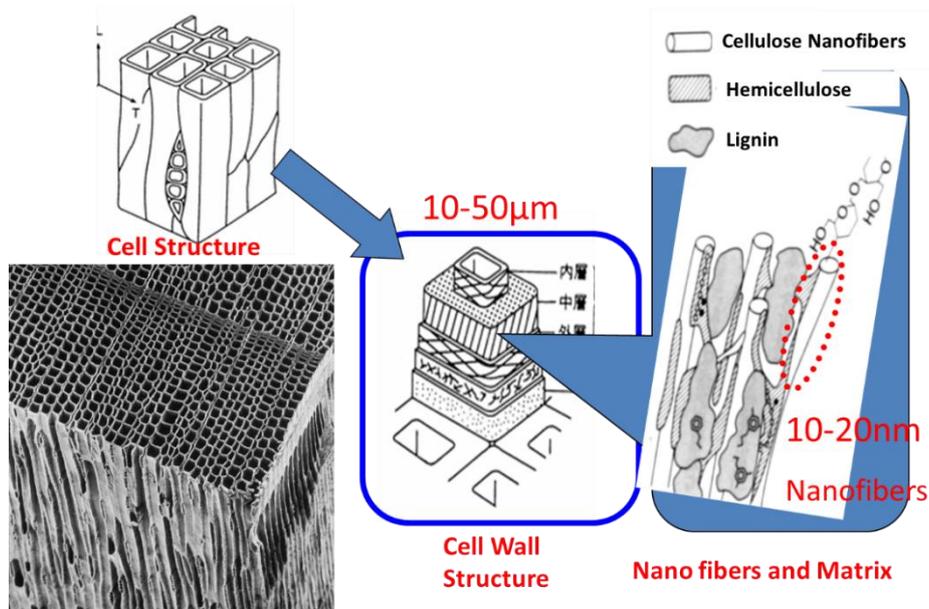


図 1-1 木材の階層構造

この高強度、高弾性のセルロースナノファイバーを木材などの木質バイオマスから抽出しナノ繊維として利用する研究が盛んになったのはナノテクノロジーが言われた2000年に入ってからである。したがって、ナノ素材としての研究の歴史はまだ20年ほどとあってよい。しかし、この20年の動きは目覚ましい。軽量、高強度、低熱膨張といった優れた特性を示すセルロースナノファイバーは、次世代の大型産業資材あるいはグリーンナノ材料として注目され、2004年以降、論文発表や特許出願はうなぎ上りに増えている。中心となっているのは、森林資源が豊かで製紙産業が盛んな北欧、北米、そして日本である。関わる研究機関の数では中国が最も多い。2011年からは、フィンランド、カナダ、米国の主導で国際標準化の議論も始まり、まさに、国家レベルでの競争の様相を呈している。

1.2 セルロースナノファイバーの製造

図1-2にパルプのミクロからナノまでの構造を示す。木材パルプなど植物系繊維材料からのセルロースナノファイバー製造について、様々な方法が開発されている。数%濃度のパルプスラリーについて行う低濃度での解繊技術としては、高圧ホモジナイザー法(図1-3)、水中カウンターコリジョン法(ACC)法、マイクロフリュイダイザー法、グラインダー磨砕法、凍結粉砕法、超音波解繊法などがある。低濃度での解繊は均一なナノファイバーを得やす

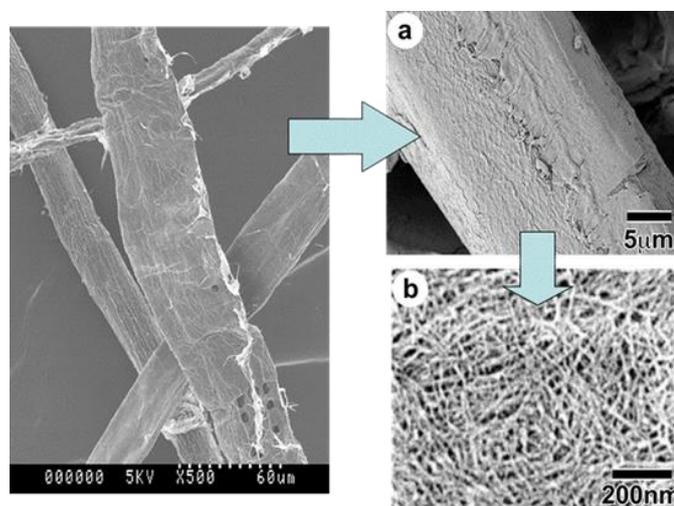


図 1-2 パルプの構造

いが、解繊効率やその後の脱水プロセスに起因してコスト高である。これに対し固形分が数十%程度のパルプ・水混合物を出発点とした解繊技術として、二軸混練機などを用いた強せん断混練法がある。ポリマー存在下での混練によるナノファイバー化は、ポリマー中への均一フィラー分散を同時に行える可能性があり、複合材料へのナノファイバー利用において有利である。

セルロースナノファイバーは植物細胞壁の基本物質であり、全ての植物資源が原料となり得る。これまで木材パルプ以外に、竹、稲ワラ、コットン、バガス(サトウキビの絞りカス)、ジャガイモやキャッサバのデンプン絞りカス、砂糖ダイコン(シュガービート)の絞りカス、あるいはミカンの搾汁カスや焼酎カスといった農産廃棄物や産業廃棄物についても検討がなされ、いずれの原料からもグラインダー処理により幅20-50nm程度の均一ナノファイバーが得られている(図1-4)。

セルロースナノファイバーには、酢酸菌などの細菌が産出するものもある。ナタデココといった方が馴染みがあるかもしれない。身近なデザート食品で

ある。植物原料は細胞壁からマトリックス成分を取り除き、機械的解繊によりナノファイバーを取り出す必要があるが、バクテリアセルロースではバクテリアが培養液中でナノファイバーを紡ぎながら移動し、かつ分裂するため、幅50-100nmのセルロースナノファイバーが凝集することなく溶液中に均一に分散したネットワーク構造体が容易に得られる。

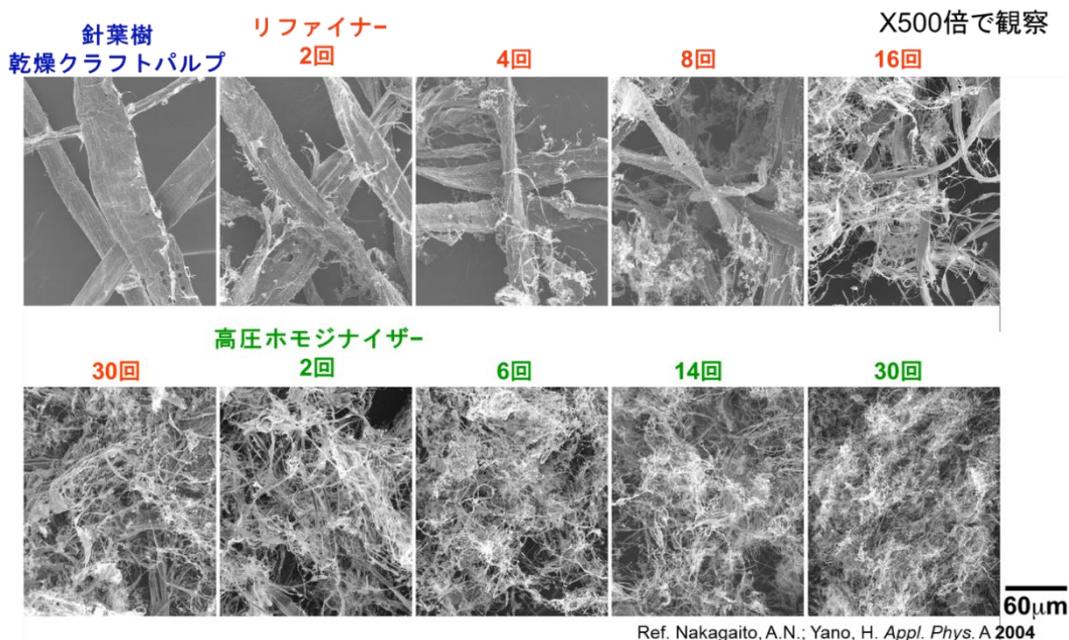


図1-3 リファイナー処理と高圧ホモジナイザー処理を組み合わせた製紙用クラフトパルプの解繊

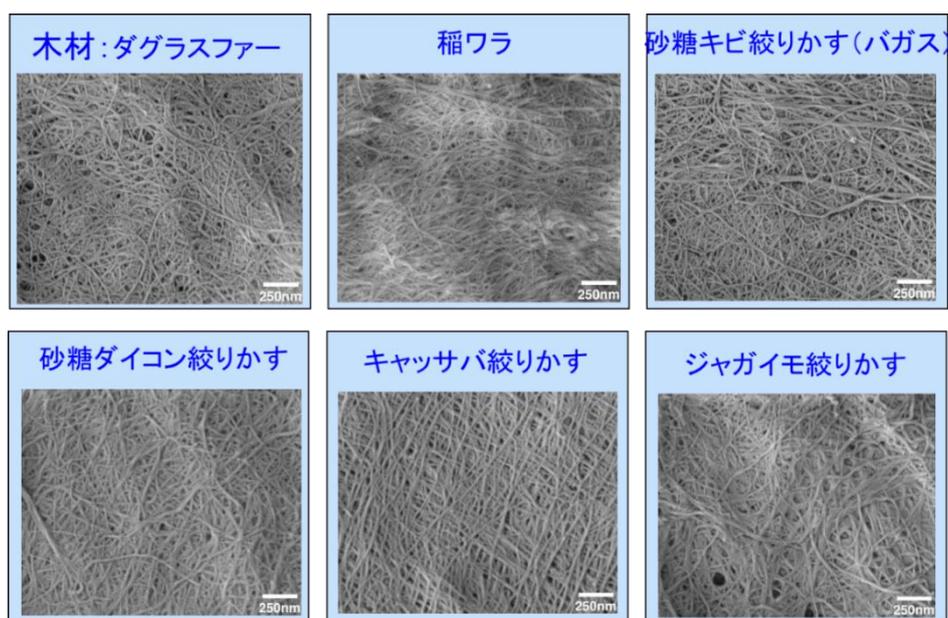


図 1-4 グラインダー処理で製造した様々な植物資源からのセルロースナノファイバー

1.3 セルロースナノファイバーの用途

セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタル（パルプやセルロースナノファイバーを高濃度の硫酸で処理して得るセルロース純度の高い結晶性素材）の高比表面積、可食性、軽量・高強度、低熱膨張性、生分解性、生体適合性などの特徴を活かし様々な用途開発が進められている（図1-5）。



図 1-5 セルロースナノファイバー材料の拡がり

可視光波長（400-800nm）に比べ十分に細いセルロースナノファイバーは可視光の散乱を生じないため、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの透明樹脂を、その透明性を大きく損なわずに補強できる。得られた複合材料は、高強度で低熱膨張、しかも自由に曲げることができることから（図1-6）、有機ELディスプレイや有機薄膜太陽電池の透明基板として研究開発が進んでいる。

さらに、ナノファイバー間の空隙をナノレベルにまで小さく制御することで、セルロースナノファイバーだけで透明な低熱膨張材料 (CTE:8.5ppm/K) が得られる。この材料は、紙の様に折りたたむこともできるが、その表面はプラスチックのように平滑である。大阪大学の能木らは、これらの特徴を活かして、銀ナノワイヤを塗布した透明導電膜や金属ナノ粒子インクを用いた高導電性配線といった電極材料の開発や、フレキシブルアンテナ、ペーパー太陽電池・トランジスタアレイといった有機半導体デバイスの試作を行っている。また、セルロースの絶縁性を利用した電気抵抗変化記憶メモリ (ReRAM・メモリスト) やフレキシブル高誘電率材料の開発にも成功している。

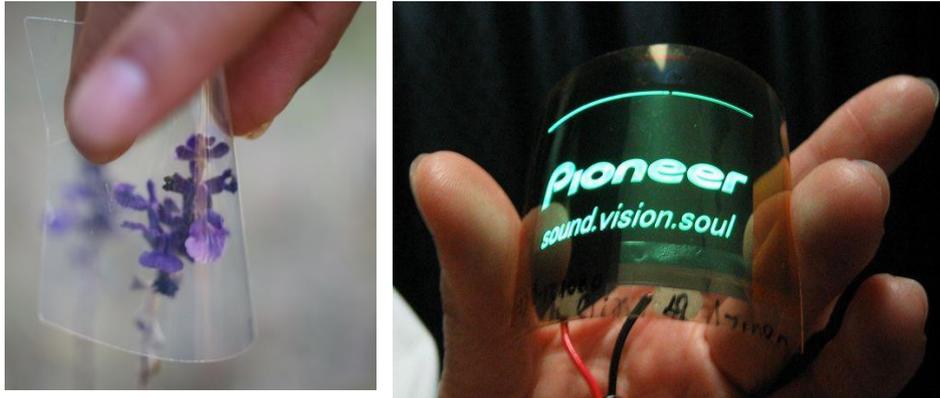


図 1-6 セルロースナノファイバー補強透明材料（左）とそれを基板に用いた有機 EL 発光素子（右）

TEMPO触媒を用いた酸化処理により幅10nm以下にまで解繊したセルロースナノファイバーのフィルムはそれだけで高い透明性を示す。適度な透湿性を保ちながらPETやPVCの1/100以下の酸素ガス透過性を示すことから、包装容器のコーティング素材として検討されている。

紙の表面平滑化や強度向上、食品・化粧品用添加剤、人工血管や人工腱といった医療用途、触媒等の担持体、フィルター素材、高断熱エアロゲル、二次電池セパレータ、スーパーキャパシタへの応用についても研究が進んでいる。細胞壁中のリグニンとセルロースナノファイバーの相互作用や細胞構造を上手く利用することで、より高機能で安価な材料の開発も可能であると思われる。

1.4 セルロースナノファイバーによる樹脂補強

上述の様に、セルロースナノファイバーの利用については様々な検討がなされているが、その中でも、比表面積が大きく、軽量で高強度のセルロースナノファイバー（CNF）には、ポリプロピレンやポリエチレンあるいはナイロンといった自動車用樹脂の補強用フィラーとしても期待が最も大きい。

京都大学では京都市産技研と連携して疎水性の熱可塑性樹脂をセルロースナノファイバーで効率的に補強する技術の開発を進めてきた。

NEDO 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（2010-2012 年度）において、セルロースナノファイバー表面に 20 種類の官能基を選択的に導入し、変性 CNF による PP、HDPE の補強効果を官能基の構造との関係で系統的に評価した。図 1-7 には HDPE における結果を示す。CNF 表面に導入するアルキル鎖が長くなると分散性と補強性は向上するが、一方で CNF 表面における HDPE の可塑化が進む。これに対して、短くても剛直なピバロイル基の導入が高い補強性を示すことがわかる。

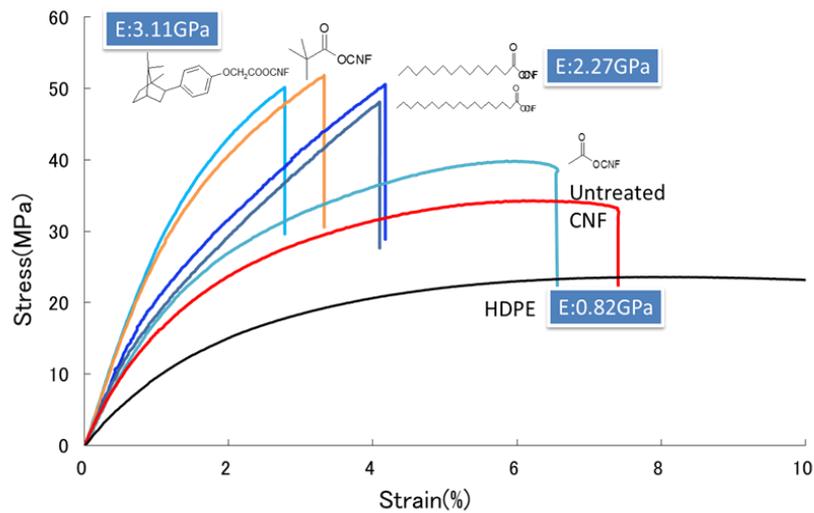


図 1-7 CNF の表面修飾と HDPE の補強性

これらの結果を踏まえ、10%の CNF 添加で HDPE の弾性率を 4.5 倍、引張強度を 2.4 倍にまで向上できる化学変性 (ASA 変性) を見出した (図 1-8)。自動車部材において重要な線熱膨張係数も 248ppm/K から 47ppm/K まで大きく低下できた。

その中で、HDPE では射出成形後に樹脂中に均一分散した変性 CNF の表面からポリマーの結晶ラメラが成長し、CNF をシシとしたシシケバブ構造とポリマーをシシとしたシシケバブ構造が形成されることを見出した (図 1-9)。これは、表面改質が容易なナノフィラーとしての CNF の特性を活かすことでポリマーの結晶構造を制御し、より高機能の材料に変換できることを示すものである。同様のシシケバブ構造は本プロジェクトで開発した高分子分散剤を CNF 強化樹脂材料に添加するだけでも得られている。

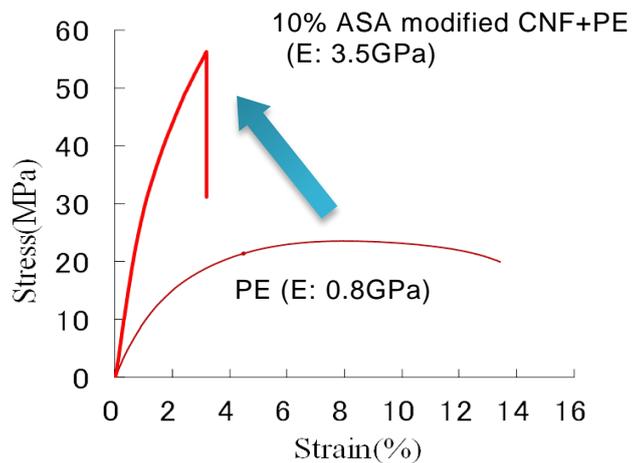


図 1-8 ASA 変性 CNF による HDPE の補強

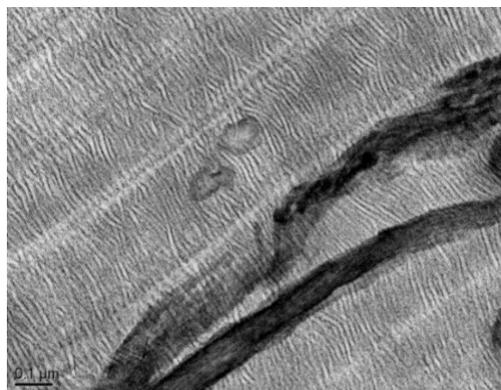


図 1-9 CNF 強化 PE 材料で観察されるシシケバブ構造 (スケールバー: 100nm)

1.5 京都プロセス

一般に、開発品の実用化は製品のコスト/パフォーマンスに大きく依存している。高性能ナノファイバーの集合体であるパルプの価格は 50-60 円/kg であり、3000 円-5000 円/kg の炭素繊維やアラミド繊維などの高強度繊維に対して圧倒的なコスト競争力を有している。しかしながら、そのパルプを機械的、化学的方法によりナノ解繊すると解繊や濃縮に要する手間や電気代などから製造コストは 3000 円-1 万円/kg にまで跳ね上がり、その用途が限定されてしまう。経済産業省と農水省が共同で策定したロードマップ（2014 年 3 月公表）には、技術開発を進め、生産規模を拡大し、製造コストを 2020 年には 1000 円/kg に、さらに 2030 年には 400 円/kg にまで下げることが目標として掲げられている。

パルプの優れたコスト競争力を最終製品にまで保つことを目的に、パルプを解繊しナノファイバーにしてから樹脂と混ぜるのではなく、セルロースナノファイバーの集合体であるパルプを樹脂と直接練ってパルプのナノ解繊とナノファイバーの樹脂中への均一分散を行うプロセスを開発した。パルプの状態ですべてのセルロースナノファイバー表面を疎水化処理した後、ポリプロピレンやナイロン 6 といった熱可塑性樹脂と混練すると、セルロースナノファイバーが 10%複合された状態で樹脂の弾性率や強度は 2-3 倍に向上する。このパルプ直接混練法を核としたセルロースナノファイバー強化樹脂材料製造法は開発を行った京都大学および京都市産業技術研究所にちなみ「京都プロセス」と名付け、原料から最終部品までを俯瞰したリグノ CNF 材料の省エネ型の製造プロセスの構築を進めている（図 1-10）。



図 1-10 パルプ直接混練法：京都プロセス

京都プロセスは大きくは変性パルプの製造と樹脂コンパウンディングに分けられ、それらが双方向的に連携することでプロセス全体の向上が図られている。変性パルプには溶融した熱可塑性樹脂との混練時に熱劣化せず(CNFが千切れない)、かつ、均一にナノレベルまで解れる特性が求められ、その開発には木材微細構造の樹種依存性や木材構成成分の耐熱性、化学反応性といった木質科学に関する専門性が不可欠である。すなわち、原料、パルプ化、化学変性、樹脂複合、成形までを俯瞰した技術開発が求められる。

そこで2013年から2020年にかけて行った7年間のNEDOリグノCNF非可食性植物資源プロジェクトにおいて、京都大学、王子HD、日本製紙、星光PMC、京都市産業技術研究所が共同で京都プロセスの社会実装に向けた技術開発に取り組んだ。木質系バイオマスからリグニンを3-8%程度含んだリグノパルプを製造し、樹脂との混練によりリグノCNF樹脂複合材料を製造するプロセスを開発するとともに、主要ユーザーである自動車メーカー、ハウスメーカーなどと協力して、自動車や建材分野等に向けたリグノCNF強化樹脂の部材化に関する技術開発を進めた。

CNF樹脂複合材料の一貫製造プロセス(京都プロセス)の開発は、3つの研究開発項目、すなわち[1]リグノCNF用成分分離技術の開発、[2]リグノCNF変性技術の開発、[3]リグノCNF・樹脂複合体製造プロセスの開発に分け、[1]では最適原料木材の選別と解繊性に優れ熱劣化の少ないリグノパルプ製造技術の開発を、[2]では耐熱性と樹脂混練時の解繊性に優れたCNF表面の疎水化変性技術(アセチル化処理)の開発を、[3]では用途に応じた複合用樹脂組成の設計、最適化を行った。それらに加えて、[4]リグノCNFおよび樹脂複合体の計測・評価技術の開発においてリグノCNFおよび樹脂複合体の構造解析を進め、目標に設定したCNFおよびCNF強化樹脂材料のパフォーマンスを達成することが出来た。

さらに、実用的な観点からマトリックス成分の検討に取り組み、1. CNF強化PA6による高耐熱用途グレードおよび2. CNF強化PPにおいて①高弾性CNF強化PPグレード、②耐衝撃・低線熱膨張グレード、③高耐衝撃・超低線熱膨張グレードの開発に成功した。各グレードの特性は下記の通りである。

1. 高耐熱用途：CNF強化PA6

密度：1.15-1.20 g/cm³，E:4.5-5 GPa，曲げ強度：150-160 MPa，
Charpy：2-4 kJ/m²，CTE 30-40 ppm/K

2. 自動車・家電・建築用汎用プラスチック：CNF強化PP

①標準グレード(高弾性)

密度：0.95-1.1 g/cm³，E:4.0-4.5 GPa，曲げ強度：80-90 MPa，
Charpy：2-4 kJ/m²，CTE 40-50 ppm/K

②耐衝撃・低線熱膨張グレード

密度：0.95-1.0 g/cm³，E:1.8-2.0 GPa，曲げ強度：40-50 MPa，
Charpy：8-10 kJ/m²，CTE 40-50 ppm/K

③高耐衝撃・超低線熱膨張グレード →発泡で剛性を上げて利用
密度:0.95-1.0 g/cm³, E:1.0-1.2 GPa, 曲げ強度:30-40 MPa,
Charpy : 12-20 kJ/m², CTE 20-30 ppm/K

また、再委託先として参画した大洋塩ビ（株）と塩化ビニル（PVC）の補強に取り組み、京都プロセスによる 10 wt%CNF 添加で PVC の曲げ弾性率を 1.8 倍増大、ビカット軟化温度を 30℃ 向上、線熱膨張係数を約 50%低減出来た。

1.6 プロセス・スケールアップ技術の開発

材料開発と並行して、1) 木材のパルプ化、2) パルプの予備解繊、3) パルプの化学変性（アセチル化）、4) 樹脂混練・ペレット製造、5) 射出成形より構築されるテストプラントを 2016 年に京都大学に建設し（図 1-11）、プロセス全体を俯瞰しながら、[5]スケールアップ・社会実装化技術の開発を進めた。その成果を用い変性リグノ CNF 強化樹脂を 10t/年（10%CNF/樹脂ベース）のスケールで製造するテストプラントを日本製紙が 2017 年に富士市に建設した。プロジェクトでは京大テストプラントおよび日本製紙テストプラントで製造する変性パルプ、変性 CNF 強化樹脂を再委託先企業に提供し、ナイロン樹脂、ポリアセタール樹脂および塩化ビニル樹脂との複合化における生産性の大幅向上を達成するとともに、25 のアドバイザー機関にサンプル提供を行い、商品化の観点から評価を得てプロセス技術の開発にフィードバックした。

最後に、[1]-[5]の研究開発項目における研究成果に基づきコスト試算を行い、30%CNF 添加マスターバッチ（ナイロン 6）において 718 円/kg から 927 円/kg の見通しを得た。



図 1-11 京都プロセスに基づくテストプラント

このプロジェクト期間中に、2010 年度-2012 年度に行ったプロジェクトの成果である京都プロセスで製造した変性 CNF 強化樹脂（エラストマー）が、ランニングシューズのミッドソール材料（クッション材料）に実装され、世界中で 2 年間のうちに 700 万足の販売を達成した。初めて構造用途でのコスト/パフォーマンスの壁をスポーツ用具において越えたといえる。しかし、自動車や情報家電、産業機械といった分野で幅広く使われる大型産業資材となるには CNF 材料の製造コストは未だに大きな課題である。CNF の集合体であるパルプは 60-80 円/kgですでにマーケットにある。このコスト・アドバンテージを活かしサプライチェーン全体で解決すべき課題といえる。セルロースアセテート（アセチル化セルロース）が 330 円/kgで輸出されている事実（財務省統計 2017）は、製造コストをさらに下げられる可能性を示している。

1.7 ナノセルロースヴェークル

2016 年秋からは、臼杵有光・京都大学特任教授（元豊田中央研究所）がリーダーとなり、環境省事業「社会実装に向けた CNF 材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～」により 22 機関共同で、PP-CNF、PA6-CNF、CNF100%材、CNF 強化透明材料等を使用し、射出成形、プレス成形、ブロー成形、RTM(Resin Transfer Molding)により各種部品・部材を成形し、CNF をできるだけ使用し、かつ走行可能な最終試作車（Nanocellulose Vehicle, NCV）を作り、昨年東京モーターショーに出展した。ドア、樹脂ガラス、エンジンフード、リアスポイラー、ホイールフィン、ルーフサイドレール、フロア部材など 13 品目に CNF 材料を適用している。その結果、CNF による部材の軽量化効果で一般的な自動車と比較し 16%の軽量化と 11%の燃費向上を達成している。

参考文献

- (1) 矢野浩之(2010) セルロースナノファイバーの製造と利用. 日本エネルギー学会誌 89(12): 1134-1140
- (2) 矢野浩之(2015) 未来の自動車は植物でつくる. 自動車技術 69(4): 71-76
- (3) 矢野浩之(2015) セルロースナノファイバー材料の社会実装に向けて. 化学経済 62(5): 1-5

第2章 バイオPE

2.1 バイオプラスチックにおけるバイオPEの位置づけ

バイオプラスチックは、原料として植物などの再生可能な有機資源を使用するバイオマスプラスチックと生分解性プラスチックの総称であるが、バイオPEはバイオマスプラスチックに分類され(図2-1)非生分解性のプラスチックである。

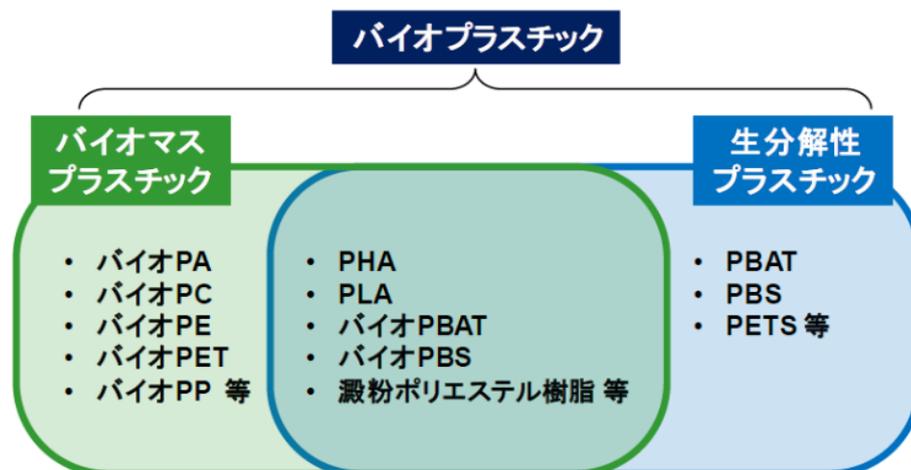
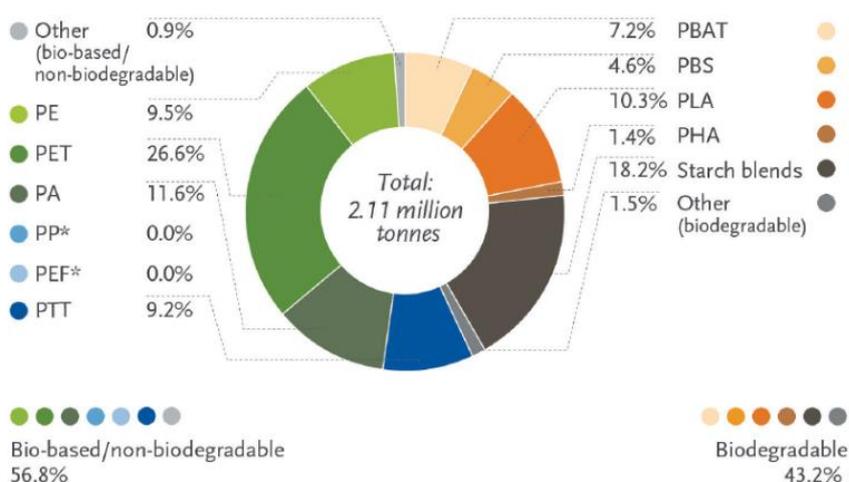


図2-1 バイオプラスチックの定義

(出典) バイオプラスチック導入ロードマップ 環境省等(令和3年1月)

バイオPEの世界生産能力は、欧州バイオプラスチック協会のデータによると、2018年において年約20万トンで、バイオプラスチック全体の9.5%と占める大きなシェアを持っている(図2-2)。

Global production capacities of bioplastics 2018 (by material type)



*Bio-based PP and PEF are currently in development and predicted to be available at commercial scale in 2023

図2-2 世界のバイオプラスチック生産能力

(出典) European Bioplastics market data 2018

2.2 バイオPEの製造プロセス

バイオポリエチレン（バイオPE）の製造プロセス（図2-3）は、ブラジルのサトウキビから砂糖の生産時に発生する廃糖蜜を原料に酵母発酵・蒸留精製を経てエタノールを製造し、化学触媒によりエタノールを分子内脱水・精製し高純度エチレンモノマーに変換、触媒でエチレンモノマーをつなぎ合わせて（重合）ポリエチレンポリマーを合成するものである。バイオPEには大きく分けて高密度PE(HDPE)、直鎖状低密度PE(LLDPE)、低密度PE(LDPE)の3つの種類があり、重合方法やモノマーと言われる副材料により用途に応じた多くのグレードを作ることができる。

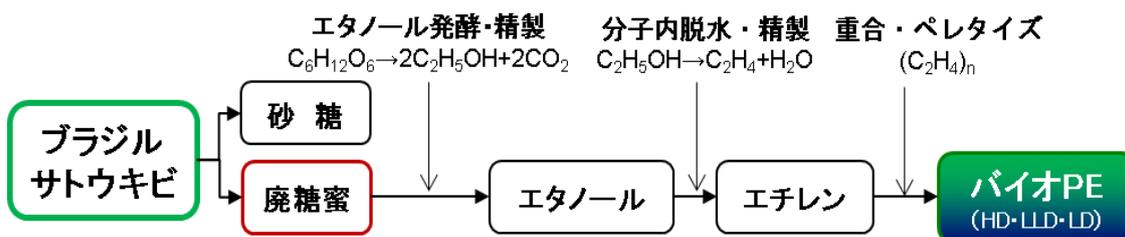


図2-3 バイオPEの製造プロセス

2.3 バイオPEの誕生の歴史

バイオPEの誕生は2004年に遡り、当時は石油資源の高騰や枯渇、地球温暖化問題がクローズアップされていた時代である。トヨタグループの商社である豊田通商(株)は、化石資源を代替し植物からプラスチックを製造することにより、これらの問題の解決に寄与すると考え、南米最大の化学企業のブラスケン社 (Braskem S. A.) に事業企画を提案し共同開発が始まった。

まず始めに技術検証に取り組み、小規模実証試験装置（図2-4）をブラスケン社内に設置し生産技術の評価をした。当初はエタノールに含まれる不純分がポリエチレン重合に影響を与えるのではないかと心配されたが、精製工程の充実により問題とはならず、2007年にサトウキビ由来のエタノールを原料とした100%植物由来のカーボンをもつバイオポリエチレンの製造に成功した。



原料エタノール

エタノール分子内脱水

精製・重合

図2-4 技術検証（2006年）

また、この技術検証においてバイオポリプロピレンの合成も取り組んだ。プロピレンはエチレンから変換する技術を採用し、バイオエチレンの二量化とメタセシス反応技術を選択し試作に成功した（エチレンの二量化 ($2C_2H_4 \rightarrow C_2H_4$)、メタセシス反応 ($C_2H_4 + C_4H_8 \rightarrow 2C_3H_6$)）。

次に、バイオマスプラスチックにおいて重要な CO_2 の削減効果ならびにサトウキビ栽培の持続可能性の調査（2.4 バイオ PE の環境性評価）と、事業性評価として量産技術・コスト、市場性の調査を実施し、2008 年にバイオ PE の商業生産プラントの建設（ブラスケン社トリウンフォ工場）が決定した。そして、約 2 年間のプラント建設を経て、2011 年 1 月に年 20 万トン生産能力のプラント（図 2-5）が稼働し、世界発のバイオ PE 商業生産となった。

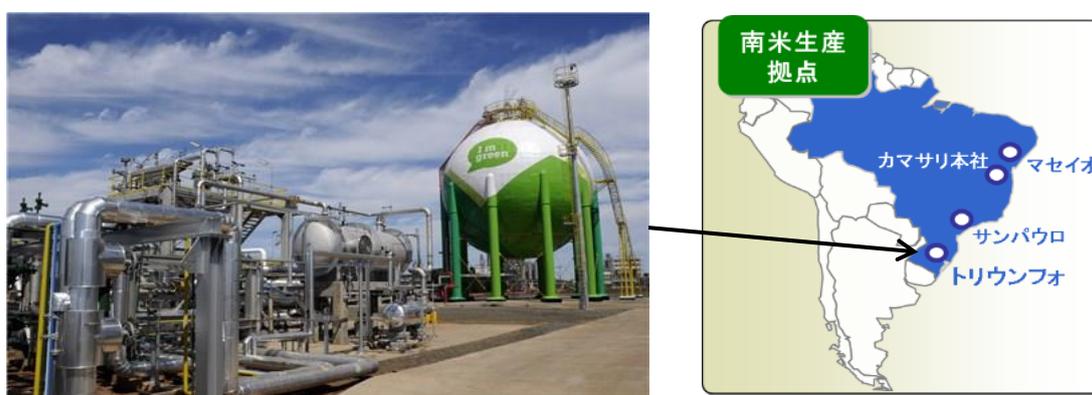


図 2-5 ブラスケン社バイオ PE 商業生産プラント

2.4 ブラスケン社バイオ PE のグレード

バイオ PE の種類は大きな区分として、高密度ポリエチレン（HDPE）、リニア低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）からなり、分子量やモノマーの選択により、中空成形、射出成型、モノフィラメント、フィルムなどの多くの成形法に適用可能な多くのグレードが製造される。また、バイオ PE グレード表（表 2-1）の右端に示されるように、最少バイオマス度が規定される。これはバイオ PE がもつカーボンのバイオマス由来の比率を示しており、ブテンやペンタンなどの化石資源由来のモノマーの配合率によりバイオマス度は低下する。

表 2-1 バイオ PE グレード表

種類	グレード	密度 (kg/m^3)	MFR 190°C/2.16kg	添加剤	梱包	用途例	最少バイオ 材度数(%)	
LDPE	高圧オートクレーブ	SBC818	918	8.3	無	700kg 25kg	押出ラミ、射出成型品、MB	95%
		SPB608	915	30.0	無	25kg	射出成型品	95%
	高圧チューブラー	SBF0323HC	923	0.32	無	25kg	フィルム（主に重袋用）	95%
		STN7006	924	0.6	無	25kg	フィルム（主に食品用）	95%
		SEB853	923	2.7	無	25kg	フローフィルム	95%
		SPB681	922	3.8	無	25kg	フローフィルム、キャストフィルム	95%

種類	グレード	密度 (g/cm ³)	MFR (g/10min)			梱包	備考	最少バイオ 才度数(%)
			190°C 2.16kg	190°C 5.0kg	190°C 21.6kg			
HDPE	中空成形	SGF4950	0.956	0.34	28	700kg 25kg		96%
	射出成形	SHA7260	0.955	20		25kg		94%
		SHC7260	0.959	7.2		25kg		94%
		SGE7252	0.953	2.0		25kg		96%
	モノフィラメント	SHE150	0.948	1.0		25kg		94%
	フィルム	SGM9450F	0.952		0.33 9.3	700kg 25kg		96%
LLDPE	フィルム	C4	SLL118	0.916	1.0	25kg		87%
			SLL118/21	0.918	1.0	25kg	AB剤、スリップ剤	87%
		C4/C6	SLH118	0.916	1.0	25kg		84%

2.5 バイオPEの環境性評価

2.5.1 サトウキビ栽培と原料エタノールの製造

ブラジルのサトウキビ栽培の歴史は長く、現在は約 800 万 ha の農地から年間に約 6 億トンものサトウキビが栽培されるが、それでもブラジル農地に占めるサトウキビ栽培地の比率は 15%程度と大きくはない。図 2-6 に示すように、中南部が主産地で全体の約 90%、北東部が約 10%であり、ともにアマゾン熱帯雨林とは 2,000 ~ 2,500 km 離れた地域で栽培され、よく誤解されるアマゾン熱帯雨林の破壊とは関係がない。

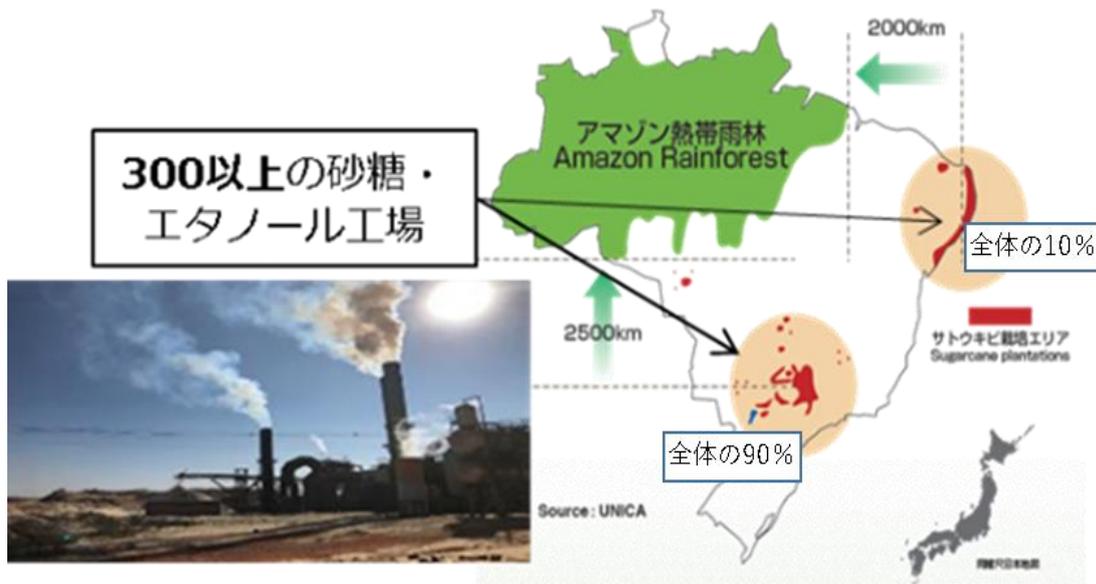


図 2-6 サトウキビの栽培地域

サトウキビの収穫は、かつては人による手狩りで行われ収穫作業の邪魔となる葉や梢頭部を予め焼却していたため煙害問題を引き起こしていた現在は機械収穫が進み解消された（図 2-7）。さらに収穫機械や輸送トラックの燃料を軽油から砂糖・エタノール生産残渣（図 2-8）から製造するバイオガスに代替する取り組みも始まっており、将来的には収穫・輸送工程の CO₂ 負荷も減少してゆくと思われる。

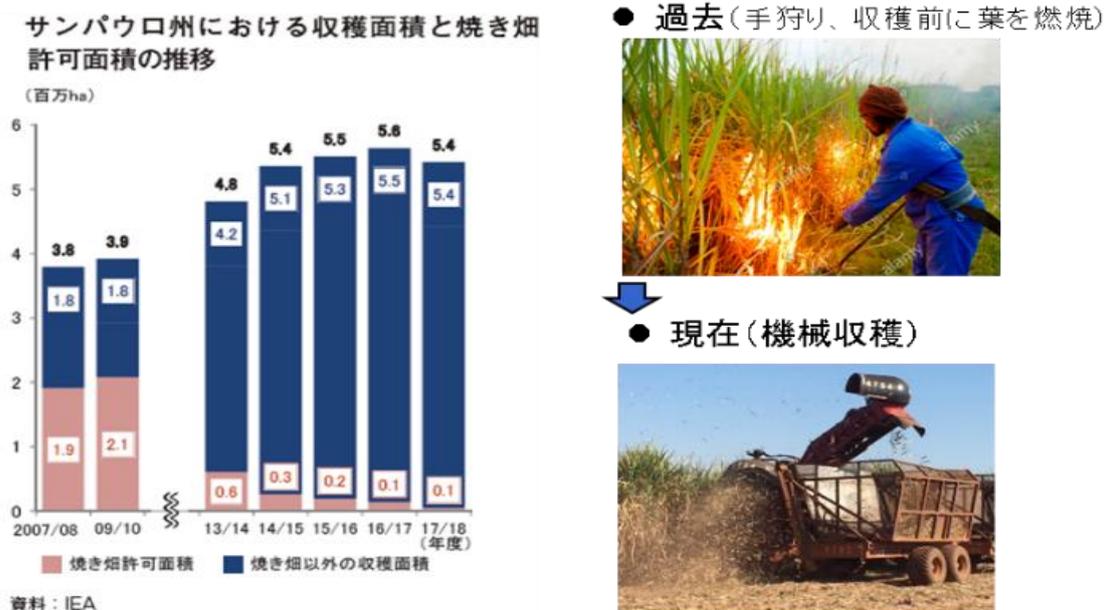


図 2-7 サトウキビの収穫

砂糖・エタノール工場は約 300 工場あり、砂糖を年間約 4,000 万トン、エタノールを約 2,600 万キロリットル生産している。1 工場あたりのサトウキビ処理能力は年間 200~1000 万トンである。日本のサトウキビ栽培量は沖縄県・鹿児島県を合わせて 150 万トン、1 工場あたりの処理量で年間 10 万トン程度と言われることと比較すると、ブラジルにおける工場の規模がいかに大きいかが想像できる。

エタノールは主にブラジル国内のガソリンの代替として利用され、エタノールとガソリンを自由な比率で混合給油できる FFV 車 (Flexible Fuel Vehicle) の需要が主流となっており、トヨタ自動車はハイブリッド車の FFV も市場に投入している。一方で、日本国においては、2010 年に「エネルギー供給構造高度化法」に基づくバイオ燃料の導入が法制化され、現在では年間 194 万 KL (バイオマス分は原油 50 万 KL 相当) の ETBE が輸入されガソリンに配合され、工業用エタノールも含めてブラジルからの輸入がほとんどである。

砂糖キビ栽培から、砂糖・エタノールができるまでの流れは（図 2-8）、サトウキビを収穫し茎部だけを砂糖・エタノール工場に搬送し大型のミルで搾汁される。この時に排出されるのが搾りかす (バガスと言われるサトウキビ繊維) をボイラーで燃焼し高圧蒸気を作り、砂糖とエタノールの生産に必要な全ての熱・電力を賄っ

ており、製造に関わる CO₂ の負荷は極少となる。また、余剰電力も大量に発生し、電力グリッド網を通して販売されブラジル電力の CO₂ 負荷を下げている。

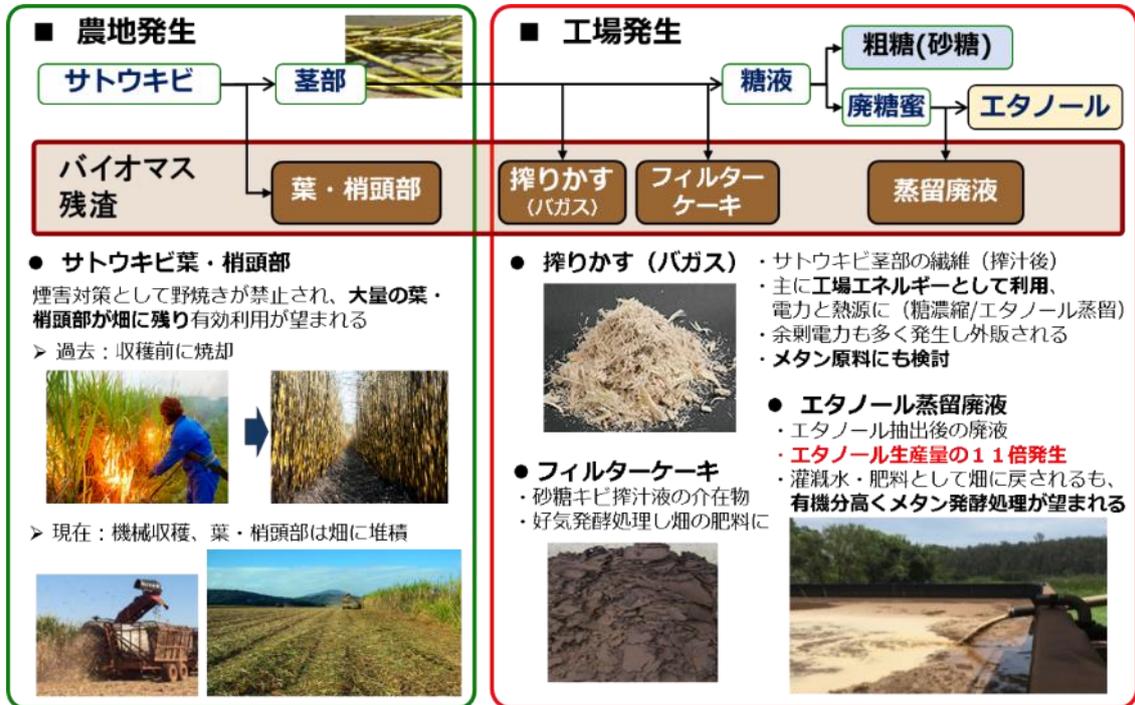


図 2-8 サトウキビ栽培から砂糖・エタノール製造までの流れ

廃棄物処理の観点では、フィルターケーキ（搾汁液の介在物）は、鶏糞などと混合し好気性発酵により肥料化され、エタノール蒸留廃液（エタノール発酵液を蒸留しエタノールを精製する時に排出する廃液）はエタノール生産量の約 11 倍量も発生するが、窒素・リン酸・カリを多く含む肥料としてサトウキビプランテーションに散布するしくみとなっており好循環している。



図 2-9 蒸留廃液の散布

2.5.2 バイオ PE の LCA 評価

2011 年に東京大学、豊田通商、Espaço ECO、Braskem の共同でバイオ PE の LCA 評価をし、第 6 回日本 LCA 学会研究発表会講演要旨集（2011 年 3 月）で発表された。

図 2-10 に LCA (CO₂) 評価シナリオを示す。PE には低密度ポリエチレン (LDPE)、高密度ポリエチレン (HDPE) などがあるが、ここでは HDPE を想定している。Bio-PE、Fossil-PE とともに資源採掘から樹脂製造、輸送、単純焼却による廃棄処分までを含むが、成型製品の製造と使用、排出までのプロセスは、用途が多岐にわたることと両 PE で相違がないことから対象外とした。機能単位は PE 1kg の日本での使用とした。

評価シナリオは、日本国内とヨーロッパにおける PE の平均的な製造原単位を用いたシナリオをシナリオ 1 および 2 として評価する。そして、サトウキビエタノール由来の PE を用いたシナリオをシナリオ 3 として評価し、Fossil-PE と Bio-PE を比較した。Fossil-PE の GHG 排出原単位は、日本およびヨーロッパの業界が報告している平均値^{1,2)}を参照した。

原料のバイオエタノールは、サトウキビを原料としてブラジル中南部サンパウロ州周辺の工場で製造されている。ブラジルにおけるサトウキビの栽培、収穫からエタノール製造までのインベントリーデータは文献¹⁾によった。栽培、収穫のインベントリーについては、土地改変の有無、手刈りもしくは機械刈りによる収穫か、収穫時のトラッシュ（葉や穂先）を焼却するかどうか（手刈り収穫の場合は必ず焼却し、機械収穫の場合は両方が存在）などによって変化する^{3,4)}。本研究では 2005 年のブラジルの平均的なデータ³⁾を用いた。

エタノール工場から PE 工場まで、PE 工場からブラジルの出荷港であるリオグランデ港まで、リオグランデ港から日本の輸入港の横浜までの輸送方法と輸送距離は、実際のデータを用いた。エタノールからエチレンの製造プロセスは、実際の工場の設計データに基づいて決定した。なお、エチレン製造の原料となるエタノールは、含水エタノールを使用しているため、燃料使用時のように無水エタノールにする必要がない。エチレン製造後、PE への重合プロセスについては、文献値⁵⁾を用いた。

サトウキビの絞りかすであるバガスの利用も結果に影響する。バガスは燃料として利用可能であり、通常エタノールサイトではこれにより発電を行っている。エタノール生産に必要なエネルギーをまかなう以上にバガスを得ることができ、この余剰バガスは利用される場合とされない場合がある。本研究における評価では、エタノール生産にはバガスを燃料として使用し、余剰バガスおよび余剰電力も一部有効利用されるとした。PE の使用後の処分は日本における単純焼却を想定しており、バガスを含め焼却時に排出される CO₂ は、サトウキビ栽培時の吸収量と等しいと仮定した。

バックグラウンドデータのうち、ブラジルにおけるトラックや燃料、電力はブラジルの文献データ^{3,6)}を用いた。なおブラジルの電力は水力発電が中心であり、

温室効果ガス (GHG) 排出原単位は 0.106kg-CO₂e/kWh と小さいことが特徴である⁶⁾。そのほかは LCA 日本フォーラムデータベース¹⁾参照した。

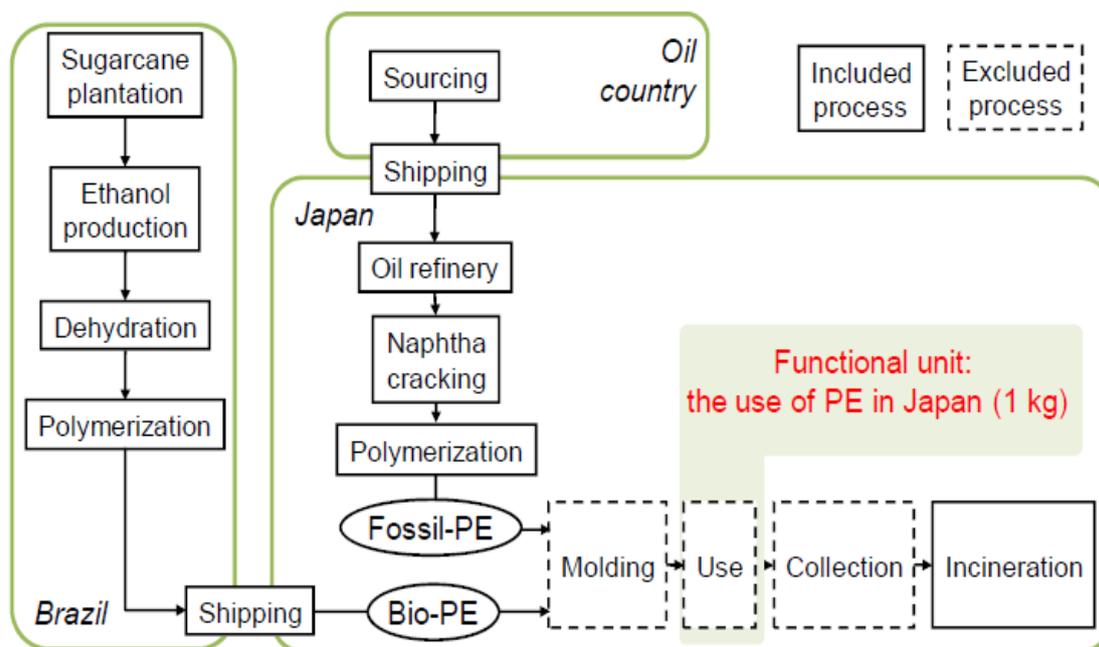


図 2-10 LCA (CO₂) 評価シナリオ

図 2-11 に GHG 排出量の評価結果を示す。シナリオ 1、2 が日本およびヨーロッパの Fossil-PE の平均値である、シナリオ 3 が Bio-PE の評価結果であり、化石資源を利用した PE と比較して PE 1 kg あたり 3.2~3.75 kg の CO₂ が削減できる評価となった。

サトウキビ栽培における CO₂ 吸収により PE 焼却時の CO₂ 排出を打ち消されることが、総 GHG 排出量の削減に大きく寄与していることがわかる。また、絞りかすであるバガスがエタノール製造時の燃料として使用できること、石油原料からのナフサ分解プロセスに比べて発酵や蒸留、脱水という製造プロセスのエネルギー利用効率が良いことが理由といえる。

輸送の影響のうち、ブラジルから日本への輸送分は、無視できない寄与があるが、PE 製造の寄与に比べると小さいことがわかる。ブラジル内の輸送の寄与はほとんど無い。余剰バガスおよび余剰電力を有効利用する効果は、発電の GHG 排出原単位が小さいブラジルであっても大きな寄与があることがわかった。

なお、本要旨において結果を示していないが、土地改変について GHG 排出の観点で過大な評価となる、セラード地域からの改変⁴⁾を想定したり、余剰バガスの利用が無い場合を想定したりした評価も行ったが、その場合でも GHG 排出量に関しては Bio-PE の方が優位であった。

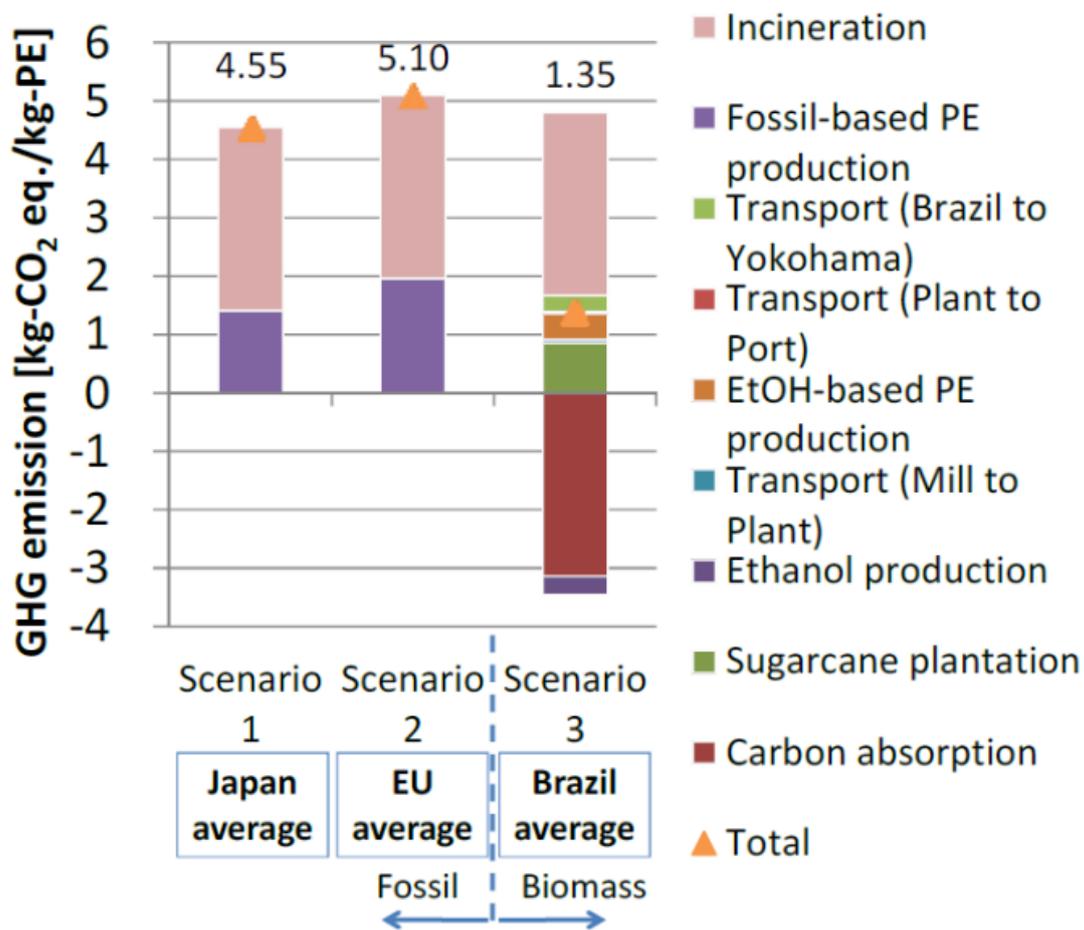


図 2-11 GHG 排出量評価結果

2.5.3 バイオマス度測定

バイオ PE に含まれる炭素の由来は、バイオベース濃度試験規格 ASTM D6866 で判別することができる。化石由来の炭素は放射性炭素 (C14) を含まないので、バイオマス由来炭素との区別が可能であり、対象物に含まれる放射性炭素 (C14) 濃度を測定することによってバイオマス由来炭素の比率が算出可能である。

図 2-12 は、2010 年 11 月に実施した米ベータ・アナリティック社によるバイオ PE に含まれるカーボンの検査結果である。このバイオ PE では 96%のカーボンが植物由来であると判定された。残りの 4%は石油由来のカーボンであるが、バイオ PE 製造の副原料となるモノマー分のカーボンと思われる。本測定法の精度を確認するために、故意に石油 PE とバイオ PE を任意の比率で混合したサンプルを複数作製し測定をした結果、この測定法の精度は高く信頼おけるものであると確信することができた。



ISO-17025 Accredited Testing Laboratory

P.L.A ISO/IEC 17025:2005 Testing Accreditation # 59423

Beta Analytic Inc.
4985 SW 74 Court
Miami, Florida 33155 USA
Tel: 305-667-5167
Fax: 305-663-0964
info@betalabservices.com
www.betalabservices.com

Report of Biobased Content Analysis using ASTM-D6866-10

Submitter: Braskem S.A.
Submitter Label: SHA7260 batch number: R5GG0K043 HDPE
Laboratory Number: Beta-288536
Material Analyzed: Biobased Solid
Date Received: November 22, 2010
Date Reported: November 24, 2010

Mean Biobased Result: 96% *

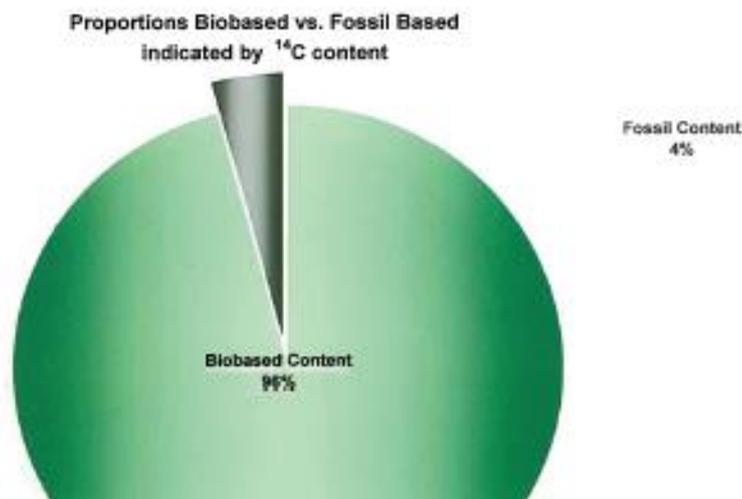


図 2-12 ベータ・アナリティック社（米）によるバイオ PE のカーボンの検査結果

2.6 バイオ PE の市場

バイオ PE の主な採用事例(図 2-13)として、射出成型によるペットボトルキャップ(化石系 PP からバイオ PE への代替)やレジかご、ブロー成型によるボトルやチューブ、フィルム成形によるごみ袋やレジ袋、詰替え用シャンプー容器などがある。

バイオ PE は従来の化石資源由来 PE と同じ物性のため、ポリ乳酸などのバイオプラスチックとは異なり品質の問題による導入障壁は低いものの、コストは 30～50%程度高くなり(石油ナフサを原料とする国産 PE 対比)、導入初期は環境の高い企業や自治体による導入に限られたが、販売開始から 10 年を経た今日では幅広くバイオマスプラスチックが利用されるようになった。

また、令和元年 5 月に策定された「プラスチック資源循環戦略」において基本

原則に Renewable が加わり (3R+Renewable)、2030 年までに年間約 200 万トンのバイオマスプラスチックを導入する目標が示されたことや、企業の環境対応が活発化していることで、国内需要は急速に拡大すると見込まれている。また、パリ協定の実施にともなう世界的な CO₂ 削減の取り組みも加速しており、欧州や米国などの需要も大きく伸びることが予測される。

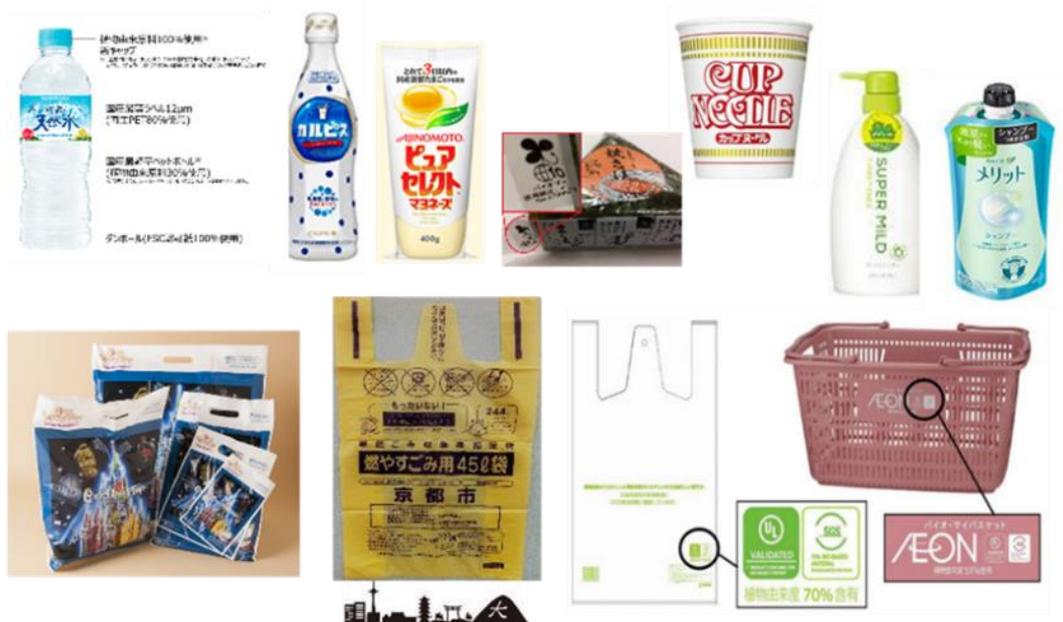


図 2-13 バイオ PE の日本での採用事例

2.7 バイオマスプラスチックの識別マーク

化石資源を原料とするプラスチック製品と区別するために、日本では製品認証をして識別マーク (図 2-14) が用いられている。バイオマス度測定 (2.4.3) により化石資源由来と区別することができ、製品中のバイオマス度も表示されるようになっている。



