

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 7 月 25 日(25.07.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/108817 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/06 (2006.01) C08L 23/08 (2006.01)
B65D 1/00 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)
C08J 3/20 (2006.01) C08L 101/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/050757
- (22) 国際出願日: 2013 年 1 月 17 日(17.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-007315 2012 年 1 月 17 日(17.01.2012) JP
特願 2012-193859 2012 年 9 月 4 日(04.09.2012) JP
- (71) 出願人: 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 清水 博(SHIMIZU Hiroshi); 〒3058565 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 独立行政法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ(TAKAHASHI, HAYASHI AND PARTNER PATENT ATTORNEYS, INC.); 〒1440052 東京都大

田区蒲田 5-24-2 損保ジャパン蒲田ビル 9 階 Tokyo (JP).

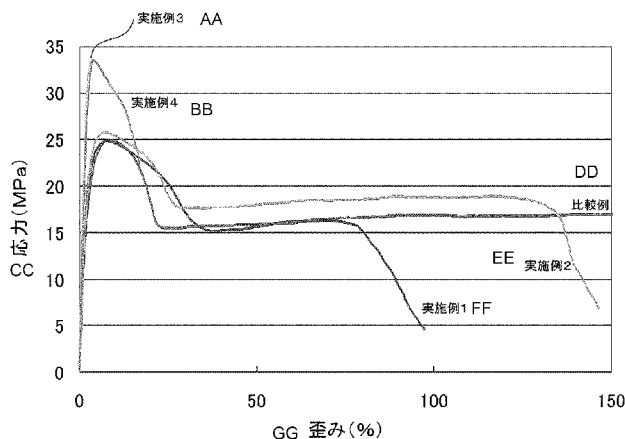
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PLANT-DERIVED PLASTIC BLEND AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法



AA Example 3
BB Example 4
CC Stress (MPa)
DD Comparative example
EE Example 2
FF Example 1
GG Deformation (%)

(57) Abstract: Provided are a plant-derived plastic blend and a production method therefor in which high-density polyethylene and polylactic acid are microscopically mixed to improve the mechanical properties of the plant-derived plastic blend. The plant-derived plastic blend comprises 10-90 wt% of plant-derived polyethylene and 10-90 wt% of plant-derived polylactic acid so as to achieve a total of 100 wt%, and additionally comprises 1-20 wt% of a compatibilizing agent. The production method for the plant-derived plastic blend is carried out in a cylinder by applying a shear flow field and a stretching field and melt-kneading raw material containing the plant-derived polyethylene, the plant-derived polylactic acid, and the compatibilizing agent.

(57) 要約: 高密度ポリエチレンとポリ乳酸とを微視的に混合し、力学性能を向上させた植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法を提供する。植物由来プラスチックブレンド物は、10重量%以上90重量%以下の植物由来ポリエチレンと、10重量%以上90重量%以下の植物由来ポリ乳酸との合計が100重量%となるように含有し、1重量%以上20重量%以下の相容化剤をさらに含有する。また、植物由来プラスチックブレンド物の製造方法は、シリンダー内で、植物由来ポリエチレンと、植物由来ポリ乳酸と、相容化剤とを含む原料を、せ

ん断流動場および伸長場を付与して熔融混練を行う。

WO 2013/108817 A1

明 細 書

発明の名称：

植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プラスチックブレンド物およびその製造方法に関する。特に、植物由来の原料を用いた植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化の問題の対策として、化石資源への依存度を低下させることは有効な解決策の1つであると考えられる。バイオマス燃料の利用をはじめ、植物由来材料の積極的な利用は、CO₂の排出量を抑制する有効な手段であると考えられている。このような潮流の中で、植物由来プラスチックの利用は化石資源への依存度を低減化させる上で非常に重要なキーテクノロジーである。従来は、ポリ乳酸（PLLA）が植物由来のプラスチックの代表例とされてきたが、今日ではナイロンや汎用プラスチックであるポリエチレン（PE）も植物由来のものが生産され始め、次第に石油由来のPEに代替されようとしている。

[0003] より高い力学性能等を実現する材料にPEを利用する場合、低密度PE（LDPE）ではなく、高密度PE（HDPE）を利用する必要がある。しかし、石油由来のPEにおいても、単純にHDPEに置き換えただけでは、それほど顕著な性能改善を図ることはできない。PEは弾性率が低いため、高弾性率化するためには、PLLAのような高弾性率プラスチックとブレンドして性能向上を図ることが期待される。しかしながら、従来の混合方法では、HDPEとPLLAとは微視的には混合されてはならず、微視的に混合するブレンド技術も無かったため、HDPE等の改質は進展していなかった。このような状況は、植物由来のPEが利用可能な状況になった今日でも同様である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2008-038142号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、植物由来のPEを積極的に利用し、石油由来のPEへの代替をさらに加速させるためには、HDPEとPLLAとを微視的に混合する植物由来プラスチックブレンド物の製造技術の開発が不可欠である。