図 2-14 バイオマスプラスチックの識別マーク

2.8 バイオPEの生産拡大と低コスト化、環境性能の向上のポテンシャル

地球温暖化問題の深刻化により、バイオマスプラスチックの市場は世界的に伸びてゆくと考えられ、生産量拡大ポテンシャルを、原料となるサトウキビの栽培面積拡大余力と収量向上技術の側面から評価した。

2.8.1 ブラジルの砂糖キビ栽培エリアの拡大余力

現在のブラジルの土地利用（図 2-15）におけるサトウキビ栽培の比率は耕作可能地対比 2.4%と小さく、現在のバイオ PE 生産能力 20 万トン/年に必要な土地の比率は 0.02%に満たない。



図 2-15 ブラジルの土地利用

ブラジルにおける砂糖キビ栽培エリアの拡大余力（図 2-16）は、ブラジルの政府や産業界などで検討され、ブラジルの中南部において現在の約 6 倍にあたる 6 千万ヘクタール以上と見積られた。これは、主に牧草地からの転換でアマゾン地域やパンタナール湿地などの保全価値の高い地域を除外している。また、北東部でも、政府による経済振興策として乾燥地域の灌漑整備が進められており、さとうきびなどの農産物栽培の拡大が進められている。



図 2-16 ブラジルのサトウキビ栽培面積拡大余力

2.8.2 高収量作物

近年のゲノム解析・育種技術の進化により、現在のサトウキビの2~3倍の収量が期待できるエネルギーケインやソルガムが開発され(図2-17)、社会実装が近くなってきた。

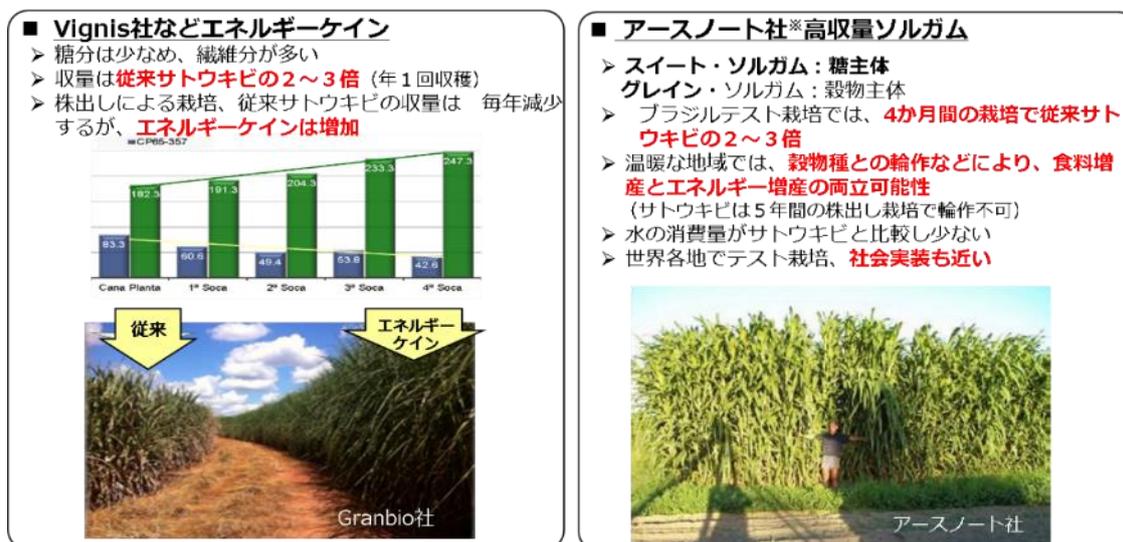


図2-17 高収量作物

エネルギーケインはブラジルの企業や研究機関により開発され、様々なサトウキビの遺伝子を解析し、糖の生産性や成長力、病気や害虫への耐性などを持つ種を特定し、交配による品種開発され従来のサトウキビの2~3倍の収量(植物全体重量)となる品種が開発されている。また、現在のサトウキビは株出し方法により栽培され収量は毎年減少するため5年程度の周期で植替えをするが、エネルギーケインは毎年収量が増えることが確認されている。既に一部の地域では試験栽培が始まっており、将来的に実用化されてゆくと考えられる。

一方で日本では、東京大学や名古屋大学などの多くの研究機関によりソルガムの研究開発が進められており、遺伝子解析と育種技術の進化とともに、開発の期間は劇的に短縮され多くの成果が出ている。また、ソルガムと稲の遺伝子は近く、日本で蓄積された膨大な稲の遺伝子データが有効活用できることも強みになるようである。

近年では、穀物を収穫する種とは別に、糖分を茎にたくさん蓄え、さらに砂糖となる成分(結晶化する糖分)であるスクロースの多い種も開発されたことから、サトウキビの代替として期待される。また、サトウキビよりも緯度の低い地域においても栽培が可能であることから、栽培エリアの拡大も期待されている。さらに、サトウキビの収穫は年1回であることに対して、ソルガムは3~4か月の短期間で収穫ができ、ブラジルなど温暖な地域ではソルガムの二期作や大豆などの栽培のローテーションも考えられ、食料増産とエネルギー増産の両立の可能性もあり、今後の実用化が望まれる。

2.8.3 エタノール増産性

これまでに述べた栽培面積の拡大と高収量作物によるエタノールの増産性を図2-18にまとめた。左上の象限は現状の砂糖・エタノール産業、右の象限は栽培エリアの拡大、下の象限は高収量作物への転換であり、エタノールは5億KL（現在の19倍）もの増産が期待できる試算となり、自動車燃料とともに、エタノールを原料とするバイオPEの増産ポテンシャルは高いことがわかった（砂糖は需要上限から1億トンに制限した計算例）。

また、葉・梢頭葉や蒸留廃液などの未利用バイオマス（図2-8）からバイオガスの生産も期待でき、最大値は年間3.1億トンものポテンシャルを持ち、これは日本が輸入する全化石エネルギーの熱量に相当する。

		現状栽培エリア 1千万ha	6倍	栽培エリア拡大 6千万ha
現状サトウキビ	砂糖 +	4,200万トン	→	1億トンに制限
	エタノール +	2,640万KL	→	2億5千万KL
	外販電力 +	487億kWh	→	2,480億kWh
	バイオメタン	790万トン	→	5,400万トン
高収量作物転換	砂糖 +	7,500万トン	→	1億トンに制限
	エタノール +	4,680万KL	→	5億KL
	外販電力 +	660億kWh	→	3,000億kWh
	バイオメタン	3,440万トン	→	3.1億トン

図2-18 エタノール生産拡大余力推算

2.8.4 バイオプラスチック生産原料・方法の多様化

現在のバイオPEはサトウキビの糖質を原料とするエタノールから製造されているが、将来的には、未利用バイオマス（図2-19）を活用して製造することも可能となると考えられる。

図2-19に示すように技術的には嫌気性発酵で葉や蒸留廃液などをバイオガス（メタン+CO₂）に変換し、メタン+CO₂ →メタノール→オレフィンの経路で製造する方法（商業化技術）や直接酸化法でエチレンを生産する方法がある（開発途上技術）。さらには、エタノールやバイオガス生産で大量に発生する副生CO₂（エタノール生産はエタノール1モルに対してCO₂1モル、メタン発酵はメタン1モルに対してCO₂0.8モル程度）を活用し、太陽光や風力発電などの再エネによる電解水素と反応させることでメタノールが製造でき、カーボンニュートラルなバイオプラスチックの大幅な増産も期待できる。また、バイオエネルギー生産の副生CO₂は高濃度で回収できることから、火力発電所などのCO₂回収とは異なり低コストであ

り、さらに植物が大気中のCO₂を回収しているのでカーボンニュートラルという特徴もある。

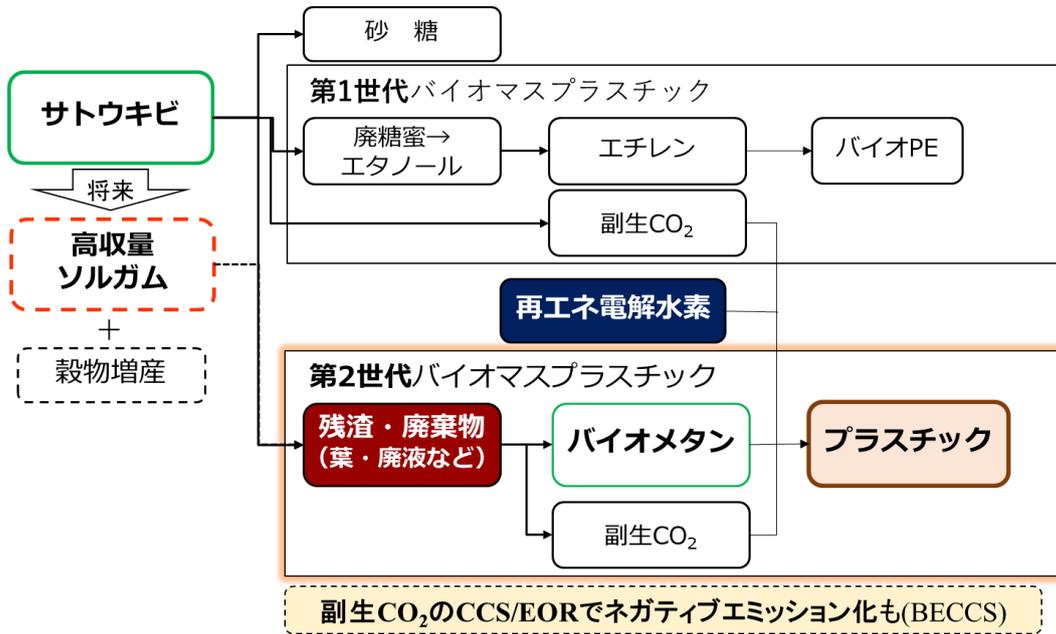


図 2-19 バイオプラスチック生産の多様化

2.8.5 ネガティブエミッションのバイオマスプラスチックの可能性

図 2-20 のようにバイオプラスチックの生産・利用と CO₂ を回収し地中に固定する CCS や原油増進回収法 EOR (図 2-21) と組み合わせることで、ネガティブ CO₂ のプラスチックの製造も期待できる。

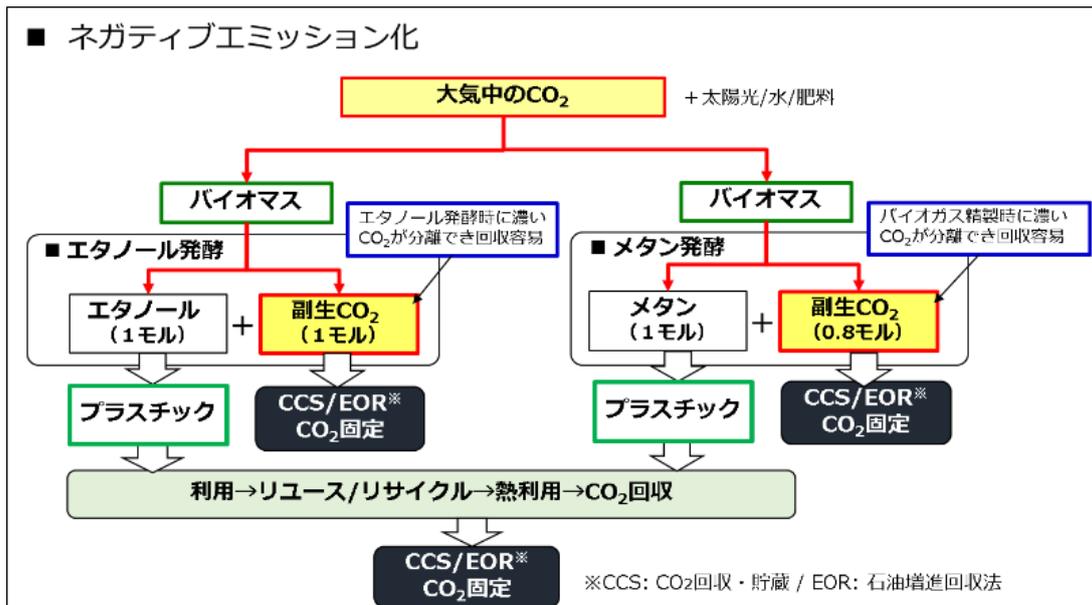


図 2-20 ネガティブエミッションの可能性

■ CCS: CO₂回収・貯留
(Carbon dioxide Capture and Storage)

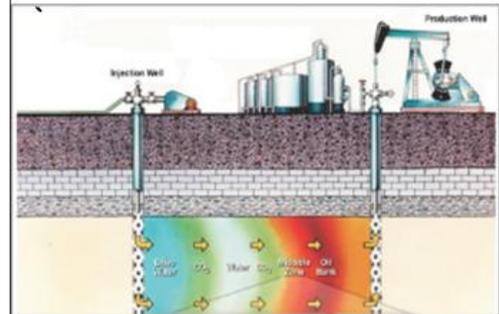
➤ 地中や海底などにCO₂を隔離する方法



出典:東洋エンジニアリング

■ EOR: 原油増進回収法
(Enhanced Oil Recovery)

➤ CO₂を圧入し原油を効率的に回収する手法

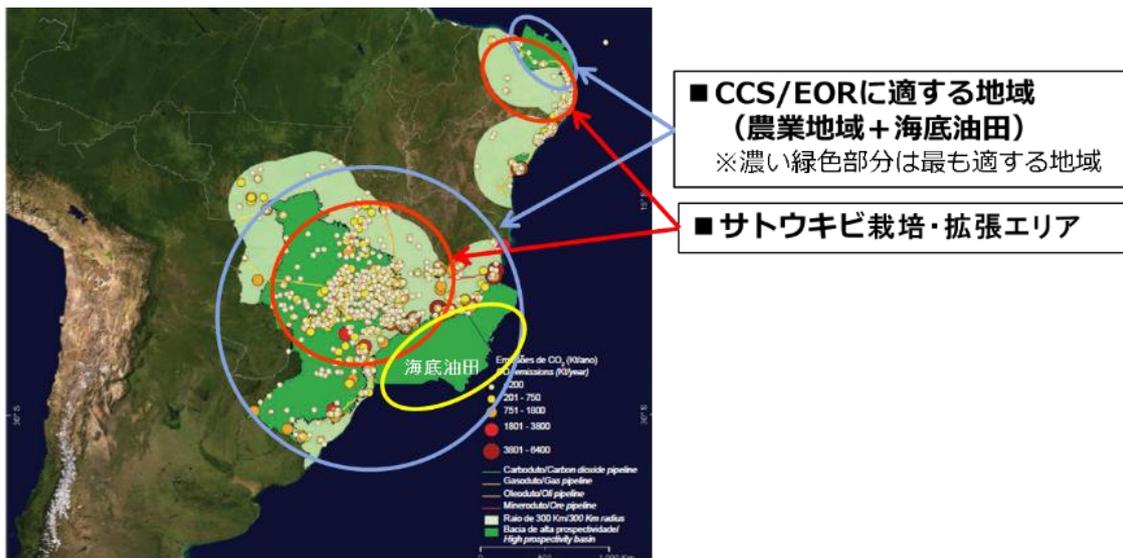


出典:アメリカDOE

図 2-21 CCS/EOR

さらにプラスチックは、利用後にリユース・リサイクルを経て最終的に優良なエネルギーとしても利用できるもので、そのCO₂も回収しCCS/EOR処理をすれば、さらに多くのCO₂を大気からリバースできることになる。言い換えれば、大気中のCO₂を回収するポンプとなるバイオマスを活用すれば、材料利用→エネルギー利用をしつつ、既に増えてしまった大気中のカーボン在地中にリバースすることが可能になるということである。

ブラジルの研究機関によるCCS/EORの実現可能性調査では(図2-22)、サトウキビの生産地とCCS・EORの適正地が重なり実現が期待される。またサントス沖の海底油田地区も適地となっており日本で回収したCO₂をエネルギー輸送船の帰り便で輸送しCCS/EORができる可能性もある。



出典 Brazilian Atlas of CO₂Capture and Geological Storage
<https://www.globalccsinstitute.com/archive/hub/publications/190903/brazilian-atlas-co2-capture-geological-storage.pdf>

図2-22 ブラジルにおけるCCS/EORの可能性

【参考文献】

- 1) LCA 日本フォーラム, JLCA-LCA データベース, 2010 年度第 3 版.
- 2) Plastic Europe, Environmental Product Declarations of the European Plastics Manufacturers, High density polyethylene (HDPE), (2008).
- 3) I. C. Macedo, J. E. A. Seabra, J. Silva, Biomass Bioene. 32,582 (2008).
- 4) J. Fargione, J. Hill, D. Tilman, S. Polasky, P. Hawthorne, Science 319
- 5) Boustead Consulting Ltd., The Boustead Model, version 5.0 (2006).
- 6) 齋藤潔, 電機, 5, 14-19, (2004).

第3章 自動車用樹脂材料および自動車用ポリプロピレンの特徴と用途

3.1 はじめに

自動車には「走る、曲がる、止まる」の基本性能が求められ、数万点からなる部品・部材により構成されている。環境の観点からは排ガス浄化、二酸化炭素低減、環境負荷物質低減、リサイクルなどの課題がある。商品性向上の観点では安全性、快適性、高意匠、情報・通信（つながる）などを考える必要がある。その環境性と商品性を両立するために、低燃費化、NVH（Noise、Vibration、Harshness、振動・騒音・乗り心地）低減、信頼性向上が求められている。特に低燃費化（高効率化）は近年の自動車の電動化、知能化の流れの中でも重要な課題であり、より軽くするための車両軽量化が必要である。自動車を構成する素材は多岐にわたるが、軽量化のニーズを受けて樹脂材料の割合は増加している（図3-1）¹⁾。現状では平均してほぼ車両の10重量%の樹脂材料が使用されている。

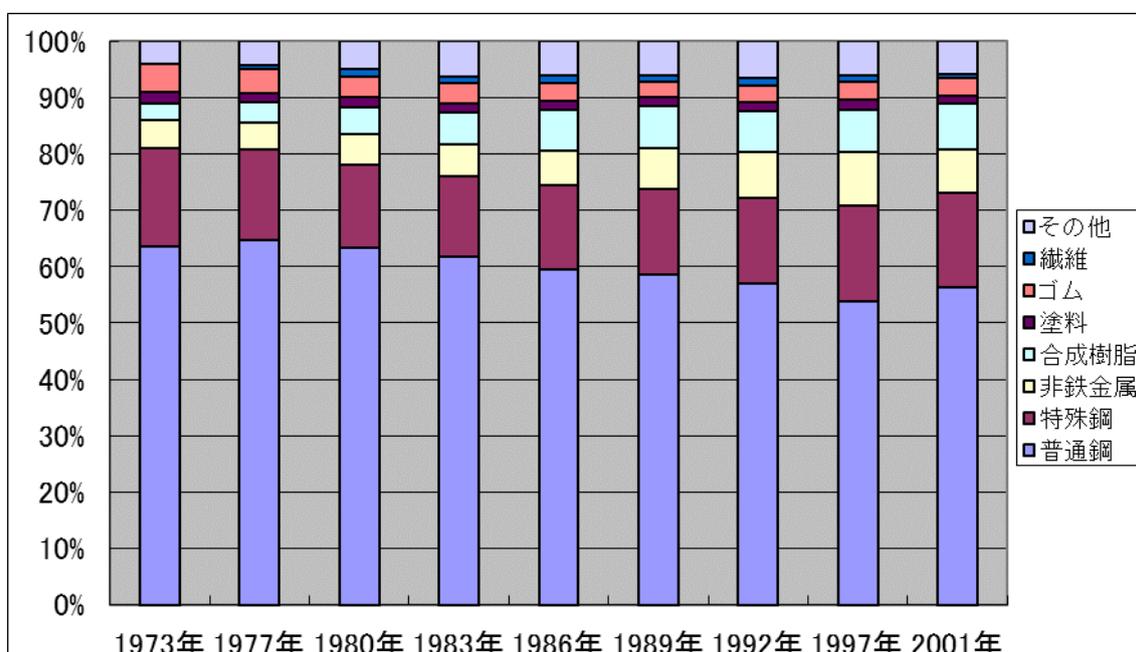


図3-1 普通・小型乗用車における原材料構成比推移（重量%）

3.2 自動車に使用される樹脂

自動車に使用される樹脂は下記に示す特徴がある。

- ・比重が小さく軽量である。
- ・成形加工性に優れ、デザインの自由度が大きい。
- ・表面への装飾が可能である。
- ・耐化学薬品性に優れる（例外あり）。
- ・仕上げコストが安価である。
- ・NVH特性に優れる。
- ・電気絶縁性に優れる。
- ・変性・複合化が容易である。特にフィラーとの組合せや複数の樹脂とのアロイ化

により各種の特性が制御できる。

一方で下記のような短所もある。

- ・金属と比べ剛性が低い。
- ・寸法安定性が悪い。
- ・耐熱性が低い。
- ・耐久性が不十分なものがある。特に耐水性、耐候性が悪いものがある。
- ・易燃焼性である。

これらの長所、短所を理解したうえで製品設計を行い、規格に合った自動車部品・部材が実用化されている。具体的な樹脂素材の分類としては汎用プラスチック、エンジニアリングプラスチック（エンプラ）、スーパーエンプラ、熱硬化性樹脂がある。

汎用プラスチックにはポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ポリ塩化ビニル（PVC）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン3元ブロック共重合体（ABS）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などがある。エンプラとしてはナイロン6（PA6）、ナイロン66（PA66）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリアセタール（POM、ポリオキシメチレン）、ポリカーボネート（PC）、ポリフェニレンエーテル（PPE）などがある。スーパーエンプラとしてはポリフェニレンスルフィド（PPS）などが知られている。熱硬化性樹脂としてはポリウレタン（PUR）、不飽和ポリエステル（UP）、エポキシ樹脂（EP）などがある。それらの自動車における使用割合を図3-2に示す²⁾。PPが最も多く使用されている。

PPはバンパー、バックドア、フェンダーライナー、インストルメントパネル関連部品（メーターパネル、メーターハウジングなど）、ドアモジュール（ドアトリムなど）、ピラー、ハンドルカバー、グローブボックス、スピーカーボックス、ラジエーターグリル、ランプハウジング、エアコンケース、バッテリーケース、エアクリナーケース、各種ダクトなどに使用された実績がある。今までの搭載部品例を図3-3に示した³⁾。

PEの主な用途は燃料タンクである。低温での耐衝撃性に優れたHDPE（高密度ポリエチレン）が使用されているが、近年はEVOH（エチレン・ビニルアルコール共重合体）との積層品が使用されている。その他はカーペット、フロアマット、天井、ドアクッション、発泡ダクトなどである。

PVCの用途はインパネ表皮、ドアトリム表皮、ピラーガーニッシュ、ウェザーストリップ、ワイヤーハーネスなどである。

ABSの用途はフロントグリル、ラジエーターグリル、ピラーガーニッシュ、エンブレム、スポイラー、コンソールボックスなどである。

PMMAの用途はメーターカバー、ストップランプレンズなどである。

PA6、PA66はエアインテークマニホールド、シリンダーヘッドカバー、エンジンカバー、タイミングベルトカバーなどエンジンルーム内部品に多く使用されている。

PBTの用途はインストルメントパネル、コネクタ、イグニッションコイルなど

である。

POMはフューエルキャップ、各種バルブ、シフトレバーなどに使用されている。

PCの用途はサンルーフ、パノラマルーフ、ヘッドランプレンズ、表示パネルなどがある。

PPEは多くはPSとのアロイとして使用される。フロントフェンダー、ラジエーターグリル、インストルメントパネルなどに使用されている。

PPSはパワーモジュールユニットへの用途が多い。ECU（エンジン・コントロール・ユニット）ケース、センサーのハウジングが代表例である。

PURはシートの緩衝材、インストルメントパネル表皮材などに使用されている。

UPは主としてガラス繊維で補強されたものとしてリアスポイラー、エンジンフードに使用されている。

EPは封止材やプリント基板として使用されている。

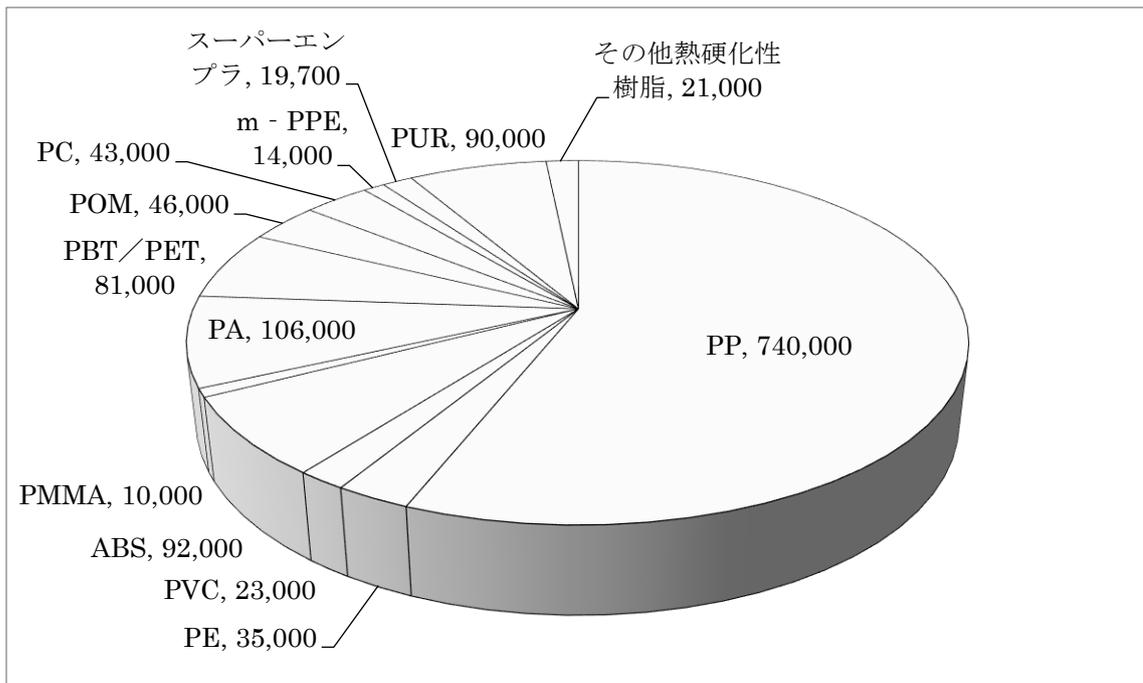


図 3-2 各種自動車用プラスチックの 2016 年の需要量(単位: t)²⁾

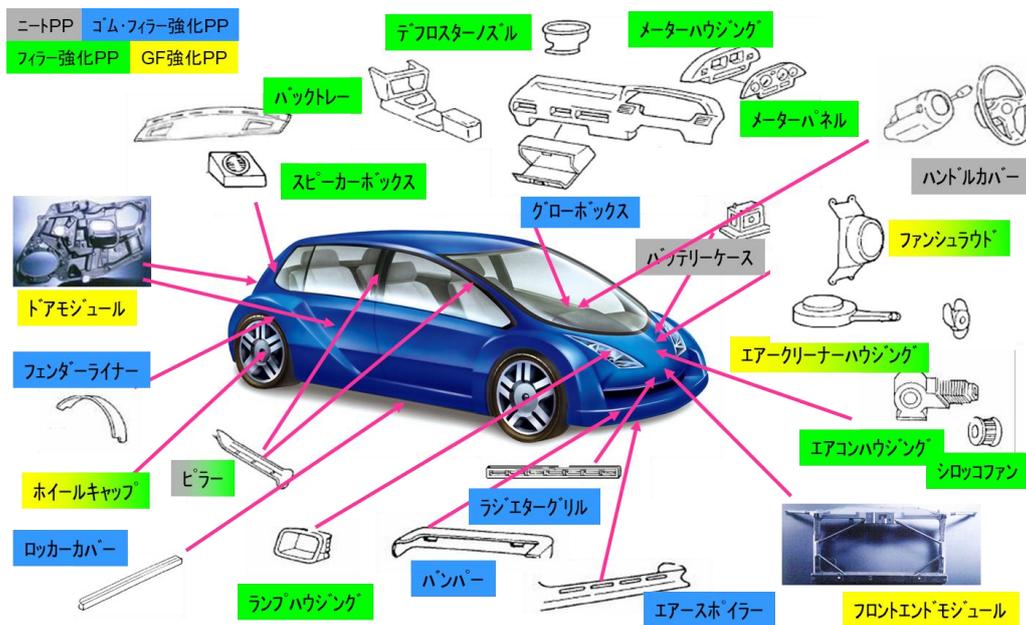


図3-3 自動車用PP搭載部品³⁾

PPでの大物部材としてはバンパーが挙げられる。トヨタ自動車では1991年に新たに開発したTSOP（トヨタスーパーオレフィンポリマー、初期はTSOP1で現状はTSOP6）を初めて採用し、現在では標準材料としてすべての車種に展開されている。その性能を従来材のTPO（熱可塑性ポリオレフィン）と比較して図3-4に示す。流動性と曲げ剛性が大幅に向上した材料であることがわかる。

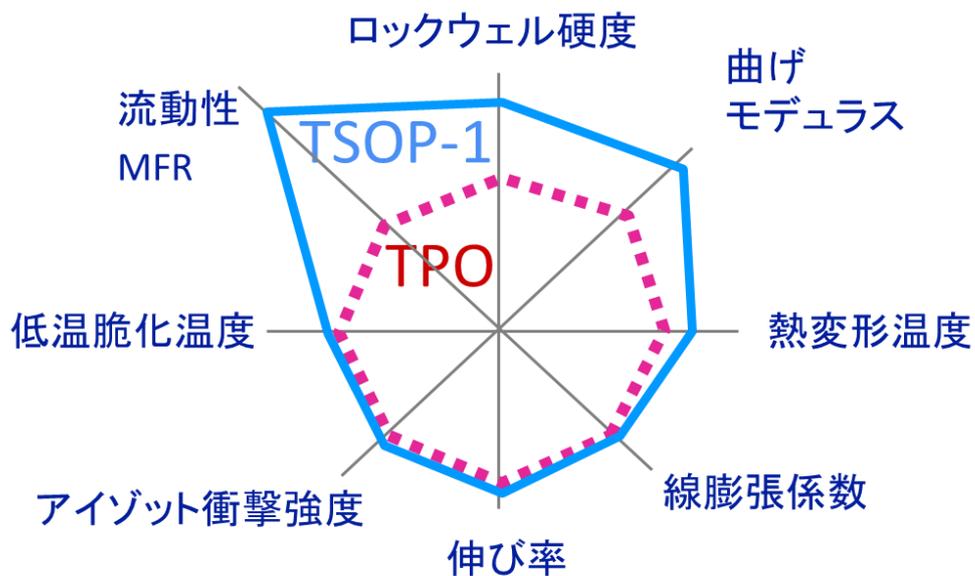


図3-4 TSOPと従来のTPOとの性能比較

3.3 自動車部材としてのバイオ由来樹脂の利用

また一方で軽量化と同時にバイオ由来の樹脂の使用も多く検討されている。初めてバイオ由来の樹脂が自動車に採用されたのは2003年、トヨタ自動車のラウムである。ポリ乳酸にケナフ繊維を組み合わせることでプレス成形することによりスペアタイヤカバーとして使用された（図3-5）。これはカーボンニュートラルな素材であるという事でLCAの観点から環境負荷低減に寄与できるものである。その後もバイオ由来樹脂を使用する動きがあり、2009年に発売されたハイブリッド車SAIでは内装部品の面積全体の60%に採用された。

ナイロン系ではフランスのアルケマ社のナイロン11（PA11）は、ひまし油から合成した11-アミノウンデカン酸モノマーから得られ、バイオ由来のナイロンである。またデュポン社のナイロン610はヘキサメチレンジアミン（石油由来）とセバシン酸（ひまし油由来）から製造される植物化度60%のバイオ由来ナイロンである。2009年にはデンソーがラジエータータンクをPA610複合材料で上市した（図3-6）。2018年にはトヨタ紡織と豊田中央研究所がPA11とPPのアロイ化により新規なサラミ構造を有する高耐衝撃性樹脂を開発し、クラウンのドアトリムとして上市した（図3-7）。

石油系樹脂をバイオ由来で製造する検討も多く行われており、ブラジルではさとうきびから製造されたエタノールを原料にしてポリエチレンが製造されている。本事業では、このバイオ由来ポリエチレンを用いる。その詳細については前章で述べた。



図3-5 ポリ乳酸とケナフから製造されたスペアタイヤカバー（2003年）

樹脂タンク（PA610）



図3-6 PA610で製造されたラジエータータンク（2009年）



図3-7 ナイロン11/PPアロイで製造されたドアトリム（2018年）

3.4 CNF 複合樹脂

近年、セルロースナノファイバー（CNF）がバイオ由来のフィラーとして注目されている。CNFを疎水化し樹脂にコンパウンドすることで強さ、弾性率、線膨張率、耐熱性などが大幅に性能向上することが見出され、自動車への部品・部材としての評価が進んでいる。

2016年10月から進められているNCV（Nano Cellulose Vehicle）プロジェクトではPP-CNF、PA6-CNF、PC-CNF、EP-CNF、CNF100%材を使用し、射出成形、プレス成形、ブロー成形、RTM（Resin Transfer Molding）により各種部品・部材を成形した。例えば、PA6-CNF複合材料を射出成形することにより、軽量のインテークマニホール

ドを試作した（図3-8）。現行品はガラス繊維を30%使用しているが、CNFを15%程度複合化した材料で検討を行い、10%以上の軽量化効果の可能性を見出した。PP-CNF複合材料を射出成形することにより、エアコンケースやドアトリム（図3-9）を試作した。PC-CNF複合材料を射出プレス成形することにより、透明な補強樹脂ガラスの試作を行った。無機ガラスに比べ50%以上の軽量化が確認でき、ルーフパネルとバックウィンドウ（図3-10）を搭載した。CNFをできるだけ使用しかつ走行可能な最終試作車を作り（図3-11）、昨年度の東京モーターショー（令和元年10月23日-11月4日で開催）に出展した。試作車用部材一覧を図3-12に示した。ドア、樹脂ガラス、エンジンフード、リアスポイラー、パケトレフフロントカバー、ホイールフィン、ルーフサイドレール、フロア部材など13品目に適用した。

以上のように自動車用樹脂材料としてPPが今後とも主要な材料として使用されていくこと、CNFにより補強された樹脂が自動車用材料として社会実装に向けた検討が進められていること、さらに石油由来の樹脂がバイオ由来の樹脂に置換可能なことを示した。



図3-8 エアインテークマニホールド（吸気部品）（PA6-CNF15%）



図3-9 ドアトリム (PP-CNF10%)



図3-10 ルーフパネル (左) とバックウィンドウ (右)



図3-11 最終試作車

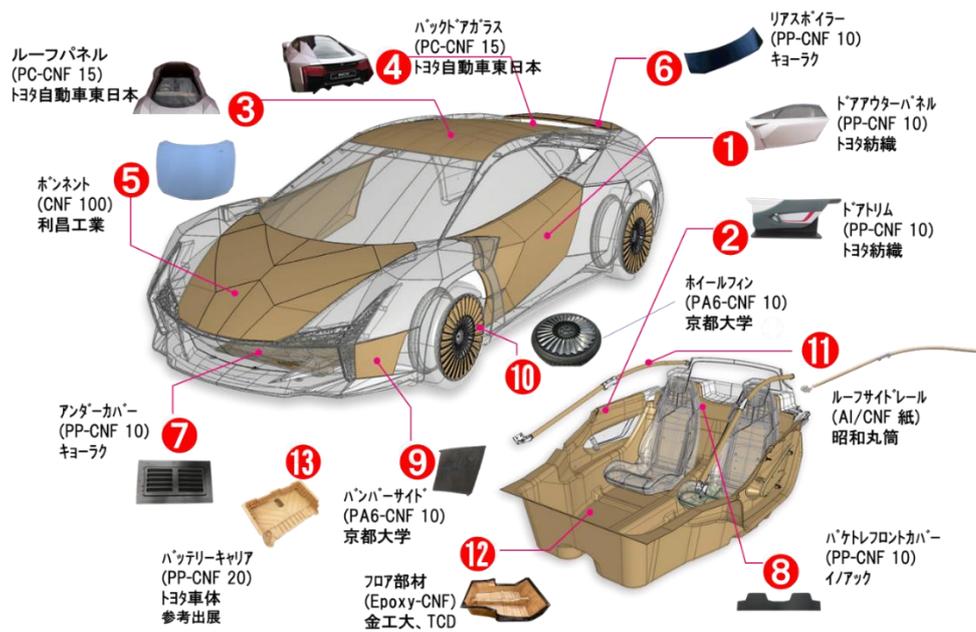


図3-12 最終試作車部材一覧

【参考文献】

- 1) プラスチックス 55(6)、114 (2004)
- 2) (株)シーエムシー・リサーチ
「自動車用プラスチック部品の開発・採用の最新動向 2018」
- 3) 藤田祐二 「未来材料」 p.9 (2005年10月号)

第4章 CNF 強化バイオポリエチレンの試作

4.1 調査の目的

本章では自動車用部材（エアコンケース、エアクリナーケース等）開発に向けたラボスケールにおける CNF 強化バイオポリエチレン（PE）の試作検討結果について述べる。試作においては、バイオ PE に添加する CNF のアセチル変性度(DS)、CNF の添加量及び CNF と同時に添加するタルクの CNF に対する添加比率に着目し、それらのパラメーターが CNF 強化バイオ PE の機械的及び熱的特性に及ぼす影響を、バイオ PE 内に構築される CNF のネットワークを考慮しつつ評価した。

4.2 CNF 強化バイオ PE の試作

4.2.1 原料及び試薬

- ・パルプ（高知県紙産業技術センター）
- ・無水酢酸（特級品、和光純薬工業株式会社）
- ・n-メチルピロリドン（特級品、和光純薬工業株式会社）
- ・炭酸カリウム（特級品、和光純薬工業株式会社）
- ・塩酸水溶液（特級品、33 wt%、和光純薬工業株式会社）
- ・バイオ PE（SHA7260、Braskem 社）
- ・マレイン酸変性ポリプロピレン（PMA-H1000P、東洋紡株式会社）
- ・タルク（MSZ-C 及び P-8、日本タルク株式会社）

4.2.2 アセチル変性パルプの調製

CNF のアセチル変性度（DS）が CNF 強化バイオ PE の性能に及ぼす影響について調査するために、DS の異なるパルプを以下の手順で調製した。まず真空攪拌装置中にパルプと n-メチルピロリドンを投入し、減圧条件下、90℃ で数時間攪拌しパルプ中の水分を除去した。ついで、所定量の無水酢酸及び炭酸カリウムを真空攪拌装置中に投入し 70℃ で 1 時間攪拌した。その後、反応物をイオン交換水中に投入し塩酸で中和処理し、イオン交換水及びアセトンでろ過洗浄を行い、アセチル変性パルプを得た。作製したアセチル変性パルプは遠心脱水後にバイオ PE との複合化に用いた。

作製したアセチル変性パルプの DS は赤外分光法より算出した。測定で得られたスペクトルの 1316 cm^{-1} をピークトップとする吸収帯の面積を算出し、DS が既知のアセチル変性パルプを用いて作成した検量線を適用し算出した。以上に基づき、DS の異なる 3 種の変性パルプ（DS=0.51、0.82、1.21）を調製した。

4.2.3 CNF 強化バイオ PE の作製

CNF 強化バイオ PE は、アセチル変性パルプとパルプの膨潤剤、さらにマレイン酸変性ポリプロピレン（MAPP）を混練するマスターバッチ（MB）の作製工程と、バイオ PE による MB の希釈工程の二段階で作製される。MB は、事前に各原料と試薬をヘンシェル型ミキサー（FM10C/1、日本コークス工業株式会社）を用いて混合した

後、二軸押出機（図 4-1 左、株式会社テクノベル）で 2 度溶融混練し作製した。この MB をバイオ PE ペレットと混合し、減圧条件で混練することで CNF 強化バイオ PE を作製した。なお、バイオ PE と複合するアセチル変性パルプには、報告者らが作製したパルプ（DS=0.51、0.82、1.21）及び外注品（DS=0.9）を目的に応じて利用した。

4.2.4 CNF 強化バイオ PE の成形

作製した CNF 強化バイオ PE は機械的特性及び熱的特性の評価のために、射出成形機（図 4-1 右）により、80 mm×10 mm×4 mm の短冊型試験片に成形した。



図 4-1 （左）二軸押出機及び（右）射出成形機

4.3 CNF 強化バイオ PE の評価項目及び条件

4.3.1 樹脂中の繊維状態観察

溶融混練工程における樹脂中でのパルプの解繊状態は、光学顕微鏡（DFC450C、LEICA 社）を用いた偏光観察及び落射蛍光観察で確認した。各混練段階でサンプリングした試料をガラス板に挟み 210°C で 30 秒間プレス後、冷エタノールで急冷し、顕微鏡用観察試料とした。また、射出成形品中のパルプの解繊状態は、射出成形品断面の光学顕微鏡観察と、沸騰キシレンを用いて射出成形品から樹脂成分を除去した後の残留繊維を電界放出形走査電子顕微鏡（JEM-6700F、日本電子株式会社）で観察した。

4.3.2 機械的特性

CNF 強化バイオ PE の曲げ弾性率、曲げ強度及び破断ひずみは JIS K7171 に基づき、万能試験機（AG-X plus、株式会社島津製作所）を用いて、試験速度 10 mm/min、圧子半径 5 mm、支持台半径 2 mm、支点間距離 64 mm として測定した（n=3）。また、衝撃強度は JIS K 7110 及び JIS K 7111-1 に基づき、アイゾット衝撃試験機（株式会社東洋精機製作所）及びシャルピー衝撃試験機（株式会社安田精機製作所）を用いて測定した（n=5）。各衝撃試験では試験片中央に深さ 2 mm のノッチを切削し

て評価に用いた。また、アイゾット衝撃試験では 2.75 J、シャルピー衝撃試験では 2.0 J の容量のハンマーを用いた。

4.3.3 熱的特性

線熱膨張率 (CTE) 及び荷重たわみ温度 (HDT) を評価した (n=2)。いずれの測定も真空条件下、70°C で 48 時間アニールした試験片を用いた。CTE は熱機械測定装置 (TMA-60、株式会社島津製作所) を用いて、射出成形品を 10 mm 角に切り出しアニールした試験片を窒素雰囲気下、昇温速度 5°C/min、-30°C から 100°C までの温度範囲で測定した。一方、HDT は HDT 試験装置 (HDT. TESTER 6M-2、株式会社東洋精機製作所) を用いて、昇温速度 120°C/h、0.45 MPa 及び 1.80 MPa の応力条件で測定した。

4.3.4 粘弾性

樹脂の粘弾性はレオメーター (AR-G2、TA instruments 社) を用いて測定した。各試作体に対して貯蔵弾性率 (G') の温度依存性 (160°C から 110°C への降温変化、降温速度 1°C/min、ひずみ 0.1%、角周波数 1 Hz)、ひずみ依存性 (測定温度 200°C、角周波数 1Hz) 及び角周波数依存性 (測定温度 200°C、ひずみ 0.1%) を測定した。

4.4 アセチル変性度の異なる CNF により強化したバイオ PE の性能評価

バイオ PE の強化に用いる CNF の DS と CNF 強化バイオ PE の性能の相関性を評価するため、DS の異なるパルプを用いて試作体を作製した。試作体は各変性パルプを用いて最終的な含有 CNF が 5 wt%、10 wt% となるように調製した (表 4-1)。

表 4-1 アセチル変性度 (DS) の異なる CNF で強化したバイオ PE の組成重量比

試作体 No.	パルプ DS	アセチル変性パルプ ^(a)			MAPP	膨潤剤 ^(b)	バイオ PE
		CNF	Ac	Lig			
1	0.51	5	0.68	0.16	5	10→0	89.16
2		10	1.36	0.31	10	20→0	78.33
3	0.82	5	1.10	0.16	5	10→0	88.74
4		10	2.19	0.31	10	20→0	77.50
5	1.21	5	1.62	0.16	5	10→0	88.22
6		10	3.24	0.31	10	20→0	76.45

(a) アセチル変性パルプは繊維分 (CNF)+アセチル基 (Ac)+リグニン (Lig) で構成されるとして計算

(b) 膨潤剤は混練中に脱気除去、MB 中における重量比→最終組成として表記

4.4.1 樹脂中の繊維状態観察

図 4-2 に CNF 強化バイオ PE 試作体の各混練工程における顕微鏡観察像をまとめる。混練工程の進行に従い、パルプの解繊が進む様子が観察できるが、最終段階においても光学顕微鏡で観察可能な太さの繊維（解繊が不十分な繊維）が多数残存していた。またパルプの DS と解繊の程度に明確な差異は確認できなかった。

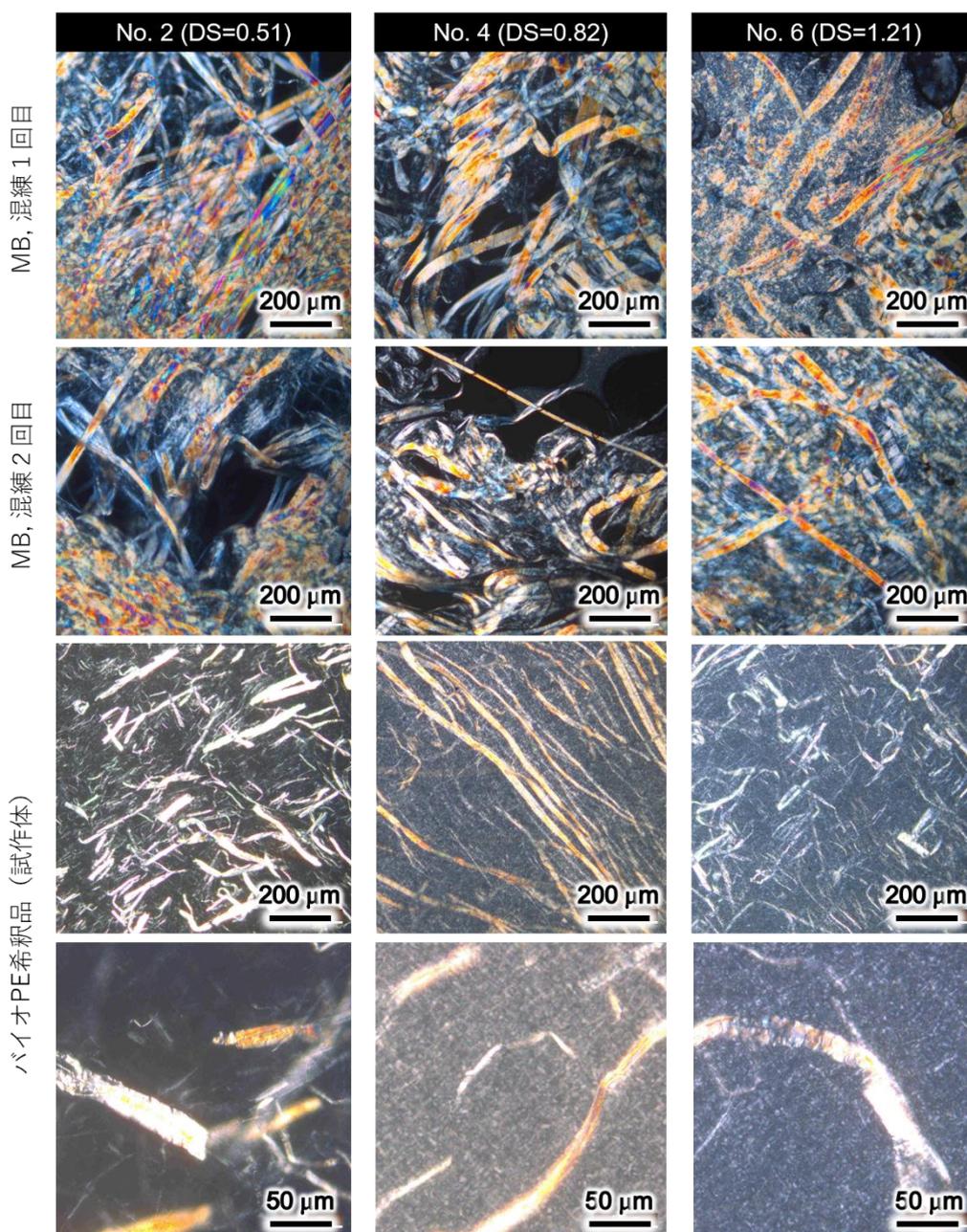


図 4-2 DS の異なる CNF で強化した樹脂の偏光顕微鏡観察像

4.4.2 機械的特性の評価

表 4-2 には試作体の曲げ試験及び衝撃試験で得られた機械的特性を、図 4-3 に試験で得られた代表的な応力-ひずみ曲線を示す。試作体 No. 6 (DS=1.21、CNF 含有率 10 wt%)において、非強化バイオ PE (ニート) と比較し曲げ弾性率で約 2.5 倍の向上が確認されるなど、CNF の添加に伴う樹脂の性能向上が確認された。しかしながら、ポリプロピレン(PP)-タルク (現行材) の機械的特性には劣った。

表 4-2 DS の異なる CNF で強化したバイオ PE の機械的特性

試作体 No.	パルプ DS	CNF 添加率 (wt%)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	破断ひずみ (%)	衝撃強度 (kJ/m ²)	
						Izod	シャルピー
ニート	-	0	1110	22.5	15.5	3.61	3.34
1	0.51	5	1760	34.3	15.3	1.75	2.14
2	0.51	10	2410	46.9	6.7	1.66	1.76
3	0.82	5	1610	32.2	15.2	2.90	2.83
4	0.82	10	2410	46.1	6.5	2.92	2.71
5	1.21	5	1810	36.5	15.4	1.66	1.97
6	1.21	10	2650	49.5	5.0	2.83	2.49
現行材 ^(a)	-	0	3450	56.2	15.8	3.52	4.48

(a) PP-タルク (15 wt%)

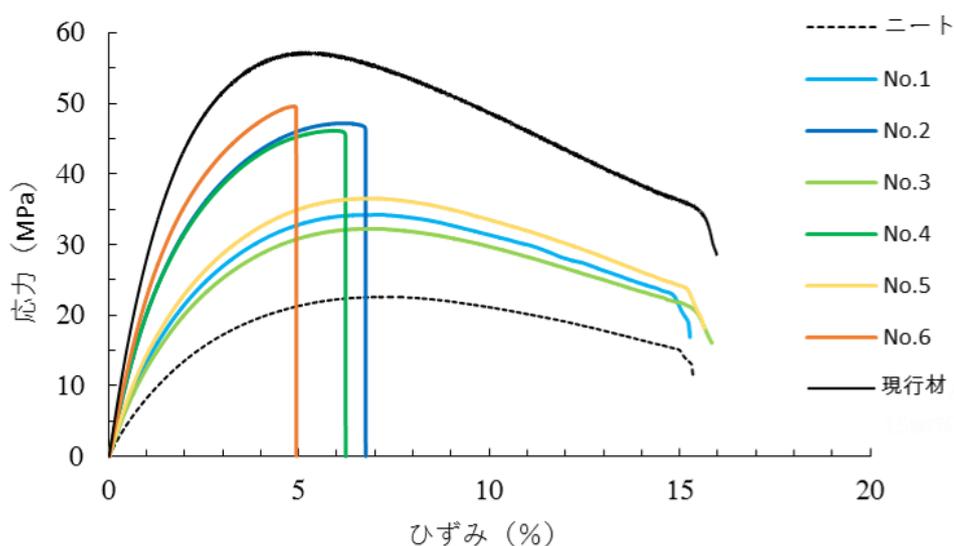


図 4-3 DS の異なる CNF で強化したバイオ PE の応力-ひずみ曲線

4.4.3 CNF 強化バイオ PE の熱的特性

表 4-3 に試作体の CTE 及び HDT をまとめる。また、図 4-4、 4-5 には各測定で得られた各サンプルの代表的な CTE 曲線及び HDT 曲線を示す。CTE 及び HDT は CNF の添加率が増え、DS が高くなるほど概ね性能が改善された。CTE (10-30°C) についてはニートで 131.8 ppm/K であるのに対し、最も DS が小さく (DS=0.51)、CNF 5 wt% 添加品の場合 (No.1) であっても 87.6 ppm/K まで改善し、最も DS が高く (DS=1.21)、CNF 10 wt% 添加品の場合 (No.6) では 40.8 ppm/K まで改善され、現行材と同等以上 (47.2 ppm/K) の性能を示した。

CNF 添加による特筆すべき点は HDT の向上である。1.80 MPa の高応力条件においてニートでは 47.1°C であるのに対し、No.6 で 102.4°C まで向上するなど繊維添加の効果がはっきりと確認された。これは現行材を上回る。これらの結果は、後述の 4.5.2, 4.5.3 節において言及する通り、樹脂との混練過程で解繊された CNF によるネットワークがバイオ PE 内部でしっかりと構築されていることを示唆している。また、DS が高いほど PE との親和性が向上し、パルプの解繊やネットワークの形成が効率よく行われると考えられるため、CNF 強化バイオ PE の機械的特性や熱的特性も向上したと推察される。

表 4-3 DS の異なる CNF で強化したバイオ PE の熱的特性

試作体 No.	パルプ DS	CNF 添加率 (wt%)	CTE (MD 方向) (ppm/K)			HDT (°C)	
			0-100°C	10-30°C	30-50°C	0.45 MPa	1.80 MPa
ニート	-	0	176.8	131.8	174.6	84.3	47.1
1	0.51	5	86.9	87.6	102.4	114.0	73.5
2	0.51	10	33.8	56.3	52.5	127.3	94.2
3	0.82	5	81.4	91.3	92.4	116.1	69.2
4	0.82	10	41.1	57.5	50.3	127.1	99.4
5	1.21	5	58.4	75.5	69.6	118.5	83.6
6	1.21	10	15.4	40.8	28.4	127.4	102.4
現行材 ^(a)	-	-	71.4	47.2	73.3	133.5	92.6

(a) PP-タルク (15 wt%)

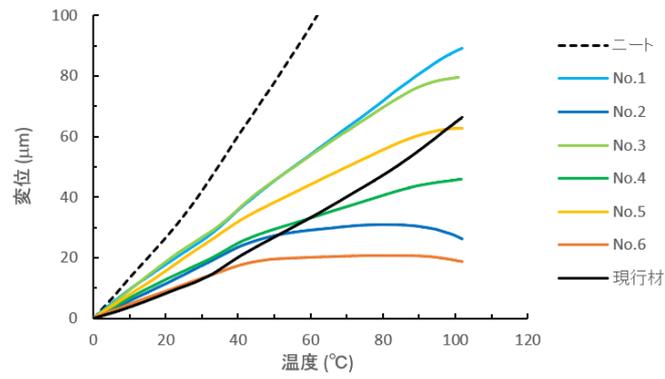


図 4-4 DS の異なる CNF を添加した試作体の CTE 曲線

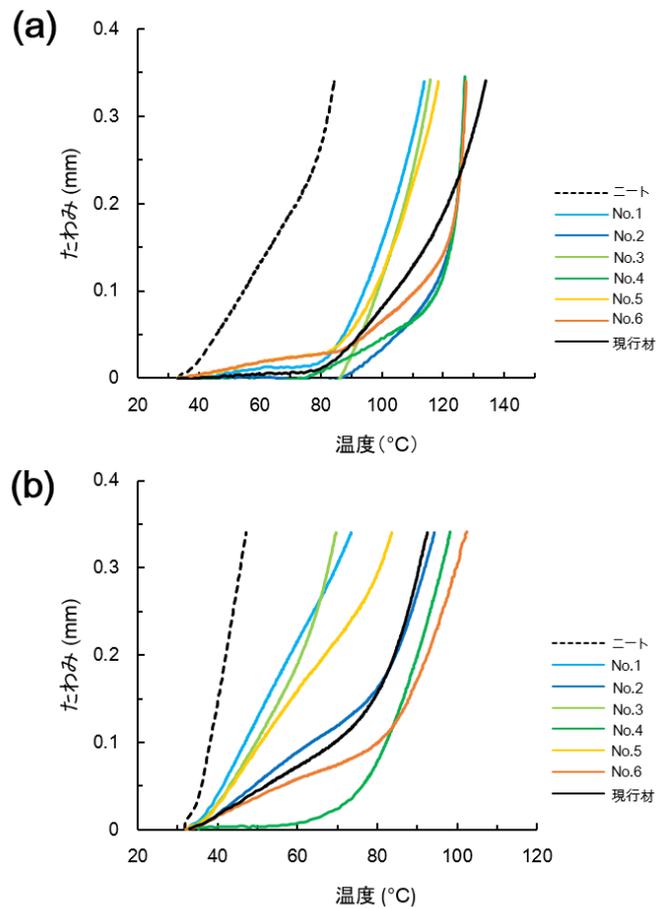


図 4-5 DS の異なる CNF を添加した試作体の HDT 曲線、
(a) 応力 0.45 MPa、(b) 応力 1.80 MPa

4.5 CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の性能評価

CNF の添加率が CNF 強化バイオ PE の性能に与える効果を検証した。表 4-4 に示した通り CNF の添加率を 10、12、15 wt% として試作体を作製し機械的特性、熱的特性、熔融粘弾性を評価した。なお試作には DS=0.9 のパルプ(外注品)を使用した。

表 4-4 CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の組成重量比

試作体 No.	アセチル変性パルプ ^(a)			MAPP	膨潤剤 ^(b)	PE
	CNF	Ac	Lig			
7	10	2.41	0.31	10	20→0	77.28
8	12	2.89	0.37	12	24→0	72.74
9	15	3.62	0.47	15	30→0	65.91

(a)アセチル変性パルプは繊維分(CNF)+アセチル基(Ac)+リグニン(Lig)で構成されるとして計算

(b)膨潤剤は混練中に脱気除去、MB 中における重量比→最終組成として表記

4.5.1 機械的特性の評価

表 4-5 に曲げ及び衝撃試験の結果をまとめる。CNF の添加率が高いほど曲げ弾性率及び曲げ強度は上昇した。特に曲げ弾性率では、カーエアコンケースの現行部材であるタルク添加 PP(PP-タルク)には及ばないが、CNF を 15 wt% 添加すると、ニートと比較しておよそ 3 倍向上した。一方で破断ひずみ及び衝撃強度は低下した。図 4-6 に試験で得られた代表的な応力-ひずみ曲線を示す。

表 4-5 CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の機械的特性

試作体 No.	CNF 添加率 (wt%)	曲げ 弾性率 (MPa)	曲げ 強度 (Mpa)	破断 ひずみ (%)	衝撃強度 (kJ/m ²)	
					Izod	シャルピー
ニート	0	1110	22.5	15.5	3.61	3.34
7	10	2720	48.5	4.9	2.54	2.28
8	12	2760	50.2	4.4	3.13	2.64
9	15	3220	56.1	3.8	2.95	2.51
現行材 ^(a)	0	3450	56.2	15.8	3.52	4.48

(a) PP-タルク (15 wt%)

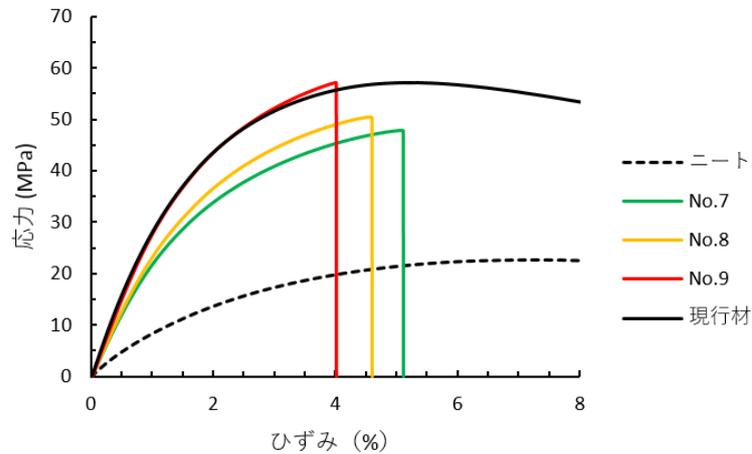


図 4-6 CNF 添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の応力-ひずみ曲線

4.5.2 CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の熱的特性

表 4-6 に試作体の CTE 及び HDT をまとめる。また図 4-7 及び図 4-8 には各試作体の代表的な CTE 曲線及び HDT 曲線を示す。CNF の添加率が増加するほど、概ね CTE 及び HDT の性能も向上した。CTE (10-30°C) については CNF を 15 wt% 添加することで 32.1 ppm/K まで改善し、現行材 (47.2 ppm/K) よりも優れた性能を示した。HDT についても同様に性能改善が示された。1.80 MPa の高応力条件における HDT については、ニートでは 47.1°C であるのに対し、CNF10 wt% 添加品では 101.0°C、さらに 15 wt% 添加品では 108.3°C まで向上するなど繊維添加の効果が明確に発現した。これらの数値は現行材 (92.6°C) よりも優れている。このように CNF の添加により樹脂の熱変形が抑制されたのは樹脂内部に形成される CNF ネットワークが樹脂の軟化を抑制するためであると考えられる。

表 4-6 CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の熱的特性

試作体 No.	CNF 添加率 (wt%)	CTE (MD 方向) (ppm/K)			HDT (°C)	
		0-100°C	10-30°C	30-50°C	0.45 MPa	1.80 MPa
ニート	0	176.8	131.8	174.6	84.3	47.1
7	10	40.7	55.1	52.1	127.8	101.0
8	12	42.0	55.9	54.4	128.0	104.6
9	15	11.9	32.1	22.7	129.1	108.3
現行材 ^(a)	0	71.4	47.2	73.3	133.5	92.6

(a) PP-タルク (15 wt%)