[0006] 本発明は、HDPEとPLLAとを微視的に混合し、力学性能を向上させた植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一実施形態によると、10重量%以上90重量%以下の植物由来ポリエチレンと、10重量%以上90重量%以下の植物由来ポリ乳酸との合計が100重量%となるように含有し、1重量%以上20重量%以下の相容化剤をさらに含有する植物由来プラスチックブレンド物植物由来プラスチックブレンド物の製造方法が提供される。

[0008] 前記植物由来プラスチックブレンド物において、前記植物由来ポリエチレンがマトリクスの場合には、前記植物由来ポリ乳酸のドメインサイズが1 μ m以下の割合が60%以上であること、前記植物由来ポリ乳酸がマトリクスの場合には、前記植物由来ポリエチレンのドメインサイズが1 μ m以下の割合が40%以上であってもよい。

[0009] 前記植物由来プラスチックブレンド物において、前記相容化剤はエポキシ基含有樹脂であり、エポキシ基を有し、オレフィン系化合物の構造を含有する共重合体であり、(a) エチレン単位を60重量%以上99重量%以下、(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジレーテル単位を0.1重量%以上30重量%以下、(c) エチレン系不

飽和エステル化合物を0重量%以上40重量%以下からなるエポキシ基含有エチレン共重合体であってもよい。

[0010] 前記植物由来プラスチックブレンド物において、前記エポキシ基含有樹脂は、グリシジルメタクリレートの含有量が0.1重量%以上30重量%以下であるエチレン-グリシジルメタクリレート-メチルアクリレート共重合体であってもよい。

[0011] 前記植物由来プラスチックブレンド物の引張弾性率が950MPa以上で、破断伸びが4%以上であってもよい。

[0012] また、本発明の一実施形態によると、シリンダー内で、植物由来高密度ポリエチレンと、植物由来ポリ乳酸と、相容化剤とを含む原料を、スクリー先端方向に送られた前記原料の溶融混練物を再度後端方向に移行できる内部帰還型スクリーを搭載した溶融混練装置に供給し、180℃以上250℃以下の加熱下、前記スクリーの回転数が200rpm以上3000rpm以下、せん断速度が300sec⁻¹以上4500sec⁻¹以下である条件下で、一定時間循環して溶融混練を行う植物由来プラスチックブレンド物の製造方法が提供される。

[0013] 前記植物由来プラスチックブレンド物の製造方法において、前記原料を、前記スクリーに設けられた孔を通して前記後端方向に移行させてもよい。

[0014] 前記植物由来プラスチックブレンド物の製造方法において、50重量%以上90重量%以下の植物由来高密度ポリエチレンと、10重量%以上50重量%以下の植物由来ポリ乳酸との合計が100重量%となるように含有し、1重量%以上10重量%以下の相容化剤をさらに添加して、混練してもよい。

[0015] また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載の植物由来プラスチックブレンド物を含む容器が提供される。

[0016] また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載の植物由来プラスチックブレンド物を含む化粧品用容器が提供される。

[0017] また、本発明の一実施形態によると、前記何れかに記載の植物由来プラスチックブレンド物を含む包装容器が提供される。

[0018] また、本発明の一実施形態によると、前記何れかーに記載の植物由来プラスチックブレンド物を含む自動車用部品が提供される。

発明の効果

[0019] 本発明によれば、共に植物由来であるHDPEとPLLAとを微視的に混合し、力学性能を向上させた植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の一実施形態に係る溶融混練物製造装置を示す模式図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る溶融混練物製造装置を示す模式図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る溶融混練物製造装置を示す模式図である。

[図4]比較例の押出物の走査型電子顕微鏡（SEM像）である。

[図5]本発明の一実施例に係る押出物のSEM像である。

[図6]本発明の一実施例に係る押出物のSEM像である。

[図7]本発明の一実施例に係る押出物のSEM像である。

[図8]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

[図9]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

[図10]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

[図11]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

[図12]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

[図13]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

[図14]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

[図15]本発明の一実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、図面を参照して本発明に係る植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法について説明する。但し、本発明の植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法は、以下に示す実施の形態及び実施例の記載内容に限定して解釈されるものではない。なお、本実施の形態及び実施例で参照する図面において、同一部分又は同様な機能を有する部分には同一の符号を

付し、その繰り返しの説明は省略する。

[0022] 本発明は上記の技術的な問題を解決するため、植物由来の高密度PEとPLLAとを微視的に混合する方法を検討した。本発明者らは、相容化剤を添加するのみならず、高せん断成形加工を施して高密度PEとPLLAとを微視的に混合することにより、力学性能が格段に向上することを見出した。

[0023] 本発明の実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、植物由来高密度PEと、植物由来PLLAと、相容化剤とを含む。本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、これらの原料を高せん断成形加工することにより、高密度PEとPLLAとを微視的に混合したプラスチックブレンド物である。

[0024] (植物由来高密度ポリエチレン)

本実施形態に係る植物由来高密度ポリエチレン(植物由来HDPE)は、植物由来プラスチックブレンド物に高い力学性能を付与する構成成分である。本実施形態に係る植物由来HDPEは、公知の植物由来HDPEを利用可能であり、商業的に入手可能である。本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、植物由来HDPEを10重量%以上90重量%以下含有することが好ましい。

[0025] (植物由来ポリ乳酸)

本実施形態に係る植物由来ポリ乳酸(植物由来PLLA)は、植物由来プラスチックブレンド物に高い弾性率、特に引張弾性率を付与する構成成分である。本実施形態に係る植物由来PLLAは、公知の植物由来PLLAを利用可能であり、商業的に入手可能である。本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、植物由来PLLAを10重量%以上90重量%以下含有することが好ましい。

[0026] (相容化剤)

本実施形態に係る相容化剤は、植物由来プラスチックブレンド物において、植物由来HDPEと植物由来PLLAを相容化させる成分である。本実施形態に係る相容化剤は、エポキシ基含有樹脂であり、エポキシ基を有し、オレ

フィン系化合物の構造を含有する共重合体であり、（a）エチレン単位を60重量%以上99重量%以下、（b）不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジルエーテル単位を0.1重量%以上30重量%以下、（c）エチレン系不飽和エステル化合物を0重量%以上40重量%以下からなるエポキシ基含有エチレン共重合体であることが好ましい。例えば、エチレンーグリシジルメタクリレートーメチルアクリレート共重合体（E-GMA-MA）を用いることができる。本実施形態において好適に利用可能なE-GMA-MAとしては、例えば、住友化学（株）製のBF7LやBF2C、BF20Cなどがある。本実施形態に係るE-GMA-MAは、グリシジルメタクリレートの含有量が0.1重量%以上30重量%以下であることが好ましい。本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、植物由来HDPEと植物由来PLLAとの合計を100質量として、さらに、E-GMA-MAを1重量%以上20重量%以下含有することが好ましい。この範囲でE-GMA-MAを含有することにより、植物由来プラスチックブレンド物において植物由来HDPEと植物由来PLLAを好適に分散させ、優れた力学性能を発揮させることができる。

[0027] 本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、植物由来HDPEと植物由来PLLAとを微視的に混合した構造を有するため、950MPa以上の引張弾性率と、4%以上の破断伸びを有する。また、本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、植物由来ポリエチレンがマトリクスの場合には、植物由来ポリ乳酸のドメインサイズが1 μm 以下の割合が60%以上であり、植物由来ポリ乳酸がマトリクスの場合には、植物由来ポリエチレンのドメインサイズが1 μm 以下の割合が40%以上である。

[0028] このような力学性能を向上させた本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物は、例えば、化粧品用容器や包装容器等の容器及び自動車用部品に利用することができる。本実施形態に係る化粧品用容器、包装容器及び自動車用部品は、本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物を含むことにより、植物由来材料に代替可能とするとともに、優れた力学性能を備える

ことができる。

[0029] (植物由来プラスチックブレンド物の製造方法)

上述したように、本発明に係る植物由来プラスチックブレンド物においては、従来困難であったHDPEとPLLAとの微視的な混合により実現される。このような微視的な混合は、相容化剤を添加するのみならず、高せん断成形加工を施す必要がある。以下に、本実施形態に係る高せん断成形加工について説明する。

[0030] 本実施形態においては、内部帰還型スクリー搭載の微量型高せん断成形加工機を用いて、スクリーの回転数が200rpm以上3000rpm以下で、スクリーを回転し、植物由来HDPEと、植物由来PLLAと、相容化剤とを添加して溶融混練することにより、一方の高分子成分をマトリクスとし、他方の高分子成分の分散相サイズを微視的に制御した植物由来プラスチックブレンド物押出し物を製造する。なお、本発明において製造する「押出し物」は、単なる混練した状態の押出し物「混練物」という。)でもよいし、成形してシート状のような形状とした押出し物「成形物」という。)としてもよい。

[0031] 植物由来高密度PEと、植物由来PLLAと、相容化剤の混合物を混練させるには、予め混合物を粒状物の状態で混合させるドライブレンドによる方法を用いることができる。ドライブレンドに先立ち、例えば、植物由来PLLAを真空中80℃で24時間乾燥し、植物由来HDPEと相容化剤は真空中45℃で24時間乾燥するとよい。

[0032] ところで、植物由来PLLAと植物由来HDPEは、非相溶性であり、それらのブレンド物を得るには、通常、両者を融点近傍の170℃以上250℃以下で二軸の溶融混練機等を用いて混合する。