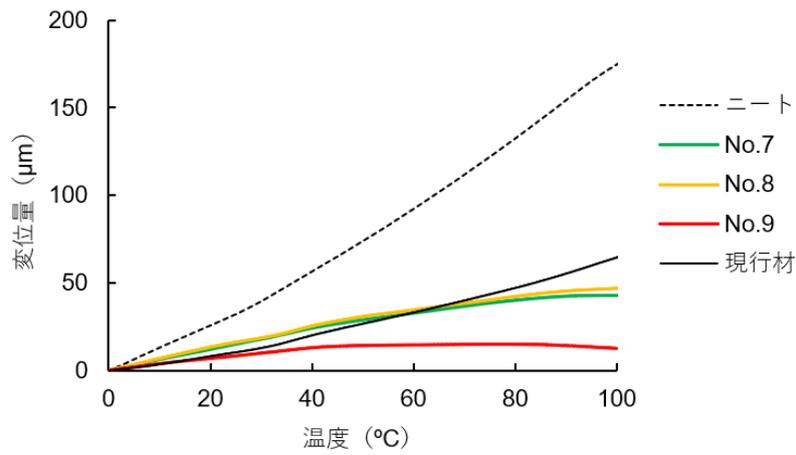


図 4-7 CNF 添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の CTE 曲線

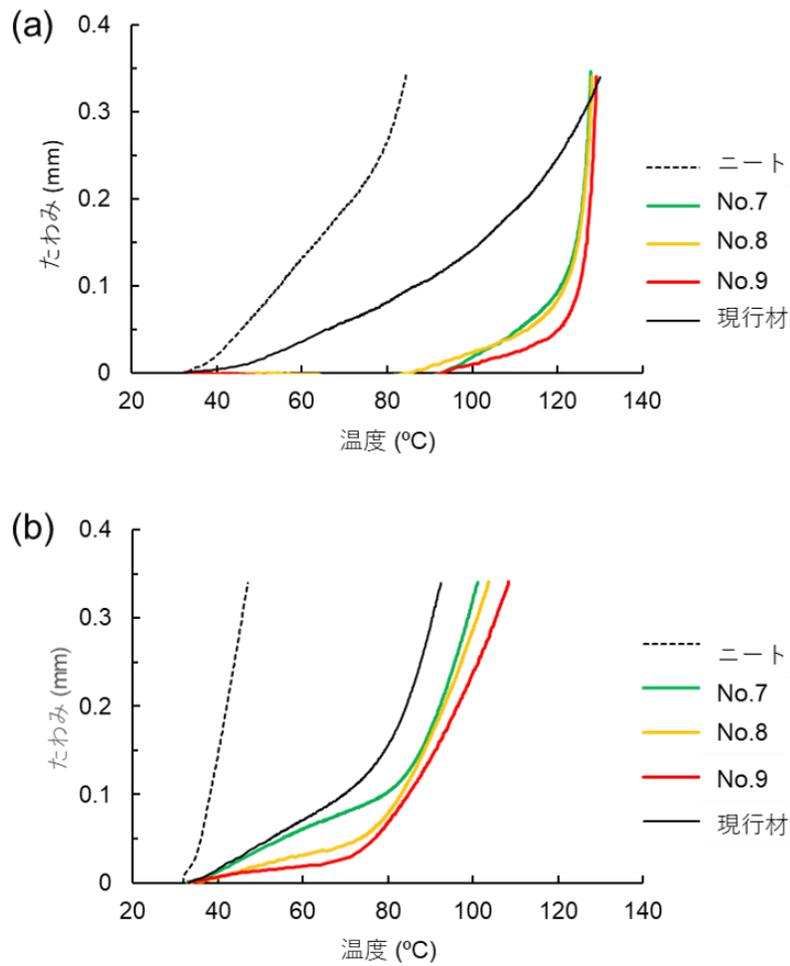


図 4-8 CNF 添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の HDT 曲線、
(a)応力 0.45 MPa、(b)応力 1.80 MPa

4.5.3 CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の溶融粘弾性

レオメーターにより CNF 添加率の異なる CNF 強化バイオ PE の溶融粘弾性を測定した。図 4-9 と図 4-10 は、試作体及びニートの G' の角周波数依存性及びひずみ依存性を測定した結果である。CNF を添加することで G' が大幅に増加することが確認できた。また、CNF の添加率が 10 wt%、12 wt% の場合では G' はほぼ等しいのに対し、15 wt% 添加した場合にはさらに G' が大きくなった。この結果は、わずかな添加率の違いではあるが、CNF 添加率が 15 wt% となることで、樹脂内部で CNF ネットワークの形成がより進んだことを示唆している。この差異が 15 wt% 添加樹脂における曲げ弾性率や HDT、CTE が CNF10 wt% 及び 12 wt% 添加樹脂と比較して優れている要因であると考えられる。

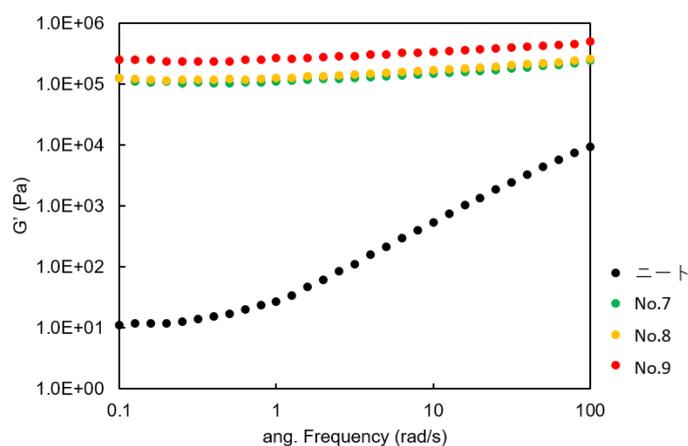


図 4-9 CNF 添加率が異なる CNF 強化バイオ PE における G' の角周波数依存性、測定温度：200°C、ひずみ：0.1%

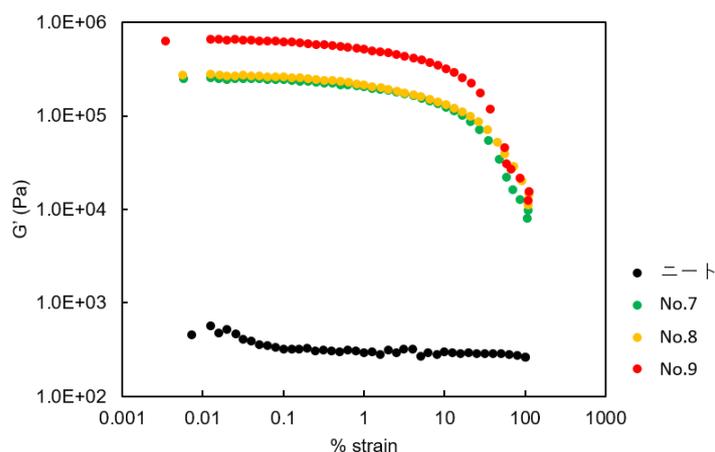


図 4-10 CNF 添加率が異なる CNF 強化バイオ PE における G' のひずみ依存性、測定温度：200°C、角周波数：1 Hz

4.6 CNF とタルクの添加により強化したバイオ PE の性能評価

CNF 強化バイオ PE のさらなる曲げ弾性率向上を目的とし、タルクを添加した CNF 強化バイオ PE を試作した。タルクの添加効果を評価するため、0-20 wt% のタルクと 10 wt% の CNF を添加した試作体（表 4-7）を作製し性能を評価した。試作には DS が 0.9 のパルプ（外注品）を使用した。また、タルクのみを添加したバイオ PE も比較対象として試作した。

表 4-7 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の組成重量比

試作体 No.	パルプ DS	アセチル変性パルプ ^(a)			MAPP	膨潤剤 ^(b)	タルク	バイオ PE
		CNF	Ac	Lig				
7						0	77.28	
10						5	72.28	
11	0.9	10	2.41	0.31	10	20→0	67.28	
12						15	62.28	
13						20	57.28	
14						0	90	
15						5	85	
16	-		0		10	0	80	
17						15	75	
18						20	70	

(a) アセチル変性パルプは繊維(CNF)+アセチル基(Ac)+リグニン(Lig)で構成されるとして計算

(b) 膨潤剤は混練中に脱気除去、MB 中における重量比→最終組成として表記

4.6.1 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE 中の繊維状態観察

図 4-11 は CNF とタルクを添加した CNF 強化バイオ PE の混練工程における樹脂中の繊維の光学顕微鏡観察像である。また、図 4-12 は作製した CNF 強化バイオ PE の射出成形品をスライスした薄片を光学顕微鏡で観察した結果、図 4-13 はキシレンを用いて射出成形品から抽出した繊維の SEM 観察像である。図 4-11 からは混練が進行するにつれて徐々にパルプ繊維が細く解繊されていく様子が確認できる。最終的な射出成形品の観察結果（図 4-12）からは、特に落射蛍光観察により試作体間での解繊性の違いが観察された。タルク未添加品では未解繊の太い繊維が多数確認できるのに対して、タルク添加品、特に 20 wt% 添加品では未解繊繊維が大幅に減少しており、タルクの添加がパルプ繊維の解繊を促進したと考えられる。図 4-13 に示した SEM 観察像も光学顕微鏡観察結果を支持している。いずれの試作体においても変性パルプは 100 nm 以下まで解繊されているが、タルク未添加品では、タルク添加品と比較し太いパルプ繊維が多く観察された。

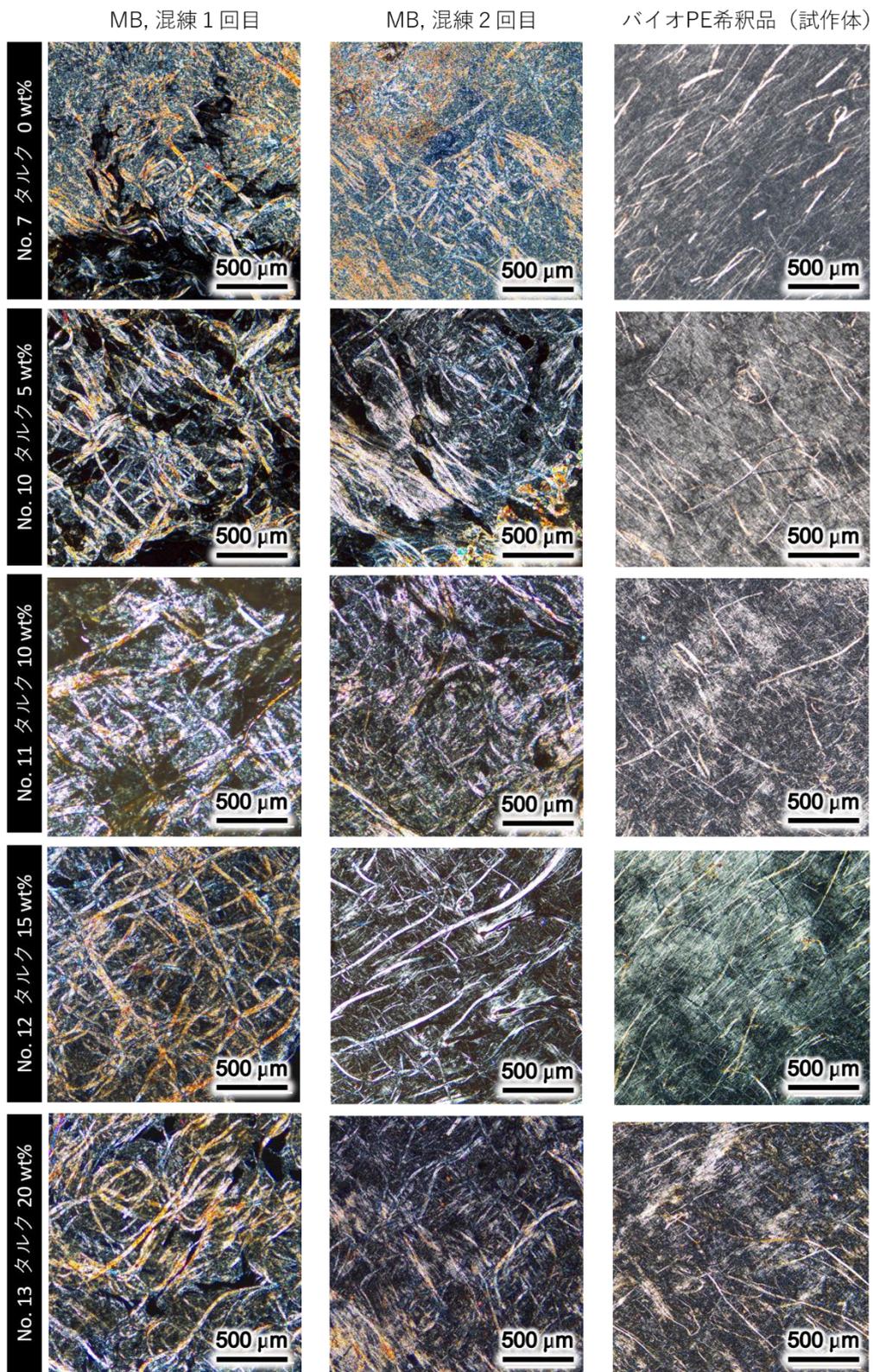


図 4-11 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の混練工程中における光学顕微鏡観察結果 (偏光観察)、スケールバーはすべて 500 μm

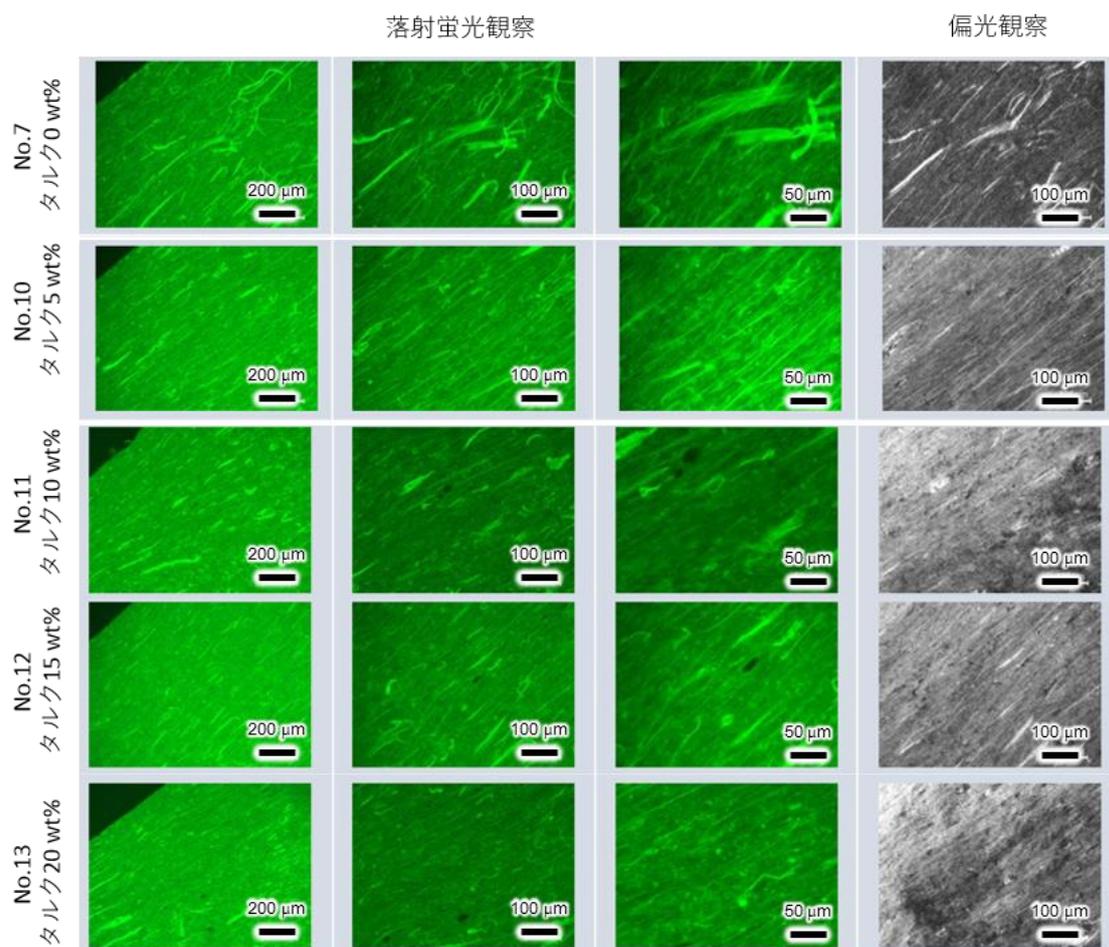


図 4-12 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の射出成形品の光学顕微鏡観察結果

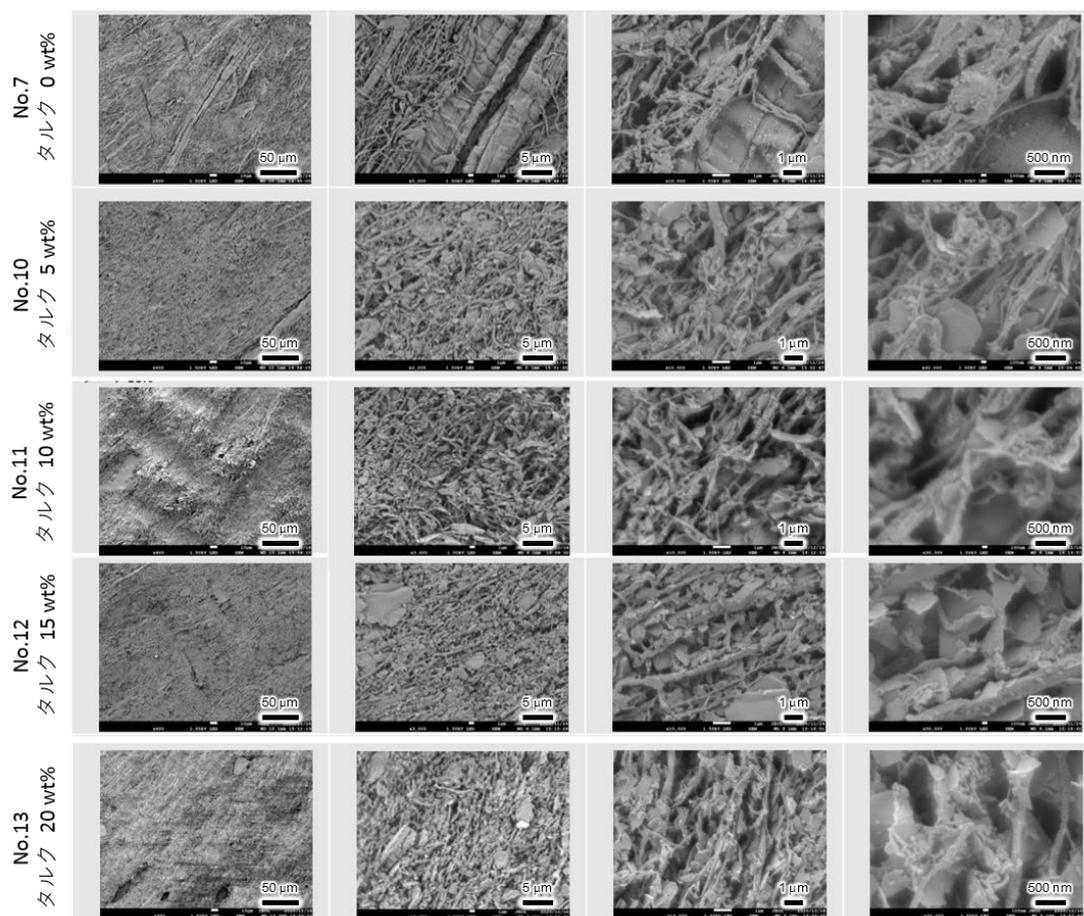


図 4-13 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の射出成形品より抽出した繊維の電子顕微鏡観察像

4.6.2 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の機械的特性の評価

表 4-8 には試作体の曲げ試験及び衝撃試験で得られた機械的特性、図 4-14 に試作体の曲げ試験で得られた代表的な応力-ひずみ曲線をそれぞれ示す。また、図 4-15 はタルクの添加率に対して各機械的特性をプロットしている。図 4-15 から明らかなように曲げ弾性率はタルクの添加とともに一次関数的に向上し、タルクを 15 wt% 添加した CNF 強化バイオ PE において現行材を超える 3550 MPa、さらに 20 wt% 添加品では 3840 MPa の曲げ弾性率が示された（ニートの約 3.5 倍）。また、CNF の有無で曲げ弾性率を比較すると、同じタルク添加率の試作体間では CNF を含むことで曲げ弾性率が 1500 MPa 程度向上した。衝撃強度に関してはいずれの試作体においてもニートに劣るが、CNF を含まない場合ではタルクの添加により低下するのに対し、CNF を含む場合では 15 wt% のタルク添加までは徐々に改善傾向が見られた。CNF とタルクが共存することで衝撃強度を改善しており、複合化条件の最適化による更なる性能向上が期待される。

表 4-8 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の機械的特性

試作体 No.	CNF 添加率 (wt%)	タルク 添加率 (wt%)	曲げ 弾性率 (MPa)	曲げ 強度 (MPa)	破断 ひずみ (%)	衝撃強度 (kJ/m ²)	
						Izod	シャルピー
シート	0	0	1110	22.5	15.5	3.61	3.34
7		0	2720	48.5	4.9	2.54	2.28
10		5	2890	50.4	4.9	3.02	2.41
11	10	10	3160	52.5	4.7	3.07	2.73
12		15	3550	54.5	4.5	3.03	3.35
13		20	3840	55.7	4.4	1.75	1.77
14		0	1140	24.6	15.2	3.08	3.29
15		5	1380	27.2	15.6	2.87	2.30
16	0	10	1550	29.0	15.7	2.79	2.33
17		15	1780	30.5	15.5	2.69	2.28
18		20	2060	32.4	16.0	2.58	2.31
現行材 ^(a)	0	15	3450	56.2	15.8	3.52	4.48

(a) PP-タルク (15 wt%)

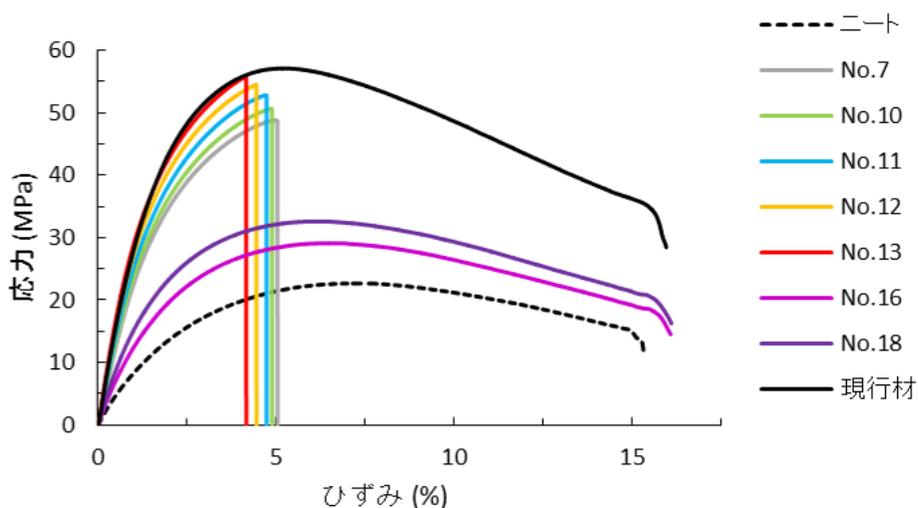


図 4-14 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の応力-ひずみ曲線

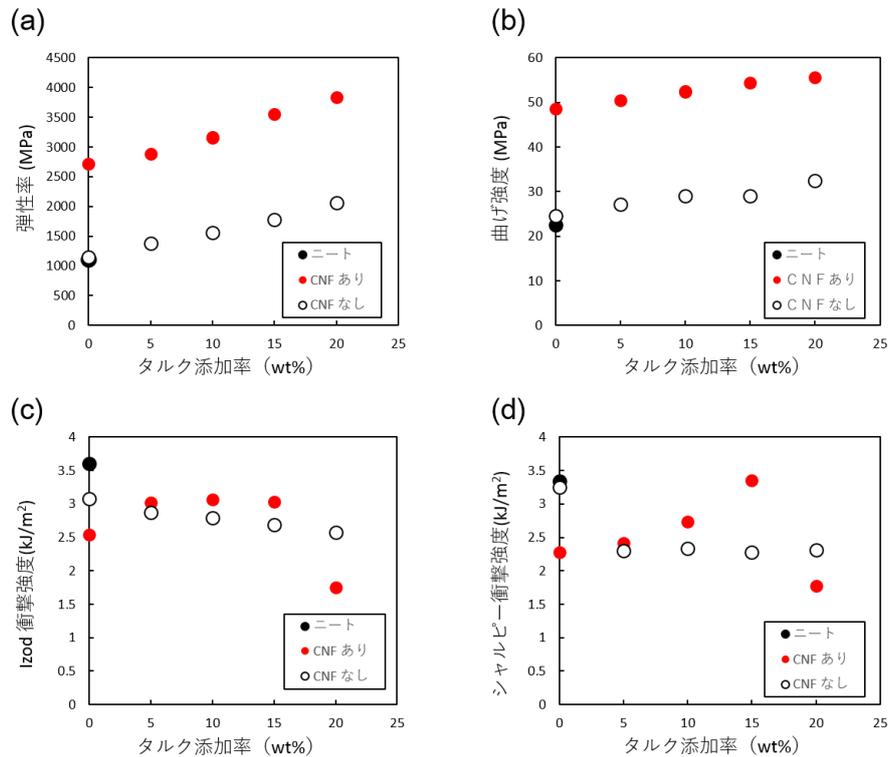


図 4-15 タルク添加率に対する機械的特性のプロット、タルク添加率対 (a) 曲げ弾性率、(b) 曲げ強度、(c) Izod 衝撃強度、(d) シャルピー衝撃強度

4.6.3 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の熱的特性

表 4-9 にタルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の CTE 及び HDT をまとめる。図 4-16、4-17 は各試作体の代表的な CTE 及び HDT 曲線であり、図 4-18 は各試験で得られた CTE 及び HDT をタルクの添加率に対してプロットした結果である。ニートの性能と比較すると各試作体の CTE 及び HDT のいずれも大きな改善が確認された。例えば 10-30°C の範囲における CTE を比較すると、ニートでは 131.8 ppm/K であるのに対し、タルクのみ 15 wt% 添加した試作体では 97.4 ppm/K、CNF 10 wt% かつタルク 15 wt% を添加した試作体では 54.0 ppm/K となった。CNF 強化バイオ PE において、CTE とタルクの添加率に明確な相関性は見られなかった (図 4-18 上段)。HDT に関しても、タルクのみ添加に比べると、CNF とタルクを添加した試作体の方が優れた性能を示した (図 4-18 下段)。1.80 MPa の高応力条件において、タルクのみを添加した試作体はニートと比較すると 10-20°C 程度の性能向上があったが、CNF とタルクを添加した試作体の場合では、50°C 以上も HDT が上昇した。なお、タルクのみ添加した場合は、タルクの添加率の増大にしたがって、HDT が上昇する傾向があるが、CNF を含む試作体の場合ではそのような傾向はなくほぼ一定値であった。したがって、CNF を含む試作体における HDT 及び CTE の性能改善は添加したタルクではなく CNF による効果が大いと考えられる。

表 4-9 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の熱的特性

試作体 No.	CNF 添加率 (wt%)	タルク 添加率 (wt%)	CTE (MD 方向) (ppm/K)			HDT (°C)	
			0-100°C	10-30°C	30-50°C	0.45 MPa	1.80 MPa
シート	0	0	176.8	131.8	174.6	84.3	47.1
7		0	40.7	55.1	52.1	127.8	101.0
10		5	51.5	66.5	63.9	128.9	101.8
11	10	10	48.5	65.0	58.2	126.3	101.1
12		15	38.4	54.0	51.6	128.9	102.8
13		20	57.6	66.2	66.6	127.5	100.0
14		0	111.0	110.5	136.0	80.2	58.5
15		5	101.0	99.6	115.0	87.0	57.6
16	0	10	80.4	94.4	107.8	90.0	62.3
17		15	100.1	97.4	111.4	92.1	64.8
18		20	87.5	97.7	101.2	95.5	68.2
現行材 ^(a)	0	15	71.4	47.2	73.3	133.5	92.6

(a) PP-タルク (15 wt%)

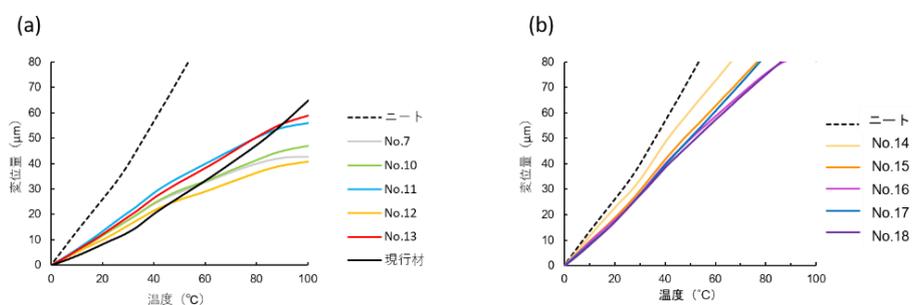


図 4-16 タルク添加率が異なる強化バイオ PE の CTE 曲線、
(a) CNF 10 wt%/タルク 0-20 wt%、(b) CNF 0 wt%/タルク 0-20 wt%

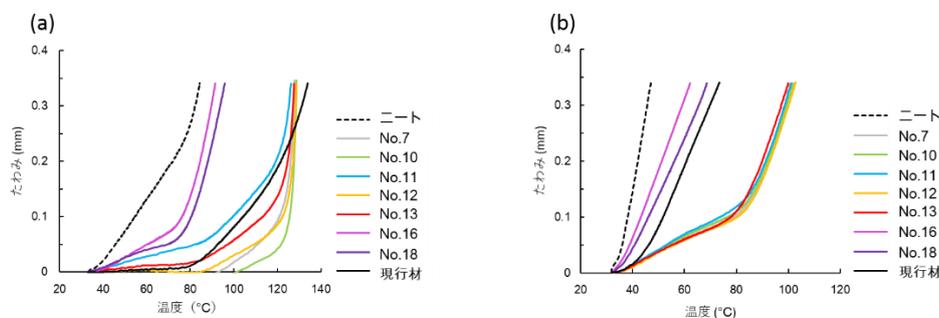


図 4-17 タルク添加率が異なる強化バイオ PE の HDT 曲線、
(a) 応力 0.45 MPa、(b) 応力 1.80 MPa

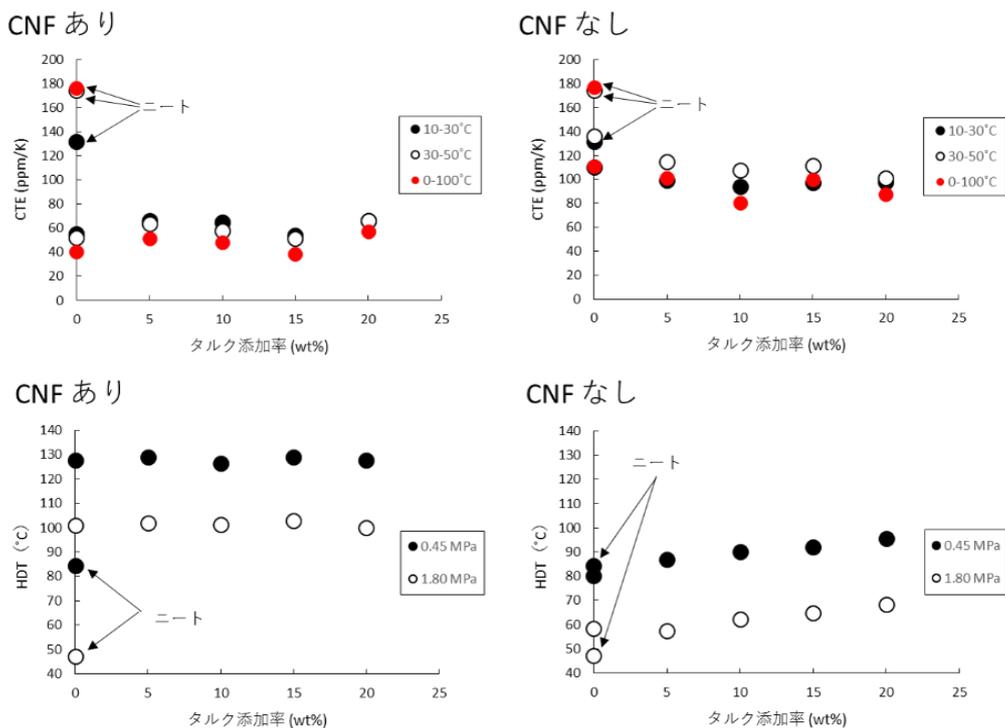


図 4-18 タルク添加率が異なる強化バイオ PE の熱的特性のプロット
 (上段) タルク添加率 対 CTE、(下段) タルク添加率 対 HDT

4.6.4 タルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の溶融粘弾性

レオメーターによりタルク添加率が異なる CNF 強化バイオ PE の溶融粘弾性を測定した。またリファレンスとして CNF を添加せずタルクのみを添加したバイオ PE についても同様に測定を行った。図 4-19 に G' の温度依存性を降温条件で測定した結果を示す。CNF 強化バイオ PE では全測定温度域でニートよりも G' が高く、特に PE の融点である 120°C 以上の温度域では $10^2 - 10^3$ 倍高かった。また、CNF 強化バイオ PE では $130 - 140^{\circ}\text{C}$ 付近にニートには見られない G' の上昇がみられた。これらの結果は、樹脂内部における CNF ネットワークの形成を示唆している。すなわち、CNF 強化バイオ PE における高い G' は CNF のネットワークによる樹脂の流動抑制に由来し、ニートには観察されない高温域における G' の上昇は CNF ネットワーク構造の変化に由来すると考えられる。なお、高温域での G' の上昇はタルクを含まない場合には 135°C 付近であるのに対しタルクを含む場合にはタルクの添加量が 5 wt% の場合も 15 wt% の場合も 140°C 付近であった。また図 4-19 (b) にも示した通り、タルクの添加率に関わらずタルクを含む場合には含まない場合に比べ G' が約 10 倍高かった。この結果から、タルクが CNF のネットワークを強化していると考えられる。加えて 120°C 付近には PE の結晶化に由来する G' の上昇がみられるが、タルクを含む系では CNF を含まない系やニートよりも G' の上昇が開始する温度が高かった。このことは、タルクが PE の結晶化促進にも寄与していることを示唆している。

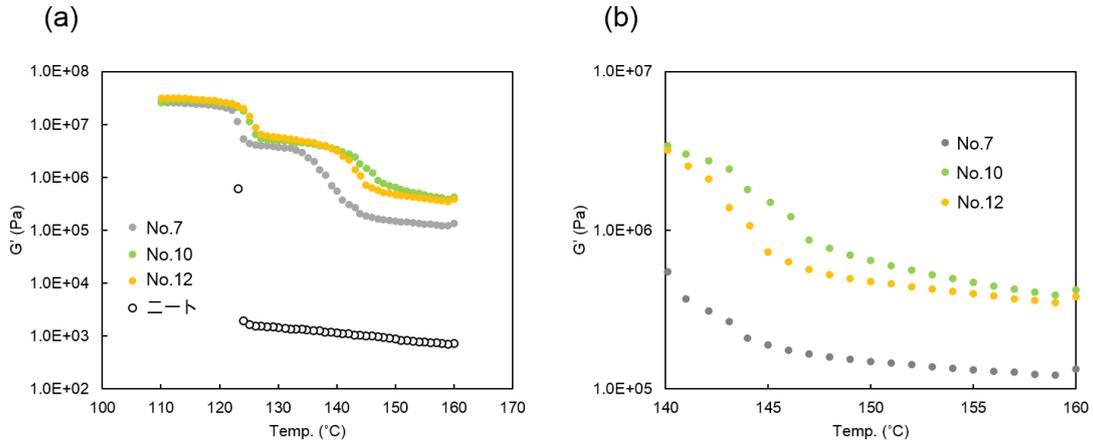


図 4-19 タルク添加率の異なる CNF 強化バイオ PE における G' の温度依存性、
 (a) 全測定領域、 (b) 140~160°C 範囲を拡大、
 降温速度：1°C/min、ひずみ：0.1%、角周波数：1 Hz

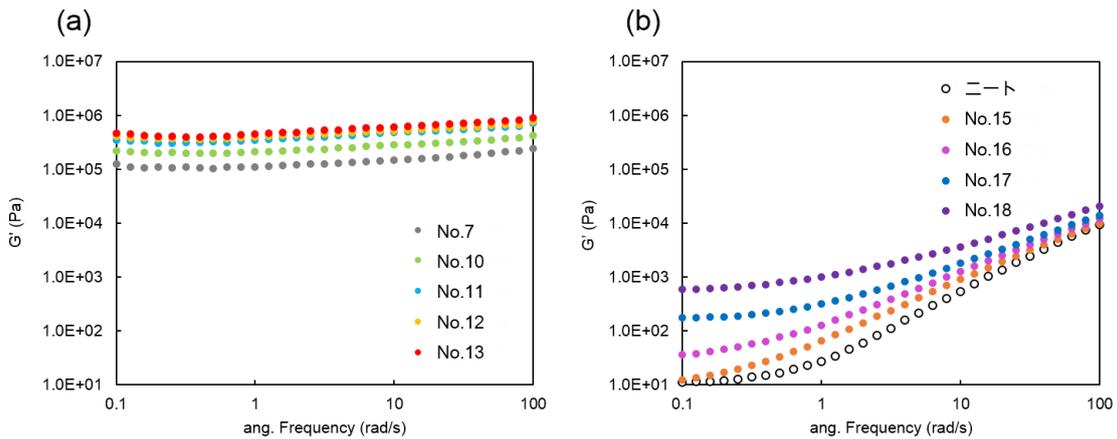


図 4-20 タルク添加率の異なる強化バイオ PE における G' の角周波数依存性、
 (a) CNF 10 wt%、(b) CNF 0 wt%、測定温度：200°C、ひずみ：0.1%

図 4-20 は G' の角周波数依存性を測定した結果である。参考としてタルクのみを添加したバイオ PE についても測定を行った。CNF の有無に関わらず、タルクの添加により G' は増加した。また、ニートでは最も角周波数に対する G' の変化が大きく、タルクのみを添加した場合には、タルクの添加率増加に伴い徐々に角周波数依存性が失われた。一方、CNF 強化バイオ PE の場合においては、タルクの添加率に関わらず、ほぼ角周波数に対する依存性がなかった。また、図 4-21 には G' のひずみ依存性を測定した結果を示す。参考としてタルクのみを添加したバイオ PE についても測定を行った。角周波数依存性とは反対に、CNF を添加していない場合ではひずみに対する G' の依存性がないのに対して、CNF を 10 wt% 含む場合ではひずみが 10% 以上かかると急激に G' が低下する傾向がみられた。これは、ある一定のひずみを加えた段階で樹脂内部に形成されている CNF ネットワー

クが崩壊するためであると考えられる。一方で、タルクの場合は、アスペクト比が小さく、CNFのようにネットワークを形成しないために、ひずみによる G' への影響が小さいと推察される。

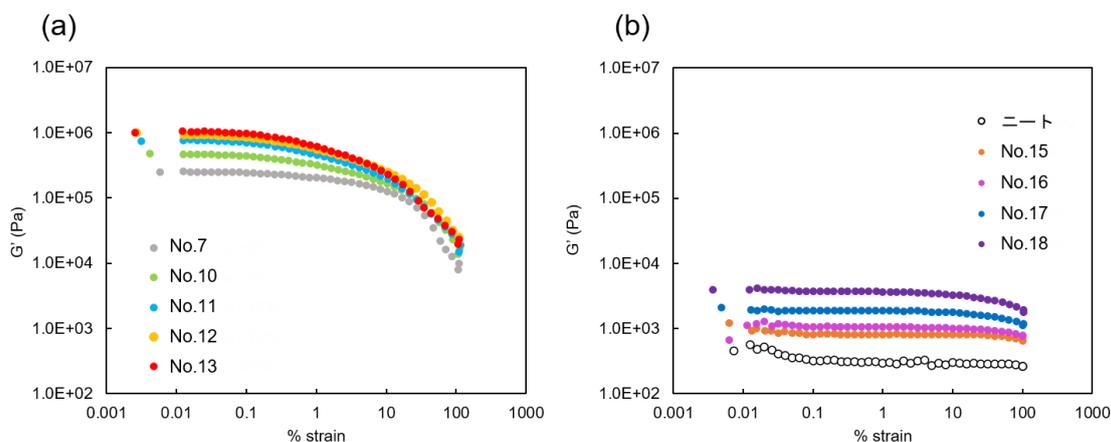


図 4-21 タルク添加率の異なる強化バイオ PE における G' のひずみ依存性、
(a) CNF10 wt%、(b) CNF 0 wt%、測定温度: 200 °C、角周波数: 1 Hz

4.7 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE に及ぼす影響

CNF 強化バイオ PE へのタルク添加は曲げ弾性率の向上に大きく貢献する一方で、樹脂の熔融粘弾性を増大させるために、生産のスケールアップや射出成形時に不利になる場合がある。そこで、バイオ PE の性能向上と熔融粘弾性の増加抑制の両立を目的とし、バイオ PE への CNF とタルクの添加比率の検討を行った。本調査で試作した CNF 強化バイオ PE は、CNF とタルクの添加量の総量が CNF 強化バイオ PE 全体の 15 wt% となるように調製した。並行して、添加するタルクのサイズが CNF 強化バイオ PE の機械的特性、耐熱性、粘弾性に及ぼす影響を調査した。作製した試作体の組成については表 4-10 にまとめる。なお CNF 強化バイオ PE の試作には DS が 0.9 の変性パルプ（外注）を使用した。

4.7.1 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の機械的特性の評価

表 4-11 には試作体の曲げ試験及び衝撃試験で得られた機械的特性、図 4-22 に試作体の曲げ試験で得られた代表的な応力-ひずみ曲線をそれぞれ示す。また、図 4-23(a) にはタルクの添加率に対する曲げ弾性率のプロット、図 4-23(b) は破断ひずみに対する曲げ弾性率のプロットを示している。表 4-11 及び図 4-23(a) のプロットに示したように、添加するタルクの粒径による CNF 強化バイオ PE の曲げ弾性率、曲げ強度への影響はないことが確認された。またタルクの比率が増加するに従い、曲げ弾性率及び曲げ強度が低下したことから、曲げ特性向上への寄与はタルクよりも CNF がより大きいことが分かった。一方、破断ひずみに関しては、表 4-11 及び図 4-23 (b) に示す通り、CNF の添加率が 5 wt% (タルク 10 wt%) から 7.5 wt% (タルク 7.5 wt%) に増加すると、曲げ弾性率にはほとんど変化がないに

も関わらず、破断ひずみは半分以下まで低下した。ニートと CNF を 5 wt% (タルク 10 wt%) 添加した強化バイオ PE 間では破断ひずみに大きな変化がないことから、CNF 5 wt% (タルク 10 wt%) から 7.5 wt% (タルク 7.5 wt%) の間で樹脂内部における CNF ネットワークの構造に変化が生じたものと推測される。

表 4-10 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の組成重量比

試作体 No.	アセチル変性パルプ ^(a)			MAPP	膨潤剤 ^(b)	タルク	バイオ PE	タルク 粒径
	CNF	Ac	Lig					
9	15	3.62	0.47	15	30→0	0	65.91	
10	10	2.41	0.31	10	20→0	5	72.29	
19	7.5	1.81	0.23	7.5	15→0	7.5	75.46	12 μm
20	5	1.21	0.16	5	10→0	10	78.63	
17	0	0	0	0	0	15	85	
21	10	2.41	0.31	10	20→0	5	72.29	
22	7.5	1.81	0.23	7.5	15→0	7.5	75.46	2.8 μm
23	5	1.21	0.16	5	10→0	10	78.63	

(a) アセチル変性パルプは繊維(CNF)+アセチル基(Ac)+リグニン(Lig)で構成されるとして計算

(b) 膨潤剤は混練中に脱気除去、MB 中における重量比→最終組成として表記

表 4-11 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の機械的特性

試作体 No.	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	破断 ひずみ(%)	衝撃強度 (kJ/m ²)	
				Izod	シャルピー
ニート	1110	22.5	15.5	3.61	3.34
9	3220	56.1	3.8	2.95	2.51
10	2800	50.2	5.5	1.54	1.68
19	2590	46.9	6.7	1.56	1.80
20	2160	40.2	15.0	1.70	1.92
17	1780	30.5	15.5	2.69	2.28
21	2810	50.5	5.5	3.04	2.55
22	2650	47.9	6.5	3.17	2.50
23	2200	38.3	15.1	2.92	2.40

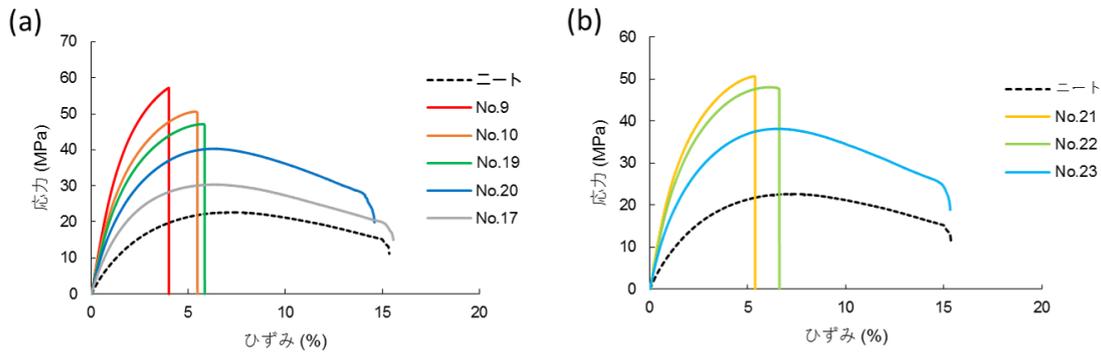


図 4-22 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の応力-ひずみ曲線、
(a)タルク粒径 12 μm 、 (b)タルク粒径 2.8 μm

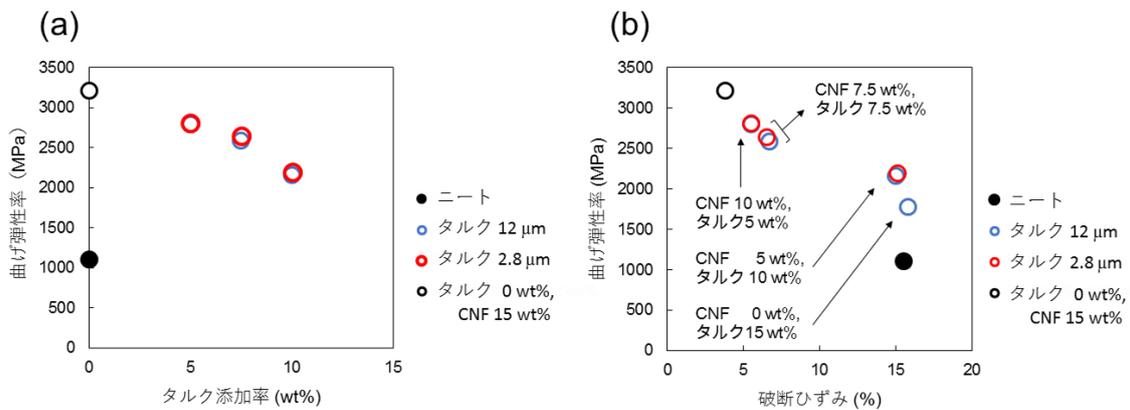


図 4-23 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の
(a) タルクの添加率 vs 曲げ弾性率、(b) 破断ひずみ vs 曲げ弾性率プロット

4.7.2 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の熱的特性

表 4-12 に CNF 及びタルクの添加比率の異なる強化バイオ PE の CTE 及び HDT をまとめる。また、各試作体の代表的な HDT 曲線を図 4-24 に示す。図 4-24 より、タルクの粒径は CNF 強化バイオ PE の HDT に影響がないことが分かった。CTE については、0-100、30-50 $^{\circ}\text{C}$ に温度範囲において、2.8 μm のタルクを添加した No. 21 (CNF10 wt%、タルク 5 wt%)では、CNF とタルクの添加比率が同じで 12 μm のタルクを添加して調製した No. 10 (CNF10 wt%、タルク 5 wt%)よりも大きく向上した。また、全体的な傾向として CNF 添加率の増加に伴い CTE は低下し、HDT は上昇した。また、図 4-25 に示した通り、両熱的特性値は CNF 添加率に対して直線的に変化している。

表 4-12 CNF とタルクの添加比率が異なるバイオ PE の熱的特性

試作体 No.	CNF 添加率 (wt%)	タルク 添加率 (wt%)	CTE (MD 方向) (ppm/ K)			HDT (°C)		タルク 粒径
			0-100 °C	10-30 °C	30-50 °C	0.45 MPa	1.80 MPa	
			ニート	-	-	176.8	131.8	
9	15	0	11.9	32.1	22.7	129.1	108.3	-
10	10	5	51.5	66.5	63.9	128.9	101.8	12 μm
19	7.5	7.5	50.5	68.2	52.2	125.6	90.8	
20	5	10	53.6	75.6	64.0	120.5	81.3	
17	0	15	100.1	97.4	111.4	92.6	65.7	
21	10	5	31.4	61.9	43.5	128.0	97.2	
22	7.5	7.5	49.1	64.4	63.7	127.0	93.8	2.8 μm
23	5	10	52.4	83.1	69.1	116.7	79.1	

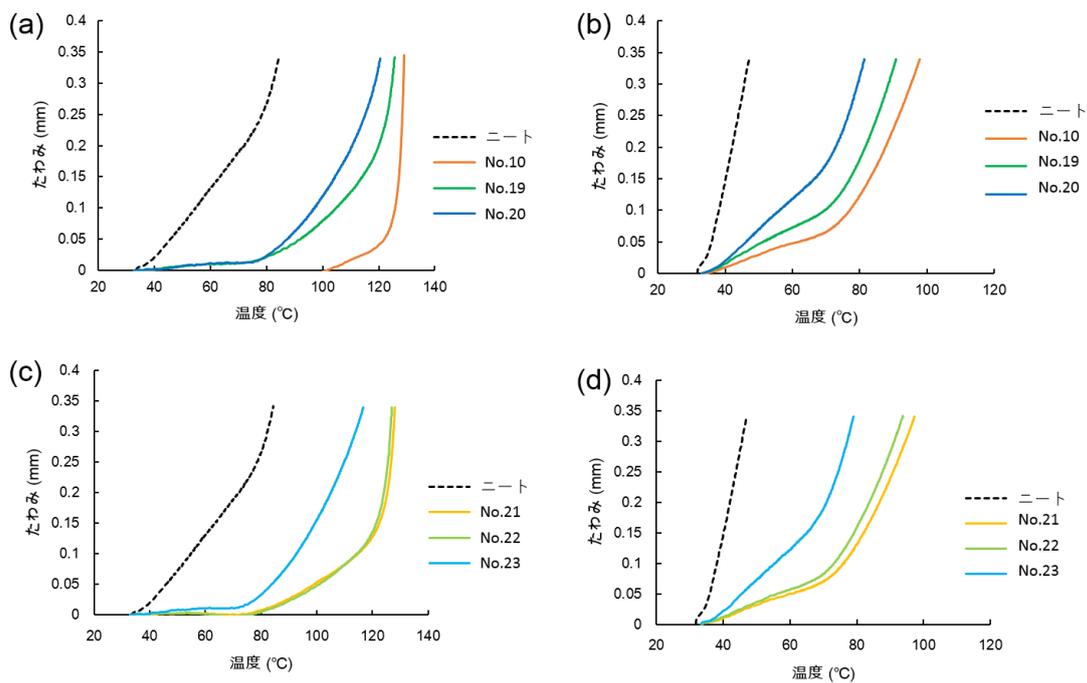


図 4-24 CNF とタルクの添加比率が異なるバイオ PE の HDT 曲線、
 (a)タルク粒径 12 μm、応力 0.45 MPa、(b) タルク粒径 12 μm、応力 1.80 MPa、
 (c)タルク粒径 2.8 μm、応力 0.45 MPa、(d) タルク粒径 2.8 μm、応力 1.80 MPa

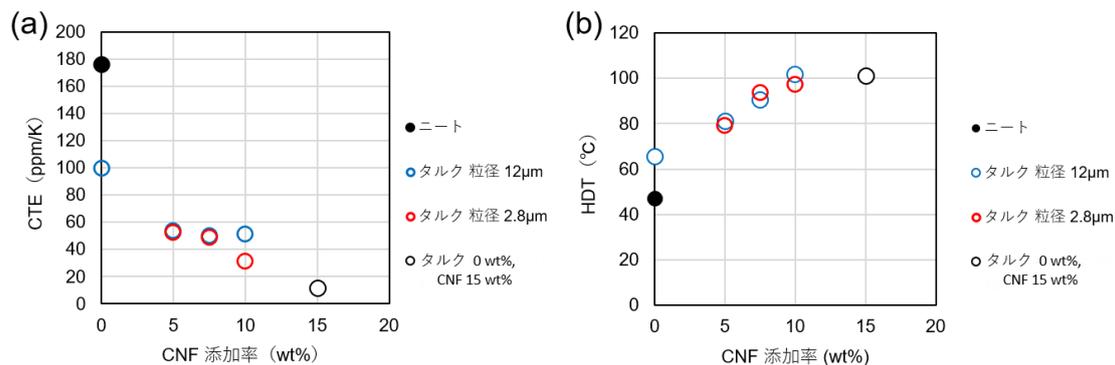


図 4-25 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の CNF 添加率に対する (a)0-100°C 範囲における CTE、(b)応力 1.80 MPa における HDT

4.7.3 CNF とタルクの添加比率が異なる CNF 強化バイオ PE の貯蔵弾性率

レオメーターを用いて CNF 及びタルクの添加比率の異なる CNF 強化バイオ PE の G' を測定した。図 4-26 に G' の角周波数依存性とひずみ依存性を示す。機械的特性及び熱的特性の評価結果と同様に、各測定における G' はタルクへの粒径は確認されなかった。一方で、CNF 5 wt% (タルク 10 wt%) で強化したバイオ PE は他の組成比で強化したバイオ PE と比べ大幅に G' が低かった。この結果は、CNF 7.5 wt% 以上において、CNF のネットワーク構造による相互作用が増大したためであると考えられる。

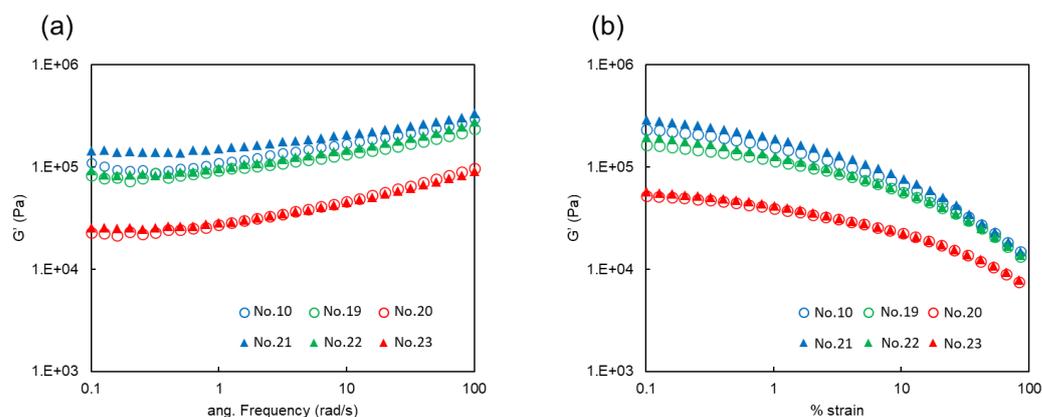


図 4-26 CNF とタルクの添加比率が異なるバイオ PE における G' の (a)角周波数依存性 (測定温度: 200°C、ひずみ: 0.1%) 及び (b)ひずみ依存性 (測定温度: 200°C、角周波数: 1 Hz)

4.8 膨潤剤の効果

本事業における CNF 強化バイオ PE の開発はパルプの解繊と樹脂との混練を一括して行う「京都プロセス」に基づいて行っている。本プロセスにおいて、パルプの繊維間に浸透しパルプを膨潤させ、パルプ繊維の解繊（CNF 化）を促進させる膨潤剤は非常に重要な役割を担う。本節では、改めて様々な種類の膨潤剤に関して検討を行った結果を記載する。

今回検討した膨潤剤は、ヒドロキシル基やカルボキシル基、アミノ基、アミド基などの極性官能基を有する低分子であり、パルプの繊維間の水素結合を阻害し、解繊を促す効果を期待して選定した。また、従来の膨潤剤と比較して、使用者の安全性が高く、環境負荷のより小さいものを選定した。なお、膨潤剤はマスターバッチ混練時に CNF に対して 2 倍重量となるように加えマスターバッチの希釈工程中に減圧除去した。また、試作には DS=0.9 のパルプ（外注品）を使用し、試作体中の最終的な CNF 添加率は 10 wt% となるように調製した。

4.8.1 膨潤剤の違いによる解繊性への影響

様々な膨潤剤を使用して試作した CNF 強化バイオ PE を光学顕微鏡で観察した結果を図 4-27 に示す。従来の膨潤剤を用いて作製した CNF 強化バイオ PE と比べて、膨潤剤 3、6、8 で特に解繊性の向上が見られた。しかしながら、膨潤剤 2 を除くすべての場合で、マスターバッチ混練時のモーターにかかる負荷が高く、生産速度が著しく低下するという課題が生じた。また膨潤剤 8 では樹脂に着色が見られた。一方で、膨潤剤 2 に関しては、解繊の程度は従来と同等程度であるが、混練時のモーターへの負荷も低く、また着色などの問題もなく、良好に混練できた。

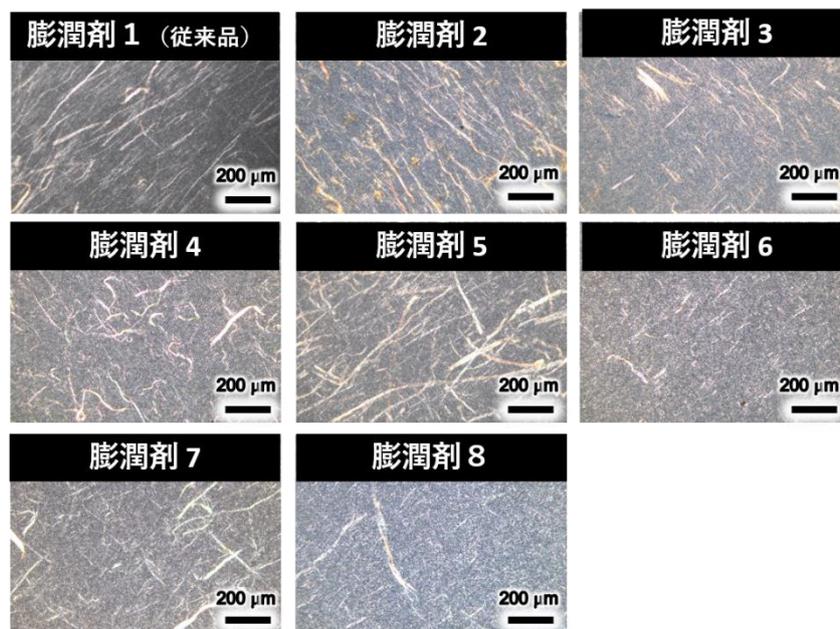


図 4-27 異なる膨潤剤を用いて試作した CNF 強化バイオ PE の光学顕微鏡観察結果

4.8.2 異なる膨潤剤を用いて作製した CNF 強化バイオ PE の機械的特性

表 4-13 に試作体の曲げ試験及び衝撃試験で得られた結果をまとめる。解繊性の向上が見られた試作体(膨潤剤 3、6、8)のうち、曲げ弾性率や曲げ強度が従来の膨潤剤を用いた場合よりも向上したのは膨潤剤 3 を用いた場合のみであり、大幅な解繊性の向上が見られた膨潤剤 6 を用いた試作体 No. 28 では、却って曲げ弾性率が従来の膨潤剤を用いた場合から 20%程低下する結果となった。この原因としては繊維間への膨潤剤の過度な浸透により CNF の結晶構造が損なわれたためではないかと推測している。

表 4-13 異なる膨潤剤を用いて作製した CNF 強化バイオ PE の機械的特性

試作体 No.	膨潤剤 種類	曲げ 弾性率 (MPa)	曲げ 強度 (MPa)	破断 ひずみ (%)	衝撃強度 (kJ/m ²)		解繊の 程度 ^(a)
					Izod	シャルピー	
ニート	-	1110	22.5	15.5	3.61	3.34	
7	膨潤剤 1 ^(b)	2720	48.5	4.9	2.54	2.28	
24	膨潤剤 2	2440	48.1	6.9	1.60	1.74	
25	膨潤剤 3	2870	52.5	5.1	1.44	1.14	○
26	膨潤剤 4	2270	44.5	9.7	1.47	1.46	
27	膨潤剤 5	2650	49.1	5.7	1.61	1.47	△
28	膨潤剤 6	2110	39.2	10.2	1.44	1.31	◎
29	膨潤剤 7	2340	40.8	8.7	1.49	1.24	
30	膨潤剤 8	1920	35.8	7.0	2.19	2.04	○

(a) 光学顕微鏡観察結果 (図 4-27) より、従来の膨潤剤と比較して解繊性が大きく向上したものを◎、向上したものを○、低下したものを△、同程度のものを表記無しとした。

(b) 従来の膨潤剤

4.8.3 異なる膨潤剤を用いて作製した CNF 強化バイオ PE の熱的特性

表 4-14 に異なる膨潤剤を用いて試作した CNF 強化バイオ PE の CTE 及び HDT をまとめる。機械的特性と同様に、顕微鏡観察で確認した解繊性の向上が熱的特性の改善と結びつかず性能低下が生じた試作体もあった。CTE に関しては、全体に大きな差は見られないが、試作体 30(膨潤剤 8)に関しては従来の膨潤剤を用いた試作体 7 と比べ 1.7 倍の CTE (10-30°C 範囲) を示し、性能低下が顕著であった。HDT についても同様の傾向であり、全体的に従来の膨潤剤より HDT が低く、特に 1.80 MPa の応力条件においてその傾向が現れた。CNF における低 CTE は、その結晶構造の強固さに由来していることから、本検討における性能低下、とりわけ解繊性の

向上が見られた膨潤剤を用いて作製した試作体に関しては、CNFの結晶構造の緩みや乱れが原因であると推測される。

表 4-14 異なる膨潤剤を用いて作製した CNF 強化バイオ PE の熱的特性

試作体 No.	膨潤剤 種類	CTE (MD 方向) (ppm/ K)			HDT (°C)		解繊の 程度 ^(a)
		0-100 °C	10- 30°C	30- 50°C	0.45 MPa	1.80 MPa	
ニート	-	176.8	131.8	174.6	84.3	47.1	
7	膨潤剤 1 ^(b)	40.7	55.1	52.1	127.8	101.0	
24	膨潤剤 2	31.8	54.4	37.9	126.4	95.0	
25	膨潤剤 3	42.0	63.8	54.6	124.7	92.8	○
26	膨潤剤 4	50.0	58.9	57.7	120.7	86.1	
27	膨潤剤 5	40.5	56.9	49.0	126.0	95.5	△
28	膨潤剤 6	47.6	61.9	60.4	115.5	80.2	◎
29	膨潤剤 7	43.2	57.6	54.8	114.8	77.8	
30	膨潤剤 8	88.8	95.6	100.6	102.0	75.2	○

(a) 光学顕微鏡観察結果 (図 4-27) より、従来の膨潤剤と比較して解繊性が大きく向上したものを◎、向上したものを○、低下したものを△、同程度のものを記号記入無しとした。

(b) 従来の膨潤剤

4.9 膨潤剤とタルクの効果

前節において、使用する膨潤剤によってはパルプ繊維の解繊促進に留まらず、CNFの結晶性にも影響を与えうることが確認された。一方、4.6節では、パルプ繊維の解繊にはタルクの添加も有効であることを確認している。これらの知見を基に、前節で検討した膨潤剤のうち、パルプの解繊性や最終的な樹脂の性能は従来と同等程度ではあったが、混練時のモーターへの負荷が低く、また環境負荷の小ささや使用上の安全性の高さに利点のある膨潤剤 2 について、タルクとの併用を行い、従来の膨潤剤 (膨潤剤 1) を用いて試作した場合との比較を行った。試作体の組成を表 4-15 にまとめる。なお、試作には DS=0.9 のパルプ (外注品) を用いた。

表 4-15 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の組成重量比

試作体 No.	アセチル変性パルプ ^(a)			MAPP	膨潤剤 2 ^(b)	タルク ^(c)	バイオ PE
	CNF	Ac	Lig				
24						0	77.28
31						5	72.28
32	10	2.41	0.31	10	20→0	10	67.28
33						15	62.28
34						20	57.28