[0033] 両者は融点近傍の170℃以上250℃以下で二軸の溶融混練機にあっては、それらの押出し物の内部構造は一方の成分をマトリクスとした場合、他方の成分の分散相サイズが数ミクロン～数十ミクロンメートルレベルにまで粗大化した、いわゆる相分離した構造となってしまうため、得られる溶融混練

物の特性として良好な機械的性能を発揮させることはできない結果となる。

[0034] 本発明形態の植物由来プラスチックブレンド物を製造するための溶融混練工程において用いる装置としては、せん断流動場の付与に限定されず伸長場も付与できる装置であれば好適である。たとえば、図3においてスクリーとシリンダーの間でせん断流動場が付与され、スクリー帰還穴44を通る際には伸長場が付与される。このような場を付与できる装置であれば良い。本発明者らは鋭意、研究開発した結果、植物由来PLLAと植物由来HDPE、さらには相容化剤が添加された系からなるブレンドを、通常の二軸スクリー型混練機の代わりに、スクリー先端方向に送られた原料の溶融混練物を再度後端方向に移行できる内部帰還型スクリー搭載の微量型高せん断成形加工機を用い、両者を、スクリーの回転数は200rpm以上3000rpm以下、せん断速度は300sec⁻¹以上4500sec⁻¹以下、加熱温度は180℃以上250℃以下の条件下で、溶融混練することにより、従来得られたことがない新規な、植物由来HDPEマトリクス相に均一かつ密に微細な植物由来PLLA相が分散している植物由来プラスチックブレンド物を得ることができる。

[0035] 内部帰還型スクリー搭載の微量型高せん断成形加工機を用いる場合にあっては、植物由来PLLAと植物由来HDPE、さらには相容化剤が添加された系などの溶融混練しようとする対象物を高せん断成形加工機に供給する前に十分にブレンドすることが必要となる。これは非溶性の樹脂を予めそれぞれの重量組成に調整した上でドライブレンドして、偏在することをなくして、できるだけ均一な状態とするということを意味している。本発明の場合には装置の規模は工業化を行うほどの大型の装置を用いていないが、実際に工業化を行う規模で行う場合には用いる非相溶樹脂の量も多くなる。この場合には非溶性の樹脂を予めそれぞれの重量組成に調整した上でドライブレンドして、偏在することをなくして供給することが必要となる。本実施例ではドライブレンドを採用しているが、より高度なブレンド方法を採用することも必要となる。

[0036] 本発明者らにより作製した内部帰還型スクリー搭載の微量型高せん断成形加工機を、図1に示す。この微量型高せん断成形加工機自体は、特開2005-313608号公報で紹介した微量型高せん断成形加工機と同様である。

[0037] 図1において、微量型高せん断成形加工機10は、溶融混練部12と成形部14とを備える。成形部14は、押出成形部又は射出成形部を有する。溶融混練部12は、材料投入部16と、シリンダー18と、シリンダー18内に装着されたフィードバック型スクリー20と、シリンダー18に軸受け22を介して接続されたシャフト24と、を備えている。シリンダー18は、シリンダー18内の樹脂を溶融するためのヒーター26を備えている。

[0038] シリンダー18は、成形部14との間をシールするためのシール部材28をシリンダー18のシャフト24の対向端に備える。シリンダー18は、図2および図3に示すように、スクリー20の最先端面29と、該最先端面29に対向したシール部材28のシール面（以下、「シール面28」という。）との間隔（ギャップ）32を調整するための調整手段と、をスクリー後部側に備える。この間隔32は、約0.5から約5mmの範囲内に調整する。

[0039] 成形部14である押出成形部は、押出部ヒーター35とフィルム作成用Tダイ34を備えている。Tダイ34は、Tダイ先端ヒーター36と、Tダイ後端ヒーター38と、を備えている。押し出されたフィルムは、両端のヒーター36、38の間の排出口40を通る。熱電対42が押出成形部及びTダイ先端ヒーター36に装着されており、温度測定を行なう。測定結果は、制御装置（図示せず）に送られて前記溶融混練部12の温度及びTダイの温度を調整する。

[0040] スクリュー20は、内径1mm以上5mm以下、好ましくは約2mm以上3mm以下の孔44を有し、スクリーの回転数は、200rpm以上3000rpm以下であり、せん断速度は、 300 sec^{-1} 以上 4500 sec^{-1} 以下である。シリンダー18内の温度は、被溶融混練樹脂により異なるが、

室温もしくは非晶性樹脂の場合にはガラス転移点より高い温度を目安に結晶性樹脂の場合にはその融点より高い温度を目安にした条件下に設定される。

原料は、スクリー２０に設けられた孔４４を通して、スクリー後端方向に移行させられる。

[0041] スクリー２０は、少なくとも２種類の非相溶性のブレンドされた樹脂をスクリー２０内部で十分に溶融混練される構造を備えている。

[0042] 図３は、フィードバック型スクリー２０における樹脂の内部帰還型構造４６を示す。内部帰還型構造４６は、スクリー後段４８から投入された混合樹脂をスクリー２０によりスクリー前段５０に送りながら十分に混練し、混練された樹脂をスクリー２０の最先端面２９と該先端面に対向したシール面２８との間隔３２に閉じ込め、さらに混練された樹脂をスクリー２０のほぼ中心部に長手方向に設けられた孔４４内に入れ、そして再びスクリー２０の後段に戻す。

[0043] 内部帰還型構造４６における混練時間は、内部帰還型構造４６を循環する時間により任意に変更できる。混練の度合いは、スクリー２０の先端面と該先端面に対向したシール面２８との間隔３２及びスクリー２０の孔４４の内径を可変することにより調整される。

[0044] 混練の度合いは、間隔３２を狭くするほど、及びスクリー２０の孔４４の内径を小さくするほど高くなるが、樹脂の粘度等を考慮して間隔３２とスクリー２０の孔４４の内径を最適化する必要がある。シリンダー１８内の樹脂の混合時間は、１分以上１０分以下である。

[0045] 以上説明したように、本実施形態に係る植物由来プラスチックブレンド物の製造方法によると、植物由来高密度ＰＥと、植物由来ＰＬＬＡとに対して相容化剤を添加してブレンド間の界面で反応を誘起するだけでなく、その反応を効率化するために、高せん断場を付与して溶融混練することができる。そして、溶融混練により、一方の高分子成分をマトリックスとした場合、他方の高分子成分の分散相サイズを微細に制御した植物由来プラスチックブレンド物が作成される。

- [0046] 本実施形態に係る内部帰還型スクリー搭載の微量型高せん断成形加工機を用いる場合、成形加工条件としては、上記の特定温度の設定だけでなく、当該成形加工機におけるスクリー回転数と混練時間の設定が重要である。
- [0047] 本発明では、スクリー回転数として100rpm以上3000rpm以下、混練時間として0.5分以上60分以下の間で設定可能であるが、回転数ならびに混練時間として、それぞれ200rpm以上3000rpm以下、1分以上10分以下に設定することにより最適な結果を得ることができた。
- [0048] 本発明に係る製造方法は、前記の特定の温度条件下で、スクリー回転数と混練時間を最適数値条件にして高せん断成形を行ったところに特徴がある。このように、特定の条件を組み合わせることで初めて良好な結果が得られる。仮に温度設定あるいは上記スクリー回転数ならびに混練時間等の設定条件の一方でも、前記条件をはずれる場合には満足する結果を得ることができない。
- [0049] 本実施形態に係る内部帰還型スクリー搭載の微量型高せん断成形加工機10を用いる場合、植物由来プラスチックブレンド物が充填されているシリンダー18における、スクリー20の先端面29と先端面に対向したシール面との間隔32及びスクリー20の孔44の内径を可変することにより、せん断流動場の強さもしくは混練の度合いを調整することができる。
- [0050] 通常、間隔32は、1mm以上5mm以下の間で任意の値を0.5mm間隔で設定可能であり、スクリー20の孔44の内径も同様に1φから5φの間で任意の値を0.5φ間隔で設定可能であるが、間隔32およびスクリー20の孔44の内径を、それぞれ2mm、2.5φに設定することにより最適な結果を得ることができた。
- [0051] 本発明は、前記の特定の温度下に、スクリーの先端面と該先端面に対向したシール面との間隔（ギャップ）及びスクリーの孔の内径を最適数値にして高せん断成形を行うことが好ましい。

実施例

- [0052] 上述した本発明に係る植物由来プラスチックブレンド物について、実施例を用いてさらに詳細に説明する。

[0053] (実施例)

本実施例においては、植物由来高密度PE (bio-HDPE) (豊田通商製、SGE7252) を用いた。植物由来PLLAとして、重量平均分子量 (M_w) が $1.7 \times 10^5 \text{ g/mol}$ でD-体含有量が1.2%のもの (PLLA-1) と重量平均分子量 (M_w) が $1.3 \times 10^5 \text{ g/mol}$ でD-体含有量が1.2%のもの (PLLA-2) とを用いた。また、相容化剤として、E-GMA-MA (住友化学製、BF2C) を用いた。各植物由来プラスチックブレンド物原料の混合比は、植物由来HDPE : 植物由来PLLA-1 : E-GMA-MA = 75 : 25 : 5 を実施例1および2、50 : 50 : 5 を実施例3および4、25 : 75 : 5 を実施例5および6とした。また、植物由来HDPE : 植物由来PLLA-1 : E-GMA-MA = 75 : 25 : 10 を実施例7および8、50 : 50 : 10 を実施例9および10、25 : 75 : 10 を実施例11および12とした。また、植物由来HDPE : 植物由来PLLA-2 : E-GMA-MA = 75 : 25 : 10 を実施例13および14、50 : 50 : 10 を実施例15および16、25 : 75 : 10 を実施例17および18とした。なお、植物由来PEは高密度 ($0.948 \sim 0.962 \text{ g/cm}^3$) のものだけでなく、低密度 ($0.916 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$) のものを用いてもほぼ同じ結果が得られた。また、相容化剤のE-GMA-MA (住友化学製) はBF7LあるいはBF20Cを用いてもほぼ同じ結果が得られた。