(a) アセチル変性パルプは繊維分 (CNF)+アセチル基 (Ac)+リグニン (Lig) で構成されるとして計算

(b) 膨潤剤は混練中に脱気除去、MB 中における重量比→最終組成として表記

(c) 試作体 No. 10~13 で使用したタルクと同一品、粒径 12 μm

4.9.1 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE 中の繊維状態観察

図 4-28 及び図 4-29 は膨潤剤 2 とタルクを用いて試作した CNF 強化バイオ PE の顕微鏡観察結果である。また、比較として従来の膨潤剤 (膨潤剤 1) を使用し、かつタルク 20 wt% を添加した CNF 強化バイオ PE (試作体 No. 13) の観察結果も示す。光学顕微鏡での観察結果では、従来の膨潤剤と比べるとタルク添加による解繊の進行度は顕著ではないが、膨潤剤 2 を使用した場合でも、タルクの添加に伴う未解繊繊維の減少を確認した。また、試作体から繊維を抽出し、走査電子顕微鏡で観察したところ、いずれの試作体においても繊維は数百 nm まで解繊が進んでいることが確認できた。一方、タルク未添加品では、他のタルク添加品と比べてやや太く、本検討においてもパルプの解繊促進に対するタルク添加の有効性が示された。

4.9.2 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の機械的特性の評価

表 4-16 に試作体の曲げ試験及び衝撃試験で得られた機械的特性、図 4-30 に試作体の曲げ試験で得られた代表的な応力-ひずみ曲線をそれぞれ示す。また、図 4-31 は膨潤剤 1 及び膨潤剤 2 を用いて試作した CNF 強化バイオ PE について、タルク添加率に対する曲げ弾性率、破断ひずみ及び Izod 衝撃強度の値をプロットし比較したものである。図 4-31 より膨潤剤 2 を用いて試作した場合も、タルク添加率に比例した曲げ弾性率の向上と破断ひずみの低下が確認できた。また、プロットの傾きに注目すると、曲げ弾性率と破断ひずみのいずれも膨潤剤 2 を用いて作製した方が傾きが大きく、タルクの添加による影響を受けやすい。タルクの添加率が低い (10 wt% 以下) 場合では、従来の膨潤剤を用いた方が大きな曲げ弾性率が得られているが、タルクを 20 wt% 添加した場合には膨潤剤 2 を使用し

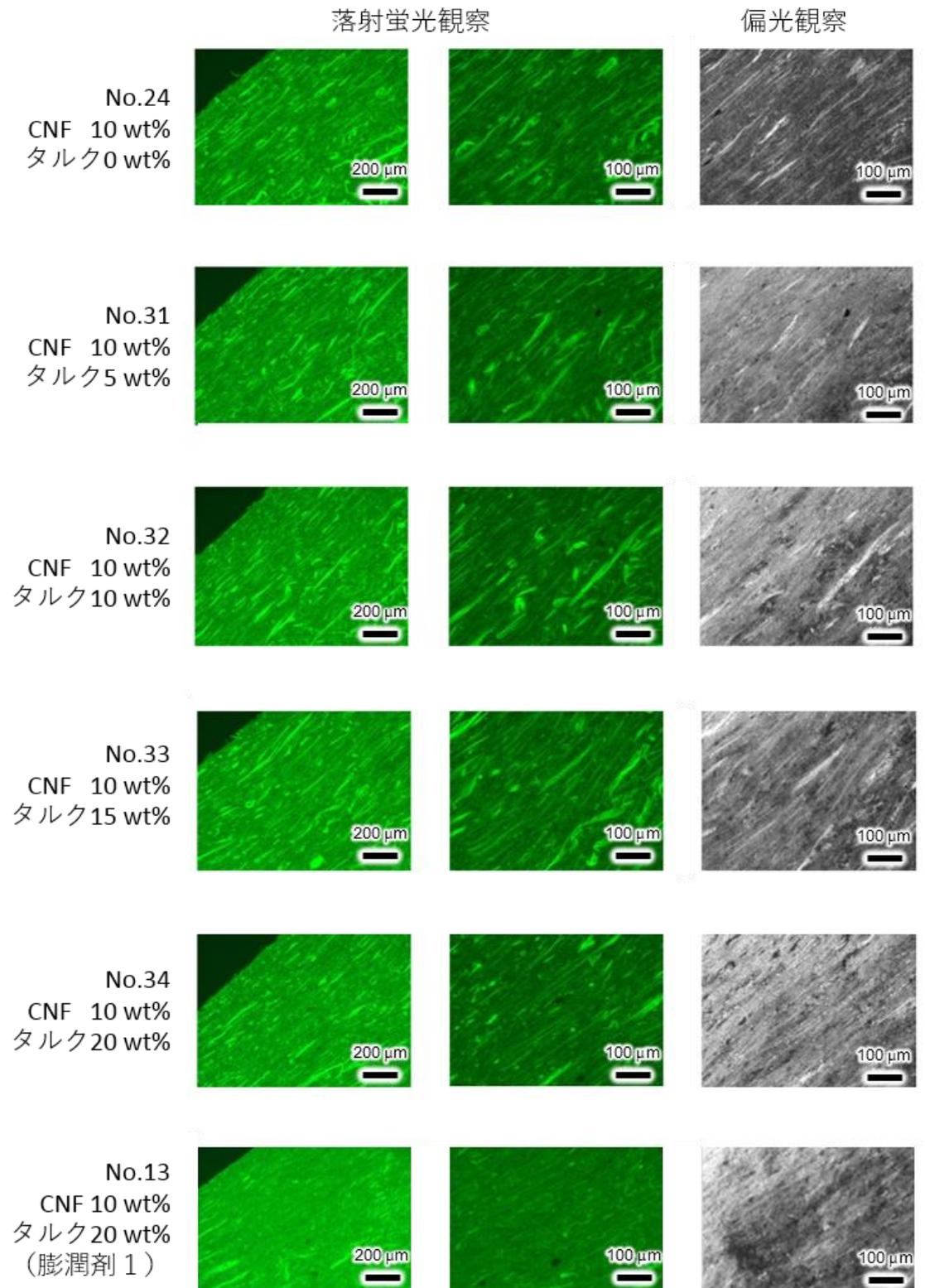


図 4-28 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の光学顕微鏡観察結果、左列と中央列は蛍光観察、右列は偏光観察

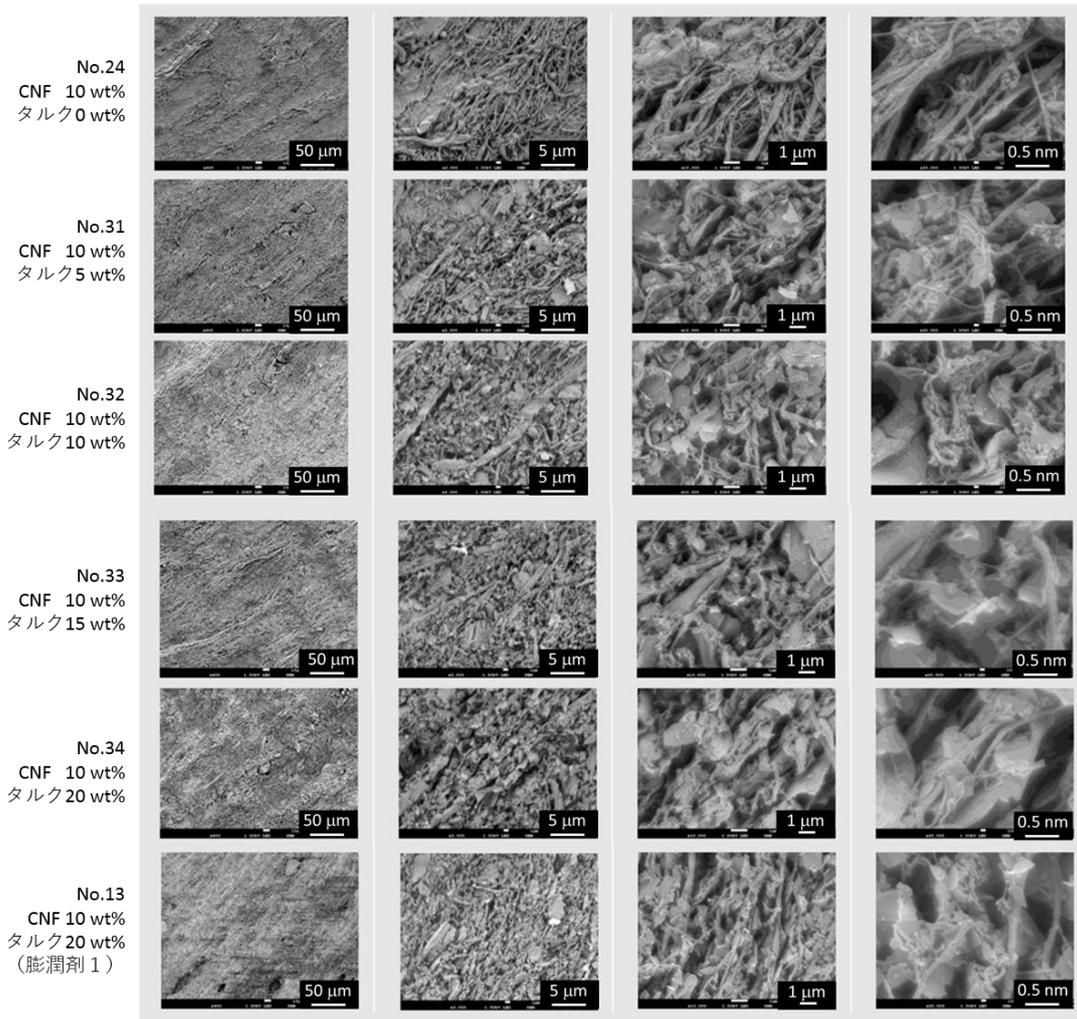


図 4-29 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の射出成形品より抽出した繊維の電子顕微鏡観察像

た試作体の方が、より大きな弾性率を示した。破断ひずみに関しても、膨潤剤 1 を使用した場合と比べると膨潤剤 2 を使用した試作体におけるプロットの傾きは大きく、タルクの添加による影響が明確であった。タルク添加に伴う低下率は大きいものの、膨潤剤 2 を利用した場合の破断ひずみの値は、今回の試作の範囲内では膨潤剤 1 を利用した場合と比べ大きかった。Izod 衝撃強度に関しては、膨潤剤 1 を用いた試作体の方が、膨潤剤 2 を用いた試作体に比べ 2 倍近く大きな値を示している。これらの性能の違いが何に由来するものであるのか明確ではないが、最終的には除去される膨潤剤によって製品性能に影響が生じることがわかった。

表 4-16 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の機械的特性

試作体 No.	タルク添加率 (wt%)	曲げ弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	破断ひずみ (%)	衝撃強度 (kJ/m ²)	
					Izod	シャルピー
ニート	-	1110	22.5	15.5	3.61	3.34
24	0	2440	48.1	6.9	1.60	1.74
31	5	2730	50.1	6.4	1.65	1.80
32	10	3070	51.6	5.6	1.76	1.84
33	15	3530	54.8	4.8	1.82	2.02
34	20	3980	57.5	4.4	1.82	2.02

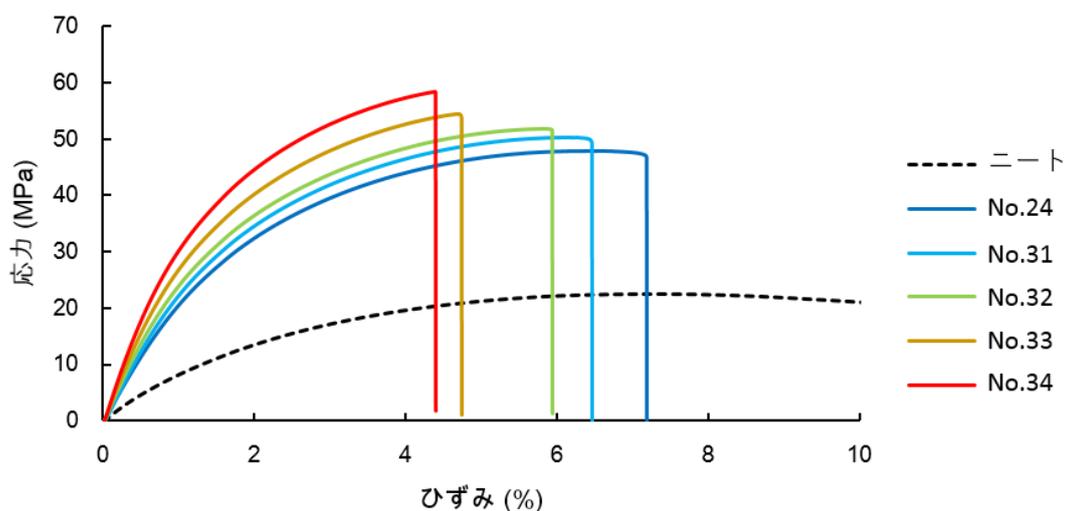


図 4-30 膨潤剤 2 を用いて試作した CNF 強化バイオ PE の応力-ひずみ曲線

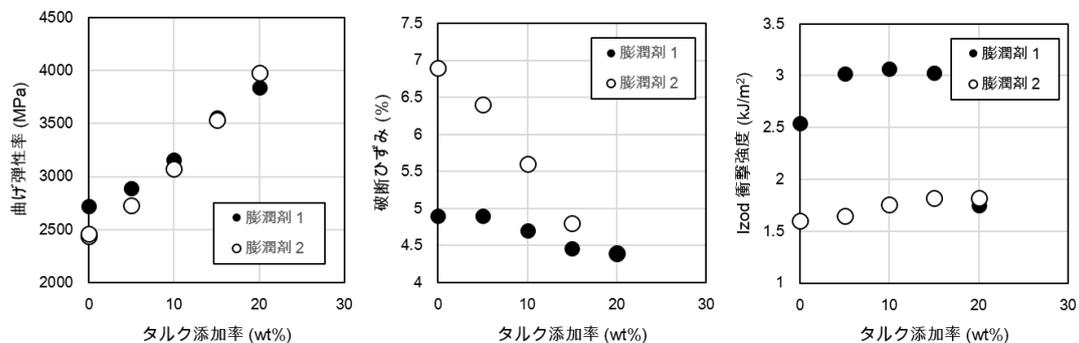


図 4-31 膨潤剤 1 及び 2 を用いて試作した CNF 強化バイオ PE のタルク添加率に対する各種機械的特性のパラメータプロット

4.9.3 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の熱的特性の評価

表 4-17 に膨潤剤 1 及び 2 を用いて試作した CNF 強化バイオ PE の CTE 及び HDT をまとめる。また、図 4-32、33 には各試作体の代表的な CTE 及び HDT 曲線を示す。CTE に関しては、やや膨潤剤 2 を用いた試作体の方が小さな値を示した。一方、HDT に関しては、膨潤剤 1 を用いた試作体において膨潤剤 2 を用いた試作体よりも高応力条件(1.80 MPa)において、数°C 高い数値を示した。HDT は、CNF のネットワークの効果が強く反映されるパラメーターであると考えられるが、この結果は膨潤剤 2 よりも膨潤剤 1 を用いた試作体の方が未解繊のパルプ繊維が少ないという光学顕微鏡観察結果からも支持される。

表 4-17 膨潤剤 1、膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の熱的特性

試作体 No.	膨潤剤 種類	タルク 添加率 (wt%)	CTE (MD 方向) (ppm/ K)			HDT (°C)	
			0-100 °C	10-30 °C	30-50 °C	0.45 MPa	1.80 MPa
ニート	-	0	176.8	131.8	174.6	84.3	47.1
24		0	31.8	54.4	37.9	126.4	95.0
31		5	43.4	62.3	62.3	126.8	97.5
32	膨潤剤 2	10	44.0	62.2	49.1	126.4	96.1
33		15	40.3	57.8	45.2	127.7	97.7
34		20	34.8	52.7	42.3	127.7	100.2
7		0	40.7	55.1	52.1	127.8	101.0
11	膨潤剤 1	10	48.5	65.0	58.2	126.3	101.1
13		20	57.6	66.2	66.6	127.5	100.0

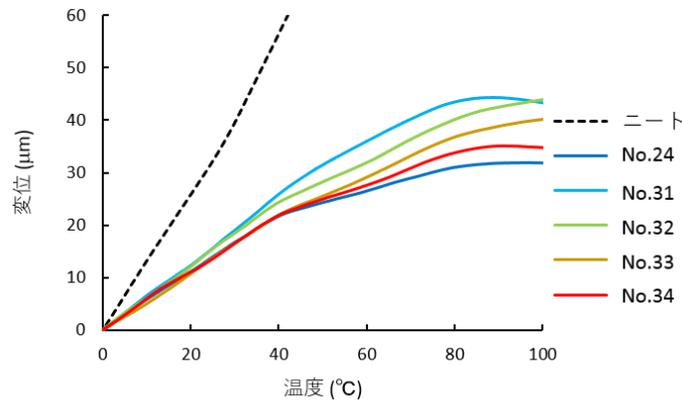


図 4-32 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の CTE 曲線

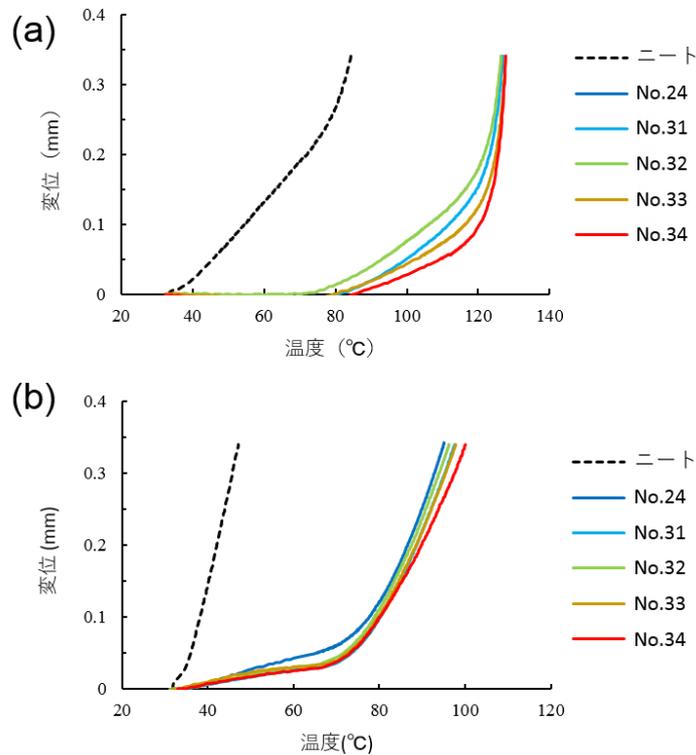


図 4-33 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の HDT 曲線、
(a) 応力 0.45 MPa、(b) 応力 1.80 MPa

4.9.4 膨潤剤 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE の貯蔵弾性率の評価

膨潤剤 2 とタルクを用いて作製した試作体の G' の角周波数依存性を比較した (図 4-34)。膨潤剤 2 を用いた試作体に関しては、タルクの添加率とほぼ比例して、全体的に G' が増加した。膨潤剤 1 においてタルクの添加量を 5-20 wt% に変化させた試作体 (表 4-9 の組成参照) ではタルク添加率が 0 から 10 wt% までの間で大

幅に G' が増加し、それ以降の増加率は僅かであった。この結果は、膨潤剤 1 を用いた場合には、タルクの添加に伴うパルプの解繊度の向上が G' の増加に反映されているのに対し、膨潤剤 2 を用いた場合には単純にタルクの添加量が G' に反映されているためであると考えられる。また、図 4-35 は G' に対するひずみ依存性を評価した結果である。いずれの膨潤剤を用いて試作した場合でも、ひずみが 10% 前後で大幅に G' が低下した。これは、樹脂内部の CNF ネットワークの構造に大きな変化が生じたためであると考えられる。またひずみ 10% 未満における各サンプルの G' の大きさについては既に記述した通り、膨潤剤 2 は単純なタルク添加による効果、膨潤剤 1 はパルプの解繊度の向上に依存していると考えられる。

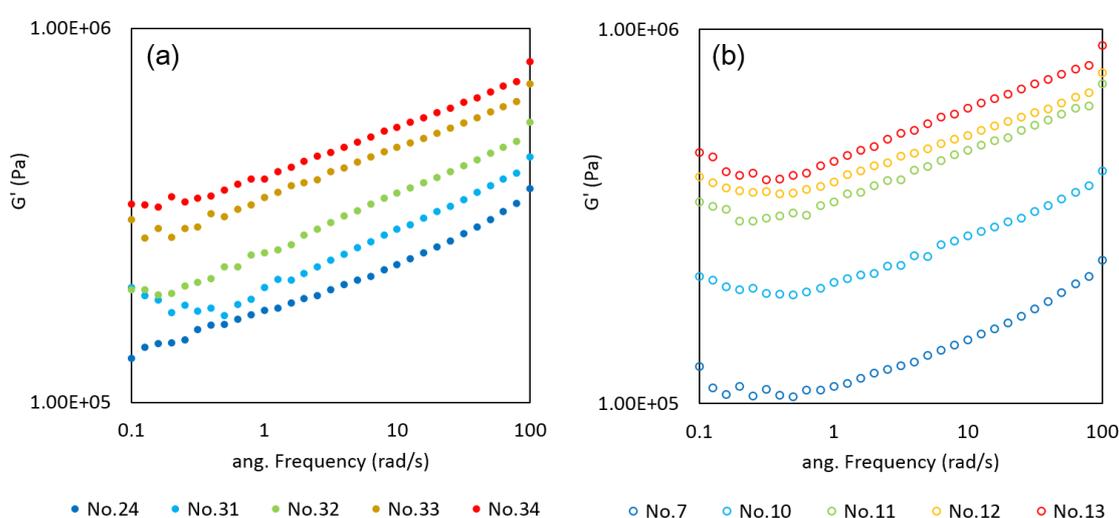


図 4-34 膨潤剤 1 及び 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE における G' の角周波数依存性、(a)膨潤剤 2、(b)膨潤剤 1、測定温度：200°C、ひずみ：0.1%

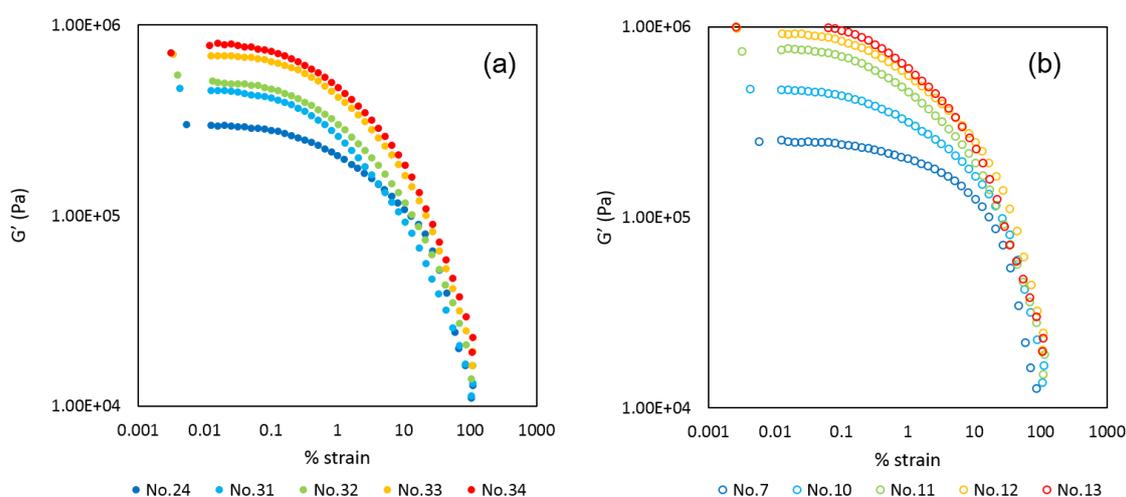


図 4-35 膨潤剤 1 及び 2 とタルクを用いた CNF 強化バイオ PE における G' のひずみ依存性、(a)膨潤剤 2、(b)膨潤剤 1、測定温度：200°C、角周波数：1 Hz

4.10 本章のまとめ

本章では、CNF 強化バイオ PE の開発に必要な基礎データの収集を目的とした CNF の原料となるパルプのアセチル変性度、バイオ PE に添加するパルプやタルクの量及び比率、パルプの CNF 化（解繊）を促進する添加剤の探索に関する調査結果についてまとめた。各調査では、作製した CNF 強化バイオ PE の試作体について、光学及び電子顕微鏡による繊維の状態観察、万能試験機などを用いた力学試験、CTE 及び HDT などの熱分析、レオメーターによる溶融粘弾性の測定を行った。

本研究を通し、CNF 強化バイオ PE の曲げ弾性率は最大 3980 MPa（ニートの約 3.6 倍、組成：CNF 10 wt%、タルク 20 wt%、膨潤剤 2）、HDT は高応力条件で最高 108.3°C（ニートから 61.2°C 向上、応力条件：1.80 MPa、組成：CNF 15 wt%、タルク 0 wt%、膨潤剤 1）までの向上を達成できた。これらのバイオ PE の性能向上には、顕微鏡観察や粘弾性の測定結果等から、樹脂内部の CNF のネットワークが大きく寄与していると考えられる。また、CNF の添加は樹脂の破断ひずみの低下を招くが、樹脂へ添加する CNF 及びタルクの量を調整することで、バランスの取れた材料を作製できることが分かった。

今後は CNF 強化バイオ PE の更なる性能向上への取り組みと合わせて、蓄積されてきた知見を基に CNF 強化バイオ PE によって代替可能な部材の探索と、代替対象に応じた CNF 強化バイオ PE のスペックのコントロールにも取り組む。

第5章 CNF 強化バイオ PE のスケールアップ試作

5.1 調査の目的

小スケールでの CNF 強化バイオ PE の試作検討結果に基づき、エアコンケース用部材製造に向けた CNF 強化バイオ PE のスケールアップ作製を行い、小スケールで作製した試作体とスケールアップし作製した試作体の性能を比較した。CNF 強化バイオ PE 試作体のスケールアップは外注により行った。

5.2 CNF 強化バイオ PE のスケールアップ試作

下記にスケールアップ試作で利用した 2 軸押出混練機のスペックと、小スケール試作で利用した 2 軸押出混練機のスペックを記載した。

実験用 2 軸押出混練機（小スケール試作）

スクリー直径：15 mm

生産速度：約 0.3 kg/h

大型 2 軸押出混練機（スケールアップ）

スクリー直径：42 mm

生産速度：約 20 kg/h



図 5-1 大型二軸押出混練機(左)全体、(右)吐出口

スケールアップして生産を行う試作体の組成条件は、小スケールでの試作において PP-タルク材料（現行材）に近い性能が確認されている第 4 章に記載の試作体 No. 12 に準じ、60 kg 作製した（試作体 No. 17）。また、作製した強化樹脂は第 4 章と同様の手法で射出成形し、性能評価を行った。

表 5-1 試作体組成重量比

試作体 No.	パルプ DS	アセチル変性パルプ ^(a)			MAPP	膨潤剤 ^(b)	タルク	バイオ PE
		CNF	Ac	Lig				
12	0.90	10	2.41	0.31	10	10→0	15	62.28
35	0.79	10	2.05	0.31	10	10→0	15	62.64

(a) アセチル変性パルプは繊維分(CNF)+アセチル基(Ac)+リグニン(Lig)で構成されるとして計算

(b) 膨潤剤は混練中に脱気除去、マスターバッチ中における重量比→最終組成として表記

5.3 スケールアップ試作品の評価

5.3.1 バイオ PE 中の繊維の観察

図 5-2 は、光学顕微鏡を用いた試作体の偏光および位相差観察像である。スケールアップして作製した場合（試作体 No. 35）と小スケールで試作した場合を比較すると、繊維の解繊状態や分散状態に違いは見られず、光学顕微鏡レベルでの観察ではスケールアップによるネガティブな影響はないと考えられる。

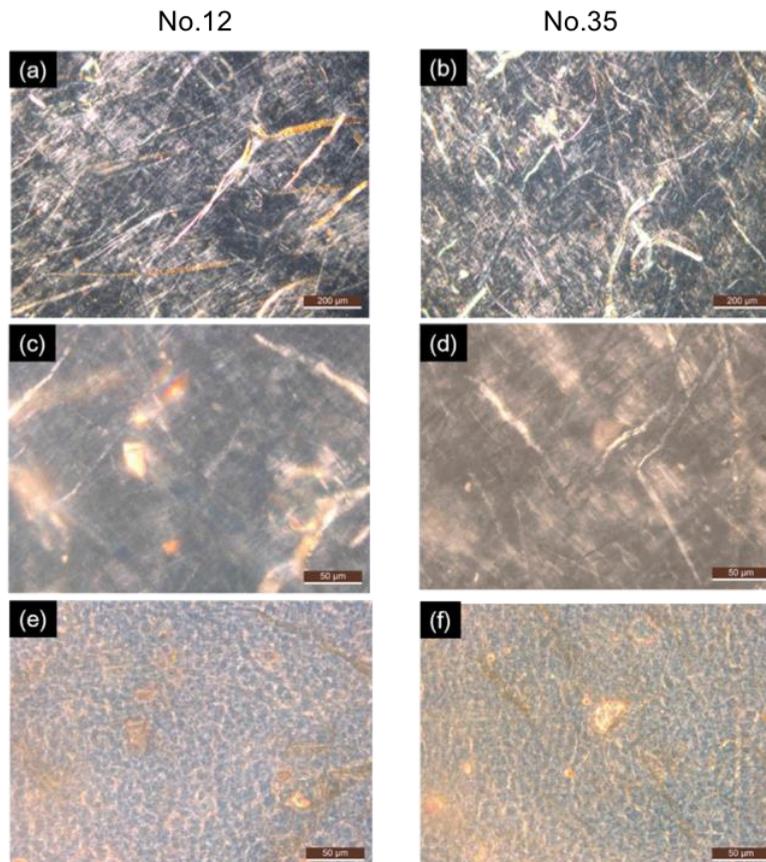


図 5-2 樹脂中の繊維の光学顕微鏡観察像

(a), (b) はスケールバー 200 μ m, 他は 50 μ m, (a)-(d) は偏光観察、(e), (f) は位相差観察像、(c) と (e), (d) と (f) はサンプルの同一個所

5.3.2 機械的強度の評価

スケールアップし作製した試作体、小スケールで作製した試作体、非強化バイオPE（ニート）、PP-タルク材料（現行材）の機械的強度の評価結果を表5-2にまとめた。また図5-3には曲げ試験で得られた応力ひずみ曲線を示した。小スケールで試作した試作体No.12（CNFを10 wt%、タルクを15 wt%添加した強化バイオPE）はPP-タルク材料（現行材）とほぼ同等の性能である曲げ弾性率3554 MPa、曲げ強度54.5 MPaを示している。これに対して、試作体No.12と同等の組成でスケールアップし試作したNo.35では曲げ弾性率3411 MPa、曲げ強度53.7 MPaと、調製スケールに関わらずほぼ等しい性能が確認されている。従って本手法は社会実装のための大量生産にも十分適用可能であることが示唆された。

表5-2 各樹脂の機械的強度

試作体 No.	パルプ DS	CNF 添加量 (wt%)	タルク 添加量 (wt%)	曲げ 弾性率 (MPa)	曲げ 強度 (MPa)	Izod 強度 (kJ/m ²)	シャルピー 強度 (kJ/m ²)
ニート	-	0	0	1108	22.5	3.61	3.34
12	0.90	10	15	3554	54.5	3.03	3.35
35	0.79	10	15	3411	53.7	2.77	2.50
現行材 ^(a)	-	0	15	3450	56.2	3.52	4.48

(a) PP-タルク材料

また、DS0.79のパルプで製造した材料については、エアコンケース、エアクリーナケース用材料に求められる以下の性能を満たすことを確認した。

- 1) 吸水の影響 60℃×24H 温水浸漬後の曲げ弾性率: 3GPa 以上
- 2) 耐熱老化性 130℃×2000H 高温放置後の曲げ弾性率: 3GPa 以上
- 3) 耐衝撃性 シャルピー値 2 kJ/m² 以上

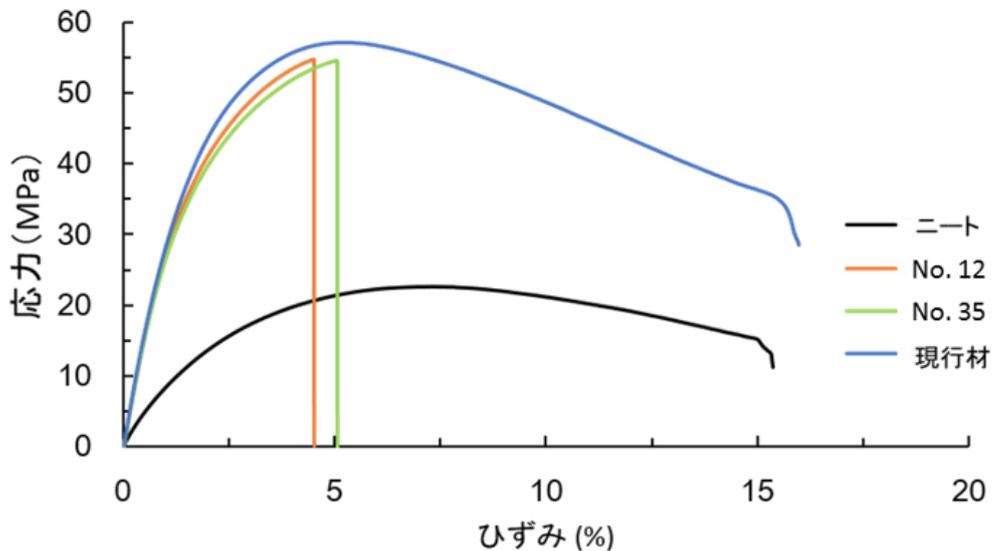


図 5-3 各樹脂の曲げ-ひずみ曲線

5.3.3 熱特性の評価

スケールアップし作製した試作体、小スケールで作製した試作体、非強化バイオ PE (ニート)、PP-タルク材料 (現行材) の熱特性 (MD 方向の線熱膨張率、荷重たわみ温度) の評価結果を表 5-3 にまとめた。また図 5-4 は各樹脂の TMA 曲線、図 5-5 は HDT 測定で得られた たわみ温度曲線である。第 4 章でも述べた通り、小スケールで作製した CNF 強化バイオ PE はニート樹脂と比較し大幅な性能向上が確認されている。特に高荷重 (1.80 MPa) での荷重たわみ温度ではニート樹脂と比較し 50°C 以上向上している。また、PP-タルク材料 (現行材) と比較すると同等以上の性能を示した。スケールアップして作成した No. 35 では、線熱膨張率が小スケールで作製した No. 12 と比べ、やや大きくなったが (例えば 10-30°C の範囲において No. 12 では 54 ppm/K に対し、No. 35 では 64 ppm/K)、荷重たわみ温度はほぼ等しい (例えば荷重 0.45 MPa において No. 12 では 128.9°C に対し、No. 35 では 127.2°C)。以上の結果は、機械的強度の評価結果と同様に、本手法によって CNF 強化バイオ PE のスケールアップ生産が可能であることを示している。

表 5-3 各種樹脂の熱特性

試作体 No.	パルプ DS	CNF 添加量 (wt%)	タルク 添加量 (wt%)	線熱膨張率 (MD 方向) (ppm/ K)			加重たわみ 温度 (°C)	
				0-100 °C	10-30 °C	30-50 °C	0.45 MPa	1.80 MPa
ニート	-	0	0	176.8	131.8	174.6	84.3	47.1
12	0.90	10	15	38.4	54.0	51.6	128.9	102.8
35	0.79	10	15	53.7	63.9	68.0	127.2	97.6
現行材 ^(a)	-	0	15	71.4	47.2	73.3	133.5	92.6

(a) PP-タルク材料

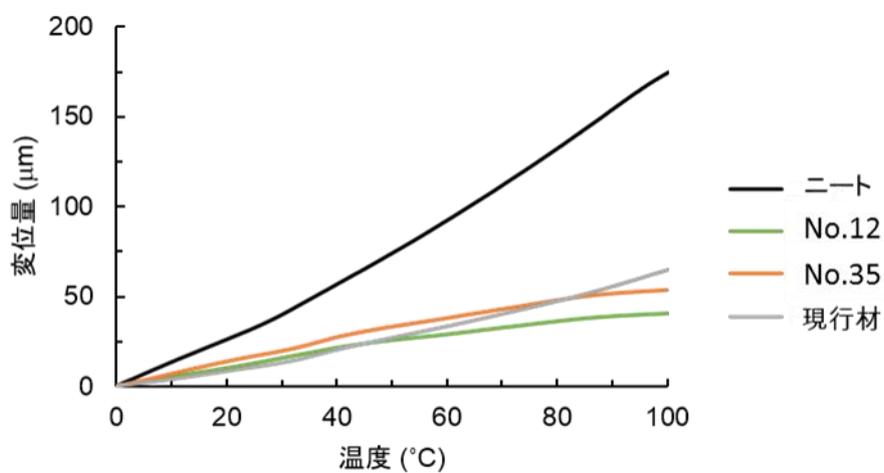


図 5-4 各樹脂の TMA 曲線

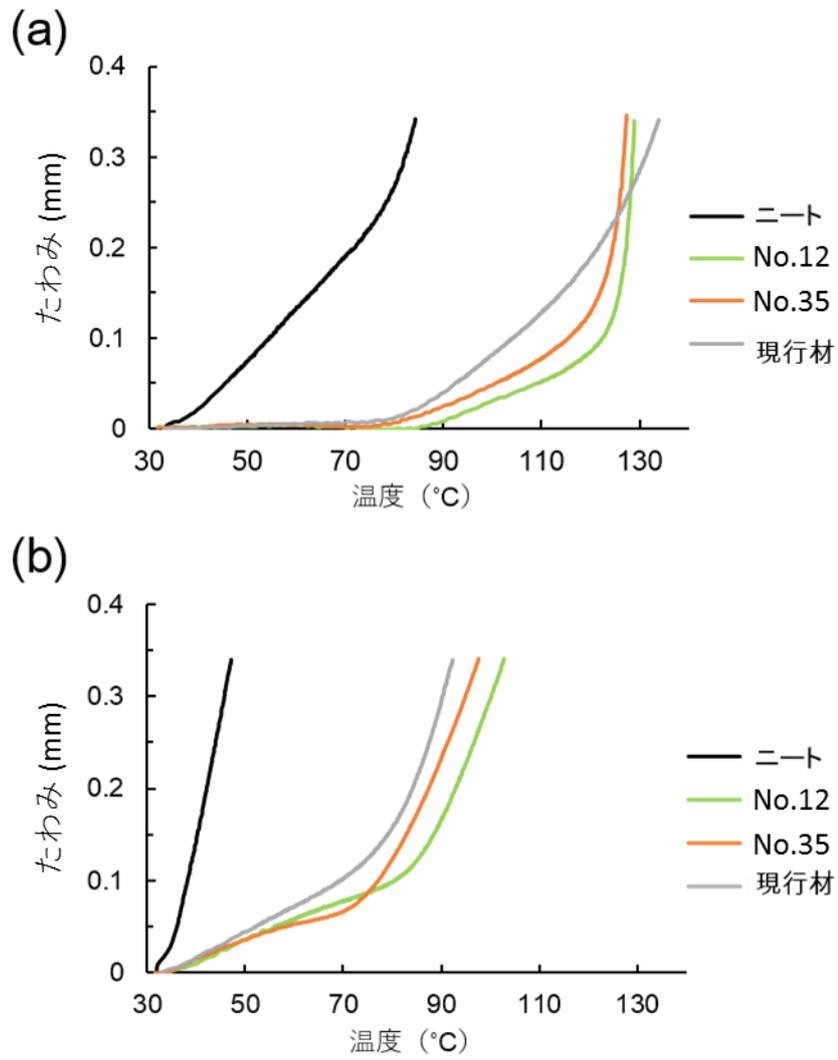


図 5-5 各樹脂の温度-たわみ曲線
 (a) 荷重 0.45 MPa, (b) 荷重 1.80 MPa

5.3.4 脱気強化後の特性

令和元年度にスケールアップ時の課題として解繊促進用の膨潤剤残留による補強性低下が明らかとなった。そこで 42 mm 押出機を用い脱気強化のシステム改善を行い、20 kg/h の製造速度で製造した。CNF 強化バイオ PE 材料の曲げ強度特性および衝撃強度（シャルピー強度*）について表に示す。実験室での製造は 15 mm 押出機を用い 0.3 kg/h の製造速度で行っており、最終的には、その 67 倍の生産性で弾性率 2.5 GPa、強度、衝撃強度は実験室レベルでの製造と同等の特性が得られた。

表 5-4 曲げ強度特性および衝撃強度

	CNF 率/変性度	弾性率 (GPa)	曲げ強度 (MPa)	衝撃強度 (kJ/m ²)
バイオ PE		1.11	22.5	3.61
CNF/バイオ PE ラボ	10/0.9	2.72	48.5	2.54
CNF/バイオ PE 実機	10/0.8	2.48	48.2	2.96

5.4 マテリアルリサイクル性

マテリアルリサイクル、ケミカルリサイクルおよびサーマルリサイクルによるプラスチックの有効利用は新しい社会システムとして注目されているサーキュラーエコノミーにおける重要課題である。セルロースナノファイバーは、繊維幅がナノレベルのため、アスペクト比を考えると、数ミクロンの長さがあれば補強用繊維としては十分であると考えられる。このことから、樹脂成形体を数ミリのサイズまで粉砕してもセルロースナノファイバーの長さ方向への切断はほとんど無く、マテリアルリサイクル可能な材料であると考えられる。特に、PP や HDPE といったオレフィン系樹脂は加工温度がセルロースの熱変性温度より十分に低く、熔融混練時の熱劣化が少ないと考えられる。カーボンニュートラルな素材であるセルロースナノファイバーは焼却も容易で残灰も少なく、最終的にはサーマルリサイクルできることから、環境負荷の少ない材料といえる。今後、社会的関心が、CO₂ 排出の少ない、持続型資源に基づく材料に対して加速度的に高まって行くことを考えると、マテリアルリサイクルが容易であることはセルロースナノファイバーの重要な特性といえる。このことから、京都プロセスで大量に製造した CNF 強化バイオ PE についてマテリアルリサイクル性を評価した。結果を図 5-6 に示す。射出成形後 (R0) の試験片を粉砕し (R1)、混練後 (R2) に、再度、粉砕 (R3) し、混練を行った。この工程ごとに、射出成形で、都度、サンプルを成形し曲げ弾性率、曲げ強度、衝撃強度を評価した。比較としてガラス繊維強化 PP (GP20/PP)、アセチル化 CNF 強化 PP (AcCNF10/PP) の結果も示している。なお、AcCNF10 は 10 wt% のアセチル化 CNF を添加したことを、GP20 は 20 wt% のガラス繊維を添加したことを示している。また、BioPE+PA ではマスターバッチ製造に解繊助剤として PA6 を用いていることを示している。

ガラス繊維強化材料は、リサイクルを繰り返すと弾性率、強度共に低下することがわかる。特に、強度低下が顕著である。同様の傾向は衝撃特性でも見られる。これはリサイクル時の粉砕によりガラス繊維の切断が生じていることによる。これに対して、CNF 強化 PP では、リサイクルによる弾性率、強度は認められない。成形体を粉砕して数 mm の粉体にしても、その内部に含まれる数十-数百 nm 幅で長さが数 μm の CNF はほとんど切断されず、射出成型後にも樹脂中で粉砕によるダメージを受けていない CNF によるネットワーク構造が粉砕前と同様に形成されるためと考えられる。

本事業で大量製造した CNF 強化バイオ PE は R0→R3 において曲げ弾性率で最大 20% 程度、曲げ強度で最大 10% 程度低下が認められた。PA6 をマスターバッチに使用した材料では 200°C を越える温度で混練をしているが、バイオ PE とアセチル化 CNF で製造している材料は 200°C を越えておらず、混練時の熱劣化の影響は考えにくい。比較として示した CNF 強化 PP 材料は実験室の装置も使い、小規模で製造していることを考えると、スケールアップ時の課題として脱気システムの強化後も、なお低温での混練においては膨潤薬剤が完全に抜け切れていない可能性がある。膨潤剤の選択も含め、今後の課題といえる。

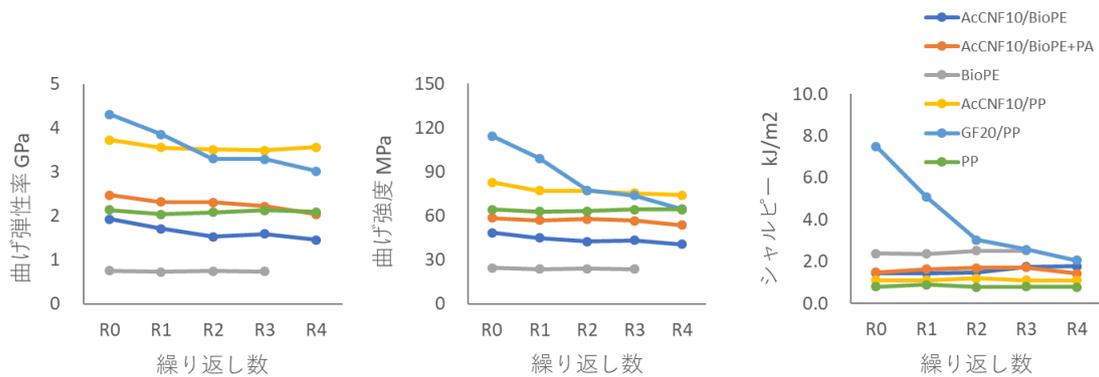


図 5-6 マテリアルリサイクルにおける強度特性変化

続いて、現行の自動車用材料であるタルク 15 wt% 添加 PP 品と同等の弾性率が得られているタルク 15 wt% 添加 CNF 強化樹脂材料についてマテリアルリサイクル性を評価した。ここでは成形品の粉碎→混練→射出成形までを一つのリサイクルとし、それを 2 回繰り返し、都度、強度特性を評価している。結果を表 5-5 および図 5-7 に示す。

表から弾性率、曲げ強度、曲げ破壊歪み、衝撃強度（シャルピー）のいずれにおいても粉碎、混練、成形の繰り返しによる性能低下は認められ無い。また、図 5-8 に示した樹脂除去後の CNF 形態観察からはマテリアルリサイクル過程での CNF の切断は認められない。図 5-6 に示したガラス繊維強化材料との違いは明白であり、CNF 強化バイオ PE はサーマルリサイクル容易であるだけでなく、マテリアルリサイクルも可能な環境素材であるといえる。マテリアルリサイクルを繰り返すことで製造から焼却による CO₂ 排出までの時間を長く出来ることで、長期間にわたり CO₂ 排出削減に効果のある素材である。

表 5-5 タルク添加 CNF 強化バイオ PE のリサイクル特性（タルク：15 wt%）

	弾性率 [GPa]	強度 [MPa]	歪み [%]	シャルピー 4J [kJ/m ²]
BioPE/CNF10% タルクあり HS2012-10 Re0	3.60 [0.024]	59.3 [0.44]	4.80 [0.15]	2.65 [0.11]
BioPE/CNF10% タルクあり HS2012-10 Re1	3.57 [0.024]	59.7 [0.24]	5.10 [0.09]	2.16 [0.19]
BioPE/CNF10% タルクあり HS2012-10 Re2	3.46 [0.022]	59.4 [0.19]	5.82 [0.12]	2.30 [0.20]

曲げ試験の試験速度 10 mm/min、[]内は標準偏差

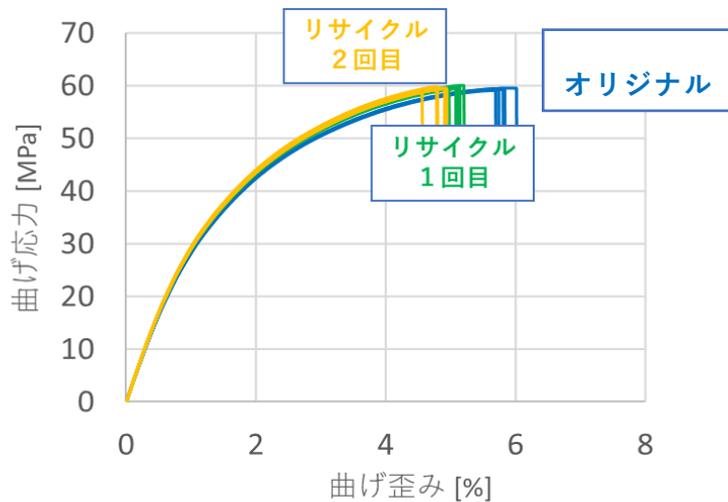


図 5-7 タルク添加 CNF 強化バイオ PE のリサイクル特性 (タルク : 15 wt%)

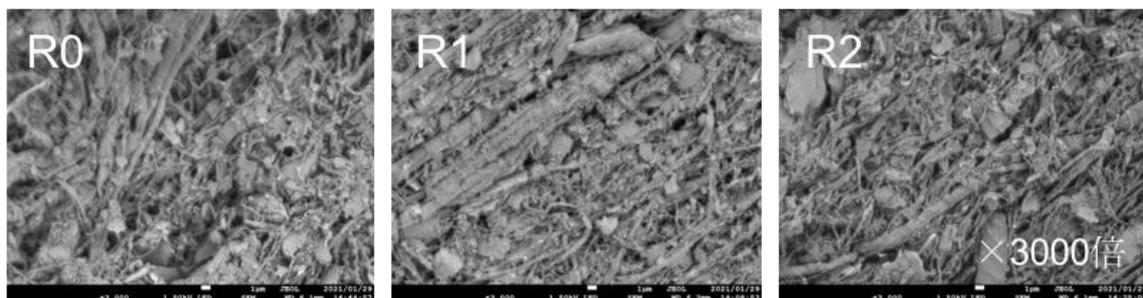


図 5-8 樹脂除去後の CNF とタルク

続いて、実際の自動車部材における検討として、エアクリーナケース成形品について、そのマテリアルリサイクル性を検討した (図 5-9)。大量製造した CNF 強化バイオ PE のペレットについて試験片を射出成形し、曲げ強度特性、耐衝撃性を評価した。フィラーの添加率は CNF10 wt%、タルク 5 wt%である。次に、そのペレットを用いてエアクリーナケースを成形し (樹脂温度 : 220°C、金型温度 : 40°C)、それを粉砕して射出成形を行い、曲げ強度特性、耐衝撃性を評価した。また、成形品から熱キシレンを用いて樹脂を除去し CNF の形態について SEM 観察を行った。結果を表 5-6 および図 5-10 に示す。

表から弾性率、曲げ強度、曲げ破壊歪み、衝撃強度 (シャルピー) のいずれにおいても粉砕、混練、成形の繰り返しによる低下は認められ無い。実大部材を成形した場合においては、マテリアルリサイクル過程での性能低下がほとんどないことがわかる。タルクを 5 wt%含んでいることで樹脂品の流動性が低下しており、本成

形体は樹脂温度 220°C で成形しているが、その様な高温での成形による物性低下はほとんど認められない。

CNF 複合樹脂品から樹脂を洗い流して FE-SEM により観察を行った結果においても (図 5-11)、CNF の切断は認められない。この様な混練時におけるダメージの少なさがマテリアルリサイクル時における CNF 材料の優れている点といえる。マテリアルリサイクルが容易な環境材料としてバイオ系フィラーで補強したバイオプラスチックの優位性を示すことができた。



図 5-9 成形品とその粉碎物

表 5-6 CNF 強化バイオ PE のリサイクル特性

	弾性率 [GPa]	強度 [MPa]	歪み [%]	シャルピー 4J [kJ/m ²]
バイオPE(SHA7260)	1.04 [0.011]	25.1 [0.25]	-	2.69 [0.08]
CNF10%/バイオPE オリジナル	2.62 [0.029]	53.4 [0.05]	6.59 [0.19]	2.47 [0.08]
CNF10%/バイオPE リサイクル 1回	2.62 [0.033]	51.8 [0.26]	6.89 [0.28]	2.41 [0.08]

曲げ試験の試験速度 10 mm/min、[]内は標準偏差

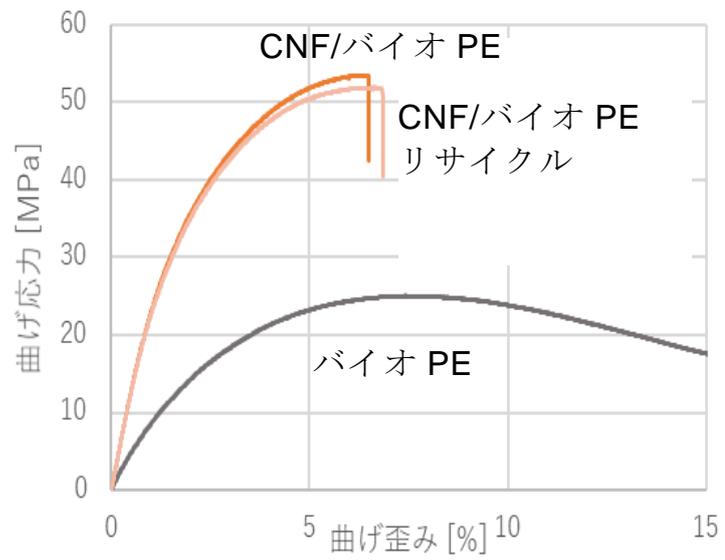


図 5-10 CNF10 wt%, タルク 5 wt%品のマテリアルリサイクル性

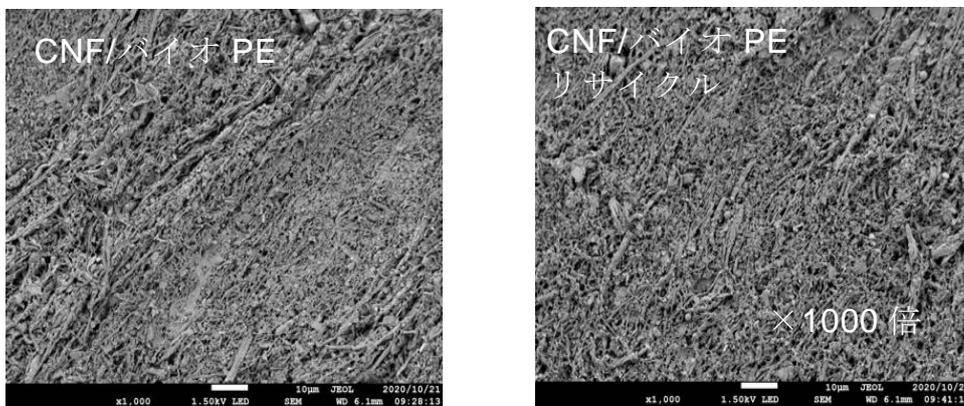


図 5-11 樹脂除去後の CNF

5.5 本章のまとめ

本章では、CNF 強化バイオ PE の社会実装を見据えたスケールアップ試作の検討結果について報告した。小スケールでの試作結果に基づき決定したバイオ PE の強化条件（CNF のアセチル変性度 1.0 程度、CFN10%、タルク 15 wt%）をもとに、生産速度 20 kg/h で 60 kg を生産した強化樹脂は小スケールで試作した場合と同等の機械的強度および熱特性を示し、CNF 強化バイオ PE の社会実装に向けた大量生産が可能であることが確認できた。また、成形品のマテリアルリサイクル性について検討し、試験体における検討、実大部材であるエアリーナケースに関する検討から、CNF 強化バイオ PE は、マテリアルリサイクル可能な環境素材であることを示すことができた。

第6章 実装検討1：金型を用いたエアコンケース試作と評価

6.1 調査の目的

植物原料からなるバイオポリエチレン (PE) とセルロースナノファイバー (CNF) からなるオールバイオ材料 (添加剤を除く) を用いた試験片の特性評価およびエアコンケースの試作を行い、エアコンケースに要求される物性特性 (成形性、面剛性、VOC 等) 評価及びエアコンケース ASSY の性能評価を実施した。

6.2 材料評価項目および製品要求特性

表 6-1 に材料評価項目および製品要求特性を示す。エアコンケースにおける主要な要求特性は大型・薄肉・複雑形状を成形できる成形性および面剛性に影響する曲げ弾性率である。また植物由来性の CNF 材料の特徴から、臭気・揮発性有機化合物 (VOC) の量や法規遵守の観点からの燃焼性は変化点の大きさから最優先で評価すべき特性である。本研究では材料評価項目のうち流動性 (溶融粘度)、曲げ弾性率および VOC について評価を行った。燃焼性については、以前の PP に CNF を配合した高粘度 PP-CNF の検討結果にて、燃焼時のドリップ量が少なくなることで PP-タルクよりも燃焼性が遅く (良好に) なった実績があるため、上記 3 つの要求特性を満足した後に評価することとした。

表 6-1 材料評価項目および製品要求特性

材料評価項目	製品要求特性	要求値 (考え方)
流動性(溶融粘度)	成形性	現行PP-タルク材同等レベル
曲げ弾性率	面剛性	現行PP-タルク材同等レベル
VOC	VOC	現行PP-タルク材同等レベル
燃焼性	FNVSS適合	現行PP-タルク材同等レベル

また評価には植物由来原料を用いたバイオ PE に 10 wt%の CNF を配合したバイオ PE-CNF 10 (HS1911-11、タルク 10 wt%併用)、その改良材バイオ PE-CNF 10 (HS2011、タルクレス)、バイオ PE に 10 wt%の CNF と 20 wt%の PA6 を配合したバイオ PE+PA6-CNF 10 (HS1911-12) の 3 種類を用いた (表 6-2)。

表 6-2 評価材料

材料	サンプルロット	特記
バイオPE-CNF10	HS1911-11	タルク10%併用
バイオPE-CNF10	HS2011	タルクス
バイオPE+PA6-CNF10	HS1911-12	PA6を20wt%配合

6.3 材料の評価結果

6.3.1 流動性（溶融粘度）評価

材料組成が射出成形時の流動性に与える影響を明らかにするため、樹脂材料の溶融粘度を評価した。評価にはキャピラリーレオメーター（東洋精機製作所製キャピログラフ-1D）を用い、表 6-3 の評価条件で実施した。

表 6-3 流動性(溶融粘度)評価条件

項目	詳細
試験装置	キャピラリーレオメーター（東洋精機製作所製 キャピログラフ1D）
試験温度	180, 190, 200, 210℃
押出速度	1~500mm/min
ノズル	L=30mm, D=1mm, 流入角度=180度
材料前処理	80℃×10H, 真空乾燥

CNF 及び PA6 の流動性への影響を調査するために、初めに PE-CNF10 材料(HS1911-11)およびバイオ PE+PA6-CNF10 (HS1911-12)の粘度評価をデンソー法に基づき行った。バイオ PE-CNF10 (HS1911-11) およびバイオ PE + PA6-CNF10(HS1911-12)は実施者にてエアコンケースでの成形実績のあるPP-CNF10 よりも高い粘度（せん断速度：1200 sec⁻¹）を示した。一方で、樹脂温度を 10℃ 高くした 200℃ とすると PE-CNF10(HS1911-11)材料の粘度は PP-CNF10 と同等レベルまで低下できることが分かった（図 6-1）。さらに、PE-CNF10(HS1911-11)のタルクを併用しない材料の PE-CNF10(HS2011)では粘度をさらに低減することができた。このように、10℃樹脂温度を上げることで PE-CNF10 は PP-CNF10 に近い溶融粘度にできることから、エアコンケースが成形できる可能性は十分にあると考えられる。そこでエアコンケース成形トライには本材料を用いることとした。しかしながら後述する VOC 低減の観点からは成形樹脂温度の低下が求められることから、一層の流動性改良が必要と考える。流動性改良の手法には PE の低分子量化などが挙げられる。一方で PE+PA6-CNF10 は PP-CNF10 の 2 倍近くの高粘度を示しており、このま

までは成形できる可能性は低いと考えられる。原因として PP よりも融点の高い PA6 の併用が挙げられる。図 6-2 には DSC 法による融点の測定結果を示すが、PA6 の融解ピークが 220℃ 付近に確認できることから、成形温度では PA6 は未溶融の状態であり、そのため粘度が高くなっていると考えられる

以後は PE-CNF10 材料を対象を絞り評価を行った。

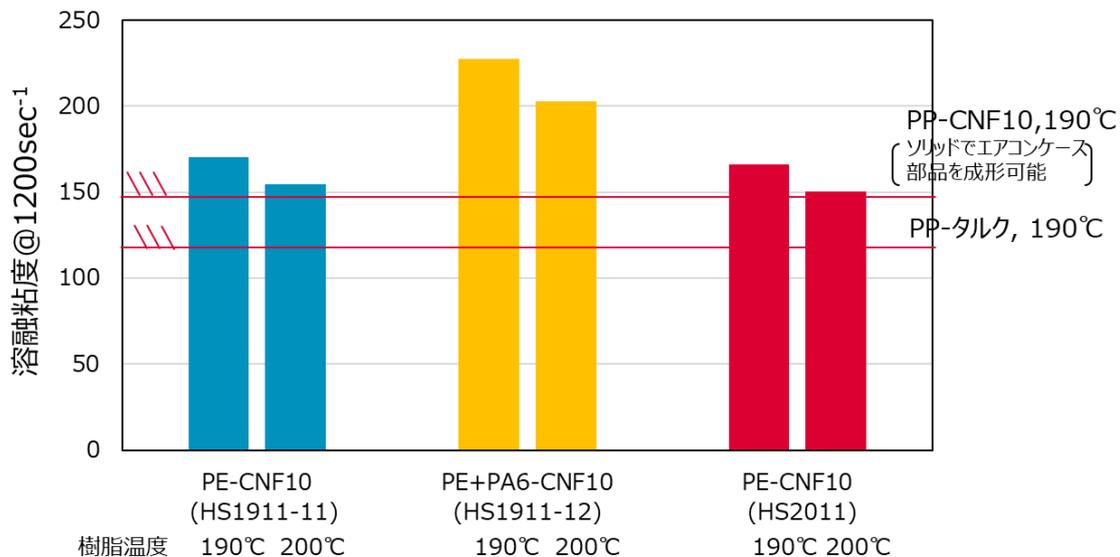
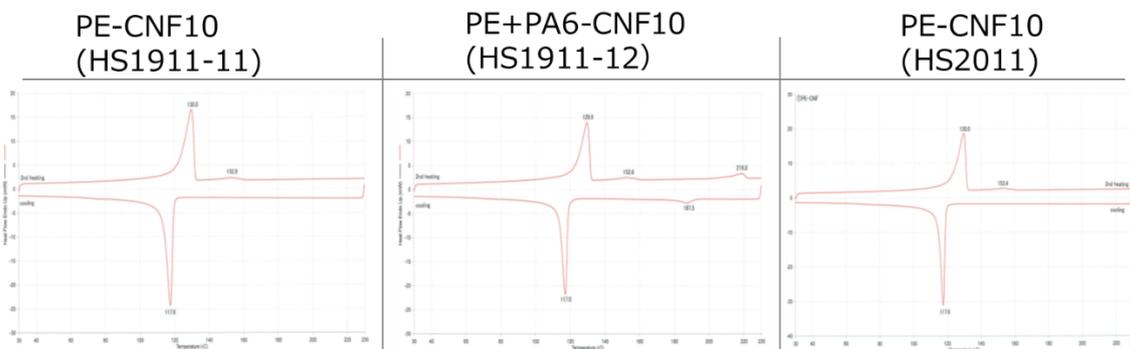


図 6-1 流動性（溶融粘度）評価結果



	PE-CNF10 (HS1911-11)	PE+PA6-CNF10 (HS1911-12)	PE-CNF10 (HS2011)
融点	130°C	129°C/218°C	130°C
結晶化温度	117°C	117°C/187°C	117°C

図 6-2 PE-CNF10 および PE+PA6-CNF10 の DSC チャート

6.3.2 曲げ弾性率評価

PE-CNF10 の成形時の樹脂流れと直角方向 (TD 方向) の曲げ弾性率を明らかにするため、平板状の試験片 (縦 150 mm×横 150 mm×厚 2 mm、図 6-3) を射出成形にて作成し、切削にて曲げ試験片 (縦 130 mm×横 10 mm×厚 2 mm) を得た (図 6-4)。結果を以下に示す。

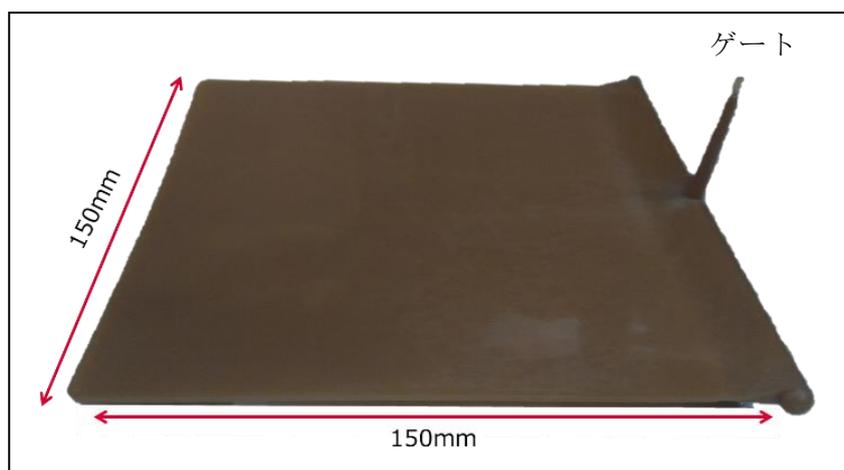


図 6-3 平板試験片形状

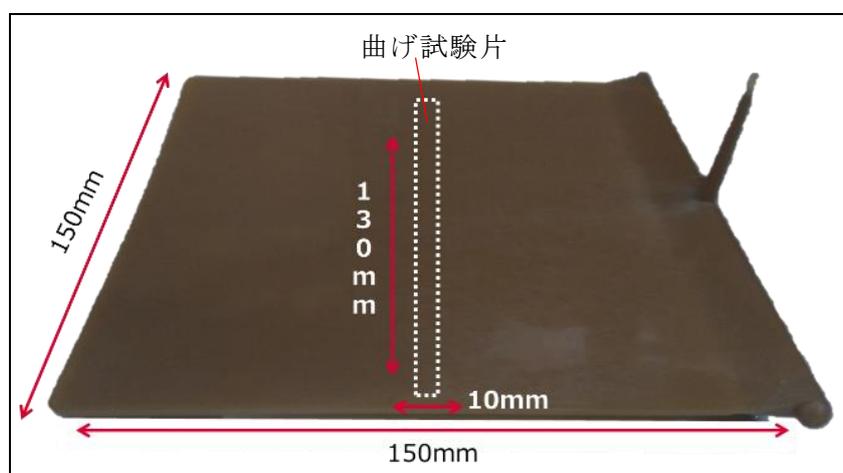


図 6-4 曲げ試験片形状

図 6-5 に示すように、TD 方向における曲げ弾性率は PP-タルク材が 3.0 GPa であるのに対し、PE-CNF10(HS1911-11、タルク 10 wt% 併用)は 2.2 GPa、タルクを併用しない PE-CNF10(HS2011)では 2.0 GPa であった。PE-CNF10 の曲げ弾性率が狙いを下回った要因として、パルプの解繊・分散が不十分であったことが考えられる。図 6-6 に SEM 観察結果を示すが、数十 μm サイズのパルプも認められ、PE 中へのパルプの解繊・分散が不十分であったことが確認できた。これより補強効果の高いナノサイズ of CNF の存在量が少ないため、期待した補強効果が発現しなかったもの

と思われる。また TMA 法による成形時の樹脂の流れ方向（MD 方向）および流れと直角方向（TD 方向）の線膨張係数評価結果を図 6-7 に示すが、MD および TD の線膨張係数において差があることから成形時の樹脂の流れにより、CNF が流れ方向に配向した結果、TD 方向の弾性率が低くなったと考えられる。

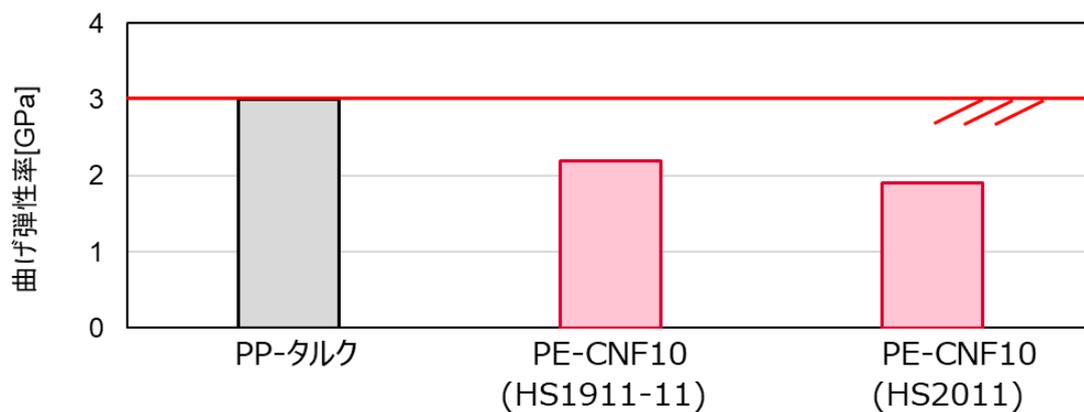


図 6-5 曲げ弾性率（TD 方向）評価結果

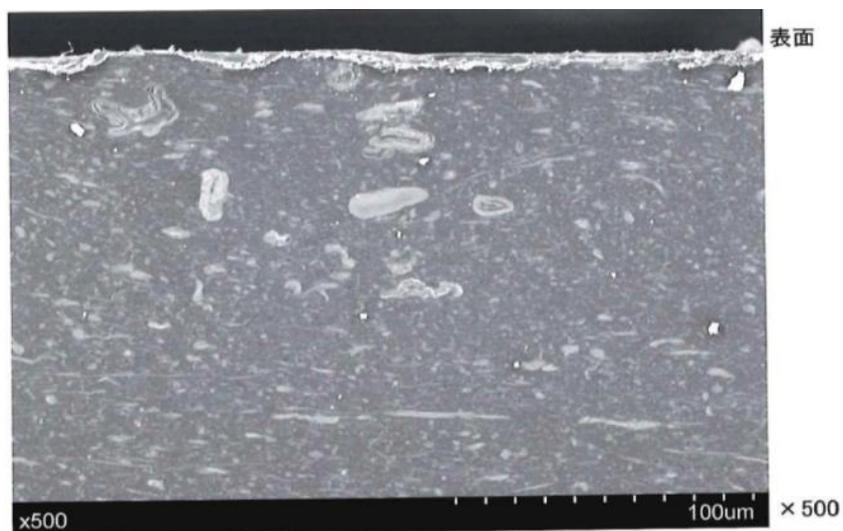


図 6-6 PE-CNF10 のパルプ解繊・分散状態

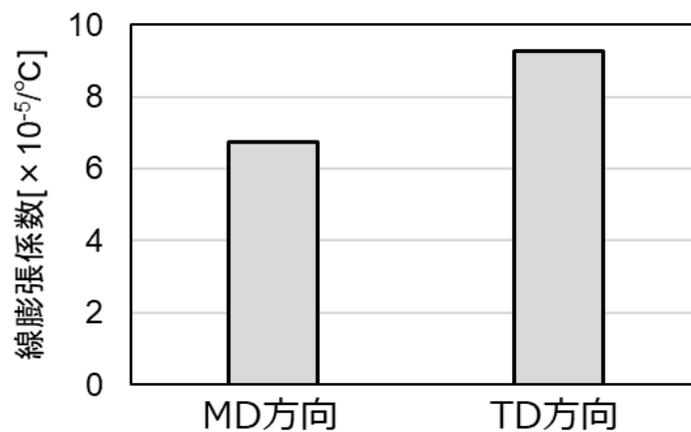


図 6-7 PE-CNF10 の線膨張係数

社会実装に向けては曲げ弾性率の向上が必要だが、その手段としては、パルプの解繊・分散の改良による CNF 量の増量が挙げられる。加えて、構造面での板厚アップによる剛性アップや CNF の異方性低減が挙げられる。

6.3.3 VOC

PE-CNF10 が VOC 発生量に与える影響を明らかにするため、曲げ弾性率評価と同様に平板状の試験片（縦 150 mm×横 150 mm×厚 2 mm）を射出成形にて作製し、成形直後における VOC を評価した。評価は 80 mm×100 mm の試験片を 65°C、2 時間加熱処理し、発生したガス成分を GC/MS にて分析した。得られたチャートの面積から各成分の発生量を算出した。

PE-CNF10(HS1911-11)の成形品は VOC を多く含み、アセトアルデヒドは PP-タルク材の約 10 倍発生することが分かった(図 6-8)。原料パルプの化学処理の耐熱性を改良し、熱安定化剤を処方した PE-CNF10(HS2011)では約 20%の VOC 抑制効果が見られたが、PP-タルク材同等まで低減させることは困難であった。この結果から PE-CNF10 の成形品からは多量の VOC 発生が確認された要因として、成形時の熱履歴やせん断ストレスにより、CNF 中のセルロース構造や PE 樹脂との親和性付与のための化学修飾部の劣化による VOC の生成であることが判明した。

そこで成形・加工条件による VOC 抑制検討として、①低温成形による VOC 発生量抑制 ②滞留時間短縮による VOC 発生量抑制 ③アニール処理による VOC 低減を検討した(図 6-9)。成形時の樹脂温度を 10°C 低くすることで約 30%VOC 量低減効果が得られた。これは、CNF 及びその表面改質剤の高温での分解が抑制されたためである。樹脂温度 160°C での量産成形を想定した成型機の一時停止による樹脂の滞留の VOC 量への影響を調査したが、VOC の増加量は無視できるレベルであった。樹脂温度 160°C での成形品においては 80°C アニール処理時間とともに VOC 量を抑制できた。

このように、低温成形と後処理を組み合わせることで、VOC 量を PP-タルク材料と同程度まで抑制できることが確認でき、VOC については目標達成目途付けができた。しかし、アニール処理導入にはサイクルタイムの延長など生産性悪化が懸念されることから、引き続き材料面における CNF の耐熱性改良及び成形樹脂温度の低減による対策を推進していく。

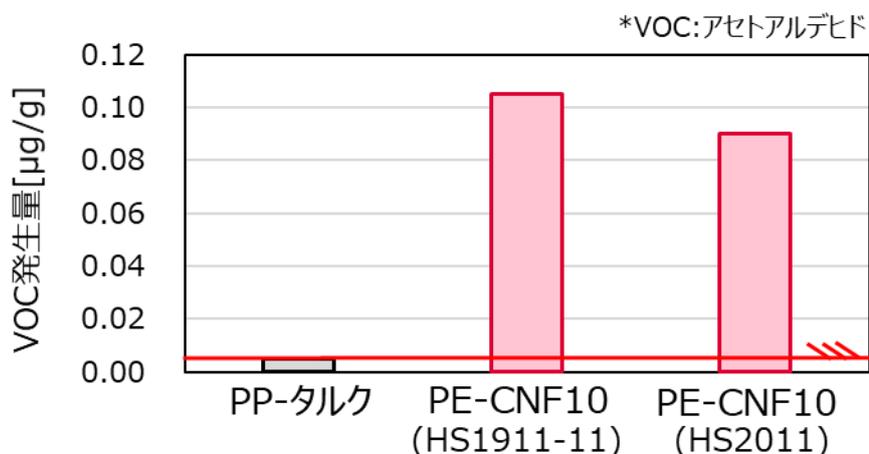


図 6-8 PP-タルクと PP-CNF10 の VOC 発生量

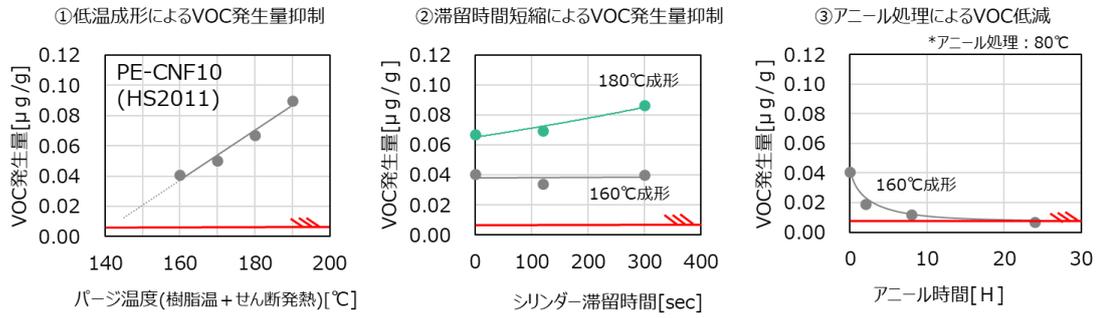


図 6-9 PP-CNF10 の成形・加工条件による VOC 抑制検討結果

6.4 バイオ PE-CNF10 のエアコンケースの成形成立性確認

6.4.1 バイオ PE-CNF10 (HS1911-11) における成形成立性の検証

試験片を用いた評価結果から PE-CNF10 は現行の PP-タルク材よりも粘度が高いことが判明したため、成形不良（ショート部生成など）や CNF の配向の影響による寸法変化の異方性（反り）が懸念される。そこでエアコンケース部品のうち、大物部品であるブロワケース（アッパー）を用いて（図 6-10、図 6-11）、“成形性”や“反り”への影響についての検証を行った。現行の PP-タルクを PE-CNF10 (HS1911-11、タルク 10 wt%併用) との比較材料として使い、成形テストは PP-CNF10 での成形実績がある樹脂温度 190℃で行った。成形方法はソリッド成形と熔融樹脂にガスを混入して樹脂粘度の低減が可能な物理発泡成形で行った。結果を以下に示す。

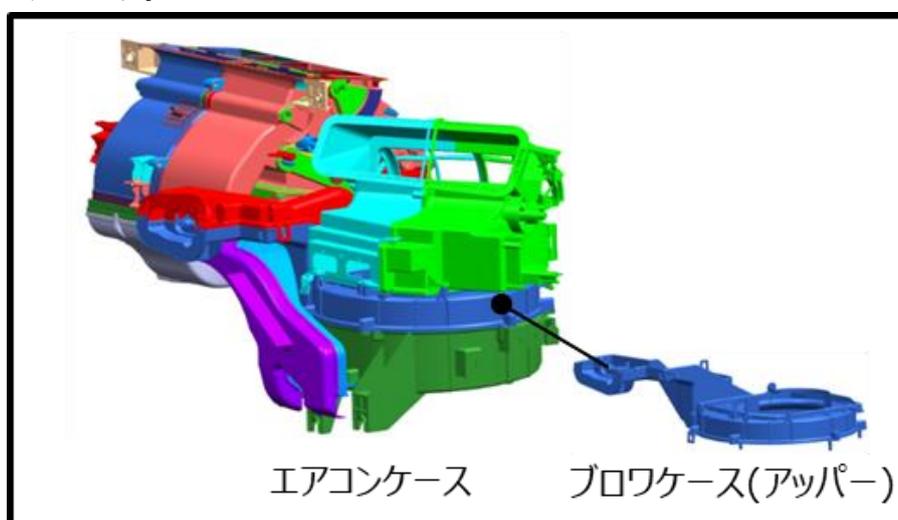


図 6-10 エアコンケース全体図

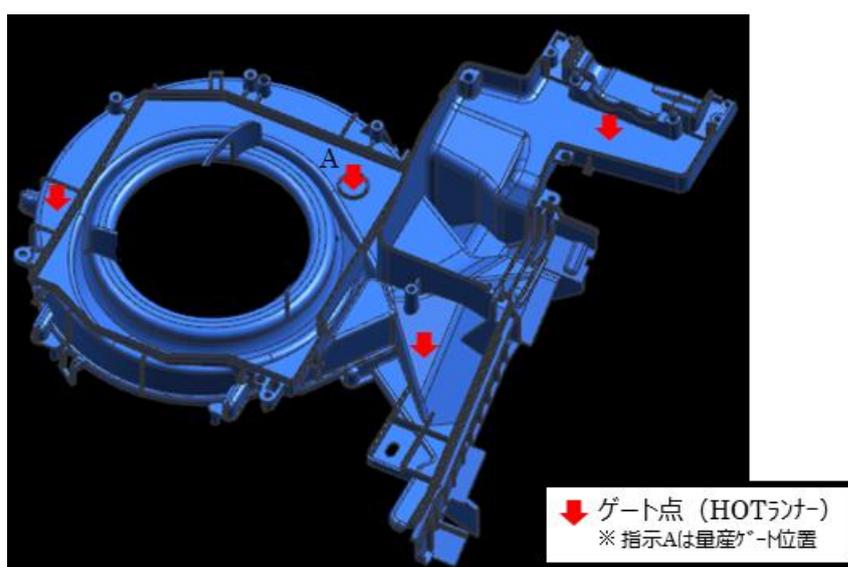


図 6-11 ブロワケース (アッパー)

PE-CNF10 は粘度が高く成形不良（ショート部生成など）を発生する可能性があるため、現行の成形温度 190℃ で射出速度を変化させて成形性の改善を検討した。その結果、以下のことを確認できた。

- PP-タルク（現行材）と同じ条件で PE-CNF10 で成形するとショートが発生した。（表 6-4 条件①、図 6-12）

- PE-CNF10 でも射出速度を高くすると、ショートがなく製品形状の成形が可能なことを確認した。（表 6-4 条件②、図 6-13）

- PE-CNF10 を物理発泡を用いて成形したが、射出ピーク圧はほとんど変化しなかった。（表 6-4 条件③、図 6-15）

- PP-タルク材は同一成形条件で射出ピーク圧は約半分であった。（96 MPa vs. 186 MPa）

表 6-4 成形テスト条件

	条件 No.	成形方法	ガス種	ガス量	射出温度	射出ピーク圧	射出速度 (最大値)	成形可否
				[wt%]				
PE-CNF10	①	ソリッド成形	—	—	190	186	50	× (ショート)
	②	ソリッド成形	—	—	190	186	70	○ (ショートなし)
	③	発泡成形	CO ₂	2	190	181	75	○ (ショートなし)
PP-タルク	④	ソリッド成形	—	—	190	96	50	○ (ショートなし)
	⑤	発泡成形	CO ₂	2	190	133	160	○ (ショートなし)

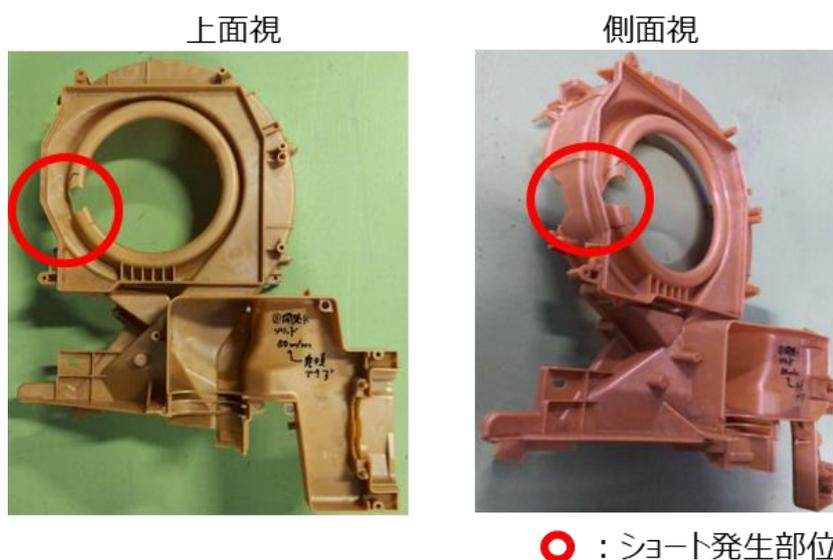


図 6-12 成形条件①のサンプル外観

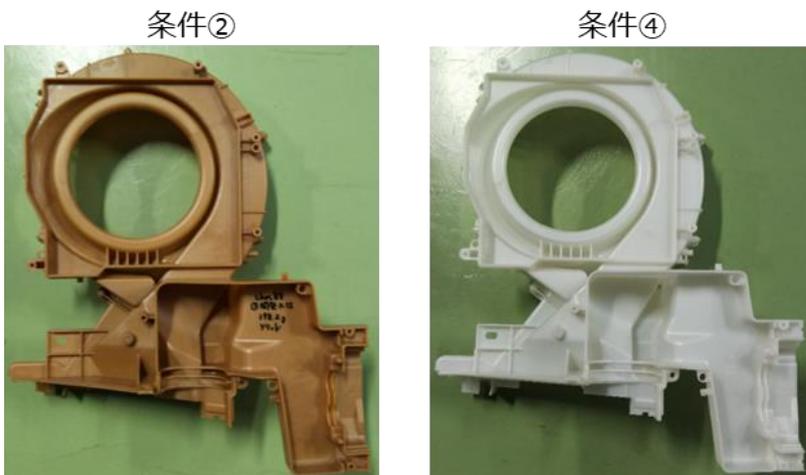


図 6-13 サンプル外観
左：条件②、右：条件④

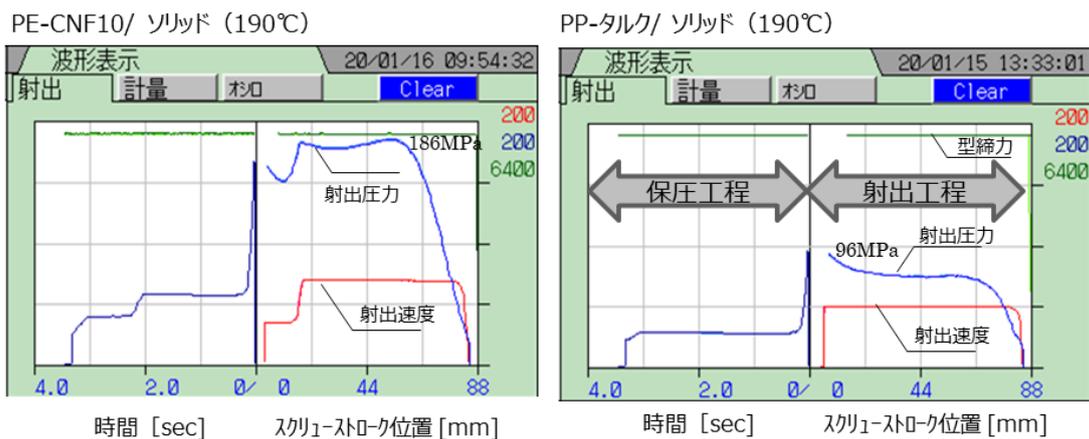


図 6-14 通常成形(ソリッド)時の射出波形

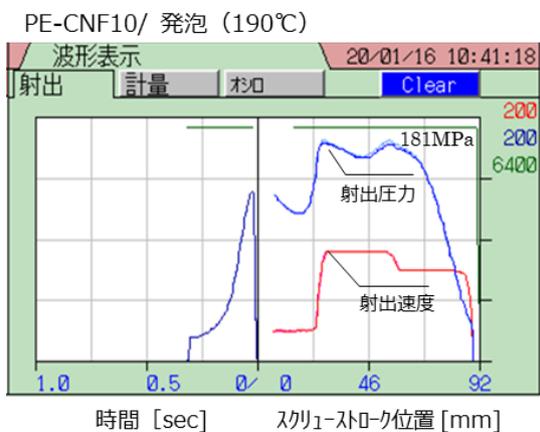


図 6-15 発泡成形時の射出波形

6.4.2 発泡成形時の後膨れ

製品の軽量化は走行時まで考慮したトータルのLCAを改良する上で重要である。製品の軽量化として発泡成形は有効な手法の1つであるが、エアコンケースの量産工程はハイサイクル工程であり成形時の冷却時間が非常に短いことから、発泡成形時には後膨れと呼ばれる外観不良が懸念される。後膨れは金型から製品を取り出した後に製品表面が膨れてしまう現状であるが、これは樹脂内部に溶解したガスの発泡圧力が樹脂強度よりも大きくなるために発生する。試験片評価からPE-CNF10はPP-タルク（現行材）と比べ曲げ弾性率が低いことから後膨れがしやすいと考えられるため、後膨れへの影響について検証した。成形条件はCO₂ガスを2 wt%用いて、射出温度（樹脂温度）190℃、金型温度40℃で実施した（表6-5）。

表6-5 成形テスト条件

	成形方法	ガス種	ガス量	射出温度	金型温度
			[wt%]	[℃]	[℃]
PE-CNF10	発泡成形	CO ₂	2	190	40
PP-タルク	発泡成形	CO ₂	2	190	40

表6-6に示すように、PP-タルクに対しPE-CNF10で成形したものでは後膨れがやや発生しやすく、冷却時間を35秒から40秒への延長が必要であった。後膨れ発生有無の境界となる製品表面温度はPP-タルクで90℃前後、PE-CNF10で80℃前後であった。以下に、冷却時間を変化させた際の後膨れの発生状況を示す。

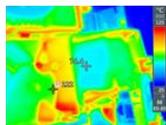
（PP-タルクは図6-16～図6-21、PE-CNF10は図6-22～図6-24）

表6-6 冷却時間による後膨れ発生状況

	冷却時間[sec]						
	10	15	20	25	30	35	40
PE-CNF10	—	—	—	—	×	×	○
PP-タルク	×	×	×	×	×	○	—

<判定> ○：膨れ無、×：膨れまたは内部圧力による白化有り

冷却時間10秒

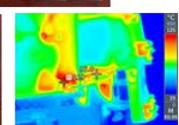


122°C

“膨れ”の発生あり

図 6-16 PP-タルク_冷却 10 秒

冷却時間12秒

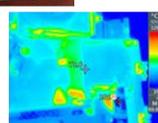


119°C

“膨れ”の発生あり

図 6-17 PP-タルク_冷却 12 秒

冷却時間20秒

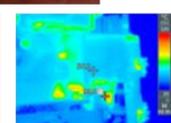


101°C

“膨れ”の発生あり

図 6-18 PP-タルク_冷却 20 秒

冷却時間25秒



100°C

“膨れ”の発生あり

図 6-19 PP-タルク_冷却 25 秒

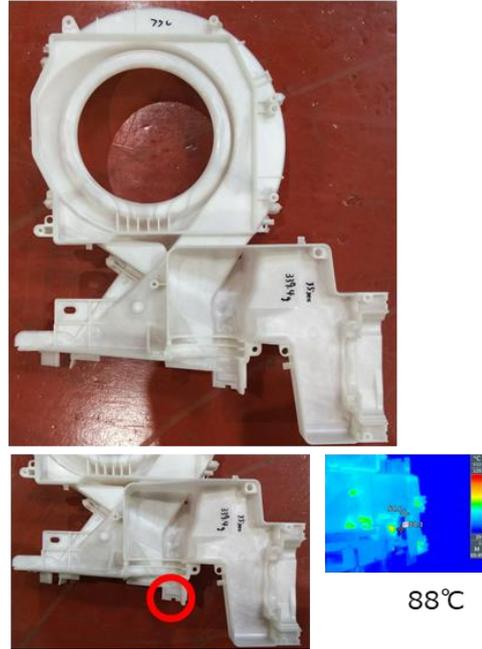
冷却時間30秒



“膨れ”の発生あり

図 6-20 PP-タルク_冷却 30 秒

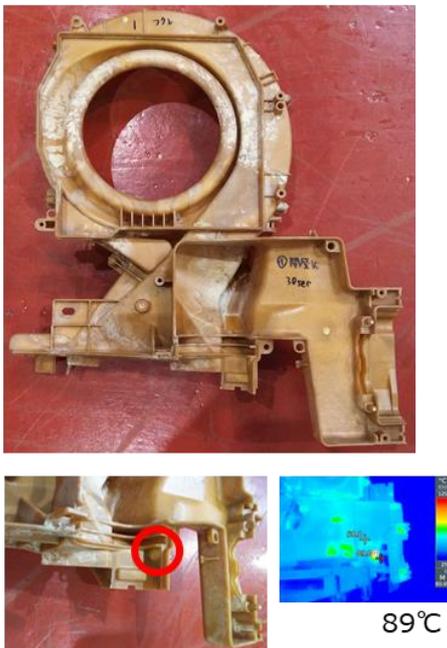
冷却時間35秒



“膨れ”の発生なし

図 6-21 PP-タルク_冷却 35 秒

冷却時間30秒



“膨れ”の発生あり

図 6-22 PE-CNF10_冷却 30 秒

冷却時間35秒



“膨れ”の発生あり

図 6-23 PE-CNF10_冷却 35 秒

冷却時間40秒



“膨れ”の発生なし

図 6-24 PE-CNF10_冷却 40 秒

PP-タルク（現行材）と PE-CNF10 の比較では製品形状の同一部位で後膨れが発生しており、形状的要因による熱のこもりが原因と考えられるため、冷却構造の観点から改良を進める。一方で、当初の想定通り、PE-CNF10 は曲げ弾性率が低いことで後膨れしやすかったと考えられることから材料面においても弾性率を向上させる物性改良が必要と考える。

6.4.3 反り評価結果

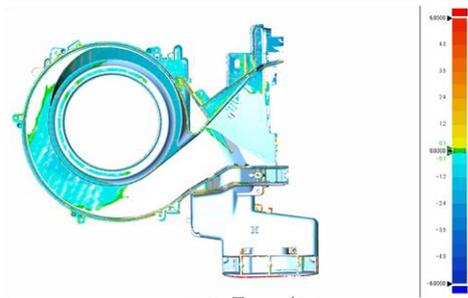
試験片評価からバイオ PE-CNF10 は CNF の配向による異方性を示すことから製品形状では成形後の反りが懸念される（図 6-25）。成形サンプルの形状測定を行い、反りの評価を実施した。



図 6-25 PE-CNF10 及び PP-タルクの寸法測定サンプル

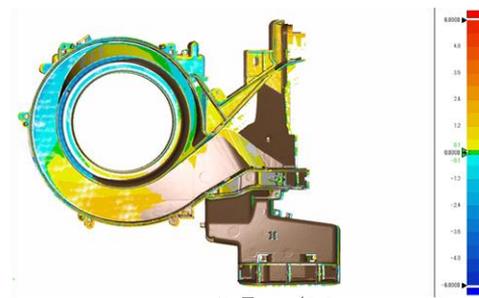
本検証では異方性の影響を成形サンプル全体の歪（反り含む）として確認するため 3D スキャンによる形状測定を実施している。今回比較したサンプルは、表 6-4 の成形条件②、④（射出樹脂温度 190 °C）にて型内冷却時間 30 秒のサンプルを使用した。図 6-26 に金型製品モデルと成形サンプルの形状乖離量をカラーマップにて比較した。バイオ PE-CNF10 で成形したサンプルは現状の PP-タルクと比較して反りの状態は異なるが、製品全体での反り量（金型製品モデルとの乖離量）はバイオ PE-CNF10 では最大値 Δ 4.2 mm、PP-タルクでは最大値 Δ 5.4 mm であった。このように今回の結果では、バイオ PE-CNF10 の異方性による寸法悪化は部品では見られなかった。これは試験片と比べて製品は複雑形状であるため、CNF の配向が製品全体ではランダムになったことが影響していると推定される。

バイオPE-CNF10 (ソリッド)

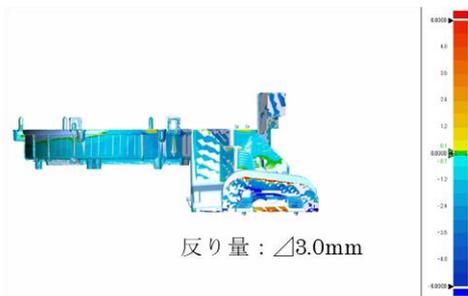


反り量： \triangleleft 3.0mm

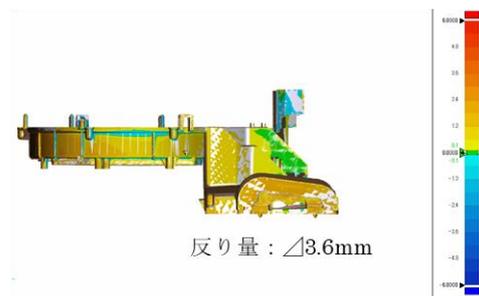
PP-タルク15 (ソリッド)



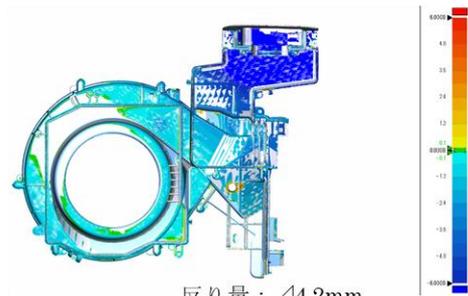
反り量： \triangleleft 3.6mm



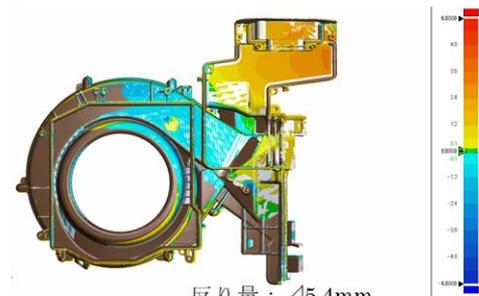
反り量： \triangleleft 3.0mm



反り量： \triangleleft 3.6mm



反り量： \triangleleft 4.2mm



反り量： \triangleleft 5.4mm

図 6-26 金型製品モデルとの比較による成形品の反り量評価結果 (3D スキャン測定)

6.4.4 バイオ PE-CNF10 (HS2011、タルクレス)の成形性評価結果

2020年に新たに CNF の分散性を向上させてタルクレス化しても、ほぼ同等の弾性率を発現し（図 6-5）、かつ流動性を改善した（図 6-1）バイオ PE-CNF10

(HS2011)が開発できたため、その材料を用いてエアコンケースの成形性の改善が見られるか評価した。成形性の検証では、エアコンケースの構成部品の中でも“複雑形状部品”や“大型部品”等主要な構成部品の全ての成形性の確認を行った。また、これらの部品を組み付けることでエアコンケース ASSY の作製が可能のため、その ASSY 評価を実施した（後述）。成形した部品は図 6-27 の①～④である。①及び②は複雑形状部品、③及び④は大型部品である。成形は射出温度 190℃で行った。①、②、④部品では射出速度 50 mm/sec ではショートするものが発生したが、射出速度のみを調整することで全ての部品を成形することができた。また、外観的にも焼けやウェルドライン、シルバーストリーク、フローマークなどは見られず良好であった（図 6-28）。成形条件とその他成形情報を表 6-7 に示す。今回のバイオ PE-CNF10 材料(HS2011、タルクレス)では、評価した全ての部品を成形することはできたが、市販製品で使用している PP-タルク材の成形性と比べると以下の課題が見られた。バイオ PE-CNF10 の成形では射出時のピーク圧を抑えるために材料の充填時間を PP-タルク使用時に比べて 1 割ほど長くしたが、それでも射出ピーク圧は約 2 倍であった。弊社での量産工程では、通常、エアコンケースを複数同時に成形する“セット取り”が主流となっており、射出ピーク圧が高くなると成形機の大型化が必要となることから材料粘度の更なる改善を期待する。

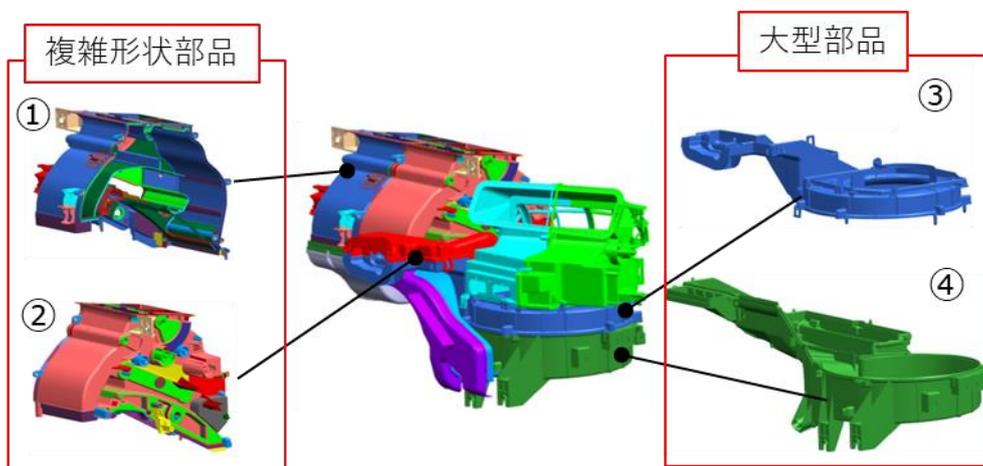


図 6-27 成形評価を行ったエアコンケースの構成部品

表 6-7 各部品の成形条件と射出時ピーク圧

部品 No.	ゲート数 [ヶ]	射出温度 [°C]		材料充填時間 [sec]		成形品重量 [g]		射出時ピーク圧 [MPa]	
		PE-CNF10	PP-タルク	PE-CNF10	PP-タルク	PE-CNF10	PP-タルク	PE-CNF10	PP-タルク
①	3	190	200	1.85	1.68	441.8	468.3	139	63
②	3	190	200	1.81	1.66	358.9	379.6	138	63
③	4	190	200	1.57	1.45	606.3	637.1	117	55
④	5	190	200	2.12	1.87	358.9	379.6	146	77

※金型設定温度は30°C共通
 ※保圧は20MPa共通



図 6-28 バイオ PE-CNF10 の成形品の外観

改良されたバイオ PE-CNF10 の流動性改善効果を更に詳しく見るため、射出温度を下げて成形を実施した。その結果、材料改良前では成形が不可能であった、低温の 170°C（射出速度：50 mm/s）でも成形できることを確認した（図 6-29）。

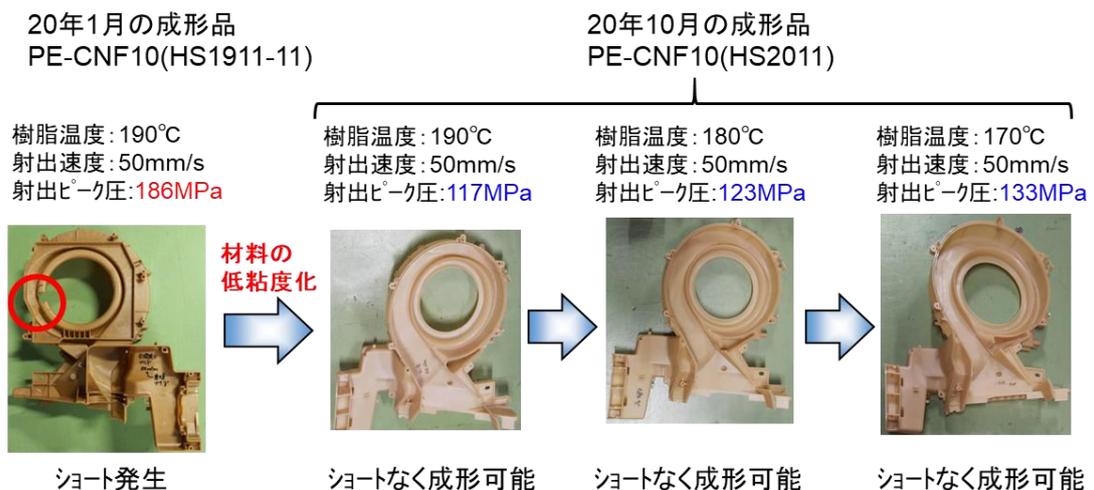


図 6-29 流動性を改良した PE-CNF10 (HS2011) による成形性評価結果

更に、上記①～④（図 6-29）よりも成形し難くなるケースの板厚を薄くした軽量化構造のエアコンケース金型を作成し、成形性の評価を行った。試作金型は流動品形状を踏襲するが、バイオ PE-CNF10 の低流動性を考慮してゲート点数は量産品の 1 点对し 3 点まで検討可能な構造とした。射出温度 190℃にて、2 点ゲート仕様で成形を試みるもショートが発生した（図 6-30）。そのため、3 点ゲート仕様に変え再度トライした所、射出温度 190℃にてショートなく成形することができたため、射出温度を 180℃ に下げても成形したところ同様にショートせずに成形が可能であった（図 6-31）。このように、ゲート数を増やす金型側の設計で材料粘度の影響を許容できることが確認できた。

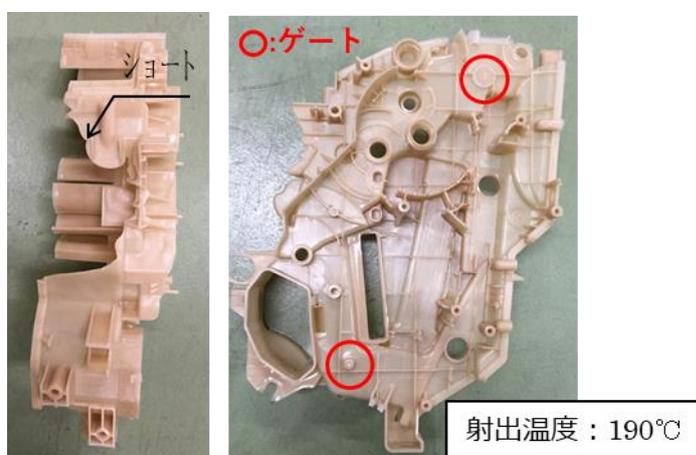


図 6-30 薄肉エアコンケース 2 点ゲート成形品

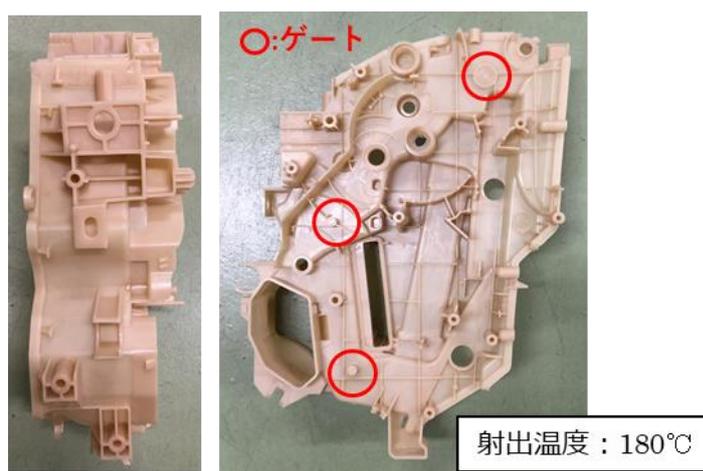


図 6-31 薄肉エアコンケース 3 点ゲート成形品

6.4.5 製品の VOC 量

成形した製品サンプルでも VOC 量の評価を行った。図 6-29 の 190℃ 及び 170℃ で成形したサンプルを用いた。評価結果を図 6-32 に示す。現行の PP-タルクと比較すると VOC 量は多いが、試験片の場合と同様に樹脂温度を 190℃ から 170℃ に低くすることで VOC 量は低減できることが分かった。

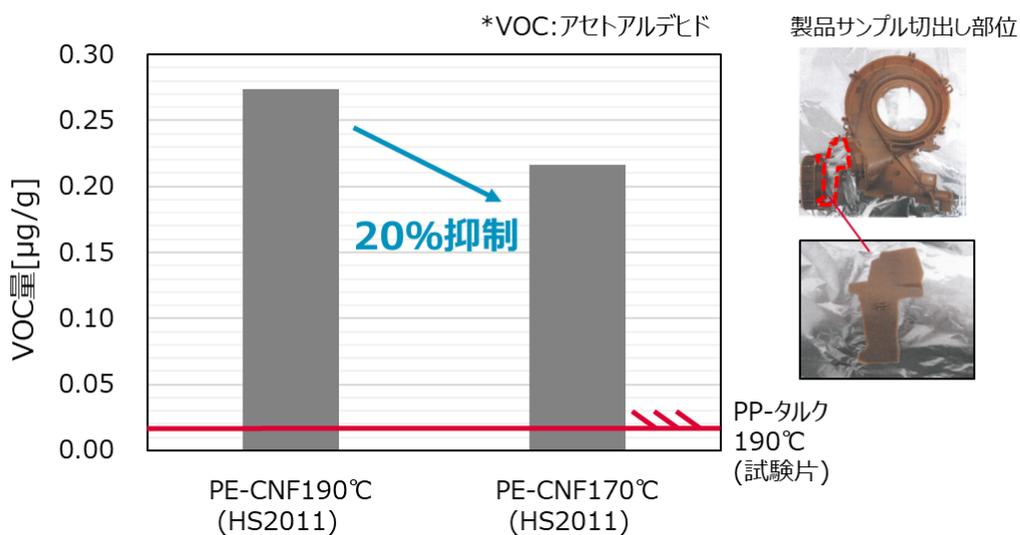


図 6-32 製品サンプルの VOC 発生量

6.4.6 エアコンケース ASSY 評価

6.4.6-1 機械的強度・振動伝達特性への影響評価（解析）

成形性が改良されたバイオ PE-CNF10 (HS2011、タルクレス) は量産エアコンケースで使用されている PP-タルク材に比べ曲げ強度・曲げ弾性率が低い結果が試験片評価にて得られていたため、先行検討として固有値解析と周波数応答解析を用い製品強度と振動伝達特性への影響について検証を行った。今回解析に使用したエアコンケースのモデルは、作製した成形サンプルの形状と若干異なるものの、これまでの知見から材料特性(ヤング率)の違いによる製品強度や振動伝達特性への相対的な影響の調査は可能である。一次共振時の成形品へ加わる最大応力を図 6-33 へ示す。解析結果によると、バイオ PE-CNF10 のヤング率が PP-タルクに比べ 500 MPa 低いことで共振周波数の低下 (51 Hz→48 Hz) と、最大変位量及び最大応力の増加 (0.835 MPa→0.900 MPa、6%増加) が確認された。最大変位量の増加は車両搭載時に周辺部品と干渉する恐れが出るため、基本的には材料の弾性率向上や製品形状での剛性対策が必要となる。図 6-33 の固有値解析結果の赤色部分が変位や応力が高い部位となっており、PE-CNF10 での変位量の増加が顕著である。

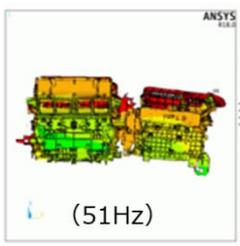
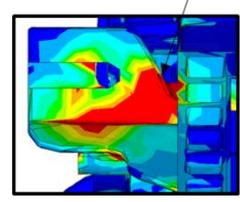
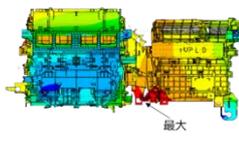
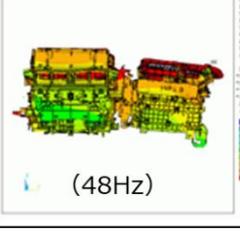
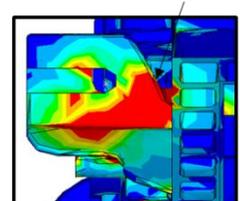
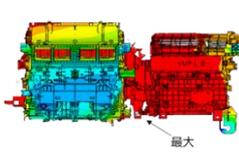
	変形モード (1次共振)	最大主応力コンタ (1次共振)	最大変位 (1次共振)
現行材料 PP-タルク ヤング率：3000[Mpa] ポアソン非：0.39 密度：1.01E-9 [g/mm ³] 1次共振：51Hz	 (51Hz)	max値 0.835[MPa] 	 最大
新材料 PE-CNF10 ヤング率：2500[Mpa] ポアソン非：0.39 密度：1.01E-9 [g/mm ³] 1次共振：48Hz	 (48Hz)	max値 0.900[MPa] 	 最大

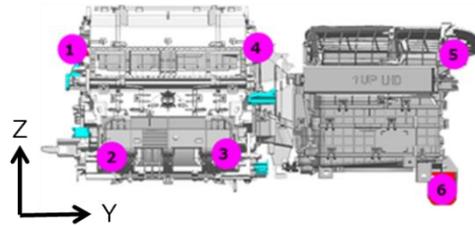
図 6-33 エアコンケース ASSY の固有値解析結果

次にエアコンケースの周波数応答解析の結果を図 6-34 に示す。本解析はエアコンケースの Z 方向に 1N の加振力で周波数を 0~1000 Hz で変化させた際の所定部位における応答特性をバイオ PE-CNF10 と PP-タルクで比較している。応答特性の抽出点は図 6-34 に示す HVAC ケース前面 (Front) と下面 (Bottom) で検証した。バイオ PE-CNF10 で成形したエアコンケースの場合、1000 Hz 近傍でイナータンス(応答性)の増加(=悪化)が見られた。これは PP-タルクと比較して 1000 Hz 近傍で振動が増幅し易くなり騒音面で悪化する可能性を示している。この差がエア

コンケースの機能上問題レベルにあるかどうかは、今後実機での検証が必要である。

■周波数応答解析

- ・周波数範囲 0~1000Hz
- ・加振方向 +Z方向
- ・加振力 1 [N]
- ・HVAC取付点 ●



	イナータンス(Front)	イナータンス(Bottom)
現行材料 PP-タルク ヤング率：3000[MPa] ポアソン非：0.39 密度：1.01E ⁻⁹ [g/mm ³] 1次共振：51Hz		
新材料 PE-CNF10 ヤング率：2500[MPa] ポアソン非：0.39 密度：1.01E ⁻⁹ [g/mm ³] 1次共振：48Hz		

図 6-34 周波数応答解析結果

6. 4. 6-2 実機の性能評価

バイオ PE-CNF10 を使用した際、解析にて最大変位量と最大応力量の増加が見られたことから、車両振動に耐え得る剛性を有するか確認するため実機評価を実施した。実機評価に使用するエアコンケース ASSY サンプルは、バイオ PE-CNF10 で成形したエアコンケースに市販品で使用する構成部品を組んで製作した。今回エアコンケースを成形した試作金型はバイオ PE-CNF10 材料の成形収縮率までは反映できていない金型モデルであったが、後加工無しで全ての部品を組み付けることができた。これは既存の PP-タルクより型内寸法を正確に出し易い(成形収縮率が小さい)可能性が考えられるが、今回成形収縮率の確認までは実施できていない。エアコンケース評価は試験片評価及び解析検討で抽出された2つの懸念点、①強度・弾性率が低い、②靱性が低いの影響を調査するために次の4つの評価を行った。

- ・高温放置試験
- ・熱衝撃試験
- ・周波数応答特性試験

・振動試験

評価サンプルの外観は図 6-35 となっている。

バイオPE+CNF品

エアコンケース車両後方側



エアコンケース車両前方側



PP-タルク品

エアコンケース車両後方側



エアコンケース車両前方側



図 6-35 エアコンケース ASSY 評価サンプル

高温放置試験の結果に関して報告する。本試験は製品の静的使用環境下で製品の初期品質として明らかな問題がないか確認する試験である。具体的は、エアコンケース ASSY が高温環境下で変形するなどにより風洩れの悪化がないかを確認した。風洩れ測定は図 6-36 のように全ての部品を組んだ状態で部品勘合部からの風洩れ量を試験前後で測定して比較した。また高温放置試験は夏場の炎天下放置された車室内を想定し 80°C 環境で所定時間エアコンケース ASSY を放置する試験となっている。通常試験前後での風洩れ量が所定値以下であることを確かめるが、バイオ PE-CNF10 で成形したエアコンケース ASSY は成形収縮率まで考慮していない金型を流用した理由により、初期段階で風洩れ量の多い部位があったため、暫定処置として試験前後での風洩れ変化量で検証した。結果を図 6-37 に示す。バイオ PE-CNF10 エアコンケース ASSY は市販の PP-タルクのエアコンケース ASSY と比較して、高温放置試験後に風洩れ量の変化が大きくなる結果であった。これは材料評価の段階でバイオ PE-CNF10 の高温時曲げ強度や曲げ弾性率が PP-タルクに比べそれぞれが半分ほどとなっていることからクリープによる変形が要因と推測する。変形はある程度製品形状でカバーできるが、製品重量に影響するため材料の高温特性向上を期待する。



図 6-36 風洩れ測定箇所

製品外部への風洩れ

サンプル	測定部位	試験結果			判定
		初期 [m/sec]	試験後 [m/sec]	変化量 [m/sec]	
PE-CNF10	①ケース嵌合部、ドアシャフト貫通部 及びヒーターコア外周部(パッキン部)	4.68	7.670	2.990	×
	②MODE*アッセル部	0.047	0.109	0.062	○
PP-タルク (現行)	①ケース嵌合部、ドアシャフト貫通部 及びヒーターコア外周部(パッキン部)	0.750	0.85	0.100	○
	②MODE*アッセル部	0.057	0.054	-0.003	○

製品内部のシール性

サンプル	測定部位	試験結果			判定
		初期 [m3/min]	試験後 [m3/min]	変化量 [m3/min]	
PE-CNF10	VENT吹き出し	0.016	0.012	-0.004	○
	DEF吹き出し	0.032	0.079	0.047	○
PP-タルク (現行)	VENT吹き出し	0.011	0.013	0.002	○
	DEF吹き出し	0.033	0.033	0.000	○

図 6-37 高温放置試験の結果

次に熱衝撃試験の結果を報告する。エアコンケース ASSY は材質や形状の異なる複数の部品を組合せた構成になっており、急激な温度変化では部品間の寸法変化(線膨張係数差および温度差)が異なることで製品機能上の問題が発生することがある。バイオ PE-CNF10 のエアコンケース ASSY は、市販エアコンケース ASSY に比べてバイオ PE-CNF10 材料の分だけ材料の種類が増えたため、エアコンケース ASSY 内での寸法変化の影響が懸念されるため熱衝撃試験を実施した。この試験は所定温度範囲で急激な温度変化を繰り返し行う試験となっており、今回は比較的初期段階で機能上の問題が発生しないかについて検証した。影響の確認方法については前述の高温放置試験と同様、試験前後での風洩れ量の変化度合いについて比較した。風洩れ量はエアコンケース ASSY 内部の配風板を変えることで内部の圧力状態を複数パターン替えて最も悪かった結果を図 6-38 に示した。熱衝撃試験後のエアコンケース ASSY の外観を図 6-39 に示す。ケース勘合部の隙間が広がっている部分があることを確認できる。更に図 6-40 に見られるようにビスで固定した箇所の近傍でケースに亀裂(割れ)が発生している。亀裂が発生した部位を観察すると、ビスで固定する台座(受け面)があるが、ケースに近い部位では隙間が見られるのみ対しケースから離れた位置はビスでぴったり密着した状態で固定され

ていることから亀裂が発生した部位には予期しない応力が加わっていた可能性が考えられる。亀裂を開き破面の SEM 観察を実施したところ、樹脂が伸びている様子が見られた。また、新品を折り曲げて強制破壊した破面も同様に観察したところ、冷熱衝撃試験による破面と同じ樹脂の伸びが見られたため、冷熱衝撃試験品は静的な応力により破壊が進行していると考えられる。以上から、無理なビス締めや冷熱時の熱履歴による変形によってビス止め部に応力集中し破壊したと推定される。

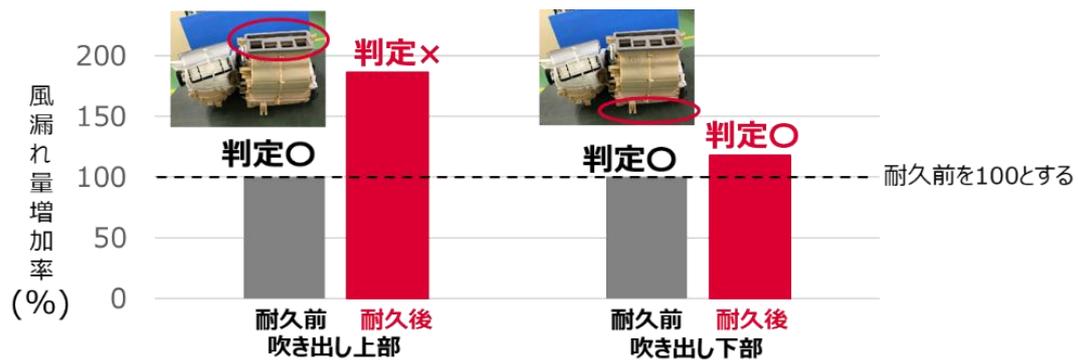


図 6-38 熱衝撃試験前後での風洩れ量変化



図 6-39 風洩れ測定箇所

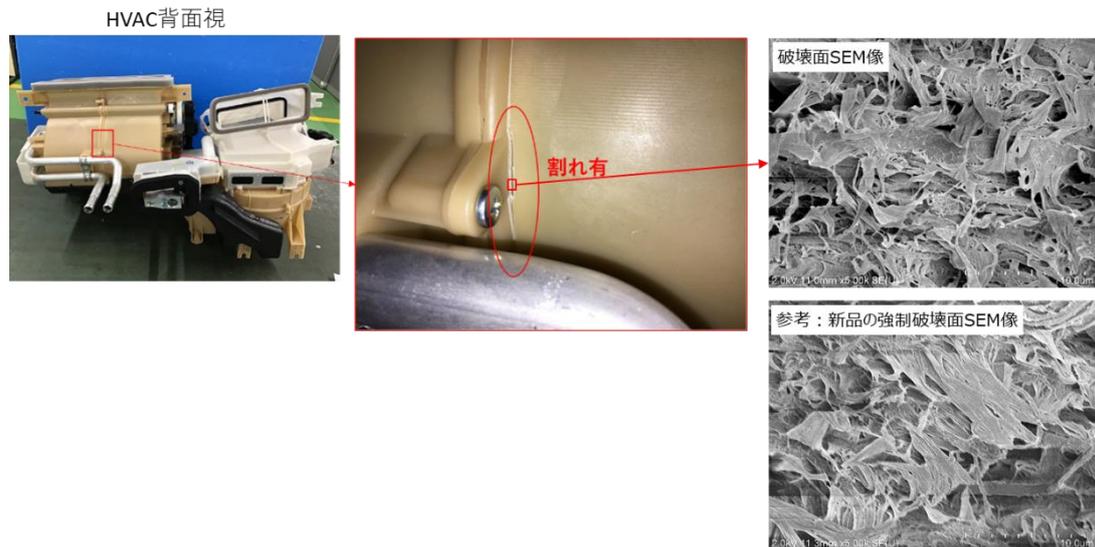


図 6-40 熱衝撃試験での破損箇所

周波数応答特性は、先の解析結果では現行の PP-タルクに対しバイオ PE-CNF10 の材料特性（強度・弾性率）の低下に起因した 1 次共振の周波数低下が確認された。そこで解析結果の検証のため、実機で応答特性を測定した。試験方法は図 6-41 にあるようにエアコンケース ASSY を車両搭載状態を模擬して固定するためのアングルへ固定し、そのアングル全体を加振器の上に取り付けた後、全体を 5 N で 0 Hz ～100 Hz に推移させながら加振している。また、振動を加えた際の応答出力を取るため、図 6-42 に示す部位 (①～⑥) へ振動ピックを張り付けている。結果を図 6-43、図 6-44 へ示す。現行の PP-タルク材料のエアコンケース ASSY からバイオ PE-CNF10 材料へ変わることによって共振周波数は 61 Hz → 54 Hz へ低下することが確認できた。更に共振倍率は現行 PP-タルク材料での最大値が 8.5 倍であったのに対しバイオ PE-CNF10 材料では 11.0 倍と約 3 割悪化することが判った。どちらも解析と同傾向を示すことが確認できた。ただ絶対値としては、解析結果に対し実機の 1 次共振周波数の低下率が高目に出ており、原因としては解析に使用したバイオ PE-CNF10 のヤング率より今回入手した改良バイオ PE-CNF10 の実際の実験特性が低かった(曲げ弾性率 2500 MPa → 2000 MPa)ことも関係していると考えられる。

<試験状態>

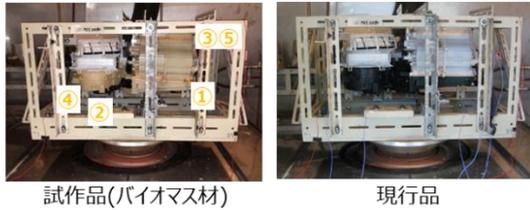


図 6-41 評価状態

(測定部位)

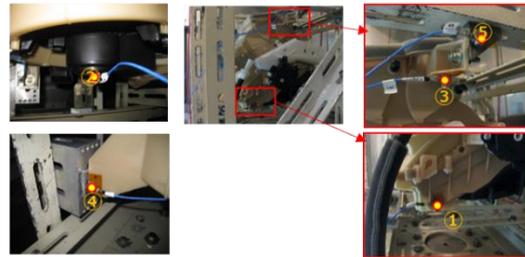


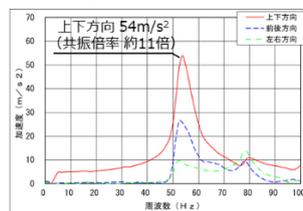
図 6-42 振動ピック取付部位

(共振周波数)

	試作品(バイオマス材)	現行品
①ヒ-ケース部	11.0倍/54Hz 2.2倍/80Hz	3.5倍/61Hz 4.4倍/71Hz 5.7倍/81Hz
②ア-ケース部	6.9倍/58Hz 3.3倍/80Hz	8.5倍/61Hz 5.7倍/73Hz
③ヒ-ケース車両取付部	3.2倍/53Hz	共振なし
④ア-ケース下側車両取付部	共振なし	共振なし
⑤ヒ-ケース車両取付治具部(参考)	共振なし	共振なし

図 6-43 各部位での 1 次共振

バイオPE-CNF10ケース
最大共振部位：①



現行PP-タルクケース
最大共振部位：②

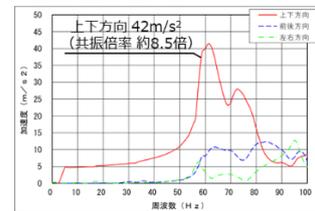


図 6-44 最大 1 次共振部位での応答波形

振動試験においては、バイオ PE-CNF10 では現在使用している PP-タルクと比べ材料強度および弾性率が低い上、前述のエアコンケース ASSY の 1 次共振では 3 割ほどの共振倍率上昇が見られたことから、車両搭載時の振動 G に対しバイオ PE-CNF10 のエアコンケース ASSY が耐えられるか懸念される。そこで車両搭載時の振動衝撃に耐えられるか実機検証するため振動評価を実施した(常温環境)。搭載状態は図 6-45 にあるよう車両搭載状態を模擬できるようにアングルで固定しアングル毎加振台へセットしている。また加振方向は通常上下前後左右の 3 軸で検証を行うが、今回は簡易的に上下(天地)方向の加振のみ実施した。実機試験では評価開始から 80 時間～100 時間の間で HVAC をアングルへ固定した取付部近傍でケースの破損が発生している。破損状態を図 6-46 に示す。写真の 1～6 の番号は図 6-45 に記載された場所を表している。外観上の破損状態から推測すると No. 3 の破損が最も激しい事からこちらが初めに破損したことでその上方にあたる No. 1 と No. 2 に負荷が掛り 2 次的に破損したように推測する。また今回の振動試験では、取付部の破損によって中断する形となったが、車両取付部以外で目立った破損は見られなかった。

強度不足に対しては製品形状でも対策は可能であるが、材料の改善との両面で解決することが望ましいと考える。

(試験状態)

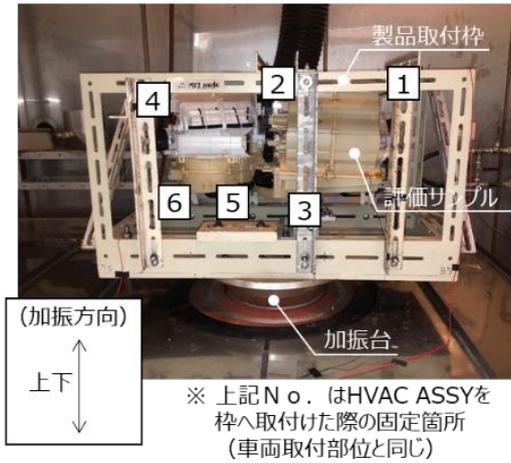


図 6-45 振動試験機搭載状態

【結果】

(各取付部位)