[0054] 混練に先立って、植物由来PLLAを真空中80℃で24時間乾燥し、植物由来HDPEと相容化剤は真空中45℃で24時間乾燥した。室温で上述した割合の植物由来HDPEと、植物由来PLLAと、さらにこれらブレンド物100重量%に対してE-GMA-MAを5重量%または10重量%の割合でドライブレンドした。このドライブレンド物の約5gを微量型高せん断成形加工機 ((株) 井元製作所製HSE3000mini) に投入し、ギャップ (図3における間隔32) ならびに内部帰還型スクリュウの孔の内径 (図3における孔44の内径) を、それぞれ2ミリ、2.5φに設定し、19

0～200℃に加熱溶融し、スクリー回転数を300rpm（実施例1、3、5、7、9、11、13、15および17）と600rpm（実施例2、4、6、8、10、12、14、16および18）として、2分間混練し、Tダイから押出し、冷却水槽を通すことにより冷却固化した。溶融混練装置としては（株）ニイガタマシンテクノ製全自動高せん断成形装置（NHSS2-28）を用いても同じ結果が得られた。

[0055] この際、せん断発熱を低減化するため、シリンダーを冷却する冷却手段を用いて、樹脂温度が220℃を超えないように温度制御した。このようなプロセスにより、表面状態の良好な植物由来プラスチックブレンド物を得ることができた。

[0056] （比較例）

比較例1として、植物由来高密度ポリエチレン（bio-HDPE）単体の押出物、比較例2として植物由来ポリ乳酸（PLLA-1）の押出物、比較例3として植物由来ポリ乳酸（PLLA-2）の押出物を示す。

[0057] （構造観察）

図4は比較例4の押出物の微視的構造を示す走査型電子顕微鏡（SEM像）であり、図5は実施例7で得られた押出物の微視的構造を示すSEM像である。本実施例での微視的構造は、SEM（Philips社製 フィールドエミッション型SEM XL-20）を使用し、加速電圧10 kVで測定した。

[0058] 比較例4は、相容化剤を使わずに高せん断成形加工装置を用いてスクリー回転数300 rpmにて作製したbio-HDPE/PLLA-1=75/25ブレンド試料である。図4において、マトリクス（bio-HDPE相）に分散しているPLLAドメインは20～30 μmに粗大化しており、相が分離していることが明白であった。一方、実施例7においては、図5の解像度のレベルでは界面状態が非常に平滑になっており、PLLAドメインの跡が見えるところでも2 μm以下のサイズに微細化していることが分かった。

[0059] 図6および図7は本実施例で得られた押出物の微視的構造を示す透過型電子顕微鏡（TEM）像である。図6（a）は実施例1の押出物を示し、図6（b）は実施例2の押出物を示す。また、図7（a）は実施例3の押出物を示し、図7（b）は実施例4の押出物を示す。本実施例での微視的構造は、TEM（日本電子製 JEM1230）を使用し、加速電圧120 kVで測定した。観察した画像はGatanCCDカメラで収録した。

[0060] 構造観察に際し、試料を包埋し、四酸化オスミウム（OsO₄）と四酸化ルテニウム（RuO₄）で二重染色した後、超薄切片を作製してTEM観察に供した。

[0061] 図6においては、マトリクスはbio-HDPE（黒地の相）であり、分散しているのはPLLA（白地のドメイン）である。さらに、600 rpmで加工した実施例2の構造は300 rpmで加工した実施例1よりも分散相のサイズが微細化しており、TEM像における単位面積当たりのドメインサイズの分布は、PLLA相が1 μm以下の小さなドメインが80%以上になっていることが分かる。

[0062] 図7に示した実施例3および4において、図6に示した実施例1および2との大きな相違は、マトリクスと分散相とが逆転していることである。即ち、この組成でのブレンド試料の微視的構造は、PLLAがマトリクス（白地の相）を形成し、bio-HDPEが分散相（黒地のドメイン）している。しかも、ここでの微細構造は成形条件に大きく依存し、図7（a）のようにスクリー回転数300 rpmで高せん断加工した実施例3では分散相サイズが大きく、数 μm～10 μmのドメインとなっているが、図7（b）に示されるように、スクリー回転数600 rpmで加工した実施例4は分散相サイズが非常に小さくなり単位面積においてドメインサイズ1 μm以下のものの割合が50%以上となっていることが分かる。