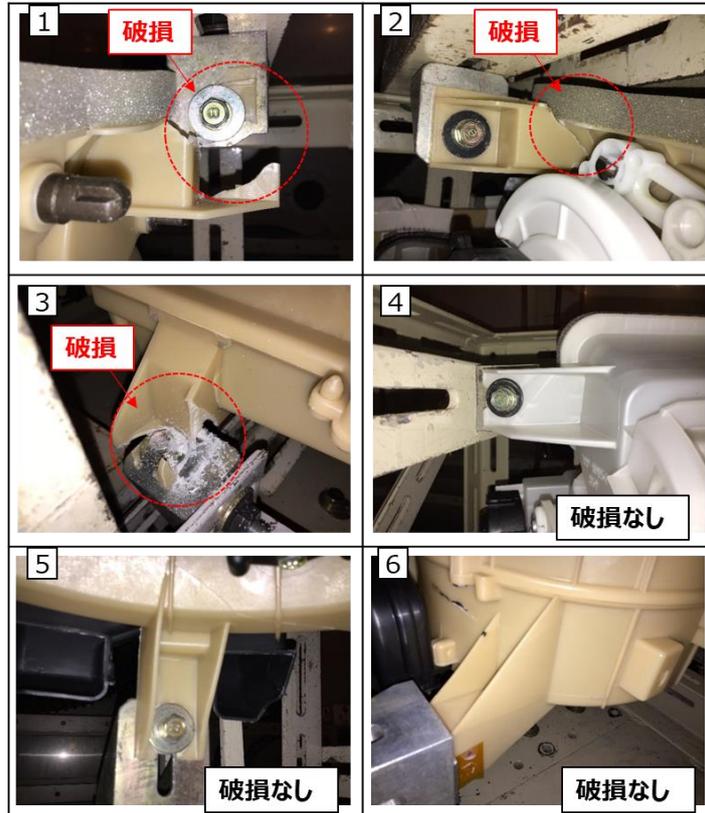


図 6-46 振動試験後品の取付部拡大写真

6.5 本章のまとめ

PE-CNF10 材料については成形性の支配因子である熔融粘度は成形温度を 10°C 上げることでエアコンケースで実績のある PP-CNF10 材料と同等レベルにすることができ、成形温度 190°C でエアコンケースを作製することが可能であった。射出速度を上げる、ゲート数を増やす等の手法を導入すると、成形温度 170°C でも成形が可能なが分かった。ただし、エアコンケース部品にはさらに大型形状部品や薄肉・複雑形状部品があるため、型構造や成形条件改良に加え、材料面の成形性改良(低粘度化など)が必要と考える。機械物性の要求特性である曲げ弾性率(TD 方向)は $2.0\text{--}2.2\text{ GPa}$ であり、現行の PP-タルク材料 (3.0 GPa) より低かったため、CNF の更なる解繊・分散性向上に加え、CNF 量の増量等の検討が必要である。PE-CNF10 材料の揮発性有機化合物(VOC)の量は、現行材料の約 10 倍であったが、成形温度 170°C に下げ後処理(アニール)により同等レベルまで低減可能なことが分かった。しかし生産性の悪化が懸念されるため、CNF(化学修飾部を含む)の耐熱性向上及び成形温度の低減を検討していく。エアコンケース ASSY の耐久評価結果は、高温放置試験後及び熱衝撃試験後に風洩れ量の変化が大きくなる結果であった。これはバイオ PE-CNF10 の高温時の曲げ強度や曲げ弾性率が PP-タルクに比べて低いことからクリープによる寸法の変形が要因と推測する。

第7章 実装検討2：金型を用いたエアクリーナケース試作と評価

7.1 調査の目的

植物由来であるバイオポリエチレン(PE)とセルロースナノファイバー(CNF)とで構成される CNF 強化 PE の物性を評価し自動車向けエアクリーナケースの材料への適用が可能か検討する。また、実際にエアクリーナケース型にて射出成形による試作を実施し成形性、製品性能等を現在の使用材料品と比較し材料代替が可能か検討を実施する。

7.2 材料評価結果

評価にはバイオ PE に CNF を 10 wt%添加したバイオ PE-CNF10(タルク入り)を使用しテストピースを射出成形にて規定の形に成形したものを使用した。また、現在使用しているポリプロピレンにタルクを 20 wt%添加した材料 PP-TD20 との比較を実施した。

表 7-1 機械的物性

特性項目			今回検討材 PE-CNF10	現在使用材 PP-TD20	
物理的・ 化学的性質	密度(g/cm ³)		23℃	1.03	1.05
	熱的性質	荷重たわみ温度(℃)		1.8MPa	102
成形収縮率 (%)		20(MPa)	MD	1.45	—
			TD	2.20	—
		40(MPa)	MD	1.21	—
	TD		1.53	—	
機械的性質	引張強度(MPa)		23℃	42.9	37.8
			80℃	18.7	19.6
			120℃	7.3	10.5
	引張弾性率(MPa)		23℃	2070	3453
			80℃	818	1040
			120℃	326	510
	引張破壊ひずみ(%)		23℃	5.3	9.0
	曲げ強度(MPa)		23℃	50.0	58.8
			80℃	20.3	23.2
			120℃	8.27	12.7
	曲げ弾性率(MPa)		23℃	2540	3540
			80℃	999	950
			120℃	437	420
シャルピー衝撃強度 (KJ/m ²)ノッチ有 ノッチ無		0℃	2.3	—	
		23℃	2.3	2.6	
		23℃	21.0	—	
ロックウェル硬度(HRR)		23℃	64	107	
成形性	MFR(g/10min)		230℃	2.7	21

7.2.1 密度

バイオ PE-CNF10(タルク入り)は PP-TD20 とほぼ同等であり、PP-TD20 から代替しても重量の増加は無いと判断出来る。但し、他の物性の影響から板厚変更や補強構造等の設計変更が必要な場合はその限りではない。

7.2.2 曲げ強度、曲げ弾性率

いずれも製品の剛性に起因する項目であり、PP-TD20 と比較して低いため改良が必要であるが製品性能評価より設計の適正化を図ればその限りではない。

7.2.3 荷重たわみ温度、引張強度

いずれもバイオ PE-CNF10 の方が PP-TD20 より高いためクリープ性能は同等以上と推測する。特に、荷重たわみ温度はバイオ PE-CNF10 がポリプロピレンより融点の低いポリエチレンベースなのにも関わらずポリプロピレンベースの PP-TD20 より 20°C 以上高い事はポリプロピレンベース材からの代替の可能性を有する。

7.2.4 MFR(流動性)

バイオ PE-CNF10 の方が 1 桁低いため成形性(樹脂充填性)に悪い影響を与える可能性は考えられるため、流動性に関する物性を追加で評価した。

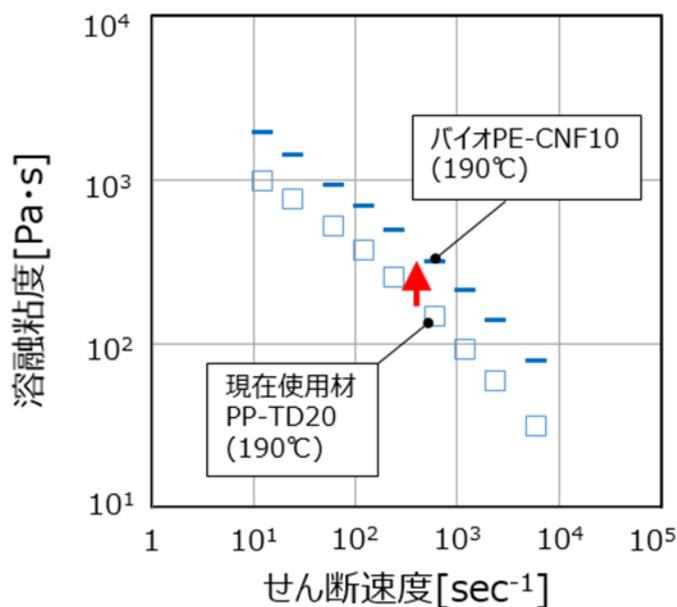


図 7-1 せん断速度と溶融粘度の関係 (190°C)

バイオ PE-CNF10 と PP-TD20 のせん断速度毎の熔融粘度を測定した。同じ温度の場合、バイオ PE-CNF10の方が熔融粘度が高いため、樹脂の型内への充填性がPP-TD20に比べ劣ると推測する。(図 7-1 参照)

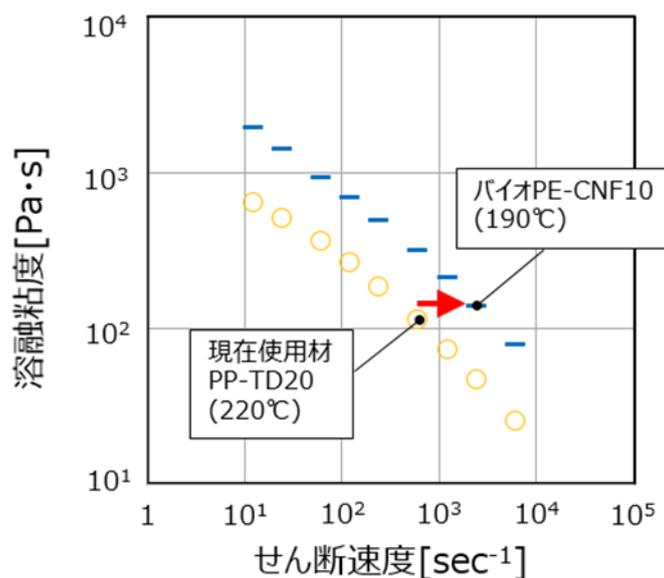


図 7-2 せん断速度と熔融粘度の関係(熔融粘度を合わせ込んだ場合)

バイオ PE-CNF10 の型内充填性を PP-TD20 と同等にさせるためにはバイオ PE-CNF10 のせん断速度を PP-TD20 より更に向上させる事が必要。(図 7-2 参照)つまり成形時の射出速度を更に上げて樹脂を型に充填する必要があると考えられる。

7.2.5 バーフロー試験

実際の型の中での流動を模した試験(蚊取線香型の金型に樹脂を押し出し流れた距離を測定)であり PP-TD20 とバイオ PE-CNF10 を比較した。(図 7-3 参照)

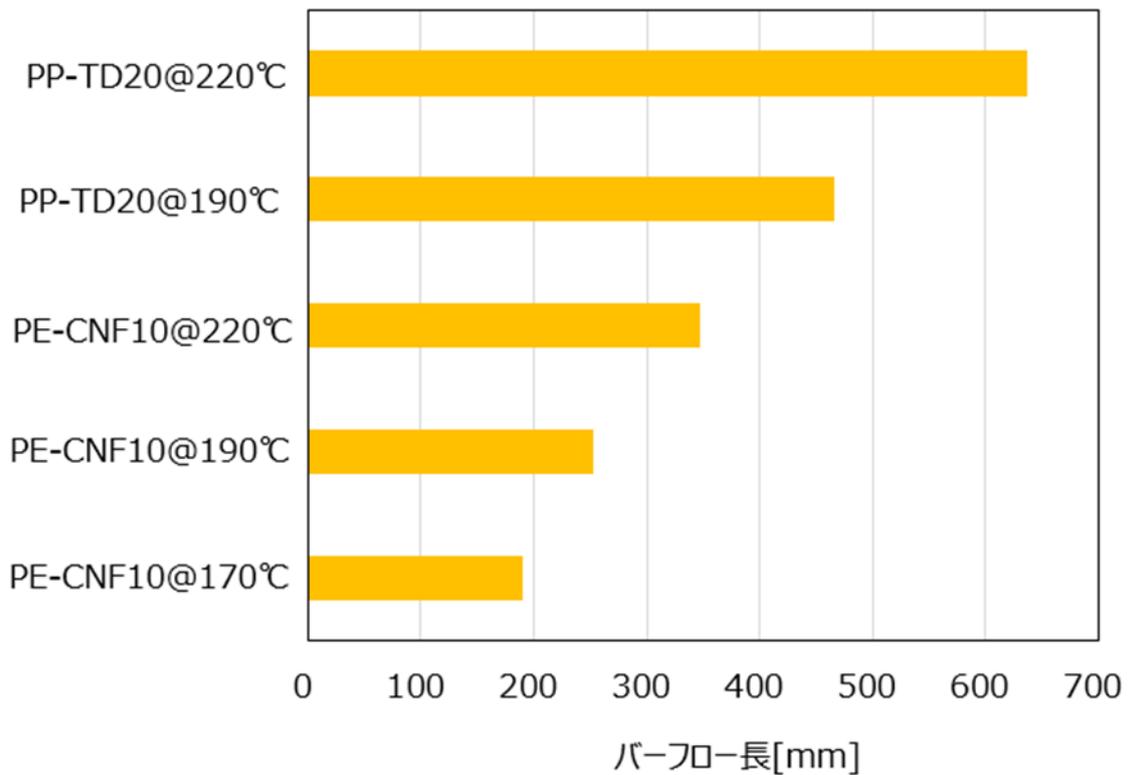


図 7-3 バーフロー試験結果

バイオ PE-CNF10 は PP-TD20 と比較しバーフロー長が明らかに短く成形性(型内への樹脂充填性)が劣ると推測。本評価で樹脂温度を 220°C より上げなかったのはバイオ PE-CNF10 中の CNF 自体の劣化を考慮したため。

7.3 簡易形状による成形シミュレーション

実成形試作の前に簡易形状による成形のシミュレーションを実施した。まずは樹脂流動シミュレーションにおいて 7.2 で実施したバーフロー試験結果と一致する様なパラメーターが設定出来るか調査した。

表 7-2 バーフロー試験とシミュレーションの結果

樹脂温度	実験	シミュレーション
170℃ バーフロー長	 190mm	
190℃ バーフロー長	 253mm	
220℃ バーフロー長	 347mm	

シミュレーションは概ねバーフロー試験結果と一致する事が解った。(表 7-2 参照)

従って、本シミュレーションで設定したパラメーターを使用して簡易形状での成形シミュレーションを実施した。使用した簡易形状は図 7-5 に示す。

簡易形状は図 7-4 で示した実際のエアクリナーケースの下側の形状を単純化した形状とした。また、大きさは普通車向けの一般的な大きさとし、板厚、リブ等の設計も概ね同様とした。



図 7-4 エアクリーナ(写真)

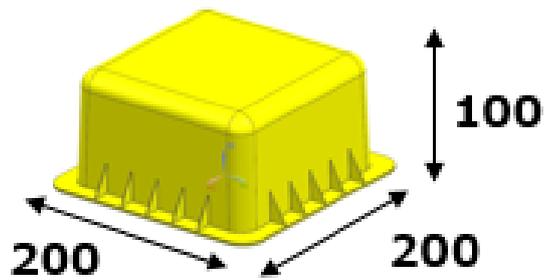


図 7-5 シミュレーションに使用した簡易形状

以下図 7-6 に、成形のシミュレーション結果を示す。

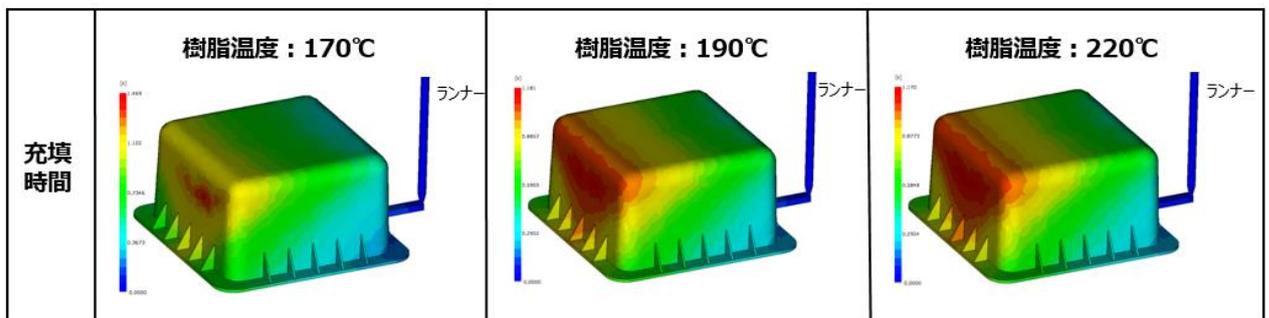


図 7-6 成形シミュレーション結果

最大射出圧（200 MPa）で樹脂温度 220℃の時に欠肉無く成形可能となった。

（図 7-6 参照）

しかし、樹脂温度 220℃では射出成形機内での滞留（成形トラブルによる生産中断時や休憩による生産中止時等）により材料（PE、CNF）の劣化が懸念される。

実際には多点ゲート化やホットランナー化等により成形性を補える型設計や製品設計が必要になる可能性も想定する。

上記のシミュレーションに基づき簡易形状型による実成形試作を実施した。

樹脂温度 220℃であると材料の劣化が想定されるため、まずは少々低い樹脂温度 210℃で成形を実施した。

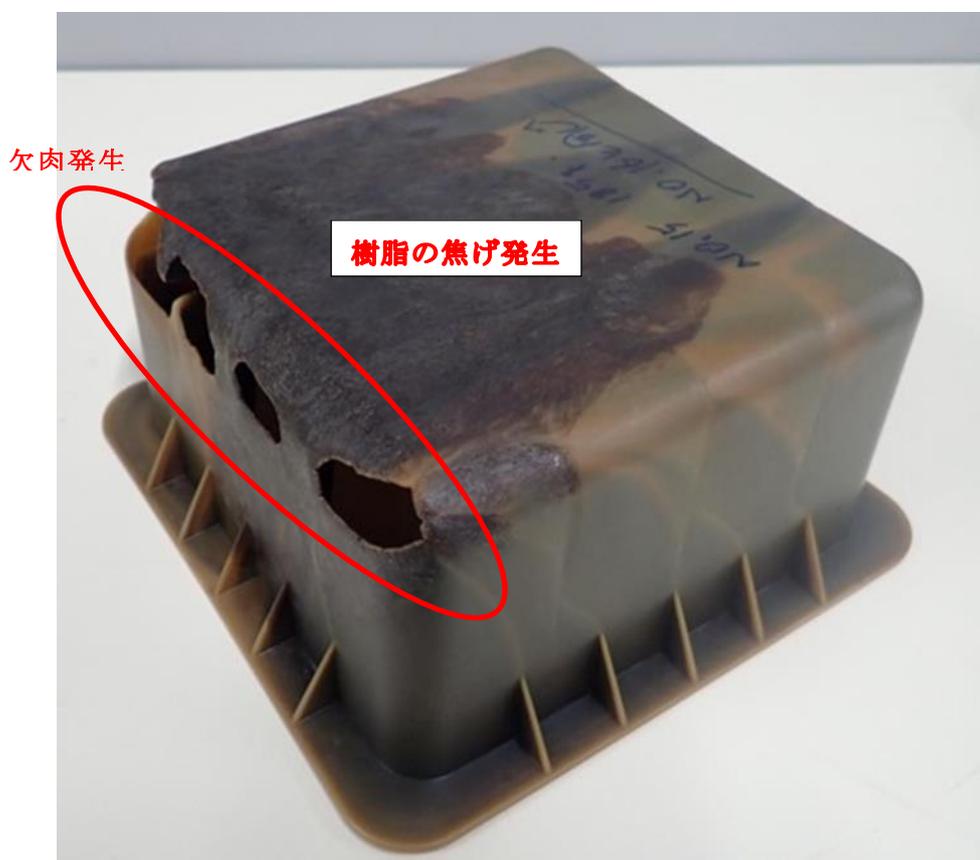


図 7-7 簡易形状型による成形試作品

<成形条件>樹脂温度：210℃、金型温度：40℃

<製品重量>185 g

<その他>射出成形機バレル内滞留時間：15 min

材料劣化を防ぐためシミュレーションで樹脂充填可能な樹脂温度より 10°C 低い 210°C で成形した。

シミュレーションにおいて最終的に樹脂が充填された部位とほぼ同じ部位で欠肉が発生した。成形品(樹脂)自体も焦げ(黒く変色)が発生した。(図 7-7 参照)

欠肉の発生原因として、型内のガス抜きが不十分である可能性が考えられる。また、材料の射出成形機バレル内での滞留時間の影響も考えられる。焦げの発生に関しても型内に充満したガスでの材料劣化(ガス焼け)が考えられる。

7.4 バイオ PE-CNF10(タルク入り)のエアクリーナケース型による成形性確認

使用する実成型の選出に際し、本来は最新の車種の型を使用する事が、より現状に即した結果が得られるが、現使用型を使用する事のリスク、保全面でのバックアップ等を考慮し補給部品となった型の中から適する型を選出した。型の選出基準として、樹脂充填をし易くするため簡易型より一回り小さい型とした。

シミュレーションで樹脂が充填可能であった条件(樹脂温度：220°C、金型温度：40°C で成形を実施し問題無く成形可能であった。

(図 7-8、7-9、7-10、7-11 参照)

但し、一部にガス焼けの形跡が見られた。(図 7-12 参照)

簡易型での成形時に顕著に見られたガスによる焦げ現象と同じ要因であると推測するが、その原因が型のガス抜き構造の違いなのか材料自体のガス発生量の違いなのかは不明。

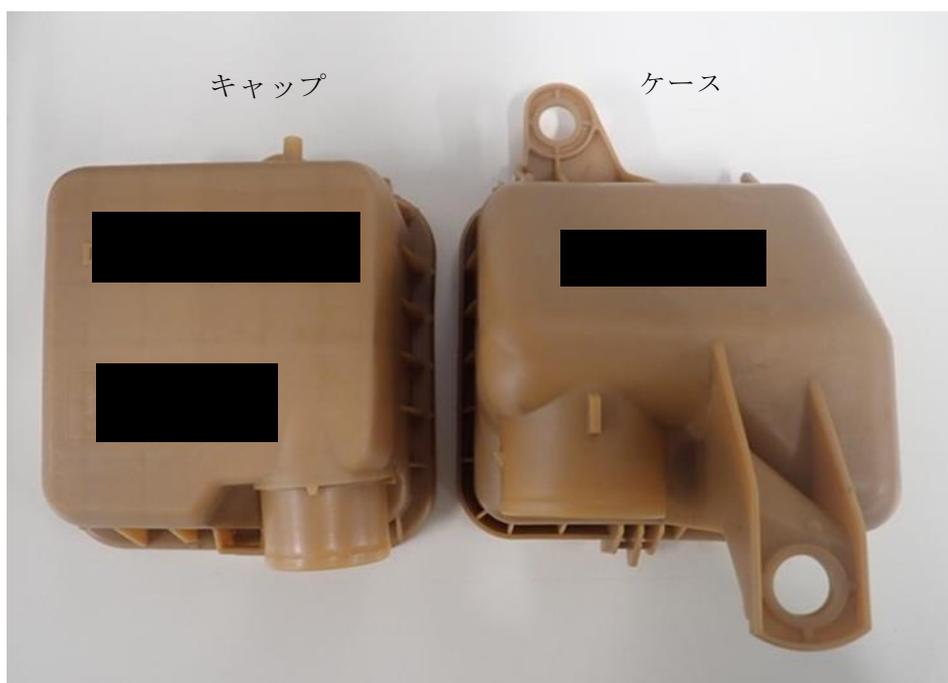


図 7-8 エアクリーナケース製品形状で成形品(上面視)



図 7-9 エアクリーナケース製品形状で成形品(側面視)



図 7-10 従来材でのエアクリナーケース成形品(上面視)



図 7-11 従来材でのエアクリナーケース成形品(側面視)

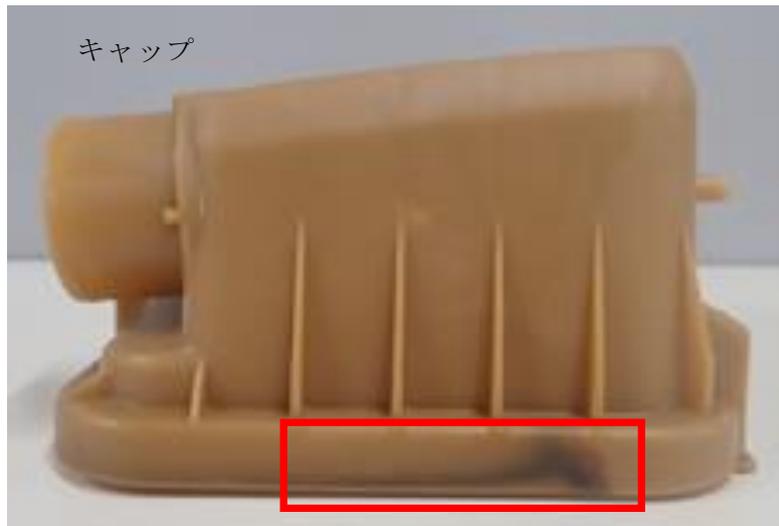


図 7-12 流動端末でのガス焼けの形跡

後に追加で京都大学よりタルクを添加していないバイオ PE-CNF10 が提供されたため、同様に流動性(バーフロー試験)と成形性の確認を実施した。

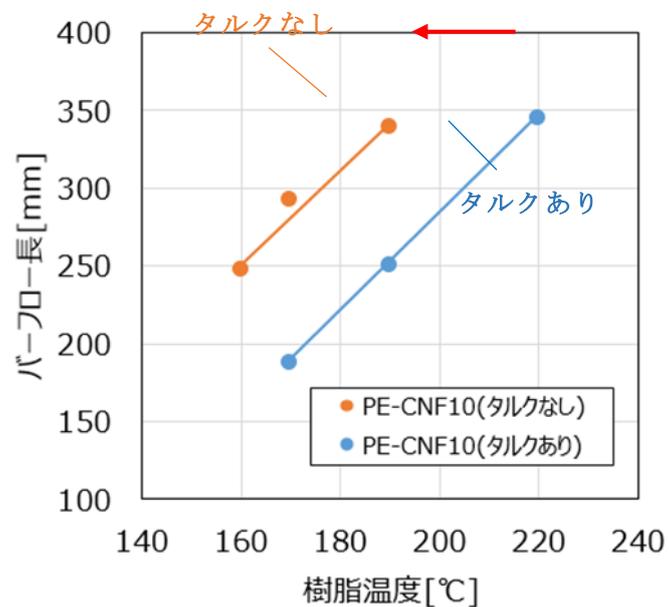


図 7-13 タルク添加していないバイオ PE-CNF10 の流動性比較
(射出圧 80MPa 固定)

タルク添加のないバイオ PE-CNF10 はタルク添加のあるバイオ PE-CNF10 と比較し流動性が飛躍的に向上している事が解る。(図 7-13 参照)

成形性確認では事前に別形状にて低温での成形が可能であったとの事象を把握していたため、樹脂温度 160°C(ノズル実測温度 170°C)で成形を実施した。

成形初めはキャップ側面にガス焼けによる欠肉が発生したが、射出速度を下げる事で欠肉が解消した。これは樹脂の充填性が非常に良いためにガスが抜けきるまえに樹脂が冷却され流動性が失われるため欠肉現象として発生したと推定。

(図 7-14 参照)

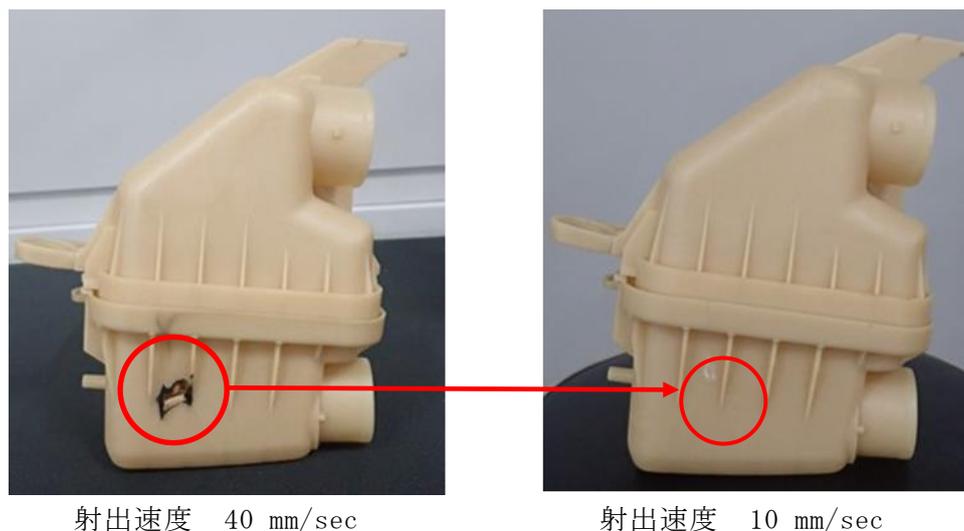


図 7-14 タルク添加の無いバイオ PE-CNF10 の成形性

PP-TD20 での生産時の成形温度は 210°C 以上であるがバイオ PE-CNF10 の場合 160°C で成形可能であれば電力消費量の削減やコスト低減(冷却時間の短縮による生産サイクルタイムの短縮)も期待出来る。

更に低温で成形可能なため従来より感じられた臭いに関しても殆ど無い事を確認した。これは、内装部品への適用の際にも有効となると考えられる。

7.5 バイオ PE-CNF10(タルク入り)のエアクリーナケースの製品性能評価

バイオ PE-CNF10 で成形したエアクリーナケースの主な製品性能評価を実施した。(評価項目と評価基準は表 7-3 参照)

表 7-3 今回実施した主な評価項目と評価基準

材料	項目	評価基準
タルクあり	寸法精度 (平面度)	偏差 0.2mm 以下
	振動ダスト漏れ試験	破損、亀裂等異常なきこと ダスト漏れなきこと
	高温放置	破損、亀裂等異常なきこと
	冷熱サイクル	破損、亀裂等異常なきこと
	面剛性	現号材(タルク材)と比較
	落錘	落下高さ ≤ 30cm で破損なし
	振動耐久	破損、亀裂等異常なきこと
タルクなし	VOC 測定	各成分基準値以下

7.5.1 寸法精度(平面度)

ケースとキャップの合わせ部のフィット性を平面度として基準化した項目。合わせ部の 24 点を測定し基準 3 点 A、B、C(図 7-15 参照)から形成される面からの偏差をグラフ化した。

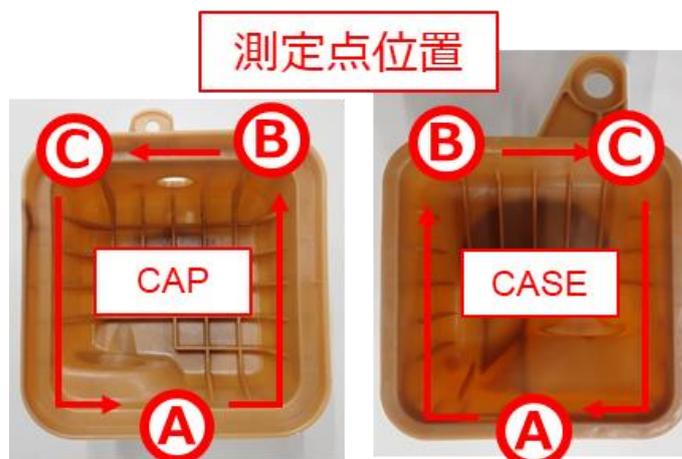


図 7-15 平面度の基準点測定位置

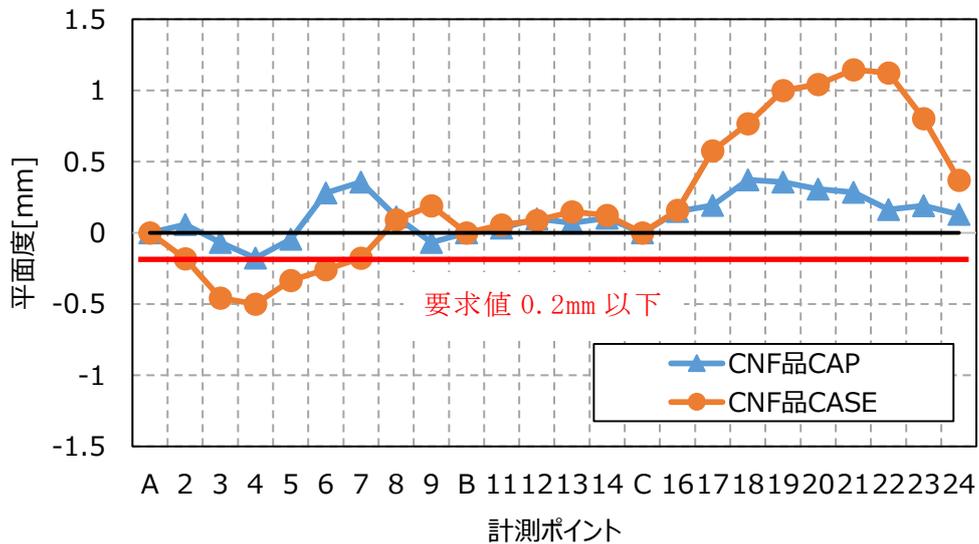


図 7-16 平面度の基準点からの変位(耐久前)

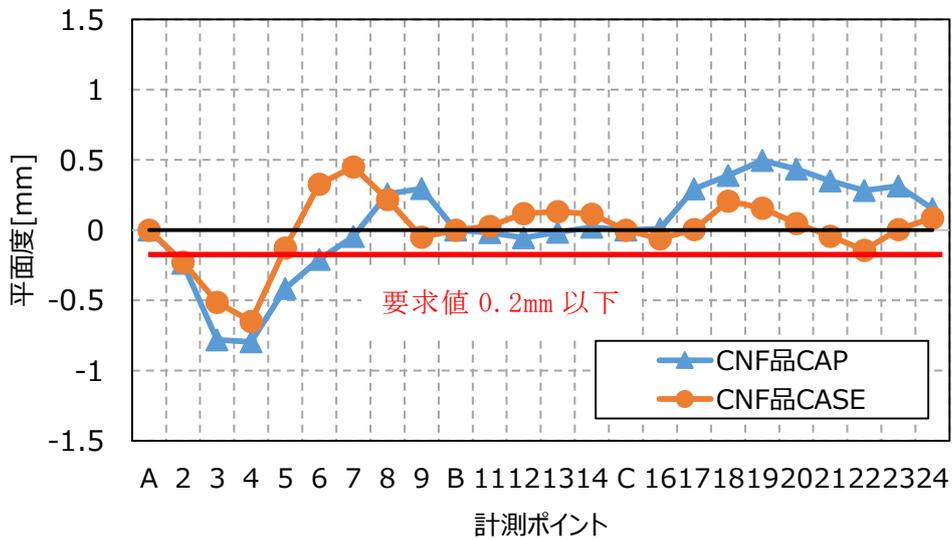


図 7-17 平面度の基準点からの変位(耐久後)

耐久前においてもケースの AB 間で要求値を満たさない部位がある。また、耐久後においてケース、キャップ共に要求値を満たさない部位がある。
(図 7-16、7-17 参照)

対策として、材料自体の剛性向上改良や設計の工夫(平面部の板厚アップや変形防止のリブ追加等)により改善が可能と考える。

尚、本製品では実際にはケースとキャップの間にパッキンが挟み込んであり必要性能であるエアシール性能には問題無い事を確認している。

7.5.2 冷熱サイクル

クランプ部の1ヵ所に変形が見られるが亀裂や破損の発生は無く問題ない。

(図7-18 参照)



図7-18 冷熱サイクル試験後の外観

7.5.3 面剛性

成形品を指定のハンマーにてハンマリングし(ハンマリング個所は図7-19参照)、固有振動数のピーク位置を確認し固有振動数 \propto 剛性より、高周波数領域にピークを持つほど剛性が高いと判定する。

今回はPP-TD20と比較し低周波数領域にピークがあるためPP-TD20に比べ全体剛性が低いと判定。(図7-20参照)

PP-TD20と同等の面剛性にするための対策としては寸法精度と同等の手法が考えられる。

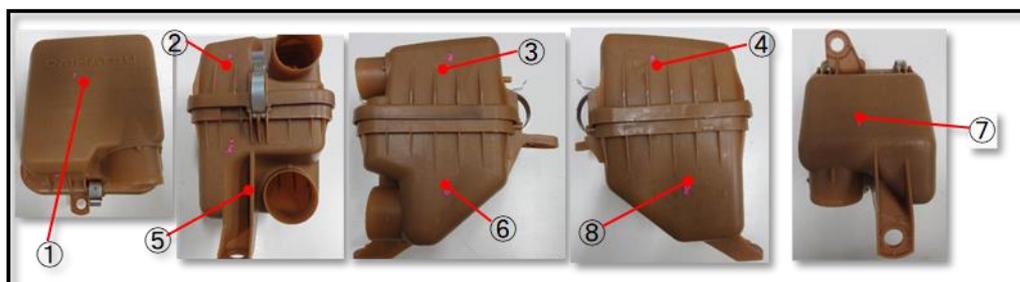


図7-19 面剛性 ハンマリング位置

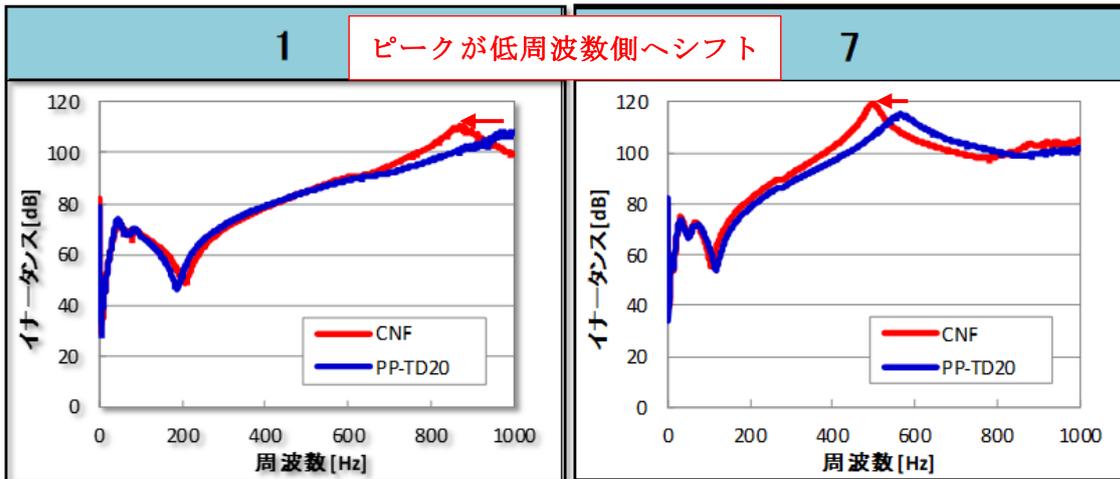


図 7-20 製品ハンマリング時の周波数応答(部位 1、7 を抜粋)

7.5.4 振動耐久

エアリーナケースを専用治具により実車搭載状態と同等に固定し指定の温度環境下で指定の振動を一定時間与えた後の状況を観察する。

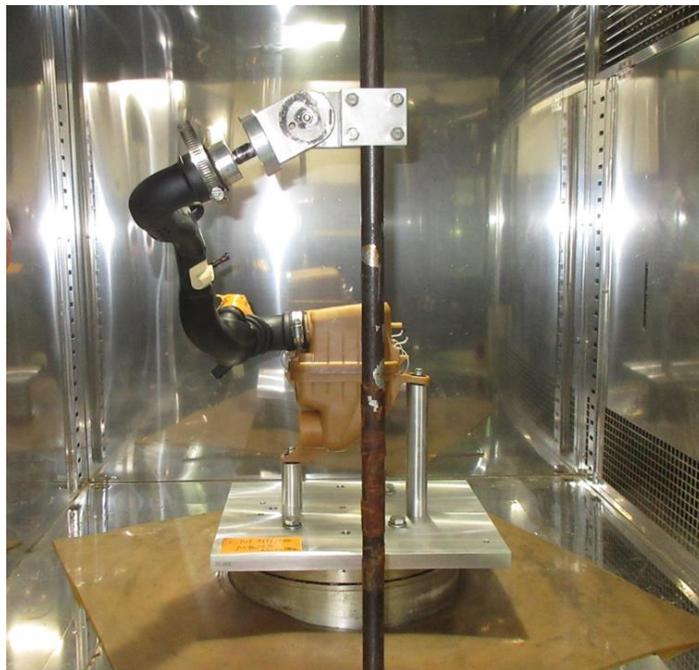


図 7-21 振動耐久試験

エアリーナケースの破損や接合部の異常摩耗等無く問題は無い。(図 7-21 参照)

7.5.5 VOC 発生

エアクリナーケースには VOC の要求値は無いが、タルク添加の無いバイオ PE-CNF10 において低温で成形が可能であったため温度毎の VOC 発生量を測定した。VOC 主要 3 成分(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエン)について、成形温度が低い程発生量が低い。但し、自動車内装部品に使用可能なレベルにするには更なる発生低減のための改良が必要である。(表 7-4 参照)

表 7-4 バイオ PE-CNF10(タルク添加なし)の VOC 発生

測定分析	操作ブランク	成形温度		
		160°C	170°C	190°C
ホルムアルデヒド	0.05 未満	0.19	0.21	0.18
アセトアルデヒド	0.05 未満	3.53	4.73	5.48
トルエン	0.02 未満	0.47	0.54	0.61
エチルベンゼン	0.02 未満	0.04	0.03	0.04
キシレン	0.02 未満	0.13	0.13	0.14
スチレン	0.02 未満	0.16	0.04	0.06
テトラデカン	0.02 未満	2.62	1.59	1.52
フタル酸ジ - n - ブチル	0.02 未満	0.02 未満	0.02 未満	0.02 未満
フタル酸ジ - 2-エチルヘキシル	0.02 未満	0.02 未満	0.02 未満	0.02 未満

7.6 本章のまとめ

表 7-5 エアクリーナケース製品評価結果

材料	項目	評価基準	評価結果	判定
タルクあり	寸法精度 (平面度)	偏差 0.2mm 以下	要求満たさず	×
	振動ダスト漏れ試験	破損、亀裂等異常なきこと ダスト漏れなきこと	耐久完了品にてダスト漏れなし	○
	高温放置	破損、亀裂等異常なきこと	破損、亀裂等異常なし	○
	冷熱サイクル	破損、亀裂等異常なきこと	破損、亀裂等異常なし	○
	面剛性	現号材(タルク材)と比較	現号材と比較した場合、若干悪化の傾向	改善必要
	落錘	落下高さ ≤ 30cm で破損なし	高さ 20cm にて亀裂発生	改善必要
	振動耐久	破損、亀裂等異常なきこと	破損、亀裂等異常なし	○
タルクなし	VOC 測定	各成分基準値以下	アセトアルデヒド規定値以上検出	△

主な製品性能評価結果からは寸法精度(平面度)に課題があるが(表 7-5 参照)、バイオ PE-CNF10 の剛性を PP-TD20 同等に改良する対策(張弾性率と曲げ弾性率を 1.4 ~ 1.7 倍向上させる)のみではなく、製品設計での工夫(板厚アップや補強リブ追加等)で補う手法も非常に有効であるためコストを含めたリーズナブルな課題解決を目指す必要がある。面剛性、落錘に関しては主に設計の工夫により解決可能であると考え、板厚アップと補強リブ追加は重量アップを伴う設計のため軽量化の効果が薄れる事の無い様に事前に CAE 等で十分に配慮が必要である。

成形性に関し、後に京都大学から提供されたタルク添加の無いバイオ PE-CNF10 において成形性(樹脂の型内充填性)が飛躍的に向上しており低温での成形も可能である事が解った。これば LCA においても非常に有効な結果であると言える。現在のエアクリーナケースは、今回検討した形状より大型で、且つ複雑な形状であるため、材料の改良と共に最新の形状での成形性評価や製品性能評価が必要と考える。

第 8 章 CNF 強化バイオ PE のライフサイクルアセスメント (LCA)

8.1 目的と調査範囲の設定

8.1.1 調査の目的

CNF 強化バイオ PE はその原材料がすべて植物由来であり、従来の化石資源由来 PP 系素材を代替することで脱化石資源および脱炭素化への寄与が期待される。ただし、その製造プロセスにはエネルギーや資源が投入されており、ライフサイクル全体で脱炭素化が達成されうることを確認することが必要である。また、CO₂ 排出量削減を達成可能な条件の特定や、より低排出な製造プロセスおよびサプライチェーンを設計することも重要である。

上記の要件を考慮しながらライフサイクルアセスメント (LCA) に基づき CO₂ 排出量を評価する。特に、現状においては、CNF 強化バイオ PE はパイロットスケールでの製造が行われている段階であり、今後の技術開発によるエネルギー効率や資源消費効率などの改善の可能性も考慮して評価を実施する。

8.1.2 機能単位

CNF 強化バイオ PE の主な適用先として本プロジェクトでは自動車部品を対象とする。LCA における機能単位は「自動車部品として必要な機能を満たす」こととする。令和元年度は、CNF 強化バイオ PE による試作の対象であるエアコンケースを評価対象製品とした。令和 2 年度は、エアクリーナケースを評価対象製品に追加した。比較対象は従来製品であるタルク強化 PP を材料とした各製品とする。

ここで、LCA において材料間比較をする場合には質量を基準とした比較が行われることも多いが、タルク強化 PP 製品と CNF 強化バイオ PE 製品の比較においては、CNF との複合化による軽量化と強靱化の効果により、自動車部材として要求される機能を満たすために必要となる樹脂の質量を低減できる可能性があるため、自動車部材 1 基あたりでの比較のほうが適切である。一方で、単位質量あたりでの評価は、他の自動車部材や、他分野の製品の評価のために汎用的に活用できる基礎的データとして重要であるため、基準フローを下記の 2 通り設定することとした。

- (1) 樹脂 1kg あたり
- (2) 自動車部材 1 基あたり

令和元年度においては、様々な配合比の CNF 強化バイオ PE 樹脂および、これを用いたテストピースやエアコンケースを試作し、物性評価を進めながら、適用する配合比を模索していたため、令和元年度においては「(1) 樹脂 1kg あたり」の評価を行った。令和 2 年度は、自動車部材として要求される機能を満たすために必要な樹脂量を特定し、「(2) 自動車部材 1 基あたり」の評価を実施することとした。

8.1.3 システムバウンダリ

図 8-1 に本事業で評価対象とする従来材料(タルク強化 PP)および新規材料(CNF 強化バイオ PE) による成形品のライフサイクルフローを示す。

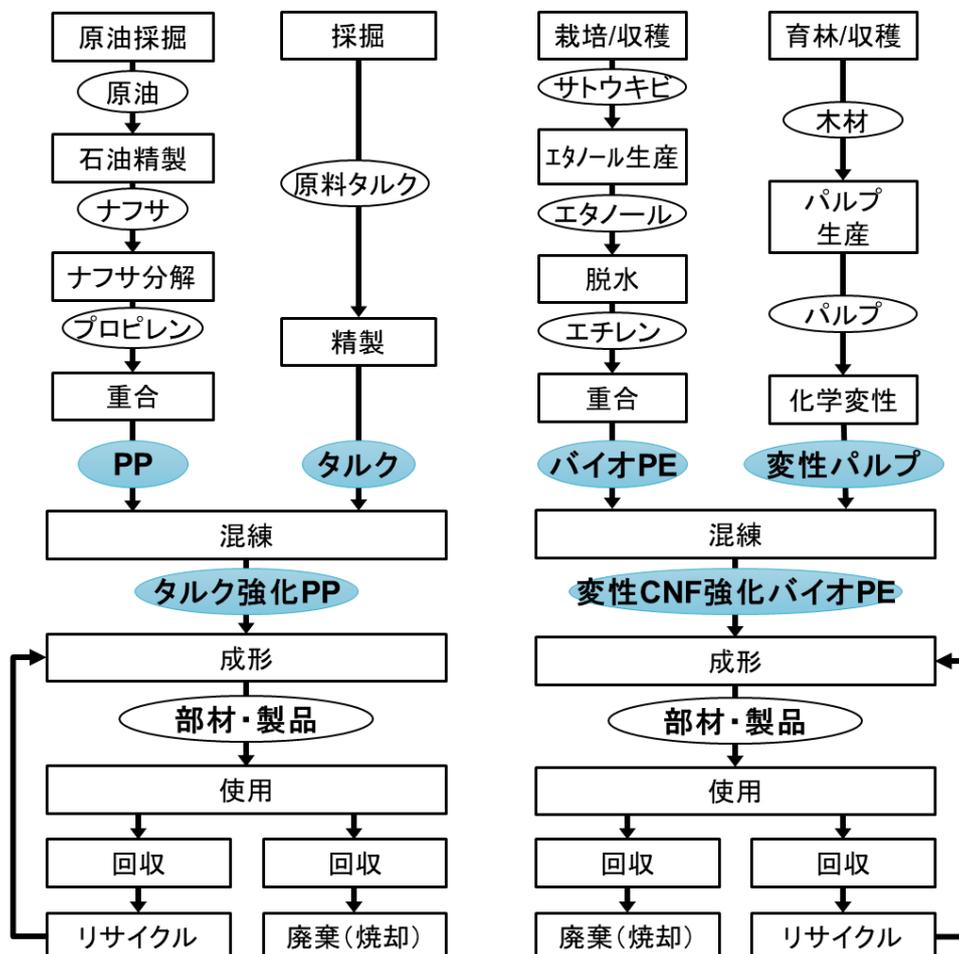


図 8-1 従来材料 (タルク強化 PP) および新規材料 (CNF 強化バイオ PE) による成形品のライフサイクルフロー

図の左側が従来材料であるタルク強化 PP を素材とした成形品のライフサイクルフローであり、化石由来 PP およびタルクの製造プロセスを含む。右側が開発対象である変性 CNF 強化バイオ PE を素材とした成形品のライフサイクルフローであり、バイオ PE および変性パルプの製造プロセスを含む。変性パルプは混練の過程でバイオ PE 中に分散しながら解繊され、CNF となる。従来材料、新規材料ともに混練プロセスでは、フィラーを比較的高濃度に含んだマスターバッチ (MB) 混練を経る場合があり、その場合は成形に用いる濃度まで基材樹脂によって調製を行う希釈プロセスが追加される。MB 混練も希釈も機械的機構はほぼ同じであり、同一の装置で行う場合もある。

上記のようにして製造された複合樹脂ペレットを用いて、成形プロセスによって部品もしくは製品が製造される。例えばエアコンケースやエアクリナーケースでは射出成形が適用される。自動車部品の場合、これらが車体に組み立てられ、使用される。一定期間の使用（自動車の場合は走行）、回収を経て、廃棄される。従来材料、新規材料ともにパーツ to パーツのクローズドなマテリアルリサイクルのシステムは確立されていないが、将来的な技術発展や社会システム変革を考慮し、上記のようなパーツ to パーツのマテリアルリサイクルが可能となった場合の効果も検討対象とする。

8.1.4 評価指標

本事業の目的に基づき、温室効果ガス（GHG）排出量（CO₂等量）を評価指標とする。エネルギー起源 CO₂ と非エネルギー起源 CO₂ をそれぞれ定量化し、特にエネルギー起源 CO₂ の削減が可能であることを検証する。

8.1.5 素材代替による影響の考慮

タルク強化 PP を CNF 強化バイオ PE によって代替することで、原料調達から素材生産までは材料自体が異なるので、製造プロセス自体も異なるものとなるが、下流の各ライフサイクルステージにおいても以下のような影響が考えられる。

- (1) 両製品間の混練・成形工程における消費エネルギーや生産性の差異
- (2) 新規材料の軽量化・強靱化効果が得られる場合の使用段階への影響
- (3) リサイクル特性の違い

概念図を図 8-2 に示し、各論点に関して以下に詳細を述べる。

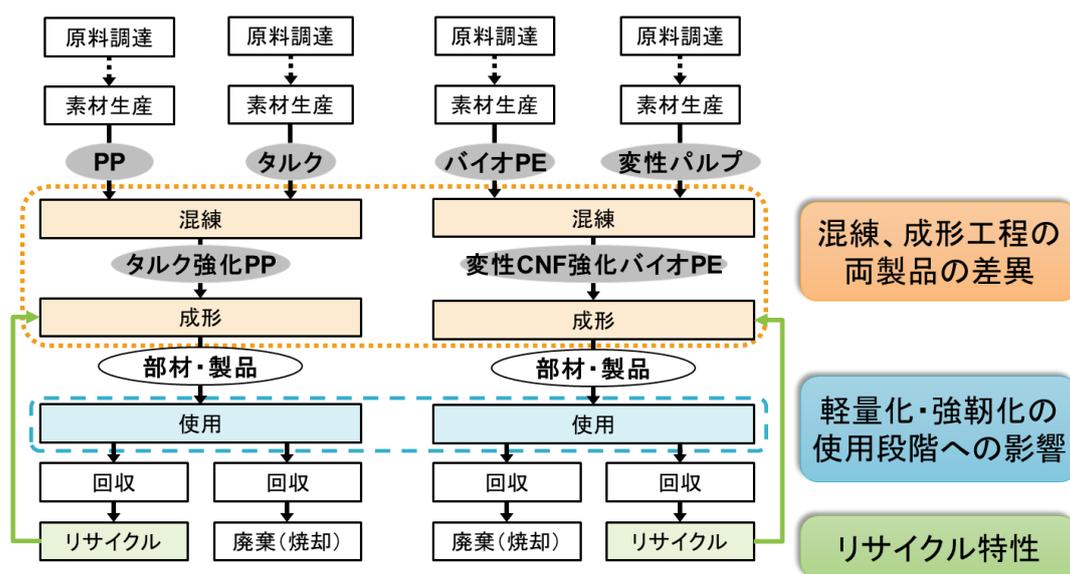


図 8-2 素材代替による各ライフサイクルステージへの影響

(1) 両製品間の混練・成形工程における消費エネルギーや生産性の差異：

タルク強化 PP と CNF 強化バイオ PE では、熔融温度や粘度などの物性が異なり、混練や成形工程において、両製品間で消費エネルギーや生産性（例えば混練時の吐出速度）に差がある可能性がある。また、混練、成形の両プロセスにおいて、樹脂を加熱し流動可能な状態にしながらか操作を行う。その温度条件が異なる場合、例えばより高温の条件では、ヒーターによる消費エネルギーは増加するが、流動性が高くなることによってトルクが下がり、モーター動力による消費エネルギーが低減される可能性もある。また、CNF バイオ PE では従来材料よりも成形温度を下げることができ、このことは冷却時間の短縮につながりうる。これによる装置稼働時間短縮による省エネルギー効果も考慮する。

(2) 新規材料の軽量化・強靱化効果が得られる場合の使用段階への影響：

CNF の特長である軽量性と樹脂強化の程度によって、使用段階の CO₂ 排出量にも削減効果が得られる可能性がある。強靱化が達成される場合、部材の薄肉化によって樹脂使用量そのものを減らすことができる。さらに、軽量化が達成される場合、自動車部材であれば走行時の燃費改善効果も得られ、燃料消費量の削減による CO₂ 排出削減効果も期待できる。

(3) リサイクル特性の違い：

アセチル化変性パルプの混練による CNF 強化 PE は、テストピースでの実験では熔融と成形を繰り返しても強度特性の劣化が起きにくいことが確認できている。これは化石由来 PE を基材とした複合樹脂での実験結果であったが、バイオ PE でも同様の効果が得られることを確認できた。また、現状ではパーツ to パーツのリサイクルシステムはほとんど存在しないが、これが可能となった場合の効果についても検討する。

これらの事項は部材試作と物性評価を通して明らかにしていく必要がある。令和元年度はデータ収集が可能な範囲に限りがあるため、まずは仮定に基づく初期的な試算を行い、各要素による効果を検討した。令和2年度は、両製品の加工プロセスにおける相違を確認し、成形温度低下と冷却時間短縮の効果、軽量化効果、リサイクル効果等に関する情報を得ることができ、これらを考慮した評価を実施した。

8.2 インベントリ分析

8.2.1 インベントリデータの収集方法

図 8-1 に示したように、タルク強化 PP はタルクと化石資源由来 PP を材料として、CNF 強化バイオ PE は変性パルプとバイオ PE を材料としてそれぞれ製造される。これらの材料のインベントリについては市販の LCI データベースおよび既往

の文献からデータを得ることができた。表 8-1 に各材料のインベントリデータ入手元の一覧を示す。

表 8-1 各材料のインベントリデータ入手元

評価対象	材料	データ入手元
タルク強化 PP	化石由来 PP	LCI データベース IDEA version 2.2, 産業技術総合研究所, 産業環境管理協会 ¹⁾
	タルク	LCI データベース IDEA version 2.2, 産業技術総合研究所, 産業環境管理協会 ¹⁾
CNF 強化 バイオ PE	バイオ PE	Kikuchi, Y., Hirao, M., Narita, K., Sugiyama, E., Oliveira, S., Chapman, S., Arakaki, M. M., Cappa, C. M.; <i>J. Chem. Eng. Japan</i> , 46 (4), 319-325 (2013) ²⁾
	変性パルプ	平成 30 年度環境省委託業務「セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務（社会実装に向けた CNF 材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～）」(2018) ³⁾

化石由来 PP およびタルクは一般的に普及している材料であり、LCI データベース IDEA¹⁾から各 1kg の材料製造にかかるインベントリを抽出することができた。

バイオ PE は第 2 章にも記載の通り、本プロジェクトで材料として使用しているブラスケン社製バイオ PE について過去に LCA が行われている²⁾。土地利用変化、余剰バイオマスのエネルギー利用、トッシュ焼却などについて複数シナリオの CO₂ 排出量を比較しているが、ここでは試算としてブラジルの平均的な条件に基づいて算出された値を採用した。

変性パルプについては、既往の環境省事業³⁾において京都プロセスへの適用を前提とした評価が行われている。変性パルプの原材料には、入手のしやすさや技術の成熟度を考慮して製紙パルプの利用を想定しており、製紙工場のプロセスモデル⁴⁾を用いてインベントリが推算されている。アセチル化プロセスに関しては、実験室的な製法から工業的な製法へのスケールアップを想定し、プロセスシミュレーションに基づいたインベントリ推算が行われている。実験室的製法では n-メチルピロリドン (NMP) が溶媒として用いられているが、量産プロセスでは削減または回避したい物質であるため、反応物である無水酢酸を量論比よりも大幅に多く投入することで溶媒としても機能させることを検討している。未反応の無水酢酸やセルロース中の水分との反応によって副生する酢酸を蒸留によって分離し、プロセス内再利用や外販を行えるようにしている (図 8-3)。未反応無水酢酸およ

び副生酢酸の回収の方法及び程度によって、無水酢酸消費量や消費エネルギーが変動するが（図 8-4）、今回は CNF 強化バイオ PE の導入による CO₂ 削減のポテンシャルを評価するため、CO₂ 排出量が最小となるケース（図中 Case3）の値を採用した。

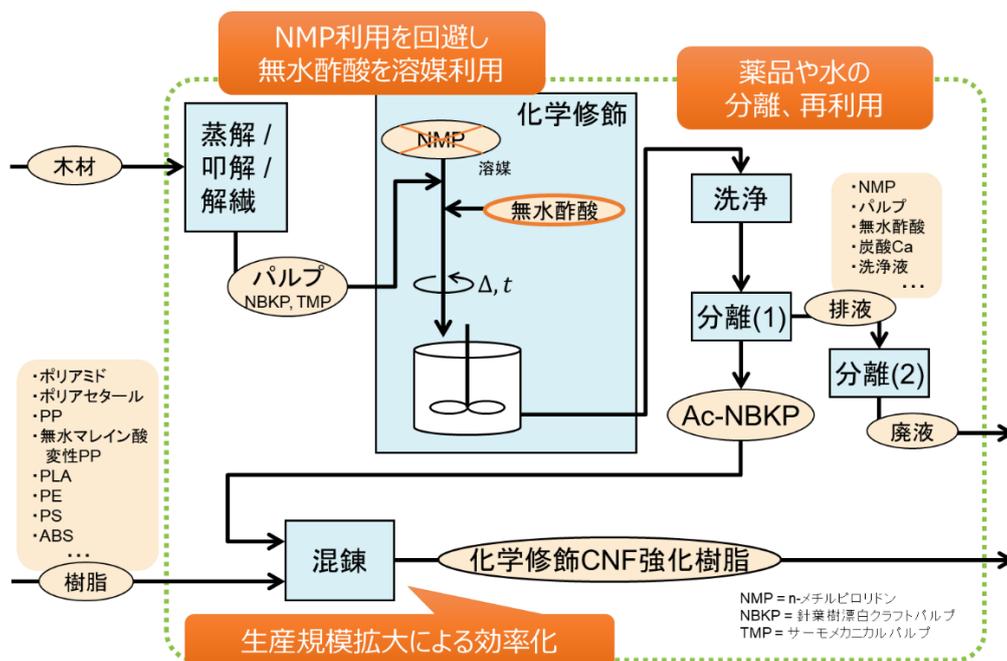


図 8-3 アセチル化プロセスのスケールアップ（既報³⁾に基づき作成）

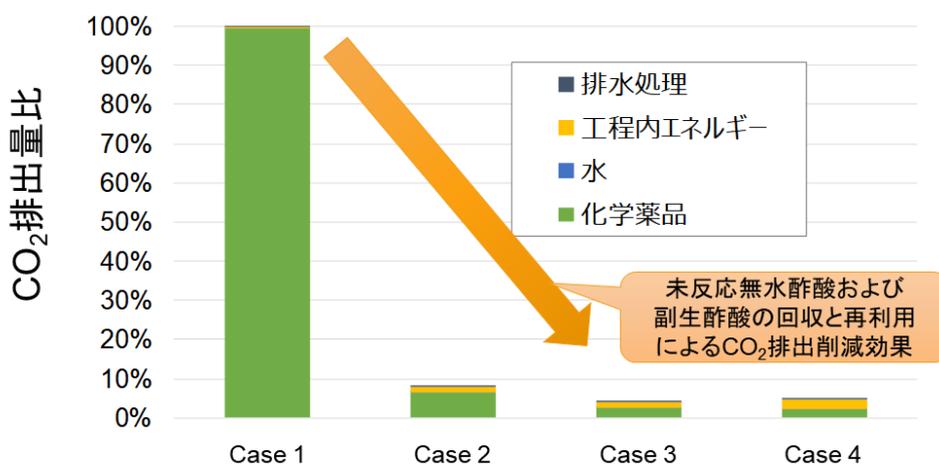


図 8-4 未反応無水酢酸および副生酢酸の回収と再利用による CO₂ 排出削減効果（既報³⁾に基づき作成）

混練および成形にかかる CO₂ 排出量の特定のために、各プロセスのエネルギー消費を把握する必要がある。混練および成形にかかる消費エネルギーは、令和元年度は既往の環境省事業の報告書³⁾から抽出した値を用いた。令和2年度には試作の現場に立ち会い、実機における電力測定を実施した。可能な場合は、タルク強化 PP と CNF 強化バイオ PE 両方の測定と比較を行い、これらの実測値に基づいた評価を行った。また、将来的なプロセス改善や技術開発による CO₂ 削減の可能性についても検討した。

以上のように収集した各材料の製造プロセスおよびそれらの混練プロセスのインベントリデータを使用し、強化樹脂におけるフィラーの配合率を設定することで、強化樹脂 1kg 生産にかかるインベントリおよび CO₂ 排出量を計算した。

8.2.2 試作現場における電力測定

本事業で行われた各材料およびパーツの試作の現場にて、混練機および射出成型機の実機に電力測定器を設置し、消費電力測定を行い、インベントリデータ作成に用いた。また、従来材料と新規材料の間での物性の差や運転パラメーターが消費電力に与える影響も考察した。計測を実施できた項目は下記のとおりである。

- (1) 実験室スケールにおける従来/新規材料の混練・希釈プロセス計測
- (2) 工業スケールにおける新規材料の混練プロセス計測
- (3) 試作スケールにおける従来/新規材料のエアコンケース成形プロセス計測