[0063] （引張特性）

実施例及び比較例の植物由来プラスチックブレンド物のシートをカッターで打ち抜いて、ダンベル状試験片とした。引張特性の試験は、ASTM D6

38に規定された方法に準拠して行った。応力-ひずみ曲線は、オリエンテック社製引張試験機（テンシロンUTM-300）を用いて測定した。本試験は、23℃、相対湿度50%の雰囲気、クロスヘッド速度500mm/minで行った。

[0064] 図8～図15は、本実施例に係る応力-ひずみ特性を示す図である。また、表1～表3は、図8から図15において示された応力-ひずみ特性において本実施例に係る引張弾性率及び破断伸びをまとめて示したものである。

[表1]

試料	引張弾性率 (MPa)	破断伸び (%)
実施例 1	974	80.6
実施例 2	999	136
実施例 3	1827	4.1
実施例 4	1695	13.6
実施例 5	1767	5.3
実施例 6	1820	14.2
比較例 1	932	999.7
比較例 2	2810	4

[表2]

試料	引張弾性率 (MPa)	破断伸び (%)
実施例 7	971	257.7
実施例 8	994	703.7
実施例 9	1358	110.1
実施例 10	1402	41.4
実施例 11	1832	21.6
実施例 12	1864	27.6
比較例 1	932	999.7
比較例 2	2810	4

[表3]

試料	引張弾性率 (MPa)	破断伸び (%)
実施例 1 3	1313	77.7
実施例 1 4	1386	94.7
実施例 1 5	1623	3.4
実施例 1 6	1583	13.6
実施例 1 7	1664	17.1
実施例 1 8	1814	25.0
比較例 1	932	999.7
比較例 3	2550	4

[0065] 図8～図15および表1～表3の結果から、植物由来HDPEに対して、植物由来PLLAの含有量を25～75重量%にしてその合計を100重量%にした上、相容化剤を5～10重量%添加することにより高せん断成形装置で600 rpmの混練処理を行うことで、元々低い弾性率の植物由来HDPE (932 MPa) の引張弾性率が著しく向上することが明らかとなった。つまり、植物由来プラスチックブレンド物原料を高せん断成形加工して、植物由来PLLAの含有量を増加させることにより、植物由来HDPEと植物由来PLLAが微視的に分散することにより、引張弾性率が向上するものと推察される。引張弾性率が向上する効果として、植物由来PLLAの組成量に比例して増加しているが、植物由来PLLAの量が少ない場合 (25重量%) には分子量の小さなPLLA (PLLA-2) を用いた方が、弾性率が大きくなることがわかった (表3の実施例14)。

[0066] 一方、比較例2と3として用いた植物由来PLLAは、それぞれ分子量だけが異なるものであるが、PLLA単体では弾性率が極めて大きいものの、破断伸びはともに4%と極めて伸びが悪いプラスチックである。これに対して植物由来HDPE (比較例1) は997.7%も伸びるプラスチックである。従って、本実施例において示されるように、植物由来PLLAに対して植

物由来HDPEが微視的に分散することにより、PLLAの欠点である、4%しか伸びない、換言すれば4%伸ばすと破断してしまうという欠点が、著しく改善されている。すなわち、実施例6、12、18に見られるように、植物由来HDPEを25重量%添加した場合、破断伸びはそれぞれ14.2%、27.6%、25.0%となり、著しい伸びが発現していることがわかる。また、相容化剤EGMAの添加量については、表1に示した実施例においては各々5重量%、表2に示した実施例においては10%であるが、10%添加の方が破断伸びは著しく増大することが分かる。具体的には、実施例2の136%に対応する実施例8では703.7%となり、実施例4の13.6%に対応する実施例10では41.4%に、さらに実施例6の14.2%に対応する実施例12では27.6%に、それぞれ破断伸びが増大している。

産業上の利用可能性

[0067] 上述したとおり、本発明に係る植物由来プラスチックブレンド物およびその製造方法によると、植物由来のPEと植物由来PLLAとを高せん断成形加工によりブレンドして微細な混合を行い、力学性能が飛躍的に向上した植物由来プラスチック同士のブレンド物を実現することができる。本発明により、PEより高い弾性率もしくはPLLAより優れた破断伸びを必要とする、バランスのとれた力学性能を有する素材として容器や多様な部材が創出されることになり、植物由来プラスチックの利用を一層加速させることが可能である。

符号の説明

[0068] 10：微量型高せん断成形加工機、12：溶融混練部、14：成形部、16：材料投入部、18：シリンダー、20：フィードバック型スクリュー、18：シリンダー、22：軸受け、24：シャフト、26：ヒーター、28：シール部材（シール面）、29：スクリューの最先端面、32：スクリューの最先端面との間隔（ギャップ）、35：押出部ヒーター、36：Tダイ先端ヒーター、38：Tダイ後端ヒーター、40：排出口、42：熱電対、4