なお、(2)に関しては、新規材料の製造のみが実施されていたため、従来材料との比較はできなかった。

上記の測定結果の分析から以下のことが示唆された。

- 混練プロセスおよび希釈プロセスでは、吐出速度が大きいほど製品重量あたりの消費電力は低減される。
- 成形プロセスにおいては、体積及び重量が異なる複数の形状のパーツを成形したが、1ショットあたりの消費電力はパーツの大きさが異なってもほとんど変わらなかった。
- 成形プロセスにおいて冷却時間を短縮するとパーツ一個あたりの消費電力は低減される。
- 同じ金型を用いて成形されたパーツの重量は、新規材料製品が従来材料製品よりも約5%軽量であった。
- 同じ条件での混練、成形では材料間で大きな差はなかった。

8.3 結果および解釈

8.3.1 既往のインベントリデータに基づく試算

強化樹脂 1kg あたりのライフサイクル CO₂ 排出量 (LC-CO₂) の試算結果を図 8-5 に示す。タルクの配合率は現行製品に基づき、20 wt%とした。CNF の配合率は、その影響を比較できるように 20 wt%と 10 wt%の場合を仮定した。

この試算では、タルク強化 PP に対し、CNF 強化バイオ PE の LC-CO2 は、CNF 配合率 20wt% の場合で 46% 削減、10 wt% の場合で 54% 削減になると計算された。CNF の製造時 CO₂ 排出原単位はバイオ PE よりも大きいため、CNF 配合率が低いほうが低排出であることがわかる。物性値の要求を満たす範囲で CNF 配合率を低く抑えたほうが、単位質量あたりの LC-CO2 の面では有利になると言える。ただし、CNF の添加による強度や軽量性の向上によって自動車部材一個あたりでの樹脂使用量を低減できる可能性もあり、一概に CNF 量を少なくしたほうが良いとは判断できない。

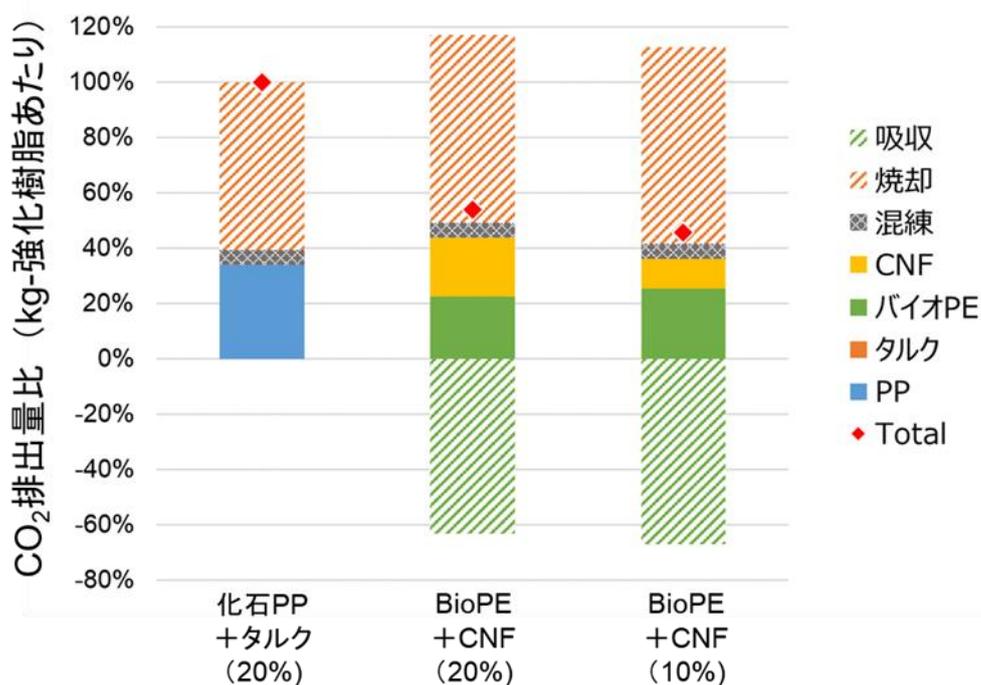


図 8-5 既往のインベントリデータに基づく強化樹脂 1kg あたりの LC-CO2 試算結果

次に、エアコンケース一個あたりの製造に必要な樹脂質量が、タルク強化 PP と CNF 強化バイオ PE で同じであると仮定した場合の、部材 1kg あたりの LC-CO2 試算結果を図 8-6 に示す。機能単位の設定の項で述べたように、機能等価である部材 1 個あたりの評価を目指す。開発される製品の重量が現状では確定していないため、1kg の部材を想定した試算を行った。CNF 配合率は 10 wt% の場合を想定した。

また、ここでは部品から部品へのリサイクルが可能となることを想定し、参考値としてリサイクル品 LC-CO2 の試算を行った。市販 LCI データベース¹⁾上の「再生プラスチックペレット」のデータを参照した。このデータには廃プラスチックの回収と溶融、ペレット化までが含まれており、想定されるリサイクルシステム

に近いと判断した。ペレットから製品への成形プロセスは新規品の製造と同等であると仮定した。

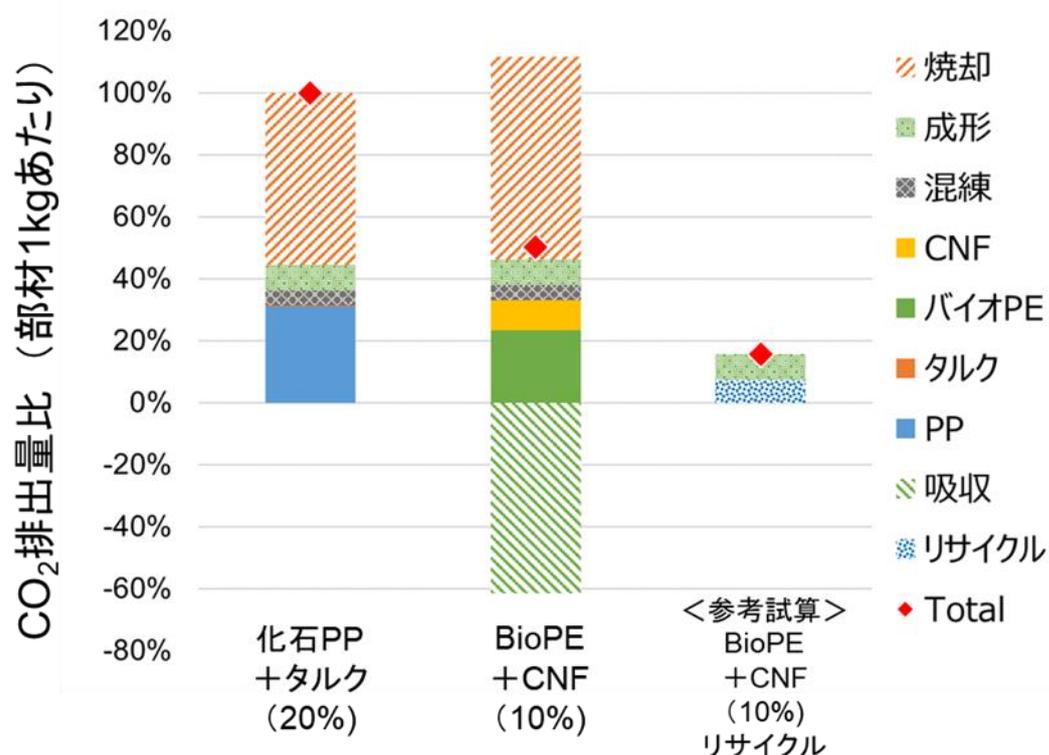


図 8-6 成形品およびリサイクル品の LC-CO2 試算結果

この試算においてはリサイクル品の LC-CO2 は新規品の 1/3 程度となると試算され、リサイクルの有効性が示唆される結果となった。ただし、この試算には、上記の通り、回収および再成形に多くの仮定を含んでいることに留意する必要がある。リサイクルシステムの構築にかかる負荷も計上していない。

8.3.2 試作実機の測定データに基づく評価と技術発展を考慮した分析

令和 2 年度は 8.3.1 と同様の計算方法で、8.2.2 に記載のように試作現場から得られたデータを用いて、より実態に即した評価を実施した。ただし各フィルターの混練率は変更となっており、従来材料は化石由来 PP 85 wt%+タルク 15 wt%、新規材料はバイオ PE 90 wt%+タルク 10 wt%としている。試作段階であることから運転条件の改善やスケールアップが想定されることや、将来的には電力の CO₂ 排出原単位低減が期待できることを考慮して、それら技術発展による LC-CO₂ 低減の可能性も分析した。

また、同体積のパーツに対する新規材料への代替で 5%程度の軽量化がなされるが、自動車重量全体に対してはほとんど影響がないため、使用段階での自動車走行時の燃費改善効果は評価対象外とした。成形時に必要となる樹脂量が少なくなるため、その効果は計算に含めた。

図 8-7 に試作実機のデータ測定に基づく LC-CO₂ 評価結果および技術発展を考慮した分析の結果を示す。両材料に関して、「実験」と示した棒グラフが実験室での実測データに基づく評価結果である。ここでは従来材料についても吐出速度が小さい実験スケールでの測定データを用いている。「大規模想定」は現状における生産条件に最も近いと考えられ、従来材料の大規模想定ケースを基準ケースとし、これを 100%としたときの排出量の比を各ケースの下に示している。

新規材料では実験スケールに比べて大規模化と MB 混練省略を行うことで半分以下まで LC-CO₂ が削減可能であると推算された。なお、MB 混練省略よりも大規模化の効果のほうが大きく、前述したように吐出速度が大きくなることで、重量あたりの消費電力およびそれに起因する CO₂ 排出が低減される。冷却時間短縮の効果はライフサイクル全体で見るとその割合は大きくないが、成形プロセス単体で見ると 2 割程度の削減が可能であり、成型工場にとっての効果は無視できないと言える。また、今回の分析では考慮できていないが、冷却時間短縮は生産性の向上にもつながるため経済面・環境面で二次的な効果を得られる可能性もある。さらに、将来的に電力生産の CO₂ 排出原単位が半分まで低減された場合の評価結果を「電力 CO₂ 半減」として示した。この効果は従来材料でも得られるため、両材料で評価し比較した。このとき混練・成形プロセスの低減効果が得られる。ここでは系統電力の低炭素化を考えたが、独自に再生可能エネルギー由来電力を調達することなどで、さらに低減も可能である。

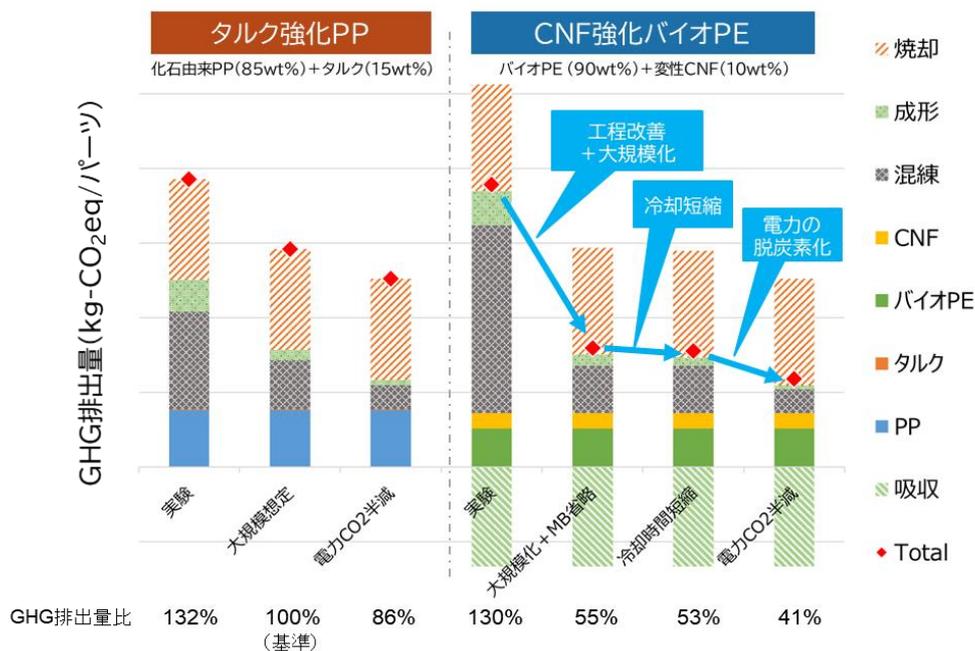


図 8-7 試作実機のデータ測定に基づく LC-CO₂ 評価結果
および技術発展を考慮した分析

次にリサイクル効果について検討した。リサイクルによるCO₂排出量の計算条件は8.3.1と同様であるが、最終処理として、現状の自動車のプラスチック部品リサイクルと同様に、焼却時に廃棄物発電によるエネルギー回収を想定した。バイオマス由来材料を自動車素材に適用した場合にマテリアルリサイクルが実現すると、植物原料が成長時に吸収したCO₂の炭素固定期間が自動車寿命相当の延長がなされることを考慮し、CO₂の吸収と排出のタイミングと量を明示するために、図8-8のようにCO₂収支を時系列で示した。

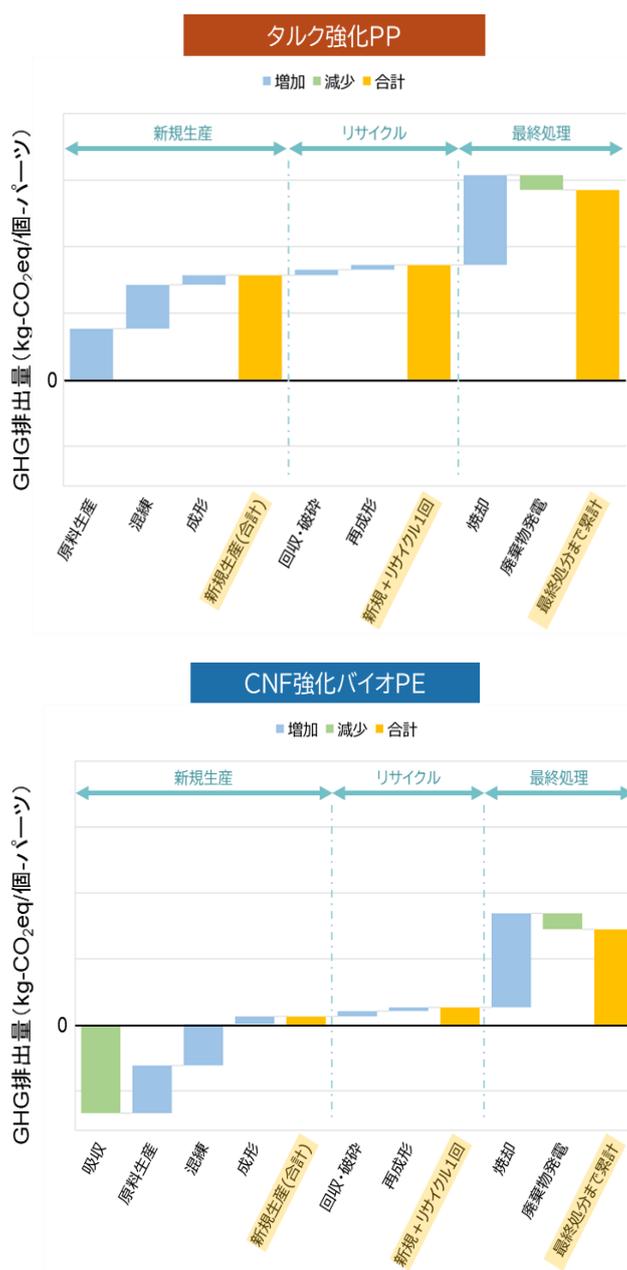


図8-8 リサイクルを考慮したCO₂収支の時系列グラフ
(縦軸の縮尺は両材料で同じ)

新規生産では現在の電力を、リサイクルでは自動車寿命に相当する約 10 年後の製造を想定して低炭素化(50%減)を仮定した電力の原単位をそれぞれ適用した。図 8-8 のとおり、新規材料では植物成長時の CO₂ 吸収量が大きく、新規生産直後の段階では、合計でゼロに近い値を示している。リサイクルによる増分は比較的小さいが、リサイクルによって再度自動車パーツ等に利用されている間、CO₂ は固定されている。最終処分に関しては、焼却時にバイオ材料では吸収分と同量の CO₂ が排出されるが、従来材料では吸収がないため、単純に含有炭素量相当の CO₂ 排出増となる。この燃焼熱を用いた廃棄物発電において、従来材料はタルク成分が燃焼しないため PP 成分のみが燃焼熱に寄与するのに対して、新規材料はすべて燃焼するため、エネルギー回収量がわずかながら従来材料よりも大きくなる。

8.3.3 市場への流通量全体での CO₂ 排出削減効果の試算

現在のエアコンケースおよびエアクリーナケースの流通量はそれぞれ年間 3 万トン、2 万トンであるが、これらがすべて代替された場合の効果を試算した。結果を表 8-2 に示す。

表 8-2 市場への流通量全体での CO₂ 排出削減効果試算結果

流通量：エアコンケース 3 万トン/年+エアクリーナケース 2 万トン/年				
(単位)	①CNF 強化バイオ PE 製品			
千トン CO ₂ /年	原材料 調達・生産	製品生産	廃棄・ リサイクル	合計
エネルギー起源	64.8	42.4	-20.5	86.7
非エネルギー起源	-120	0	127.8	7.8
合計	-55.2	42.4	107.3	94.5
(単位)	②タルク強化 PP 製品			
千トン CO ₂ /年	原材料 調達・生産	製品生産	廃棄・ リサイクル	合計
エネルギー起源	68.4	46.3	-18.6	96.1
非エネルギー起源	0	0	120.9	120.9
合計	68.4	46.3	102.3	217
(単位)	③削減量 (②-①)			
千トン CO ₂ /年	原材料 調達・生産	製品生産	廃棄・ リサイクル	合計
エネルギー起源	3.7	3.8	1.8	9.4
非エネルギー起源	120	0	-6.9	113.1
合計	123.7	3.8	-5	122.5

この試算では以下の仮定を置き、エネルギー起源炭素、非エネルギー起源炭素のそれぞれに関して計算を行った。

- 市場流通量の全量置き換えには 10 年以上を要すると考え、10 年後の状態を想定。
- そのうち 30%はマテリアルリサイクルによるものと仮定した。これは早期に出荷された新規材料製品の一部が一回目の自動車寿命を迎えて回収されることを想定。
- パーツ取り外し→パーツへのリサイクルが可能な社会システムが実現していると仮定。
- 10年後の生産およびリサイクルでは使用電力のCO₂排出原単位は現在の50%まで低減していると仮定。
- 最終処理は焼却+廃棄物発電

以上の仮定での試算において、バイオマス由来資源の特性上、エネルギー起源炭素の削減は非エネルギー起源炭素に比べて小さいものの、エネルギー起源炭素の削減も達成できる見込みであることが確認できた。また、自動車パーツ全体への普及が進んだ場合には、今回考慮していない車両軽量化による燃費改善にも寄与する可能性があり、その場合には走行時のエネルギー起源炭素削減の効果が期待できる。

8.4 本章のまとめ

以上のように、従来材料であるタルク強化 PP と新規材料である CNF 強化バイオ PE について、令和元年度は入手可能なデータに基づいて LC-CO2 の試算を行った。植物由来材料への転換による LC-CO2 の削減効果が期待できる試算値となった。令和 2 年度は、実測値に基づく LCA の実施のために、実機調査と消費電力測定を行った。この測定結果からタルク強化 PP と CNF 強化バイオ PE の物性による加工性の違いが LC-CO2 に及ぼす影響や、脱炭素化への要点を明らかにした。

リサイクルによる LC-CO2 削減効果に関しては、部品から部品へのリサイクルを実現するためには社会的なリサイクルシステムの構築が必要となるが、LC-CO2 削減効果が期待される。併せて、植物原料が吸収した炭素の固定期間を長期化できるメリットも確認できた。

流通量全体を対象とした評価において、エネルギー起源炭素、非エネルギー起源炭素の両面での削減が可能であることが示された。

<参考文献>

- 1) LCI データベース IDEA version 2.2, 産業技術総合研究所, 産業環境管理協会
- 2) Kikuchi, Y., Hirao, M., Narita, K., Sugiyama, E., Oliveira, S., Chapman, S., Arakaki, M. M., Cappra, C. M.; *Journal of Chemical Engineering Japan*, 46 (4), 319-325 (2013)
- 3) 平成 30 年度環境省委託業務「セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務（社会実装に向けた CNF 材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～）」(2018)
- 4) Naofumi Miyata, Yasunori Kikuchi, Masahiko Hirao, Proceedings on the 9th International Conference on EcoBalance (2010)

第9章 CNF強化バイオPE実証事業のまとめ

9.1 CNF強化バイオPEに関する特許調査

9.1.1 はじめに

(1) バイオPEの用語

「バイオポリエチレン（略称：バイオPE）」という用語は、植物（サトウキビ）から砂糖を生産する際の廃糖蜜を発酵して得られるエタノールを精製したのち、触媒存在下に脱水してエチレン（バイオエチレン）を得て、これを重合触媒で重合して得られるポリエチレン（PE）について用いられていたが、特許文献（特許公報、公開特許公報、公表特許公報、再公表特許公報など）においては種々の用語が使用されることが多い。

また、特許文献ではバイオエチレンの共重合体についても種々の用語が使用されている。これらの用語は特許文献のキーワード検索には必要であり、また、この用語を特許調査報告の中で引用して用いる場合があるので、以下の表1に、特許文献で使用される種々用語を列挙しておく。調査結果の纏めを記載する場合には用語の総称を使用することもあるのでこれも表1に記載しておく。

表1 バイオPEについて特許文献で使用されている種々の用語と定義

	特許文献で使われているバイオPEの用語		この報告で纏めに使用する総称	
エチレン重合体	バイオポリエチレン	バイオPE	バイオPE	バイオPE系樹脂
	バイオマス由来ポリエチレン	バイオマス由来PE		
	サトウキビ由来ポリエチレン	サトウキビ由来PE		
	植物由来ポリエチレン	植物由来PE		
	天然ポリエチレン	天然PE		
	生物由来ポリエチレン	生物由来PE		
エチレン共重合体	バイオPE系共重合体：植物由来エチレンと石油由来エチレンとの共重合体	バイオPE系樹脂		
	バイオPE系ポリオレフィン： (a)植物由来エチレンと、植物由来オレフィンモノマー（プロピレン、ブチレン等）との共重合体 (b)植物由来エチレンと石油由来オレフィンモノマー（プロピレン、ブチレン等）との共重合体	バイオPE系ポリオレフィン		バイオPE系ポリオレフィン

(2) セルロースナノファイバーに対する用語

セルロースナノファイバー (CNF) はその繊維径がナノオーダーの繊維を言うが、特許文献には CNF ばかりでなく、ミクロフィブリル化セルロース (MFC)、セルロースナノクリスタル (CNC)、セルロースナノウイスカ (CNW) を分類せずに、使用されることがあることから、この報告文中においても特に断りのない限り、CNF、MFC、CNC 及び CNW 並びにその化学修飾体について一括して CNF または CNF 系と称することもある。

樹脂 (プラスチック) 及び化学物質、化学官能基については、脚注に示す略号を使用することもある。¹⁾

(3) 特許調査の方法と調査範囲

特許出願された発明については特許庁で技術分野と下記の発明の種類毎に分類記号 (国際特許分類記号と日本独特の分類記号) が付与されて、特許文献が発行される。バイオ P E に関する発明も、石油由来 P E に関する発明も同様である

- (i) 物の発明：化合物 (化学物質)、化合物を含む組成物、成形体などの、いわゆる物体の発明
- (ii) 生産方法の発明：物を製造する方法に係る発明
- (iii) 単なる方法の発明：物の物性を測定する方法、燃焼する方法、分解する方法などの物を生産する以外の方法
- (iv) 用途発明：物の未知の属性を発見しこれを一定の用途に使うという創作的要素が加えられた発明

バイオ P E と石油由来 P E とを区別して特別の分類記号が付されているわけではないので、特にバイオ P E についての特許文献を検索する場合には、表 1 に記載したバイオ P E の用語 (キーワード) と特許分類記号とを組み合わせる必要がある。

一方、バイオ P E と石油由来の P E とは物質としては区別できないので、バイオ P E の特許性の判断には区別して調査しないでバイオ P E と非バイオ由来 P E も含めて P E 全体の特許出願を検索・調査する必要がある。

この調査報告は、キーワードと国際特許分類 (IPC) を組み合わせて 1983 年 1 月 1 日～2020 年 12 月 15 日の期間に国内で発行された特許文献を検索し、その結果を基にして作成したものである。特許検索に使用したデータベースは、特許情報プラットフォーム ((独) 工業所有権情報・研修館) 及びサイバーパテントデスク (サイバーパテント (株)) である。

9.1.2 特許調査の目的と調査結果概要

この調査の目的は、Ac 修飾 CNF (AcCNF) 又は Ac 修飾リガノ CNF (Ac リガノ CNF) で強化されたバイオ P E 組成物 (以下、これらを「AcCNF 強化バイオ P E 組成物」という) で製造された自動車用エアコンケース及びエアクリーナーケース (以下、「本件エアコンケース・エアクリーナーケース」ということもある) が京都大学保有の特許権又は京都大学が共有している特許権により保護されていることを確認

すること、並びに、このエアコンケース・エアクリナーケースの実施が第三者の特許権に抵触する恐れが無いことを確認することである。

エアコンケース・エアクリナーケースの試作に用いたバイオPEは表2に示したグレードのものである。実装のエアコンケース・エアクリナーケースにもこのバイオPEと同等のものを使用するというを前提にしてこの特許調査を行った。

表2 エアコンケース・エアクリナーケースの試作に使用したバイオPE

物性(単位) 試験法 ASTM バイオPE グレード	Melt Flow Rate g/10 min	Melt Flow Rate g/10 min	密度 g/cm ³	最小バイオ 度数 %
		D 1238 190°C/2.16 kg	D 1238 190°C/21.6 kg	D 1505/ D 792
HDPE SHA7260	20	..	0.955	94
HDPE SHE150	1.0	..	0.948	94
HDPE SGF4950	0.34	28	0.956	96

(Braskem社 カタログより抜粋して記載)

調査・検討の結果、AcCNF強化バイオPE組成物製のエアコンケース・エアクリナーケースの実施（京都プロセスでAcCNF強化バイオPE組成物を製造し、これをエアコンケース・エアクリナーケースに成型して販売する行為）は、京都大学保有の特許権又は京都大学が共有している特許権で保護されており、第三者から侵害される懸念はないと考えられた。

また、原料（バイオPE）を正当な販売者から購入して、このエアコンケース・エアクリナーケースの実施をする限り、第三者の特許権に抵触する恐れはないと考えられた。以下、詳細に説明する。

9.1.3 バイオPE関連特許の特許調査

9.1.3.1 バイオPEの物質特許に関する特許調査結果

PEに関する日本国内での特許出願を検索したところ1401件がヒットした。バイオPEに関する特許出願について、特許請求の範囲の記載と明細書の記載を精査したが、バイオPEの物質特許は見当たらなかった。

特許されているのは、バイオPE共重合体の製造方法の特許（特許 5551605、特許権者：ブラスケム エス. エイ、特願 2010-536291：出願日 2008.12.5）、及び、バイオPE等バイオ製品に係るビジネスモデル特許（特許 4051081 特許権者：豊田通商(株)、特願 2006-516821：出願日 2004.3.5）の2件だけであった。

上記の特許 5551605 は、再生可能な天然原料からエタノールと1-ブタノールを製造して、これらアルコールからエチレン-ブチレンコポリマーを製造するための統合的な製造方法の特許である。

特許 4051081 は、バイオエタノール、バイオエチレンなどのバイオPE原材料及びバイオPE、バイオPP等の植物系資源由来の製品の商取引に於いて、その製品に良環境価値を表象する権原（エコバリュー）を付与する方法を計算機によって実施する方法の特許（ビジネスモデル特許）である。

なお、バイオPEの物質特許出願として、特願 2011-218339（特開 2013-76041）において特定分子量の植物由来PE樹脂を含有する樹脂粒子が出願されたが、審査未請求で見做取下処分となった。また、特願 2012-65916（特開 2013-194220）では植物由来PEを含有する樹脂粒子が出願されたが、これも審査未請求で見做取下処分となった。なお、ブラスケム社の特許出願を全て検索したが、バイオPEの物質特許出願を見出すことはできなかった。

非特許文献（杉山ら）にはバイオPEと石油化学系PEとは本質上同等であると記載されている。そして特許庁も、杉山らの論文と上記ビジネス特許を根拠にして、バイオPE含有組成物・フィルムなどのバイオPE含有物品の審査及び審判においてバイオPEを利用したということだけでは、バイオPE含有する物質の特許性を認めてはいない。²⁾

即ち、従来既知のPE組成物又は既知PE製の物品には見られない新規で進歩性のある構成要件が付与された発明でない限り、バイオPE関連発明に特許性はないといえる。

このようにバイオPEは従来のPEと均等であると解釈すると、従来のPE組成物及びPE製物品についての特許権は、その特許請求項の範囲又は明細書においてPEについて特にバイオPEという特段の記載がなくとも、バイオPE組成物及びバイオPE製物品にも及ぶと解釈される。

9.1.3.2 バイオモノマー(バイオエチレン)に係る特許調査結果

CNF 含有バイオPE組成物特許の権利解釈には直接影響を及ぼすものではないが、参考のために、バイオPEのモノマー（バイオエチレン）についての特許調査結果について述べる。

・特許 5135839 では、エタノール及び／又はエチレンから特定の触媒（0.5 nm未満、かつ8員環または9員環の細孔径を有するアルミノシリケート）で効率

よくプロピレンを製造する方法が特許されている。発明の効果として、植物由来エタノール（バイオエタノール）を用いて製造したプロピレンから、汎用樹脂であるポリプロピレンを製造することによって、環境負荷の低減を図ることができる」と記載されている。

・特許 5898956 では、木材などのバイオマス原料を部分燃焼して H_2 、 CO 、 CO_2 および N_2 を含むガスを得、フィッシャー・トロプシュ反応によって、これらガスからガソリン等の液状燃料や、エチレン、プロピレン等のポリオレフィン原料を製造する方法が特許されている。

一方、特願 2007-544221（特再公表 2007-55361）では、バイオマスから得られるエタノールを、脱水反応によりエチレンへ変換し、 n -ブテンを含有する原料と共にメタセシス反応を行ってバイオマス由来のプロピレンを製造する方法が出願されたが、拒絶査定された。

・特願 2011-551312（特表 2012-518658）では、発酵プロセスによりバイオマスから製造される再生可能な C_4 および C_5 アルコールを脱水素化触媒で脱水してブタジエンおよびイソブテンを製造する方法が出願されたが、審査未請求で見做取下処分された。

9.1.3.3 バイオPEを含有する樹脂組成物に係る特許調査結果

(1) 繊維等のフィラー含有樹脂組成物

繊維含有バイオPE樹脂組成物として、特願 2009-29604（特許 5515312）、特願 2015-218580（特開 2017-88705）及び特願 2018-234835（特開 2020-94162）及び特願 2019-156106（特許 6661155）の4件の特許出願を検出することができた。

特願 2009-29604（特許 5515312）では、TEMPO酸化CNF含有コーティング剤をバイオポリオレフィン含有基材に塗布した成形体に係る発明が特許されている。この発明はCMFをTEMPO酸化し種々の製造工程で規定し多くの構成要件を含むものであり、その技術的範囲に本件のエアコンケース・エアクリーナーケースに使用されるバイオPE樹脂組成物は含まれない。

特願 2015-218580（特開 2017-88705）では、特定の融解吸熱量と分子量分布を有するオレフィン系重合体（A）、特定のオレフィン系重合体（B）及び特定のアスペクト比の平均繊維径 $0.01\sim 1000\mu m$ の繊維（C）を含む樹脂組成物が出願され、この特許出願のオレフィン系重合体にはバイオマス由来のものも含まれるが、この特許出願は拒絶査定された。

特願 2018-234835（特開 2020-94162）では、①可塑化澱粉材料と②熱可塑性樹脂と、CNFとを含有する樹脂組成物が出願されている（請求7）。そして、熱可塑性樹脂にバイオマス由来PEが使用しうると開示されている。現在、特許審査未請求（請求期限 2021.12.14）状態であるが、もしこの組成物が特許されたとしても、その技術的範囲に本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用されるバイオPE樹脂組成物（AcCNF強化バイオPE組成物）は含まれない。

無機フィラーを含む樹脂組成物として、特願 2019-156106 (特許 6661155) では、植物由来 P E 系樹脂樹と、二種の粒子径の表面処理重質 CaCO_3 粉末を含む樹脂組成物が出願され特許されている。しかし特許 6661155 の特許された組成物と本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用されるバイオ P E 樹脂組成物とは異なるものである。

以上の通り、上記 4 件の特許出願のうち 1 件は拒絶され、2 件 (特許 5515312、特許 6661155) は特許されているものの、その技術的範囲に、本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用されるバイオ P E 樹脂組成物は含まれないので、エアコンケース・エアクリーナーケースの実施が、これら 2 件の特許権に抵触する懸念はないと考えられる。特願 2018-234835 (特開 2020-94162) は、未審査状態であるがこれも特許されたとしても、その技術範囲に本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用されるバイオ P E 樹脂組成物は含まれないので、本件エアコンケース・エアクリーナーケースの実施が、この特許権に抵触する懸念はないと考えられる。

(2) 形状が規定されたバイオ P E 含有組成物

特願 2012-14883 (特許 5919841) では、バイオ P E 2~80 質量%、化石由来低密度 P E 7.5~20 質量%からなるオレフィン系樹脂を、発泡体全成分中に 50~100 質量% 含み、発泡体の密度が $20\sim 50 \text{ kg} / \text{m}^3$ でありかつバイオマス度が 25% 以上の発泡体の特許されている。この特許された発泡体組成物の構成要件は本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用されるバイオ P E 樹脂組成物の構成要件とは異なり、特許 5919841 の技術的範囲に本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用される AcCNF 強化バイオ P E 含有組成物は含まれないので、本件エアコンケース・エアクリーナーケースの実施は特許 5919841 の権利に抵触しないと考えられる。

特願 2011-140944 (特開 2013-6966) では、植物由来 P E 系樹脂とビニル芳香族系モノマー重合樹脂 (P S 系樹脂) とを含む複合樹脂粒子が特許出願されたが、「P E 系樹脂と P S 系樹脂とを含む複合樹脂粒子は当業者によく知られたものである。そして、P E 系樹脂は化石由来か植物由来かに拘わらず物として区別することはできない。また、環境等を考慮して材料を植物由来のものとするのも当業者に周知のことである」として本願は拒絶査定された。

特願 2011-199177 (特開 2013-60514) では、植物度が 80% 以上の植物由来 P E 系樹脂を含み、植物度が 1% 以上である P E 系樹脂発泡粒子が出願されたがこれも拒絶査定された。

(3) バイオ P E と異種高分子を含有する組成物

・特願 2013-23494 (特許 6136324) では、リグニン及び過酸化物により架橋且つラジカル活性化された、重量平均分子量 8000~200000、架橋度 0.04~0.09 の P E

を含む樹脂組成物が特許され、この出願に記載のPEは植物由来PEも包含していると解釈される。

・特願 2013-554325 (特許 6340196) では、植物由来高密度PE、植物由来ポリ乳酸及び相溶化剤を特定割合で含有する、引張弾性率が 950 MPa 以上で、破断伸びが 4 %以上であることを特徴とする植物由来プラスチックブレンド物が特許されている。但し、明細書には、セルロース系フィラーの記載はない。

・特願 2016-76046 (特許 6621364) では、原料の少なくとも一部がバイオマス由来の共重合体であり、特定粘度特性の架橋された不飽和オレフィン系熱可塑性樹脂Aと、PPを含む飽和オレフィン系熱可塑性樹脂Bとを含有する熱可塑性エラストマー組成物が特許されている。

・特願 2016-128735 (特許 6532432) では、水中接着性のエポキシ樹脂に繊維状、粒状、粉末状または薄片状の母材を混入し、泥水またはセメントスラリーに添加してこれを坑内に送入して、坑を掘削し、補修し、止水または埋め立てる方法が特許されており、上記母材の1つとしてバイオPEを使うことを特徴とする請求項に係る発明が特許されている。

しかしながら、上記、4件の特許の技術的範囲に、本件のエアコンケース・エアクリナーケースに使用されるバイオPE樹脂組成物は含まれないので、エアコンケース・エアクリナーケースの実施が、上記特許の特許権に抵触する懸念はないと考えられる。

(4) 自動車内装用に用途が限定された、バイオPE含有樹脂組成物

特願 2015-524166 (特許 6286425) 及び特願 2015-541672 (特許 6196317) では、自動車内装用樹脂組成物が出願され、この組成物からなるシートを含む成形品が特許登録されている。

前者では、①バイオマス由来樹脂 (バイオマス由来PE及びそれ以外の完全架橋したバイオマス由来熱可塑性ポリオレフィン) と②混合用樹脂 (部分架橋熱可塑性ポリオレフィン樹脂、無架橋熱可塑性樹脂、および完全架橋熱可塑性樹脂) とを含む自動車内装材用熱可塑性樹脂組成物の発明が特許されたものである。

後者では、バイオマス由来PE、生分解性樹脂 (PLA など)、相溶化剤、エチレンオクタンゴム、PP 及びセルロース繊維を含有する自動車内装材用熱可塑性樹脂組成物の発明が特許されたものであって、この組成物はセルロース繊維を含むものであるが、このセルロース繊維は化学修飾されたものでもなくフィブリル化されたものでもない。

本件エアコンケース・エアクリナーケースに使用されるバイオPE樹脂組成物に含有される樹脂はバイオPEであるのに対し、上記 2 件の特許発明の構成要件はバイオPEの他に複数の樹脂を含有するものであるから、本件エアコンケース・エアクリナーケースに使用されるバイオPE樹脂組成物は、上記 2 件の特許の技術的範囲に含まれないものである。よって、本件のエアコンケース・エアクリナーケースの実施が、上記の特許の特許権に抵触する懸念はないと考える。

(5) フィルムまたは包装材料用に用途が限定された組成物

・特願 2012-18627 (特許 5845936) と特願 2014-81576 (特許 6310307) では、フィルム用に用途が限定されたバイオPE系樹脂を含む樹脂組成物が特許されている。

前者特許の組成物は、(a) 植物由来の直鎖状低密度PE、(b) 非植物由来の、特定密度及かつ特定MFRを有する高压法低密度PE、(c) 非植物由来の、特定密度及かつ特定MFRを有する、エチレンと炭素数6の α -オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度PE、並びに (d) 添加剤の特定配合比からなる、耐衝撃性フィルム用PE系樹脂組成物である。

後者特許では、特定割合の、PE系樹脂、セルロース、平均粒子径0.01~5 μ mの炭酸カルシウムを含む、照明器具の部材に用いるフィルム用樹脂組成物が特許されており、文房具用、防水フィルム用組成物も特許されている。この特許でバイオマス由来PE系樹脂を含有する組成物の発明は、バイオPEとは明記されていないPE系樹脂に係る請求項の従属項として規定されている。このフィルム用PE系樹脂組成物は、セルロース繊維を含むが化学修飾されたセルロースの開示もCNFの開示もない。

・特願 2016-93397 (特開 2016-145370)、特願 2018-182557 (特開 2020-50789)、特願 2019-153454 (特開 2020-55636) 及び特願 2019-153455 (特開 2020-55637) の4件は、いずれも包装材料のシーラントフィルム用のPE系樹脂組成物に係る特許出願である。

上記の4件の特許出願のうち、特願 2016-93397 は、(a) 植物由来エチレンと石油由来 α -オレフィンとの気相重合法にて得られたサトウキビ由来の直鎖状低密度PE系樹脂と、(b) 石油由来PE系樹脂との混合物で構成される包装材用シーラント樹脂組成物の発明に係るものであるが、拒絶査定不服審判の結果、拒絶が確定した。

他の3件は、2020年11月末時点で特許審査請求がされていないが、出願請求項に記載され組成物はフィルムまたは包装材料用に用途が限定された組成物であるので、もしこれが特許されたとしても本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用される組成物に権利は及ばない。

(6) バイオPE含有成形物に関連する特許の纏め

以上の通り、上記9.1.3.3(1)~(5)に記載したバイオPEを含有する樹脂組成物は、使用する樹脂がバイオPEを含むという点では一致するが、その他の種々の構成要件を含み、その技術的範囲に本件エアコンケース・エアクリーナーケースに使用する組成物は含まれない。

また、上記9.1.3.3(1)~(5)に記載したバイオPEを含有する樹脂組成物はエアコンケース・エアクリーナーケース以外の用途に用途が限定された組成物でもある。

したがって、本件のエアコンケース・エアクリーナーケースの実施は、上記9.1.3.3(1)～(5)に記載したバイオPE含有樹脂組成物の各特許権には抵触しないと判断される。

9.1.3.4 バイオPE含有成形物に関連する特許調査結果

バイオPE含有成形物に関連し、下記(1)～(5)の各種特許出願が検出された。

(1) 無機フィラー含有成形体の製造法

・無機フィラー含有成形体の製造法として、特願2020-22893が出願され、早期審査請求された結果、特許6762632として特許されている。これは、廃プラスチックからプラスチックを選別し、いずれも表面処理されている平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 未満の第1の重質炭酸カルシウム粉末及び平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以上 $9.0\mu\text{m}$ 未満の第2の重質炭酸カルシウム粉末(質量比90:10～98:2)の存在下で熔融混合し、次いで、PEを含む植物由来ポリオレフィン系樹脂と混合して、重質炭酸カルシウム粉末含有PE系樹脂成形体を製造法することを特徴とする、製法特許である。

(2) 自動車用敷物関連の特許

・特願2010-14893(特許5530202)では、全重量に対して植物由来PE成分を50重量%以上含有するニードルパンチ不織布からなる表皮材層と、繊維を固定するためのラテックス材層と、成型及び保形のためのバックング材層からなる自動車用カーペットが特許されたが、維持年金不納により権利消滅した。

・特願2010-14895(特開2011-152839)では、表皮材層と、バックング層と、防滑層からななり、植物由来成分を40重量%以上含有する自動車用マットが出願されたが、拒絶査定が確定した。

(3) 容器、容器のキャップ類

・特願2012-224803(特開2014-76818)では、樹脂積層体の表層に、(a)バイオPE及び特定密度のプロピレン・ α -オレフィン共重合体の特定割合の混合物と(b)特定微量の不飽和脂肪酸アミドを含有する樹脂組成物からなる樹脂積層を有する、多層容器が出願されたが、拒絶査定された。

・特願2013-94066(特開2014-213902)では、表面層に、低密度PE(又は密度 $912\sim 935\text{kg}/\text{m}^3$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体)及び高密度PEを特定割合で含むバイオPE系樹脂組成物を備える、特定形状の合成樹脂製ブロー成形多層容器の特許出願がなされたが、審査請求なく、見做取下処分となった。

・特願2012-51218(特開2013-184727)では、植物由来のポリオレフィンを含む、特定のトグル構造を備えるキャップが特許出願されたが、拒絶された。

・特願2013-539012(特表2014-501668)では、生物由来のPEやPP製のクロージャを備えた容器が出願されたが、拒絶査定された

・特願2014-7289(特開2015-134630)では、表面層に、低密度PE、密度 $912\sim 935\text{kg}/\text{m}^3$ のエチレン・ α -オレフィン共重合体及び高密度PEを特定

割合で含むバイオPE系樹脂組成物を備える、特定形状の合成樹脂製ブロー成形多層容器の特許出願がなされたが、審査請求なく、見做取下処分となった。

・特願 2017-31436 (特開 2018-135133) では、少なくとも、PE樹脂層、ガスバリア性樹脂層、接着性樹脂層及びリグラインド樹脂層をから構成され、リグラインド樹脂層が容器全体の40～90質量%であって、PE樹脂及び25～90質量%の植物由来PE樹脂を含有していることを特徴とする多層容器が特許出願され、審査中である。

・特願 2018-78617 (特開 2019-182528) では、バイオマス由来のエチレンを樹脂組成物全体に対して5～30質量%以下で含み、ヘイズ値がカップの側面で30%以下の、プラスチックカップが出願され、2020/12/22に審査請求されているが、2021/2/12時点で審査結果は出ていない。

(4) 流動性物の収納容器、チューブ等

・特願 2016-166061 (特許 6187657) では、バイオマス由来のポリオレフィンと化石燃料由来のポリオレフィンとの特定の混合比からなり、バイオマス由来エチレンを5質量%以上含む密度0.91～0.96 g/cm³の樹脂組成物からなる樹脂フィルムを備えるラミネートチューブが特許されている。

一方、特願 2016-166072 (特開 2016-210511) では、(a)バイオマス由来PE及び/又は(b)バイオマス由来エチレンと、 α -オレフィン (バイオマス由来又は化石燃料由来) の共重合体を含む樹脂組成物 (密度0.91～0.937 g/cm³、メルトフローレート1～30 g/10分) とからなるフィルムを備えるラミネートチューブの発明の拒絶が拒絶査定不服審判で確定した。

・特願 2018-130577 (特開 2020-7013) では、流動性収容物が収容される包装袋 (少なくとも一部が植物由来PEで構成) の上端部に収容物の出入口となるスパウトとが装着され、上下方向に延びる柱状補強部が少なくとも4箇所にスパウトを包囲するように配されているスパウト付包装袋が出願されている (2021/2/10時点で審査未請求)。

(5) 体外排泄物収集用使い捨てバッグ

・特願 2019-556225 (特表 2020-518323) では、化学療法治療患者由来の有毒物を含む体外排泄物の収集に適した材料製の使い捨てバッグと、便器にこれを固定するための弾性バンド付のヘムとからなる、便器に取付け可能な使い捨てプラスチックバッグが特許出願され、バッグ材料が生物由来PE製のものも出願されている (2021/2/10時点で審査未請求)。

(6) バイオPE物含有成形物に関連する特許の纏め

9.3.4 に記載のバイオPE含有成形物に関連する特許出願 13件の内、登録され、維持されている特許は、表面処理されている重質炭酸カルシウム粉末とバイオPEポリオレフィンを含有する成形体の製造法の特許 (特許 6762632) と、ラミネートチューブ (特許 6187657) の2件だけであった。本件のエアコンケース・エ

アクリーナーケース（Ac CNF 強化バイオPE組成物からなる成形体）は、特許6762632又は特許6187657の技術的範囲には含まれない。

特許5530202ではバイオPE含有する自動車用カーペットの特許が登録されていたが維持年金不納により権利消滅した。

その他のバイオPE関連出願は容器、チューブ類に用途が限定された発明に関するもので本件のエアコンケース・エアクリーナーケースの実施に影響を及ぼすものではない。

9.1.3.5 バイオPEを含有するシート、紙、不織布などの特許調査結果

(1) シート関連特許出願

・特願2011-199774（特許5795915）には、植物度が80%以上で、密度が0.940～0.970 g/cm³の植物由来PE系樹脂を含み、植物度が1%以上のPE系樹脂発泡シートが特許されている。

・特願2012-172126（特許5925633）には、樹脂積層体の表層が特定のバイオPE（低密度PEと高密度PEの特定割合の混合物）及び特定微量の不飽和脂肪酸アミドを含有する樹脂組成物からなる樹脂積層体（シート状）並びにこれから形成した樹脂製多層容器が登録されているが、繊維を含むものではない。

・特願2015-512550（特許6103560）には、PLA、PBS、バイオPE、PHAなどのバイオ樹脂から選ばれるいずれか一種；エチレンオクテンゴム（EOR）などの熱可塑性ポリオレフィン樹脂又は熱可塑性ポリウレタン樹脂；相溶化剤；滑剤及び架橋剤を特定割合で含有し、リグニンを含まない、バイオ樹脂入り自動車用インテリアシートが特許されている。

・特願2018-96065（特開2019-199568）には、環状オレフィン系樹脂、高密度PEおよび低密度PEを含む層を有し、シート全体におけるバイオマス由来の樹脂の含有量が25重量%以上のバイオマスプラスチックシートとそれからなるPTPシートが特許出願されている（2021/2/12 現在審査未請求）。

(2) 不織布関連特許出願

・特願2019-155940（特許6729921）には、早期審査請求により審査され、植物由来PE樹脂、石油由来PP樹脂及び相溶化剤を含む熔融物の繊度2～10デニールの長繊維からなるウェブをシート状に結合してなるスパンボンド不織布であって、その流れ方向の伸び率が、石油由来PE樹脂単独長繊維のスパンボンド不織布のそれと比較して90～20%である、スパンボンド不織布が特許されている。

・一方、特願2012-148670（特開2013-23805）では、PLA-PPのブレンド樹脂（特定割合のPLA、PP及び分散剤を含有）からなる芯層と、植物由来PE樹脂からなる外部層を有する鞘芯型フィラメントから構成された複合スパンボンド不織布が出願されたが、拒絶査定された。

・特願2017-106241（特開2018-199885）では、植物由来PEを含むPE及びポリエステル繊維で構成される不織布に、PEに対して0.1～10.0質量%のC12～45

の飽和脂肪酸もしくは飽和脂肪酸金属塩のうち、炭素数の差が4以上である2種以上が添加されていることを特徴とする不織布が出願され審査請求されている。

・また、特願 2017-106242 (特開 2018-199886) では、植物由来PEを含む異なる2種類以上のポリオレフィンからなる繊維で構成される不織布にPEに対して0.1~10.0質量%のC12~45の飽和脂肪酸もしくは飽和脂肪酸金属塩のうち、炭素数の差が4以上である2種以上が添加されていることを特徴とする不織布が出願され審査請求されている。

(3) バイオPEを含有するシート、紙、不織布など調査結果の纏め

以上の通り、上記バイオPEを含有するシート、紙、不織布などの特許発明又は出願審査中の発明の構成要件は、本件エアコンケース・エアクリーナの構成要件と異なる。結局、本件バイオPE製の自動車用エアコンケース・エアクリーナの実施に障害となる登録特許及び特許出願は見当たらなかった。

9.1.3.6 バイオPEフィルム(膜)などの特許調査結果

バイオPE類及びその製造法に係る特許出願の中でフィルム(膜)関連の特許出願が大半を占める(63件/109件)。

その内訳は以下の通りであった

- (A)シーラントフィルム(フィルムのヒートシール用又はフィルムと基材とのヒートシール用フィルム)関連出願が最多の34件
- (B)包材用に用途が限定されたフィルム関連出願が13件
- (C)成形用の用途に限定されたフィルム関連出願が1件
- (D)特性(例えば空気透過性など)の特性規定があるものの使用用途が限定されていないフィルム関連出願15件

これらフィルム関係の出願の中で、セルロース繊維(CNF、化学修飾CNF)を含む特許出願は、(D)に属する1件のみであった。

本件のエアコンケース・エアクリーナーケースは、(A)及び(B)の特許の技術的範囲に含まれないので、バイオPE含有成形体製のエアコンケース・エアクリーナーケースの実施に(A)及び(B)の特許権を懸念する必要はないが、参考の為に、(A)及び(B)の登録特許を以下に記録しておく。

(C)及び(D)については、バイオPE含有成形体との権利関係を考察する必要性もあることから、特許出願された全件の発明の内容について以下に述べることにする。

(A)シーラントフィルム(34出願の内、登録11件 用途別に記載する)

(A)-1 使用対象に限定のないシーラントフィルム(登録6件)

・特許6496981: ラミネート層(a植物由来のLLDPE、b植物由来及び/又は石油由来のHDPE及びc石油由来LLDPEを特定割合で含む)と、シール層(石油由来及び/又は植物由来のLLDPEを含むが高圧ラジカル重合法によ

り得られたLDPEを含まない) からなり、バイオマス度が25%以上であり、前記aは、密度が0.905~0.930 g/cm³であることを特徴とする、シーラントフィルムが特許されている。

・特許 6614203: 植物由来HDPE (密度941~965 kg/m³、メルトフローレートが2.4~8.0 g/10分、バイオマス度80~100%) からなる単層構成のシーラントフィルム、このフィルムと基材フィルムとからなる積層フィルム並びに積層フィルムを使用した包装袋が特許されている。しかしながら、いずれもセルロース繊維を含むものではない。

・特許 6642541: 特定の物性で規定された植物由来HDPEからなる中間層と、石油由来PE系樹脂からなる外層及び内層とを有する多層構成のシーラントフィルム並びにそれからなる包装袋が特許されている。しかしセルロース繊維を含むものではない。

・特許 6504225: (a) 1層又はそれ以上の石油由来PE系樹脂からなる層と(b) 1層又はそれ以上の植物由来PE系樹脂からなる層との多層積層、及び(c) 基材層との積層面を形成する最表層が、植物由来PE系樹脂中の低分子量化合物が基材層積層面へブリードアウトすることを防ぎ基材層とのラミネート強度を高めるために石油由来LLDPEと石油由来LDPEとを混合した分子量1000以下の低分子量含量が特定量以下の石油由来PE系樹脂からなる層で形成されている、全体のバイオマス度が45~80%であることを特徴とする共押出し法で製膜されたシーラントフィルムが特許されている。また、これからなる包装材、包装袋も特許されている。

・特許 6763907: 密度が941~965 kg/m³でありメルトフローレートが2.4~8.0 g/10分である植物由来HDPEからなり、バイオマス度80~100%を有することを特徴とする、シーラントフィルムが特許されている。セルロース繊維を含むものではない。

・特許 6638758: 密度が941~965 kg/m³でありメルトフローレートが2.4~8.0 g/10分である植物由来高密度PEを含み、その使用割合を限定したシーラントフィルム、それからなる積層体包装袋が特許されているがセルロース繊維を含むものではない。

(A)-2 包装材用のシーラントフィルム (登録1件)

・特許 6508319: ① バイオマス度80~100%の植物由来LLDPE系樹脂5~90重量%と石油由来PE系樹脂10~95重量%とを含む樹脂組成物と②石油由来PE系樹脂とから構成される、単層又は多層構成の包装材用シーラントフィルムが特許されている。

(A)-3 基層に積層して使用されるシーラントフィルム (登録4件)

・特許 6402751: (a) 15質量%以上のLLDPEと(HDPE、MDPE、LDPE及びこれらの混合物)の少なくとも一種を含みかつ特定分子量分布(低分子

量PE含有量が少ない)の、基材層とのラミネート強度を高めるための石油由来PE系樹脂からなる層と、(b)植物由来PE系樹脂層との2層積層で構成され、基材層に積層して用いるバイオマス度が45～80%の基材層に積層して用いるシーラントフィルムが特許されている。また、このシーラントフィルムと基材とを有する包装材、包装袋も特許されている。

・特許6402771：① 15質量%以上のLLDPEと(HDPE、MDPE、LDPE及びこれらの混合物)の少なくとも一種を含みかつ特定分子量分布(低分子量PE含有量が少ない)の、基材層とのラミネート強度を高めるための石油由来PE系樹脂の1層又はそれ以上の層と、②植物由来PE系樹脂の1層又はそれ以上の層、との3層以上の多層で構成され、基材層に積層して用いるバイオマス度が45～80%のシーラントフィルムが特許されている。また、このシーラントフィルムと基材とを有する包装材、包装袋も特許されている。

・特許6798967：(a)石油由来直鎖状低密度PEからなる層と(b)植物由来ポリエチレン[植物由来の(HDPE、MDPE、高圧法LDPE、及びこれらの混合物から選択される少なくとも一つを含む樹脂)又は植物由来の(HDPE、MDPE、高圧法LDPE、及びこれらの混合物から選択される少なくとも一つとLLDPEを含む樹脂)]とを含む樹脂層、とからなる多層積層構造の、基材層に積層して用いるシーラントフィルム(全体のバイオマス度が45～80%)であり、基材層積層面を形成する最表層が、滑り性を低下させることなく植物由来PE系樹脂中の低分子量化合物の基材層積層面へのブリードアウトを防ぎ基材層とのラミネート強度を高める石油由来PE系樹脂からなる、シーラントフィルムが特許されている。また、それからなる包装材も特許されている。

・特許6743932：(a)石油由来HDPE(密度0.940g/cm³以上)、石油由来MDPE(密度0.925以上0.940g/cm³未満)又は石油由来LDPE(密度0.925g/cm³未満)からなる石油由来PE系樹脂からなる層、(b)植物由来PE系樹脂からなる層、及び(c)植物由来PE系樹脂中の低分子量化合物の基材層積層面へのブリードアウトを防ぎ基材層とのラミネート強度を高める石油由来PE系樹脂(分子量1000以下の低分子量含量が0.5%以下)からなる層からなる基材層との積層面を形成する最表層から構成される、多層積層構造の、基材層に積層して用いるシーラントフィルム(全体のバイオマス度が45～80%)が特許されている。またそれからなる包装材も特許されている。

上記のとおり、上記(A)の特許発明は、シーラントフィルムに関するものであるから、本件のエアコンケース・エアクリーナーケースは(A)の特許の技術的範囲には含まれない。したがって、エアコンケース・エアクリーナーケースの実施に上記(A)の特許権を懸念する必要はない。

(B) 包装用のバイオPEフィルム

13件中登録5件(うち1件は異議申し立てにより取り消し)を以下に記載

・特願 2011-122064 (特許 5862055) : ①バイオマス由来エチレン含有モノマーが重合したバイオマス由来ポリオレフィンと②石化燃料由来の α オレフィン共重合ポリオレフィンとを含む、密度が $0.91 \sim 0.937 \text{ g/cm}^3$ の包装製品用樹脂フィルムが特許されている。セルロース繊維は含まない。

・特願 2014-254273 (特許 6567820) : バイオマスプラスチック度が25質量%以上で、(a)LDPE、(b)LLDPE、および(c)HDPEを含む樹脂組成物から成り、SUS板との剥離応力が $1.5 \sim 3.0 \text{ N/cm}^2$ である、食品包装用ポリオレフィン系ラップフィルムが特許されている。

・特願 2015-210636 (特許 6024812) : (a)バイオマス由来PEと(b)石化燃料由来の、PE、 α オレフィン又はエチレン- α オレフィン共重合体とを特定割合で含む、特定密度の樹脂組成物からなる特定厚さの包装製品用樹脂フィルムが特許されている。また、それからなる包装製品、シート成形品、ラベル材料及び蓋材及びラミネートチューブが特許されている。セルロース繊維は含まない。

・特願 2019-173334 (特許 6721773 早期審査登録) 2021/1/20 時点で公開公報は未発行 : (i)坪量が $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ 未満の紙基材と、(ii)その少なくとも一面に積層された樹脂層(植物由来エチレン含有モノマーを重合して得られた植物由来LDPEと複数のLDPEを含有する樹脂組成物とからなりMFR計算値 7.2 g/10min 以下)とを備えた包装用積層体が特許されている。

・特願 2015-77247 (特願 2011-28784 の分割出願、特許 6197820、異議 2018-700229 で特許取り消) : (a)基材フィルムと、(b)サトウキビ由来エチレンと石油由来ブテン-1との共重合LLDPE系樹脂(密度 $0.910 \sim 0.925 \text{ g/cm}^3$ 、メルトフローレート $0.5 \sim 4.0 \text{ g/10分}$ 、バイオマス度 $80 \sim 100\%$ 未満)の単層構成のヒートシール性フィルムからなる包装材用積層フィルムが特許されたが、異議審判で取り消された。

上記のとおり、上記(B)の特許発明は、いずれも包装用フィルムに関するものであるから、本件のエアコンケース・エアクリーナーケースは(B)の技術的範囲には含まれない。したがって、エアコンケース・エアクリーナーケースの実施に上記(B)の特許権を懸念する必要はないと考える。

(C)成形用の用途に限定されたフィルム(出願1件)

成形用に用途が限定されたバイオPEフィルム関連出願で見いだされたのは、特願 2018-35577 (特開 2019-151341)であった。これには、(1)ポリエステル系樹脂を主成分とする表面層、(2)PA系樹脂を主成分とする層、エチレン-酢酸ビニル共重合体酸化物樹脂を主成分とする層、又はこれら両者を有する多層の中間層、(3)特定割合の植物由来PE系樹脂を主成分とする樹脂とこれと非相溶な樹脂を有するイーザーピール層、の順に積層された、モダン炭素比率が $10 \text{ pMC} \sim 10^7 \text{ pMC}$ の深絞り成形用多層フィルムが特許出願されている。2021/1/20 時点で審査未請求である。しかしながら、特願 2018-35577 の発明の構成要件は、PE以外の樹脂を含む少なくとも3層からなる成型用のフィルムである。もしこれ

が特許されたとしても、この技術的範囲に本件のエアコンケース・エアクリナーケースに使用される組成物は含まれない。

(D) 用途限定のないバイオPEフィルムに係る出願（出願 15 件、内登録 5 件）

物理的特性（例えば空気透過性など）の規定があるものの使用用途が限定されていないバイオPE関連フィルムの特許出願 5 件が見つかった。その内訳は、下記の通り、(d-1)登録・維持されているもの 5 件、(d-2)拒絶査定を受けたもの 3 件、(d-3)審査請求されて審査段階にあるもの 3 件、そして(d-4)2010/1/20 時点で審査請求がまだされていないもの 4 件、である。

用途限定のないバイオPEフィルムは、成型品の材料にも用いられる可能性があり、特許権は成型品の製造に及ぶ場合もあるかもしれないので、上記(d-1)～(d-4)の出願内容を精査した。

(d-1)登録 5 件：

・特願 2008-306068（特許 5407304）：高分子組成物の基材面上に、金属アルコキシド等の無機化合物からなる層及び結晶化度 50%以上の CNF の層を積層した積層体（フィルム）が登録され、基材がバイオポリオレフィンからなる積層体も特許されている。特許されたフィルムの組成は化学修飾のない CNF を含有するものであるが、樹脂としてバイオPEだけを含むものではなく、本件のエアコンケース・エアクリナーケースの組成とは異なるものである。

・特願 2014-554255（特許 6237644）：両表面層が植物由来PE樹脂を含有し、中間層としてPA6、PA11、ビニルアルコール共重合体及びPPの何れかを70質量%以上含有する層を有している少なくとも3層以上で構成され、特定の貯蔵弾性率（ E' ）と損失正接（ $\tan \delta$ ）を有する積層フィルムからなるラップフィルムが特許されている。

・特願 2015-210633（特願 2011-122064 の分割出願、特許 6020975）：バイオマス由来PEと石化燃料由来の、PE、 α オレフィン又はエチレン- α オレフィン共重合体とを含む、特定密度を有し、 α オレフィンが、ブチレン、ヘキセン、またはオクテンである樹脂フィルが特許されている。それからなる包装製品、シート成形品、ラベル材料、蓋材及びラミネートチューブも特許されている。

・特願 2015-210635（2011-122064 の分割出願、特許 6020976）：バイオマス由来PEと石化燃料由来の、PE、 α オレフィン又はエチレン- α オレフィン共重合体とを含む、特定密度とメルトフローレートで特定された樹脂組成物からなる特定物性値を有するフィルム、それからなる包装製品、それからなる包装製品、シート成形品、ラベル材料及び蓋材が特許されている。セルロース繊維を含有するものではない。

・特許 6758692（特願 2020-41209、早期審査登録 2021/1/15 時点で公開公報未発行）：廃プラスチックから廃プラスチック原料を選別し、平均粒子径 0.5~9.0 μ m の炭酸カルシウム粉末と熔融混合し、次いで、植物由来ポリオレフィンを混合

する工程からなる、植物由来ポリオレフィン系樹脂、炭酸カルシウム、廃プラスチック由来樹脂を夫々5～20質量%、10～40質量%、50～70質量%の割合で含有するポリオレフィン系樹脂インフレーションシート又はインフレーションフィルムの製造方法が特許されている。

(d-2)拒絶査定3件

・特願 2012-13847 (特開 2013-151623) : バイオ高密度PE又はバイオ直鎖状低密度PEから選択されるバイオPE系樹脂を含む、Tダイ法により押出成形された、単層又は多層フィルムが特許出願されたが、拒絶査定された。

・特願 2012-185563 (特開 2014-43019) : (A) モダン炭素比率0～8 pMCで密度912～935 kg/m³のエチレン・ α -オレフィン共重合体90～60質量%及び(B)モダン炭素比率が25.7～118 pMCの高密度PE10～40質量%を含有する樹脂成分に対して、(C)不飽和 cis 構造炭素二重結合を有する特定濃度の脂肪酸アミドを含有する樹脂組成物からなる層を表層として備える、植物由来のエチレン系樹脂を含有する樹脂積層体が出願されたが、審査請求後に取り下げられた。

・特願 2015-124510 (特開 2017-8191) : バイオPEなどのバイオオレフィンを含有し密度が0.950以下の基材フィルムの少なくとも片面に粘着層を有する粘着フィルムが出願されたが、拒絶査定された。

(d-3)審査請求中3件

・特願 2019-201109 (特開 2020-32727 特願 2018-89106 の分割出願 審査請求日 2019/11/06) : 植物由来高密度PEと石油由来PE系樹脂を含むPE系樹脂組成物からなる単層構成のフィルムであるか、該PE系樹脂組成物からなる層を少なくとも1層含む多層構成のフィルムが特許出願されている。

・特願 2018-1979 (特開 2019-1198276 早審査請求日 2020/03/04) : 石油由来ポリオレフィン系樹脂10～65質量部、植物由来PE系樹脂5～50質量部及び無機フィラー(タルク、シリカなど)30～60質量部を含む、通気性フィルムが特許出願され、審査請求されている。セルロース繊維を含有するものではない

・特願 2019-49080 (特開 2019-94509 特願 2018-82549 の分割出願 審査請求日 2019/03/15) : ①バイオマス由来PEと②化石燃料由来PE又は化石燃料由来エチレン- α オレフィン共重合体からなり、カルボニル化合物、アミンおよびアミノ酸の含窒素化合物からなる群より選択される1種または2種以上の不純物を含みかつバイオマス由来のエチレン基を5%以上含み、0.91～0.96 g/cm³の密度を有する、樹脂フィルムが特許出願され審査請求されている。

(d-4) 2010/1/20時点で審査請求無し 4件

・特願 2018-209756 (特開 2020-75400) : (a) ポリプロピレン系樹脂を主体と基材層、(b)バイオマス由来PE系樹脂単独又は前記バイオマス由来PE系樹脂を

1 重量%以上と P P 系樹脂とからなる中間層及び(3) P P 系樹脂を主体とするシーラント層、の 3 層からなる無延伸 P P 系樹脂フィルムが特許出願されている。

・特願 2018-225858 (特開 2020-84161) : バイオマス由来 P E とポリ乳酸系樹脂 (含有量が 1 質量%以上) とを含む樹脂組成物から成形されてなる層を少なくとも 1 層備える樹脂フィルムが出願されている。

・特願 2018-235520 (特開 2020-97656) : P S 系樹脂と植物由来 P E 樹脂を含有する層を少なくとも 1 層有する、熱収縮性フィルムが出願されている。

・特願 2019-64666 (特開 2020-164596) : バイオマス由来 P E を含みかつ直鎖状低密度 P E と低密度 P E を含み、分子量 30, 000 以下の分布が 12% 以下の樹脂フィルム、これからなる積層体並びに積層体制の包装製品が特許出願されている。

・用途限定のないバイオ P E フィルムに係る出願 (D) の纏め

上記の登録された (d-1) 5 件の特許の構成要件には、いずれもバイオ P E 又はバイオポリオレフィン系樹脂の外に他のオレフィン樹脂又は無機物が含有されている。また多層構造の物もある。本件のエアコンケース・エアクリーナーケースに使用される組成物は、バイオ P E 以外の樹脂を含まない。したがって、本件のエアコンケース・エアクリーナーケースに使用される組成物は上記 5 件の技術的範囲には含まれないので、エアコンケース・エアクリーナーケースの実施が、これら 5 件の特許権に抵触する懸念はないものと考えられる。

また、上記 (d-3) 3 件及び (d-4) 4 件の特許出願の審査は終了していないが、もしこれが特許されたとしても、その構成要件には、いずれもバイオ P E 又はバイオポリオレフィン系樹脂の外に他のオレフィン樹脂又は無機物を含有するものである。したがって、上記 (d-1) の場合と同様の理由で、本件エアコンケース・エアクリーナーケースの実施が、これら 7 件の特許権に抵触する懸念はないものと考えられる。

バイオ P E フィルム (膜) などの特許調査結果 (9.3.6) の総括

上述の通りバイオ P E が関与するフィルム関連特許のうちで、その用途が限定 (例えば包装材料用、シーラント用) されている特許発明品を使用してエアコンケース・エアクリーナーケースを製作してもその特許権はエアコンケース・エアクリーナーケースにおよばない。

ここで検討したバイオ P E が関与するフィルム関連特許の中で、CNF を用いるバイオポリオレフィンフィルム関連出願は、唯一、特願 2008-306068 (特開 2010-125814 特許 5407304) だけである。この特許されたフィルムの構造は、基材と、少なくとも無機層と CNF 層の少なくとも 2 層構造とを有するものである。化学修飾のない CNF を含有するものであるが、化学修飾 CNF を含むものでもなく、基材に使用されるバイオオレフィン系ポリマーは、バイオ P E に限らない。この

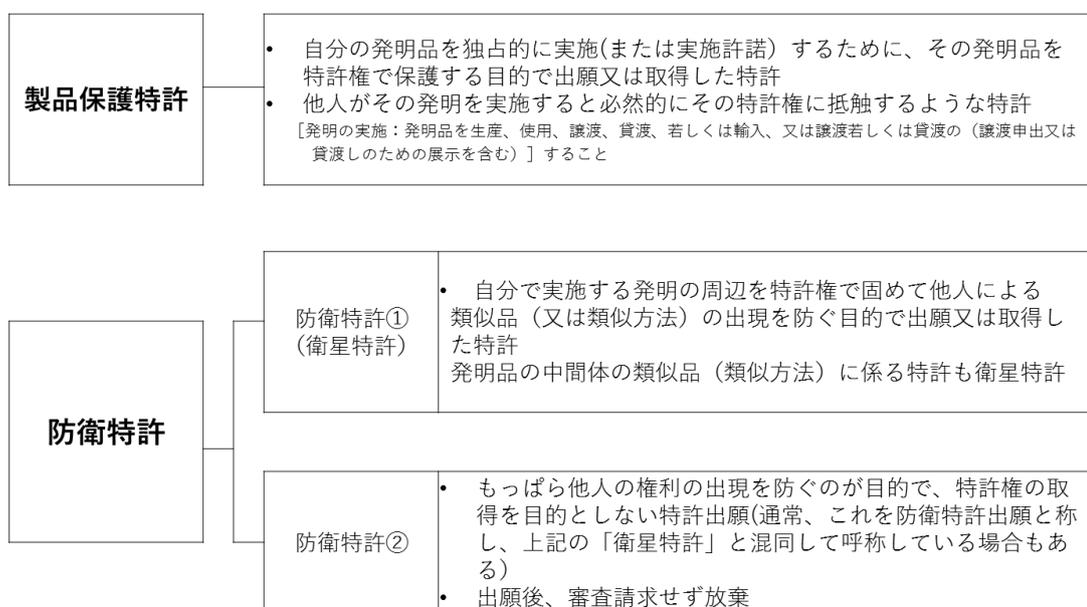
フィルムの組成の構成要件は本件エアコンケース・エアクリナーケースと異なるもので、このフィルムの技術的範囲に本件エアコンケース・エアクリナーケースは含まれない。

このように AcCNF 強化バイオ P E 組成物からなるエアコンケース・エアクリナーケースの実施に障害となる特許は見当たらなかった。

9.1.4 AcCNF 強化バイオ P E 組成物製のエアコンケース・エアクリナーケースを保護または防衛する特許

特許出願をその出願の目的別に分類すると図 1 の通りである。

バイオ P E 製エアコンケース・エアクリナーケースに関し、京都大学が単独で又は共同で保有している、製品保護特許及び防衛特許について説明する。



製品保護特許は、特許 6091589、特許 6640623、特許 6775160 及び特許 6818507) の 4 件であり、製品防衛特許（衛星特許）は、18 件である。

図 1 特許出願の出願目的別分類

9.1.4.1 京都大学とその共有者が保有する、バイオ P E 製エアコンケース・エアクリナーケースに関する製品保護特許

京都大学とその共同出願人が保有する、製品保護特許は、特許 6091589、特許 6640623、特許 6775160 及び特許 6818507 である。以下、各特許の要旨を説明する。各特許の、出願番号、公開番号、発明の名称、特許権者、パテントファミリー及び登録された特許請求項（抽出して表示）は、添付の表 3 参照。

(1)特許 6091589(特許権者:京都大学他 4 者、特願 2015-240084 出願日 2015. 12. 9、優先日 2015. 3. 19) は、特定の溶解パラメータ、結晶化度及び Ac 置換度を有する Ac リグノ CNF を含有する樹脂組成物に係る特許であり、外国特許も登録されている。PE の他、PA、PP、PLA 及び POM などの多種の熱可塑性樹脂組成物をカバーしている。また、この特許では、Ac リグノパルプを熱可塑性樹脂と熔融混練すると同時に Ac リグノパルプを解繊し、Ac リグノ CNF を含有する樹脂組成物を製造することを特徴とする、製造方法(京都プロセス)も特許されており、製造コストの低減に工夫がなされている。

(2)特許 6640623(特許権者:京都大学他 3 者、特願 2016-56300、出願日 2016. 3. 18) では、アシル基(Ac 基も包含)修飾 CNF、熱可塑性樹脂及び相溶化剤を含有するマスターバッチが特許され、このマスターバッチと PE、PP、エチレン-プロピレン共重合体等の熱可塑性樹脂からなる繊維強化樹脂組成物も特許されている。

(3)特許 6818507 (特許権者: 京都大学他 4 者、特願 2016-208783 出願日 2016. 10. 25、優先日 2015. 3. 19) では、特定の溶解パラメータ、結晶化度及び置換度を有する Ac 修飾リグノ CNF (Ac リグノ CNF) が特許され、それを含有する熱可塑性組成物・成形体(PE 組成物を含む)も特許されている。熱可塑性樹脂として、PE 及び PP も記載されている。

(4)特許 6775160 (特許権者京都大学他 4 者、特願 2020-501025 出願日 2019. 2. 21 優先日 2018. 2. 21) では、疎水化(脂肪族又は芳香族アシル化)セルロース系繊維を解繊するための特定のアミド(ϵ カプロラクタム等)と解繊副剤(タルク、クレイなどの無機物、尿素などの有機物)を含む解繊剤、及び、これを使用して製造される、Ac リグノ CNF などの各種疎水化 CNF を含有する熱可塑性樹脂組成物と成形体が特許されている。

以上の通り、AcCNF 又は Ac リグノ CNF 強化バイオ PE 組成物・成形体は、これら特許で保護されている。

前記の通り、バイオ PE と、「バイオ PE と明記されていない PE」とは物質として均等である。

バイオ PE が公然と知られるようになった日(2009 年 8 月 15 日)以後に出願され特許された特許の技術的範囲には、その特許の特許請求の範囲にバイオ PE との明記が無くとも(単に PE との記載であっても)、バイオ PE を含んだ特許請求の範囲を包含していると解釈される。すなわち、本件エアコンケース・エアクリナーケースの実施は、上記 4 件のいずれかの特許の技術的範囲に含まれるので、第三者が本件エアコンケース・エアクリナーケースを特許権者の許諾な

く実施した場合には、必然的に上記 4 件のいずれかの特許の権利に抵触することとなる。

このことから、上記(1)～(4)の特許は、図 1 に定義される製品保護特許に該当し、本件エアコンケース・エアクリーナーケースの保護特許である。

9.1.4.2 京都大学単独で又はその共有者として保有する「製品防衛（衛星）特許」

下記の特許は、実施予定のエアコンケース・エアクリーナーケースに使用する繊維強化 P E 組成物の周辺に存在する、化学修飾／又は非修飾 C N F、それを含有する熱可塑性組成物・成形体、並びその製造方法に係る特許である。これら特許の特許権者は、京都大学単独又は京都大学とその共有者である。

これらは、本件のエアコンケースの実施の観点から前記図 1 を参照すると、製品防衛（衛星）特許に相当する。

以下に、各特許の要旨を説明する。各特許の出願番号、公開番号、発明の名称、特許権者、パテントファミリー及び登録された特許請求項（抽出して表示）は、添付の表 4 参照。

(1)特許 5030667：マイクロフィブリル化セルロースと平均粒子径 1～1000 μ m の樹脂粉末懸濁液を混練したのち成形する繊維強化樹脂成形体の製造方法及び製法規定の成形体が特許されている。樹脂として広範な熱可塑性樹脂が記載され、P E も記載されている。

(2)特許 5322470：表面がシランカップリング剤で改質されたマイクロフィブリル化セルロースの樹脂強化材としての用途とそれを含む樹脂組成物が特許されている。樹脂として P E も記載されている。

(3)特許 5398180：リグニン含有 CNF(化学修飾も包含)の基本特許に相当本発明 CNF 含有樹脂成形体も特許されている。使用する樹脂は広範な樹脂が記載され、P E も記載されている。

(4)特許 5207246：セルロース II 型結晶の CNF(化学修飾無し)と樹脂を含有する成形体が特許されている。広範な樹脂が使用できると記載され、P E も例示されている。

(5)特許 5170153:CNF(化学修飾 CNF 包含)シートとマトリックス材料からなる透明な強化複合体が登録されている。マトリックス材料は P E を含めほとんどの有機高分子をカバーしている。

(6)特許 5757765：アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸 (ASA) でエステル化された CNF、熱可塑性樹脂及び無機塩からなる組成物が特許されている。熱可塑性樹脂として P E、P P が記載され、H D P E を使用した実施例の記載も有る。

(7)特許 5757779：・カルボキシル化 CNF(無水多塩基酸エステル化)と樹脂との組成物が特許されている。樹脂は熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂が記載され、熱可塑性樹脂として P E、P P 系樹脂が例示されている。

(8)特許 5717643：①第 1 級アミノ基を有する高分子化合物、②無水マレイン酸で変性された高分子化合物、③マイクロフィブリル化植物繊維、及び④ポリオレフィ

ンを含む組成物が特許されている。ポリオレフィンとしてPEを使用した実施例有り。

(9)特許 5797129: CNF/リグノCNF+熱可塑性樹脂+界面活性剤からなる分散液とそれから得られる樹脂組成物が特許されている。樹脂としてPEを使用する請求項も登録されている。

(10)特許 5865128: ASA 修飾 CNF を含む熱可塑性樹脂又はゴム組成物が特許されている。ASA 修飾 CNF を含むPE組成物の発泡体がクレームされ特許されている。

(11)特許 6120590: 脂環式炭化水素基置換 CNF とそれを含む樹脂組成物が特許され、樹脂としてPE、PP組成物も記載されている。

(12)特許 6234037: ブロック共重合又はグラジエント共重合体構造の、樹脂親和性セグメントAとセルロース親和性セグメントBからなる分散剤とセルロースとを含む熱可塑性樹脂組成物が特許され、PP組成物が記載されている。

(13)特許 5836361: リグニン除去植物繊維を疎水化変性(Ac 化を含む)した平均繊維径が5~200 μ mの植物繊維と、透明樹脂との複合体が特許されている。透明樹脂として、アクリル樹脂の外にPE、PP等の樹脂の使用も記載されている。

(14)特許-5496435: ASA 変性マイクロフィブリル化植物性繊維を含む熱可塑性樹脂組成物とその製造法が特許されている。実施例には熱可塑性樹脂組としてPEを使用した組成物が記載されている。

(15)特許 6175635: 特定の官能基を有するアシル基で修飾されたCNF、それを含む樹脂組成物及びそれらの製造法が特許されている。樹脂としてPE、PPなどオレフィン系樹脂も記載されている。

(16)特許 6656960: リグニンを構成するフェニルプロパン単位の α 位が化学修飾されたリグノセルロース誘導体、そのセルロース残基の水酸基がさらにアシル基で修飾されているリグノセルロース誘導体(請求項4)、それら誘導体の圧縮成形体(請求項7)、それら誘導体のマイクロフィブリル化セルロース繊維を含有する樹脂組成物も特許されている。

(17)特許 6792265: アセチル修飾パルプとアセチル修飾エチレングリコール誘導体を含有する組成物が特許されている。また、マイクロフィブリル化されたアセチル修飾パルプとアセチル修飾エチレングリコール誘導体を含有する繊維強化樹脂組成物も特許されており、好ましい樹脂として、PE、PPが記載されている。

(18)特許 6545758: 特定のポリアクリル共重合体構造の分散剤及びセルロースを含む熱可塑性樹脂組成物とその製造方法が特許され、フィブリル化セルロース繊維を含むPE組成物が記載されている。

9.1.5 第三者のPE関連特許とバイオPE製エアコンケース・エアクリナーケースとの関係

バイオPEとバイオ由来と明記のないPE(非バイオPE)とは前述したとおり化学物質として均等と解釈されるから、バイオPEに係るエアコンケースの構成

要件（組成物としての要件）が非バイオPEに係る第三者特許の特許構成要件と一致または類似する場合は、バイオPEに係るエアコンケースの実施は、非バイオPEに係る第三者特許権に抵触すると解釈される恐れがある。このような恐れがないことを証するために、非バイオPE組成物に係る第三者の特許を、電気機器材料又は筐体の組成の観点から調査し、検討した。

特許検索で考察した第三者の登録特許は以下の通りである。

(1)特許 6545145（パナソニック（株）：出願時の特許請求に係る発明は、ポリオレフィン系樹脂とセルロース繊維を含有する成形体・筐体であったが、拒絶理由によって、樹脂の種類がPPに限定された結果、特許請求項が「PP及び特定割合のナノオーダーとマイクロオーダーのセルロース繊維を含有しその炭化した割合が0.1以下である、特定の明度を有する複合樹脂成型体及びそれからなる筐体」に減縮された。

(2)特許 5441718（BASF SE：セルロース、リグノセルロース等の天然繊維、PE、PP等のポリオレフィンを含む複合材が特許されている。ただし、化学修飾セルロース/化学修飾リグノセルロースはその微細繊維を含有する複合材は特許されていない。

(3)特許 6594622（現代自動車（株）ロツテケミカルコーポレーション）：ポリオレフィン樹脂；ケナフ等天然繊維；熱可塑性弾性体ゴム；及びアタクチックPPに無水マレイン酸2～10重量%がグラフトされた相溶化剤粒子（直径0.5～200 μ m）を特定割合で含むポリオレフィン-天然繊維複合材組成物が特許されている、ポリオレフィン樹脂として、PE、PP及びこれらの共重合体を含むが、フィブリル化セルロース系繊維の開示はない。

(4)特許 6210582 及び特許 6210583（両者とも古河電工（株）：前者では、特定の分子量分布のPE中にセルロース繊維が特定量（1～50%）分散したPE樹脂複合材組成物が特許されている。後者では、PE樹脂中に特定量（1～50%）のセルロース繊維が分散している特定吸水率のPE樹脂複合材が特許されている。

上述の通り、上記各特許に特許されている繊維含有組成物の組成は、本件エアコンケース・エアクリナーケースに使用される組成物（AcCNF強化バイオPE組成物）の組成とは異なるものである。このように、本件エアコンケース・エアクリナーケースの実施が抵触する恐れのある第三者特許権は見当たらなかった。

9.1.6 おわりに

バイオPEを使用するエアコンケース・エアクリナーケースの実施は京都大学及びその共有者が保有する特許で保護されているのか、逆に、この実施は第三者の権利に抵触する恐れはないのかを知る目的で特許調査を行った。結果、バイオPE製のエアコンケース・エアクリナーケースの実施は京都大学単独で又はその共有者が保有する特許で保護・防衛されており、第三者の権利に抵触する恐れはないとの知見が得られた。本文中に記載した特許の要旨は、登録特許についてはその特許請求範囲を要約して記載し、未審査又は拒絶された特許出願の要旨は、公開公報の特許請求の範囲を要約して記載した。特許権の解釈に当たっては特許検索サイト³⁾で特許請求範囲の全文を確認していただけると幸いである。

1) 註：PP：ポリプロピレン、PE：ポリエチレン、PA6：ナイロン6、PA66：ナイロン66、PMMA：(メタ)アクリル樹脂、PC：ポリカーボネート、PLA：ポリ乳酸、PS：ポリスチレン、PB：ポリブテン、PI：ポリイミド、UP：不飽和ポリエステル、EP：エポキシ樹脂、Ac：アセチル、CM：カルボキシメチル、EG：エチレングリコール、ASA：アルケニルコハク酸無水物

2) 拒絶査定不服審判2016-188852 引用文献1：杉山英路ら、「地球環境に優しい『サトウキビ由来のポリエチレン』」、コンバーテック、株式会社加工技術研究会、2009年8月15日、第37巻、第8号、通巻437号、第63～67頁

3) 特許情報プラットフォーム(独)工業所有権情報・研修館) <https://www.j-platpat.inpit.go.jp/p0000>

表3 バイオPE製品保護特許

出願番号 公開番号 登録番号	発明の名称	国内特許権者	PF 公報番号 (パテントファミリー)	登録特許請求項	コメント
(1) 特願 2015-240064 特開 2016-176052 特許 6091589	化学修飾セルロースナノファイバー及び熱可塑性樹脂を含有する繊維強化樹脂組成物	京都大学、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光PMC(株)	CN 107429071 A CN 107429071 B EP 3272812 A1 EP 3272812 A4 EP 3272812 B1 JP 2016176052 A JP 2017025338 A JP 6091589 B2 KR 20170129182 A US 10676615 B2 US 2018037737 A1 WO 2016148233 A1	登録【請求項1】(A)化学修飾セルロースナノファイバー及び(B)熱可塑性樹脂を含有する繊維強化樹脂組成物であって、前記化学修飾セルロースナノファイバー及び熱可塑性樹脂が下記の条件：(a)(B)熱可塑性樹脂の溶解パラメータ(SPpol)に対する(A)化学修飾セルロースナノファイバーの溶解パラメータ(SPcnf)の比率R(SPcnf/SPpol)が0.87~1.88の範囲である、(b)(A)化学修飾セルロースナノファイバーの結晶化度が42.7%以上、78.8%以下である、(c)(A)化学修飾セルロースナノファイバーが、セルロースナノファイバーを構成する糖鎖の水酸基の水素原子がアセチル基で置換されており、その置換度が0.56以上、2.52以下である、及び(d)(A)化学修飾セルロースナノファイバー及びセルロースナノファイバーのセルロースが、リグノセルロースである、を満たす繊維強化樹脂組成物。 【請求項4】前記(B)熱可塑性樹脂が、ポリアミド、ポリアセタール、ポリプロピレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、ポリ乳酸、ポリエチレン、ポリスチレン及びABS樹脂からなる群から選ばれる少なくとも	置換度が0.56~2.52、結晶化度42.7~78.8%のAcリグノCNFを含有する熱可塑性組成物及びその製造法が特許されている。熱可塑性樹脂として、PE及びPPも記載されている。

				も1種の樹脂である、請求項1～3のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物。	
(2) 特願 2016-56300 特開 2017-171713 特許 6640623	アシル化修飾マイクロフィブリル化植物繊維を含有するマスターバッチ	京都大学、星光PM C(株)、日本製紙(株)、王子ホールディングス(株)	CN 108779261 A EP 3431527 A1 EP 3431527 A4 JP 2017171713 A JP 6640623 B2 US 10858485 B2 US 2019092909 A1 WO 2017159778 A1	(A)アシル化修飾マイクロフィブリル化植物繊維、(B)熱可塑性樹脂、及び(C)相溶化剤を含有するマスターバッチであって、当該マスターバッチは、(D)希釈用樹脂と混合して繊維強化樹脂組成物を製造するためのマスターバッチであり、前記(A)アシル化修飾マイクロフィブリル化植物繊維、(B)熱可塑性樹脂、(C)相溶化剤、及び(D)希釈用樹脂が下記条件:(a)(A)アシル化修飾マイクロフィブリル化植物繊維の溶解パラメータ(S P a c y l m f)が10以上であり、(b)(B)熱可塑性樹脂の溶解パラメータ(S P p m)が9～15であり、当該溶解パラメータ(S P p m)が(D)希釈用樹脂の溶解パラメータ(S P p d)以上であり、及び(c)(C)相溶化剤の溶解パラメータ(S P c o m)が前記(A)アシ	アシル化修飾マイクロフィブリル化植物繊維、熱可塑性樹脂、及び相溶化剤を含有するマスターバッチが特許され、これとポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の熱可塑性樹脂からなる繊維強化樹脂組成物(請求項3)も特許されている。

				<p>ル化修飾マイクロフィブリル化植物繊維の溶解パラメータ (S P a c y l m f) 以下である、を満たし、前記 (C) 相溶化剤が、変性ポリオレフィン、及び他種ポリマーとポリオレフィンとのグラフト体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の相溶化剤である、ことを特徴とするマスターバッチ。</p> <p>【請求項 3】請求項 1 又は 2 に記載のマスターバッチと (D) 希釈用樹脂とを含有する繊維強化樹脂組成物。</p>	
<p>(3) 特願 2016-208783 特開 2017-25338 特許 6818507</p>	<p>化学修飾セルロースナノファイバー及び熱可塑性樹脂を含有する繊維強化樹脂組成物</p>	<p>京都大学、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、株式会社星光 P M C (株)</p>	<p>CN 107429071 A CN 107429071 B EP 3272812 A1 EP 3272812 A4 EP 3272812 B1 JP 2016176052 A JP 2017025338 A JP 6091589 B2 JP 6818507 B2 KR 20170129182 A US 10676615 B2 US 2018037737 A1 WO 2016148233 A1</p>	<p>登録【請求項 1】リグニン含有量が 0.1~20.4 質量%であるパルプのアセチル化リグノパルプであって、結晶化度が 42.7%以上、78.8%以下であり、糖鎖の水酸基の水素原子がアセチル基で置換されており、その置換度が 0.56~2.52 であり、Fedors の計算方法による溶解度パラメータ (S P c n f) が 9.9~15 である、アセチル化リグノパルプ。</p> <p>【請求項 2】リグニン含有量が 0.1~20.4 質量%であるパルプのアセチル化リグノパルプのセルロースナノファイバーであって、結晶化度が 42.7%以上、78.8%以下であり、糖鎖の水酸基の水素原子がアセチル基で置換されており、その置換度が 0.56~2.52 であり、Fedors の計算方法による溶解度パラメー</p>	<p>特定の溶解パラメータ、結晶化度及び置換度を有するアセチル化リグノセルロースナノファイバー (請求項 2) 、それを含有する繊維強化熱可塑性樹脂組成物 (請求項 3) 、それからなる成形体 (請求項 7) が特許されている。熱可塑性樹脂</p>

				<p>タ (SPcnf) が 9.9~15 である、アセチル化リグノセルロースナノファイバー。</p> <p>【請求項 3】 請求項 2 に記載のアセチル化リグノセルロースナノファイバー及び熱可塑性樹脂を含む繊維強化樹脂組成物。</p> <p>【請求項 7】 請求項 3~5 のいずれかに記載の繊維強化樹脂組成物を含む成形体。</p> <p>【0143】 ・・熱可塑性樹脂として、ポリアミド、ポリオレフィン、脂肪族ポリエステル、・・・が挙げられる。【0146】 ポリオレフィンとしては、ポリプロピレン (PP)、ポリエチレン (PE、特に高密度ポリエチレン等を好ましく用いることができる。</p>	<p>として、PE 及び PP も記載されている。</p>
<p>(4) 特願 2020-501025 特再公表 2019-163873 特許 6775160</p>	<p>疎水化セルロース系繊維用の解繊助剤、それを使用する樹脂組成物の製造方法並びに成形体</p>	<p>京都大学、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、日本製紙(株)、星光PMC(株)</p>	<p>JP 6775160 B2 JP W02019163873 A1</p>	<p>登録【請求項 1】 セルロース系繊維の一部の水酸基の水素原子が、一般式 (A) : $R_a - CO -$ (式中、R_a は炭素数 1~4 のアルキル基、又は、電子供与性の置換基を有してもよいフェニル基を示す。) で表されるアシル基、又は、一般式 (B) : $R_b -$ (式中、R_b は炭素数 1~4 のアルキル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシプロピル基、2-シアノエチル基又はアリル基を示す。) で表される、置換基を有することもあるアルキル基で置換された疎水化セルロース系繊維集合体を解繊するための解繊助剤であって、下記一般式 (1) : $R_1 - CO - N(R_2) - R_3$ (1) (式中、R_1 及び R_3 は、同一又は異なって、水素原</p>	<p>疎水化 (脂肪族、芳香族アシル化) セルロース系繊維を解繊するための特定アミド (ϵ カプロラクタム等) と解繊副剤 (タルク、クレイなどの無機物、尿素などの有機物) を含む解繊剤、これを使用する疎水化 CNF を含有する樹脂組成物の製造法 (請求項 1</p>

			<p>子、若しくは炭素数1～4のアルキル基を示すか、又はR1とR3とが一緒になって炭素数3～11のアルキレン基を示す。R2は、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、又は炭素数2～4のアシル基を示す。)で表されるアミド化合物を主成分とし、さらに、タルク、クレイ、ゼオライト、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、酸化マグネシウム、マイカ、塩化リチウム、N-メチルモルホリンN-オキシド及び尿素からなる群から選ばれる少なくとも一種の解繊副剤を含む、解繊助剤。</p> <p>【請求項19】請求項13～18のいずれかに記載の製造方法により製造された樹脂組成物からなる成形体。</p>	<p>4)、及びこの樹脂組成物の成形体(請求項19)が特許されている。</p>
--	--	--	---	---

表4 バイオPE製品 衛星特許

出願番号 公開番号 登録番号	発明の名称	国内特許権者	PF公報番号 (パテントファミリ-)	登録 特許請求項	コメント
1 特願 2007-142560 特開 2008- 297364 特許 5030667	マイクロ ファイブリ ル化セル ロース複 合樹脂及	京大 学、京都 市産業技 術研究所	JP 2008297364 A JP 5030667 B2	登録【請求項1】マイクロファイブリル化セルロースを水に分散させマイクロファイブリル化セルロース濃度が0.1～5重量%の分散液を調製する工程、該分散液と平均粒子径1～1000μmの樹脂粉末を、分散液中のマイクロファイブリル化セルロース重量と混合される樹脂粉末重量の合計重量に対し、樹脂粉末の量が1～99重量%となる量で混合し、分散させて水を分散媒とする混合	・マイクロファイブリル化セルロースと平均粒子径1～1000μmの樹脂粉末懸濁液を混練したのち成形する繊維強化樹脂

	びその製造方法		<p>分散液を調製する工程、該混合分散液から水を分離し、マイクロファイブ®リル化セルロース複合樹脂を得る工程、及び、該マイクロファイブ®リル化セルロース複合樹脂を混練して得られる混練物を、圧縮、射出、押出又はブロー成形する工程、を含む、マイクロファイブ®リル化セルロース複合樹脂成形体を製造する方法であって、該マイクロファイブ®リル化セルロースが、セルロース繊維含有材料を磨砕及び／又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されたものである、マイクロファイブ®リル化セルロース複合樹脂成形体の製造方法。</p> <p>【請求項3】表面にマイクロファイブ®リル化セルロースを有する平均粒子径1～1000μmの樹脂粉末の凝集体からなるマイクロファイブ®リル化セルロース複合樹脂を混練して得られる混練物を、圧縮、射出、押出又はブロー成形することにより得られるマイクロファイブ®リル化セルロース複合樹脂成形体であって、該マイクロファイブ®リル化セルロースが、セルロース繊維含有材料を磨砕及び／又は叩解することによって解繊又は微細化して製造されたものである、マイクロファイブ®リル化セルロース複合樹脂成形体。</p>	<p>成形体の製造方法及び製法規定成形体の特許されている。</p> <ul style="list-style-type: none"> 樹脂として広範な熱可塑性樹脂が記載され、PEも記載されている。
--	---------	--	--	---

<p>2 特願 2008- 82027 特開 2008- 266630 特許 5322470</p>	<p>表面改質 マイクロ ファイブリ ル化セル ローズ及 びこれを 含有して なる複合 化樹脂</p>	<p>京都大学</p>	<p>JP 2008266630 A JP 5322470 B2</p>	<p>登録【請求項1】 シランカップリング剤で表面処理してなるマイクロファイブリル化セルローズからなる樹脂の機械的強度増強材であって、0.1～20質量%の濃度のシランカップリング剤含有液にマイクロファイブリル化セルローズを浸漬する方法によって、マイクロファイブリル化セルローズの表面がシランカップリング剤で固定化された樹脂の機械的強度増強材。</p> <p>【請求項4】 請求項1又は2に記載の樹脂の機械的強度増強材と樹脂を複合化することによって得られる複合化樹脂。</p> <p>【請求項5】 シランカップリング剤のみで表面が処理されたマイクロファイブリル化セルローズからなる樹脂の機械的強度増強材の製造方法であって、シランカップリング剤含有液にマイクロファイブリル化セルローズを浸漬し、又はシランカップリング剤含有液をマイクロファイブリル化セルローズに塗布することを特徴とする製造方法。</p>	<p>・表面がシランカップリング剤で改質されたマイクロファイブリル化セルローズの樹脂強化材としての用途とそれを含む樹脂組成物が特許されている。樹脂としてPEも記載されている。</p>
--	---	-------------	--	---	---

<p>3 特願 2008-153489 特開 2009-19200 特許 5398180</p>	<p>リグニン 含有ミク ロファイブ リル化植 物繊維及 びその製 造方法</p>	<p>京都大学</p>	<p>JP 2009019200 A JP 5398180 B2</p>	<p>登録【請求項1】セルロース重量に対してリグニンを14.3～70重量%含有したパルプを機械的に解繊することによって得られるマイクロファイブリル化植物繊維。 【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載のマイクロファイブリル化植物繊維を成形してなるマイクロファイブリル化植物繊維成形体。 【請求項7】請求項1～5のいずれかに記載のマイクロファイブリル化植物繊維を含有する樹脂成形物。 【請求項8】セルロース重量に対してリグニンを14.3～70重量%含有するパルプを機械的に解繊するマイクロファイブリル化植物繊維の製造方法。 【請求項11】機械的な解繊に供されるパルプがエステル化处理パルプ、エーテル化处理パルプ、アセタール化处理パルプ及びリグニンの芳香環が処理されたパルプからなる群から選択される少なくとも1種の化学変性パルプである請求項8～10のいずれかに記載の製造方法。</p>	<p>・リグニン含有CNF(化学修飾も包含)の基本特許に相当。 ・本発明CNF含有樹脂成形体も特許されている。使用する樹脂は広範な樹脂が記載され、PEも記載されている。</p>
--	---	-------------	--	--	--

<p>4 特願 2008- 525850 再公表 W02008- 01464 特許 5207246</p>	<p>セルロー ス I I 型 結晶構造 を有する ミクロ フィブリ ル化セル ロース及 び該ミク ロフィブ リル化セ ルロース を含有す る成形体</p>	<p>京都大学</p>	<p>AR 061945 A1 BR PI0621885 A2 CN 101490090 A CN 101490090 B EP 2042519 A1 EP 2042519 A4 EP 2061833 A1 EP 2061833 B1 JP 5207246 B2 W02008010464 A1 US 2009250151 A1 US 2009308552 A1 US 8728272 B2 WO 2008009304 A1 WO 2008010464 A1</p>	<p>登録【請求項 1】セルロース II 型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースを 1~81.5 重量%及び樹脂を 18.5~99 重量%含有する成形体であって、マイクロフィブリル化セルロース中のセルロース II 型結晶構造の占める割合が、10~100%である成形体。</p> <p>【請求項 2】セルロース II 型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースを 1~81.5 重量%及び樹脂を 18.5~99 重量%配合及び成形することを特徴とする成形体の製造方法であって、セルロース II 型結晶構造を有するマイクロフィブリル化セルロースが、マイクロフィブリル化セルロース又は植物セルロース繊維を 10~40 重量%のアルカリ溶液で処理して得られたものである成形体の製造方法。</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・セルロース II 型結晶の CNF (化学修飾無し) と樹脂を含有する成形体の特許されている。 ・広範な樹脂が使用できると記載され、PE も例示されている。
---	--	-------------	---	---	--

<p>5 特願 2010- 99366 特開 2010-180416 特許 5170153</p>	<p>繊維強化 複合材料 及びその 製造方法 並びに配 線基板</p>	<p>京都大 学、ロー ム（ 株）、日 本電信電 話（ 株）、三 菱ケミカ ル（株）</p>	<p>CN 101831193 A CN 101831193 B CN 1832985 A CN 1832985 B DE 602004027498 D1 EP 1650253 A1 EP 1650253 A4 EP 1650253 B1 JP 2005060680 A JP 2010180416 A JP 2011001559 A JP 4724814 B2 JP 5170153 B2 JP 5170193 B2 KR 101309567 B1 KR 20060052961 A KR 20120088678 A TW 200516085 A TW I365884 B US 2006182941 A1 US</p>	<p>登録【請求項 1】 平均繊維径が 4～200 nm のセル ローズ繊維のシート状物とマトリクス材料とを 含有し、該マトリクス材料が、ビニル系樹脂、重縮 合系樹脂、重付加系樹脂、付加縮合系樹脂、開環 重合系樹脂からなる群から選ばれる合成高分子で あり、以下の（1）～（4）を満たす繊維強化複 合材料。 （1） セルローズ繊維が、植物繊維から分離され たマイクロフィブリル化セルローズ繊維を更に磨砕処理してなるミ クロフィブリル化セルローズ繊維である（2） 繊維強化複合 材料中の前記セルローズ繊維の含有率が 30 重量 %以上である（3） 50 μm 厚換算における波長 400～700 nm の光線透過率が 70%以上である（ 4） 繊維強化複合材料の熱線膨張係数が 0.05 $\times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} K^{-1}$ である 【請求項 2】 請求項 1 において、該セルローズ繊 維が化学修飾及び／又は物理修飾されていること を特徴とする繊維強化複合材料。 【請求項 3】 請求項 2 において、該セルローズ繊 維がアセチル化されていることを特徴とする繊維 強化複合材料。 【請求項 5】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に おいて、マトリクス材料が、非晶質部と結晶質部 の密度から密度法により求めた結晶化度が 10% 以下で、DSC 法による測定で求めたガラス転移</p>	<p>CNF(化学修飾 CNF 包 含)シートとマトリッ クス材料からなる透 明な強化複合体が登 録されている。マト リックス材料はほと んどの有機高分子を カバーしており権利 は広い。</p>
---	---	--	---	---	---

			2009123726 A1 US 7455901 B2 US 7691473 B2 WO 2005012404 A1	温度が110℃以上の合成樹脂であることを特徴とする繊維強化複合材料。	
6 特願 2011-79440 特開 2012-214563 特許 5757765	変性マイクロファイブリル化植物繊維を含む樹脂組成物	京都大学、DCI (株)、星光PMC (株)、三菱ケミカル (株)	JP 2012214563 A JP 5757765 B2	登録【請求項1】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ァイブリル化植物繊維(A)、熱可塑性樹脂(B)、及び無機塩(C)を含有する樹脂組成物であって、前記熱可塑性樹脂(B)が無水マレイン酸変性樹脂とその他のポリオレフィン系樹脂とを組み合わせた混合樹脂であり、該熱可塑性樹脂(B)合計中の無水マレイン酸変性樹脂の含有割合が1～40質量%であり、前記無機塩(C)が硫酸マグネシウム、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であり、その含有量が樹脂組成物100質量部に対して0.1～20質量部である樹脂組成物。請求項7】請求項4～6の何れか1項に記載の製造方法で得られた樹脂組成物。 【請求項8】請求項1～3及び7の何れか1項に記載の樹脂組成物を用いた成形材料。	アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸(ASA)でエステル化されたCNF、熱可塑性樹脂及び無機塩からなる組成物が特許されている。 熱可塑性樹脂としてPE、PPが記載され、HDPEを使用した実施例の記載有。

				【請求項 9】請求項 8 に記載の成形材料を成形してなる成形体。	
7 特願 2011- 99309 特開 2012- 229350 特許 5757779	樹脂組成物	京都大学、DIC (株)、星光PMC (株)	JP 2012229350 A JP 5757779 B2	登録【請求項 1】変性セルロースナノファイバー (A) 及び樹脂 (B) を含む樹脂組成物の製造方法であって、(1) 植物繊維を解繊し、セルロースナノファイバーを得る工程、(2) 工程 (1) によって得られたセルロースナノファイバーを無水多塩基酸でエステル化し、セルロースナノファイバーの水酸基の一部が、カルボキシル基を有する置換基で変性された変性セルロースナノファイバー (A) を得る工程、及び (3) 工程 (2) によって得られた変性セルロースナノファイバー (A) と樹脂 (B) を混合し、かつ樹脂 (B) と変性セルロースナノファイバー (A) のカルボキシル基を反応させる工程、を含む樹脂組成物の製造方法。	<ul style="list-style-type: none"> ・カルボキシル化 CNF (無水多塩基酸エステル化) と樹脂との組成物特許されている。 ・樹脂は熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂。 ・熱可塑性樹脂として PE、PP 系樹脂が例示されている

				<p>【請求項 3】前記変性セルロースナノファイバー (A) の水酸基の一部がカルボキシル基を有する置換基で変性されている部分が、式 (I) :</p> $\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ \text{---O---} & \text{R}^1 & \text{---C---OH} \end{array} \quad (I)$ <p>(式 (I) 中、R¹ は、炭素数 8 以下の芳香環、直鎖状若しくは分枝鎖状のアルキレン基、アルケニレン基、環状アルキレン基、又は環状アルケニレン基を示す。また、R¹ は、1 ~ 2 個のカルボキシル基を有していてもよく、カルボキシル基が 2 個である場合、酸無水物を形成していてもよい) で表される請求項 1 又は請求項 2 に記載の樹脂組成物。</p>	
8 特願 2011-537299 再公表 2011-49162 特許 5717643	マイクロ ファイブリ ル化植物 繊維を含 む組成物	京都大 学、日 本製紙 (株)、王 子ホール ディング ス (株)、D I C (株)、星 光 P M C (CA 2778560 A1 CA 2778560 C EP 2492305 A1 EP 2492305 A4 EP 2492305 B1 JP 5717643 B2 JP W02011049162 A1 US 2012214911 A1 US 9056969 B2	登録【請求項 1】 (1) 第 1 級アミノ基を有する高分子化合物、(2) 無水マレイン酸で変性された高分子化合物、(3) ミクロファイブリル化植物繊維、及び (4) ポリオレフィンを含む組成物であって、前記 (1) 第 1 級アミノ基を有する高分子化合物が、下記一般式 (A) 【化 1】で表される繰り返し単位を有する化合物、下記一般式 (B) で表される繰り返し単位を有する化合物、下記一般式 (C) で表される繰り返し単位を有するポリエチレンイミン化合物、及びこれらの塩からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であり、重量平均分子量が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 万であり、該高	第 1 級アミノ基を有する高分子化合物、(2) 無水マレイン酸で変性された高分子化合物、(3) ミクロファイブリル化植物繊維、及び (4) ポリオレフィンを含む組成物が特許されている。

		株)、三菱ケミカル(株)	WO 2011049162 A1	子化合物の配合量が前記(3)マイクロフィブリル化植物繊維100質量部に対して1~30質量部であり、前記(2)無水マレイン酸で変性された高分子化合物が、無水マレイン酸変性ポリオレフィンであり、重量平均分子量が3万~10万であり、該高分子化合物の配合量が前記(3)マイクロフィブリル化植物繊維100質量部に対して4~50質量部であり、 前記(3)マイクロフィブリル化植物繊維の配合量が組成物全体量中1~90質量%であり、前記(4)ポリオレフィンの重量平均分子量が10万~40万であり、該ポリオレフィンの配合量が組成物全体量中1~99質量%である組成物	てPEを使用した実施例有り。
9 特願 2012-29571 特開 2013-166818 特許 5797129	セルロースナノファイバー及び樹脂を含む分散液、並びに樹脂組成物	京都大学、京都市産業技術研究所、DIC(株)、星光PMC(株)、三菱ケミカル(株)	JP 2013166818 A JP 5797129 B2 WO 2013122171 A1	登録【請求項1】セルロースナノファイバー(A)、熱可塑性樹脂(B)及びHLB値が8~13であるエーテル型ノニオン界面活性剤(C)を含む分散液。 【請求項12】セルロースナノファイバー(A)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリスチレン及びポリアミドよりなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂(B)、並びにHLB値が8~13であるエーテル型ノニオン界面活性剤(C)を含む分散液から得られる樹脂組成物。 【0019】これらのパルプの中でも、繊維の強	・CNF/リグノCNF+熱可塑性樹脂+界面活性剤からなる分散液とそれから得られる樹脂組成物が特許されている。樹脂としてPEを使用する請求項も登録されている。

				<p>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。</p> <p>【0029】反応染料を用いてセルロースナノファイバーを染色する方法としては、セルロースナノファイバーの水酸基に染料を共有結合させる方法が挙げられる</p>	
<p>10 特願 2012-51747 特開 2013-185085 特許 5865128</p>	<p>変性マイクロフィブリル化植物繊維を含む発泡体</p>	<p>京都大学、京都市産業技術研究所、DIC（株）、星光PMC（株）</p>	<p>JP 2013185085 A JP 5865128 B2 W0 2013133156 A1</p>	<p>登録【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。</p> <p>【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。</p>	<p>ASA修飾CNFを含む熱可塑性樹脂又はゴム組成物が特許されている。</p> <p>ASA修飾CNFを含むPE組成物の発泡体がクレームされ特許されている。</p>
<p>11 特願 2013-18759 特開</p>	<p>変性ナノセルロース及び変性ナノセルロース</p>	<p>京都大学、王子ホールディングス（株）、</p>	<p>CN 105026434 A JP 2014148629 A JP 6120590 B2 US 2015376298 A1</p>	<p>登録【請求項1】ナノセルロースを構成するセルロース中の水酸基の一部が、</p> <p>式（1）：</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---O---} \end{array} \text{X} \quad (1)$	<p>・脂環式炭化水素基置換CNFとそれを含む樹脂組成物が特許され、樹脂として</p>

<p>2014-148629 特許 6120590</p>	<p>を含む樹脂組成物</p>	<p>D I C (株)、星光 P M C (株)</p>	<p>WO 2014119745 A1</p>	<p>(式(1)中、Xは架橋又は縮合していてもよい脂環式炭化水素基、又はフェノキシアルキル基(架橋又は縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されているか、或いは、架橋又は縮合していてもよい脂環式炭化水素基で置換されたアルキル基で置換されている)を示す。)で表される置換基によって置換された変性ナノセルロース。 【請求項4】ナノセルロースを構成するセルロース中の水酸基の一部が、式(1)：で表される置換基によって置換された変性ナノセルロース(A)、及び樹脂(B)を含む樹脂組成物</p>	<p>PE、PP組成物も記載されている。</p>
-----------------------------------	-----------------	-------------------------------	-----------------------------	---	--------------------------

<p>1 2 特願 2013- 36494 特開 2014-162880 特許 6234037</p>	<p>セルロー ス及び分 散剤を含 む組成物</p>	<p>京都大 学、王子 ホール ディング ス(株)、 D I C (株)、三 菱ケミカ ル(株)、 星光 P M C (株)</p>	<p>CN 105026477 A JP 2014162880 A JP 6234037 B2 US 2016002461 A1 WO 2014133019 A1</p>	<p>登録【請求項 1】セルロースと、分散剤とからなる、樹脂に対するセルロースの分散性向上用の組成物であって、該分散剤が樹脂親和性セグメント A とセルロース親和性セグメント B とを有し、ブロック共重合体構造を有するものであり、前記樹脂親和性セグメント A を構成するモノマー成分がメタクリル酸ラウリル(LMA)、メタクリル酸 4-t-ブチルシクロヘキシル(tBCHMA)、メタクリル酸イソボルニル(IBOMA)、メタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル(DCPOEMA)及びメタクリル酸ジシクロペンタニル(DCPMA)よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上であり、前記セルロース親和性セグメント B を構成するモノマー成分がメタクリル酸ヒドロキシエチル(HEMA)及びメタクリル酸ジメチルアミノエチルのベンジル化物(QDEMAEMA)よりなる群から選ばれる 1 種又は 2 種以上である、ことを特徴とする組成物。</p>	<p>ブロック共重合体又はグラジエント共重合体構造の、樹脂親和性セグメント A とセルロース親和性セグメント B からなる分散剤とセルロースを含む熱可塑性樹脂組成物が特許され、PE 組成物が記載されている。</p>
---	--	--	---	---	---

<p>1 3 特願 2013- 503429 特再公表 2012-120971 特許 5836361</p>	<p>透明樹脂 複合材料</p>	<p>京都大学</p>	<p>JP 5836361 B2 JP W02012120971 A1 WO 2012120971 A1</p>	<p>登録【請求項 1】リグニン除去及び疎水変性された植物繊維からなる樹脂補強材料、並びに透明樹脂を含む透明樹脂複合材料であって、前記樹脂補強材料の平均繊維径が 5 ～ 200 μm であり、リグニンの含有率が 5 質量%以下である透明樹脂複合材料。</p> <p>【請求項 4】前記透明樹脂が熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂である請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の透明樹脂複合材料。</p> <p>【請求項 7】透明樹脂補強用の樹脂補強材料であって、リグニン除去及び疎水変性された植物繊維からなり、平均繊維径が 5 ～ 200 μm であり、リグニンの含有率が 5 質量%以下である樹脂補強材料。</p> <p>以下省略 成型体、製造法のクレームもあり</p>	<p>・リグニン除去植物繊維を疎水化変性(Ac 化を含む)した平均繊維径が 5 ～ 200 μm の植物繊維と、透明樹脂との複合体が特許されている。透明樹脂として、アクリル樹脂の外に PE、PP 等の樹脂の使用も記載されている。</p>
--	----------------------	-------------	--	---	---

<p>1 4 特願 2013- 554140 WO 2013133093 特許-5496435</p>	<p>変性マイクロファイブリル化植物繊維を含む樹脂組成物の製造方法、及びその樹脂組成物</p>	<p>京都大学、D I C (株)、星光 P M C (株)、京都市産業技術研究所</p>	<p>CN 104334615 A CN 104334615 B JP 5496435 B2 JP WO2013133093 A1 US 2015105499 A1 US 9512304 B2 WO 2013133093 A1</p>	<p>登録【請求項 1】 (1) 熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂 (A)、及びマイクロファイブリル化植物繊維 (B') 又は植物繊維 (b') を膨潤させることが可能な液体中でアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸で変性されて得た変性マイクロファイブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) を、有機液体 (C) の存在下で混合する工程を含む樹脂組成物の製造方法。</p> <p>【請求項 1 1】 前記工程 (1) の変性マイクロファイブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) が、マイクロファイブリル化植物繊維 (B') 又は植物繊維 (b') を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理により得られるものである請求項 1 ~ 請求項 1 0 の何れか 1 項に記載の樹脂組成物の製造方法。</p> <p>【請求項 1 2】 マイクロファイブリル化植物繊維 (B') 又は植物繊維 (b') をアルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変性処理、並びにアシル化処理することで得られる変性マイクロファイブリル化植物繊維 (B) 又は変性植物繊維 (b) 。</p> <p>【請求項 1 5】 熱可塑性樹脂、並びに変性マイクロファイブリル化植物繊維 (B) 及び/又は変性植物繊維 (b) を含む樹脂組成物であって、該変性マイクロファイブリル化植物繊維 (B) 及び変性植物繊維 (b) が、マイクロファイブリル化植物繊維 (B') 及び/又は植物繊維 (b') を、アルキル若しくはアルケニル無水コハク酸による変</p>	<p>・ ASA 変性マイクロファイブリル化植物性繊維を含む熱可塑性樹脂組成物とその製造法が特許されている。実施例には熱可塑性樹脂組として PE を使用した組成物が記載されている。</p>
---	---	---	---	---	--

				性処理、並びにアシル化処理により得られるものである樹脂組成物。	
15 特願 2014- 503570 再公表 W02013/133436 特許 6175635	変性ナノセルロース及びその製造方法、並びに変性ナノセルロースを含む樹脂組成物	京都大学、D I C (株)、三菱ケミカル(株)、星光PMC (株)	JP 6175635 B2 JP W02013133436 A1 W0 2013133436 A1	<p>登録【請求項 1】 ナノセルロースを構成するセルロース中の水酸基の水素が、式 (1) :</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---} \text{C} \text{---} \text{R} \text{---} \text{X} \end{array} \quad (1)$ <p>(式中、Rは、アルキレン基、アルケニレン基、芳香環を含むアルキレン基又は芳香環を含むアルケニレン基を示す。Xは、アジド基、アミノ基、チオール基、スルフィド基、ジスルフィド基、【化2】、【化3】、【化4】 -O-p-トルエンスルホン基、-O-メタンスルホン基、又は-O-ベンゼンスルホン基、を示す。)</p> <p>で表される置換基によって置換された変性ナノセルロース。</p> <p>【請求項 1 2】 ナノセルロースを構成するセルロース中の水酸基の水素が、式 (1) :</p>	<ul style="list-style-type: none"> 特定の官能基を有するアシル基で修飾された CNF、それを含む樹脂組成物及びそれらの製造法が特許されている。 樹脂として PE, PP などオレフィン系樹脂も記載されている。

				<p>(式中、Rは、アルキレン基、アルケニレン基、芳香環を含むアルキレン基又は芳香環を含むアルケニレン基を示す。Xは、アジド基又はアミノ基を示す。)</p> <p>で表される置換基によって置換された変性ナノセルロース(A)、及び樹脂(B)を含み、前記変性ナノセルロース(A)の前記Xで表される官能基が、前記樹脂(B)と反応している、樹脂組成物。</p>	
<p>16 特願 2016-47572 特開 2016-169382 特許 6656960</p>	<p>リグニンを構成するフェニルプロパン単位のα位が化学修飾されたリグノセルロース誘導体、それを含む繊維、繊維集合体、それらを含む組成</p>	<p>京都大学、星光PMC(株)、日本製紙(株)、王子ホールディングス(株)</p>	<p>JP 2016169382 A JP 6656960 B2</p>	<p>登録【請求項1】化学修飾されたリグノセルロース誘導体であって、リグノセルロースに含まれるリグニンを構成するフェニルプロパン単位のα位が、一般式(1): $R_1C(O)O - \dots$(1)で表されるアシルオキシ基、一般式(2): $R_2O - \dots$(2)で表されるオキシ基、及び一般式(3): $R_3S - \dots$(3)で表されるチオ基からなる群から選ばれる少なくとも一種の特性基で修飾されている、リグノセルロース誘導体 [式(1)~(3)中、R1~R3は、同一又は異なって、夫々、置換基を有しても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキジエニル基、シクロアルキジエニル基、アルキトリエニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アララルキル基、ヘテロアリールアルキル基、ヘテロシクリル基、ヘテロシクリルアルキル基又は水素原子を示す(但し、R2及びR3は水素原子、エチニル基ではない)]。</p>	<p>リグニンを構成するフェニルプロパン単位のα位が化学修飾されたリグノセルロース誘導体、そのセルロース残基の水酸基がさらにアシル基で修飾されているリグノセルロース誘導体(請求項4)、それら誘導体の圧縮成形体(請求項7)、それら誘導体のMF繊維を含有する樹脂組成物も特許されている。</p>

	物及び成形体				
17 特願 2017-8379 特開 2018-115292 特許 6792265	エチレングリコール誘導体含有するアセチル化パルプ組成物、マイクロフィブリル化されたアセチル化パルプを含有する樹脂組成物、及びそれらの製造方法	京都大学、日本製紙(株)、王子ホールディングス(株)、星光PMC(株)	JP 2018115292 A JP 6792265 B2	<p>登録【請求項1】 パルプ成分中に存在する一部の水酸基の水素原子がアセチル基で置換されたアセチル化パルプ及び下記式(1)：</p> $R1-O-(CH2-CH2-O)_n-CH2-CH2-O-R2 \cdots (1)$ <p>(式中、R1及びR2は、水素原子又はアセチル基を示す。但し、R1及びR2が同時に水素原子ではない。nは0~13の整数を示す。)で表されるエチレングリコール誘導体含有することを特徴とする、アセチル化パルプ組成物。</p> <p>【請求項7】 (1) パルプを構成するセルロース又は／及びリグノセルロース中の一部の水酸基の水素原子がアセチル化され、且つマイクロフィブリル化された、アセチル化パルプ、(2) 下記式(1)：</p> $R1-O-(CH2-CH2-O)_n-CH2-CH2-O-R2 \cdots (1)$ <p>(式中、R1及びR2は、水素原子又はアセチル基を示す。ただし、R1及びR2が同時に水素原子ではない。nは0~13の整数を示す。)で表されるエチレングリコール誘導体、及び (3) 樹脂を含有する、繊維強化樹脂組成物。</p>	アセチル修飾パルプとアセチル修飾エチレングリコール誘導体含有する組成物が特許されている。また、マイクロフィブリル化されたアセチル修飾パルプとアセチル修飾エチレングリコール誘導体含有する繊維強化樹脂組成物も特許されており、好ましい樹脂としてPE、PPが記載されている。

<p>1 8 特願 2017-144757 特開 2017- 218595 特許 6545758</p>	<p>セルロー ス及び分 散剤を含 む組成物</p>	<p>京都大 学、王子 ホール ディング ス(株)、 D I C (株)、三 菱ケミカ ル(株)、 星光PM C (株)</p>	<p>JP 2017218595 A JP 6545758 B2</p>	<p>【請求項 1】分散剤と、セルロースと、樹脂と、を含む、樹脂複合組成物であって、前記分散剤が、樹脂親和性セグメントAと、セルロース親和性セグメントBとを有する分散剤であって、ブロック共重合体構造又はグラジエント共重合体構造を有し、樹脂に対するセルロースの分散性を向上させるものであり、前記樹脂親和性セグメントAが、構成するモノマー成分として、メタクリル酸4-tert-ブチルシクロヘキシル (tBCHMA)、メタクリル酸イソボニル (IBOMA)、メタクリル酸ジシクロペンタニル (DCPMA) 及びメタクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル (DCPOEMA) からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含み、前記セルロース親和性セグメントBが、構成するモノマー成分として、メタクリル酸ヒドロキシエチル (HEMA)、メタクリル酸 (MAA)、メタクリルアミド (MAm)、メタクリル酸ジメチルアミノエチルのベンジル化物 (QDEMAEMA)、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン (MPE)、メタクリル酸2-イソシアナトエチル (MOI)、メタクリル酸グリシジル (GMA) からなる群から選ばれる1種又は2種以上を含み、前記セルロースが、ナノセルロースである、樹脂複合組成物。</p>	<p>特定のポリアクリル共重合体構造の分散剤及びセルロースを含む熱可塑性樹脂組成物とその製造方法が特許され、フィブリル化セルロース繊維を含むPE組成物が記載されている。</p>
--	--	--	--	--	--

9.2 CNF 強化バイオ PE 実証事業の展開

第4章～第7章で報告の内容を複数回の全体会議で議論し、今後の材料設計に伴い必要となるバイオ PE グレード情報の整理、流通量、コストに関する予測、バイオ PE の市場予測を踏まえ、アセチル化 CNF 強化バイオ PE 樹脂のコスト試算を行い、エアコンケース用樹脂品およびエアクリナーケース用樹脂品としての性能とコストについて検討した。その結果、自動車ではカーエアコン、エアクリナーケースが有望な用途であることを確認するとともに、それ以外の用途として、ドアトリム、メーターパネル・ハウジング、ランプハウジングにおいて現 PP 樹脂材料を CNF 補強バイオ PE 材料に置き換えられる可能性があることを見出した。それを踏まえ、自動車用エアコンケースおよびエアクリナーケースにおいて現行のタルク添加 PP 材料を京都プロセスで製造したアセチル化 CNF 強化バイオ PE に代替することによる GHG 削減効果の実証を行った。その結果、カーボンニュートラルな素材を使用することで GHG を大きく削減できること、さらにセルロースナノファイバー強化樹脂材料の特徴である優れたマテリアルリサイクル性により、マテリアルリサイクルを組み合わせたことが GHG 排出の大幅削減に有効であることを本事業に参画した事業者間で共有した。

さらに、事業の展開にあたり、本事業に関する特許調査・検討を行った。その結果、AcCNF 強化バイオ PE 組成物製のエアコンケース・エアクリナーケースの実施（京都プロセスで AcCNF 強化バイオ PE 組成物を製造し、これをエアコンケース・エアクリナーケースに成型して販売する行為）は、京都大学保有の特許権又は京都大学が共有している特許権で保護されており、第三者から侵害される懸念はないと考えられた。また、原料（バイオ PE）を正当な販売者から購入して、このエアコンケース・エアクリナーケースの実施をする限り、第三者の特許権に抵触する恐れはないと考えられた。

一方で、製造コストについては代替対象素材（代替対象 PP 品は 250-350 円/kg）との比較からと事業化に向けた目標価格としては、薄肉化の程度によるが、CNF 強化バイオ PE の価格については 350-500 円/kg を目標とする。そのためには現状のコスト試算では年間 2.4 万トン（2 千トン/月）の変性パルプ製造プラントにまでスケールアップすると、30%CNF 含有マスターバッチ製造コストを 580 円/kg～790 円/kg と見積もることができる。これを 200 円/kg のバイオ PE により 10%濃度に希釈することで（希釈コスト：100 円/kg）、430 円/kg～500 円/kg となり、目標値に近い値となる。

より少ない生産量で目標を達成するためには、LCA 評価から混練過程での生産性向上が、CO₂ 排出の削減、製造コストの低減に大きく影響することが明らかになったことからプロセスの簡略化、変性パルプの解繊性促進、解繊促進添加剤の開発等により混練プロセスでの生産性向上に取り組む必要がある。CNF 強化バイオ PE は代替対象 PP 品より 30-40℃ も低い 170℃ で大型部品を射出成形できることが明らかとなったことは金型からの成形品取出し時間を現在の 30 秒から 10 秒（場合によってはそれ以下）にまで大幅に短縮できる可能性がある。それによ

り射出成形時の生産性を大きく向上できる。これは LCA の観点でも有利である。
今後、その特徴を材料コストに活かす戦略を考える必要がある。

おわりに

本事業の目的は、自動車用部材において現行のタルク強化 PP を京都プロセスで製造したアセチル化 CNF 強化バイオ PE に代替することによる GHG 削減効果の実証である。京都プロセスによる CNF 強化バイオ PE の製造と性能評価を小スケールおよびスケールアップした実用スケールで行い、現行タルク強化 PP 材と性能比較して、その自動車用エアコンケースおよびエアクリナーケースへの適用の可能性を検討した。その結果、現行材と同等の機械的特性で、より高い耐熱特性（高荷重下での熱変形温度）が得られるなど期待を上回る成果が得られた。また、マテリアルリサイクルが可能な素材であることも明らかとなった。実大部材の成形評価では CNF 強化バイオ PE 材の流動性が現行材より劣り、200℃を越える成形では成形品の一部に膨れや充填不足が生じた。そこで樹脂組成の検討を進め、CNF 強化 PE 材の流動性を向上させたところ 170℃でも実大部材を成形できた。しかしながら、アセトアルデヒドを主とした VOC の発生などの課題は事業期間内では解決できなかった。実大部材の製造に関する LCA 評価において、アセチル化 CNF 強化 PE 材は、現行のタルク強化 PP 材に比べ CO₂ 排出量（GHG 排出量）が約半分まで低減できること、マテリアルリサイクルを行うと、CO₂ 排出量がさらに大きく低減できることが示された。

カーボンニュートラルな高性能素材である CNF の社会実装は、温室効果ガス削減において重要な役割を果たすことが期待されている。そのことを本事業で明確に示すことができた。さらに、本事業から、材料に部材設計、加工技術を加えた三位一体の取り組みが、CNF 強化材料の社会実装に不可欠であることも明らかとなった。今後は、コスト/パフォーマンスの壁を越え、様々な用途に展開されるよう、CNF 材料の製造から成形加工までが一体となった努力の継続が必要である。