4 : スクリューの孔、 4 6 : 内部帰還型構造、 4 8 : スクリュー後段、 5 0
: スクリュー前段

請求の範囲

- [請求項1] 10重量%以上90重量%以下の植物由来ポリエチレンと、10重量%以上90重量%以下の植物由来ポリ乳酸との合計が100重量%となるように含有し、
1重量%以上20重量%以下の相容化剤をさらに含有することを特徴とする植物由来プラスチックブレンド物。
- [請求項2] 前記植物由来プラスチックブレンド物は、前記植物由来ポリエチレンがマトリクスの場合には、前記植物由来ポリ乳酸のドメインサイズが1 μm 以下の割合が60%以上であること、前記植物由来ポリ乳酸がマトリクスの場合には、前記植物由来ポリエチレンのドメインサイズが1 μm 以下の割合が40%以上であることを特徴とする請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物。
- [請求項3] 前記相容化剤はエポキシ基含有樹脂であり、エポキシ基を有し、オレフィン系化合物の構造を含有する共重合体であり、(a) エチレン単位を60重量%以上99重量%以下、(b) 不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および／または不飽和グリシジルーエーテル単位を0.1重量%以上30重量%以下、(c) エチレン系不飽和エステル化合物を0重量%以上40重量%以下からなるエポキシ基含有エチレン共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物。
- [請求項4] 前記エポキシ基含有樹脂は、グリシジルメタクリレートの含有量が0.1重量%以上30重量%以下であるエチレンーグリシジルメタクリレートーメチルアクリレート共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物。
- [請求項5] 前記植物由来プラスチックブレンド物の引張弾性率が950MPa以上で、破断伸びが4%以上であることを特徴とする請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物。
- [請求項6] シリンダー内で、植物由来ポリエチレンと、植物由来ポリ乳酸と、相

容化剤とを含む原料を、スクリー先端方向に送られた前記原料の溶融混練物を再度後端方向に移行できる内部帰還型スクリーを搭載した溶融混練装置に供給し、 180°C 以上 250°C 以下の加熱下、前記スクリーの回転数が 200rpm 以上 3000rpm 以下、せん断速度が 300sec^{-1} 以上 4500sec^{-1} 以下である条件下で、一定時間循環して溶融混練を行うことを特徴とする植物由来プラスチックブレンド物の製造方法。

[請求項7] 前記原料を、前記スクリーに設けられた孔を通して前記後端方向に移行させることを特徴とする請求項6に記載の植物由来プラスチックブレンド物の製造方法。

[請求項8] 10 重量%以上 90 重量%以下の植物由来ポリエチレンと、 10 重量%以上 90 重量%以下の植物由来ポリ乳酸との合計が 100 重量%となるように含有し、

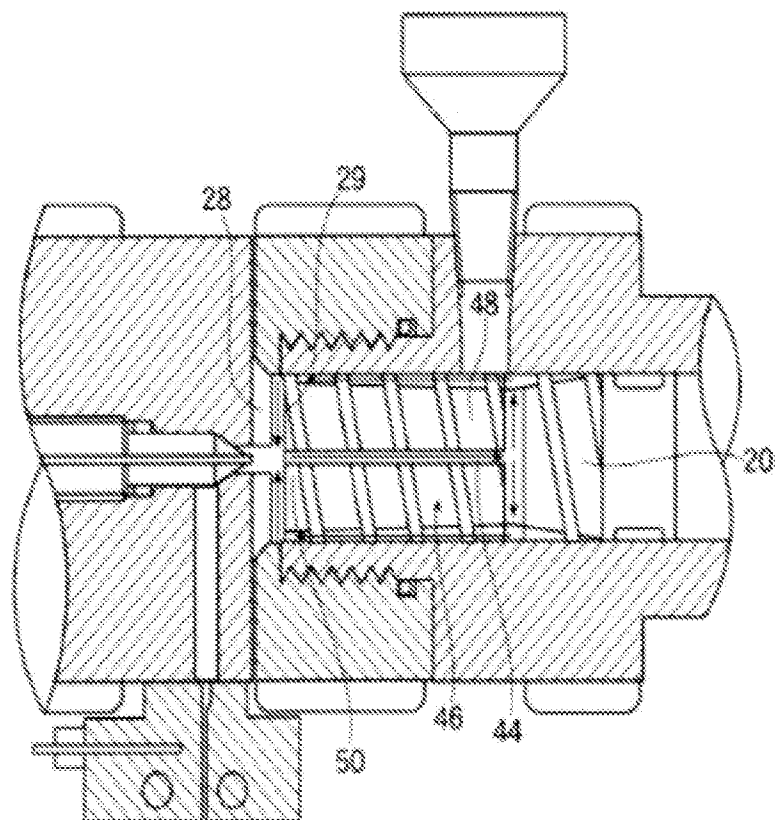
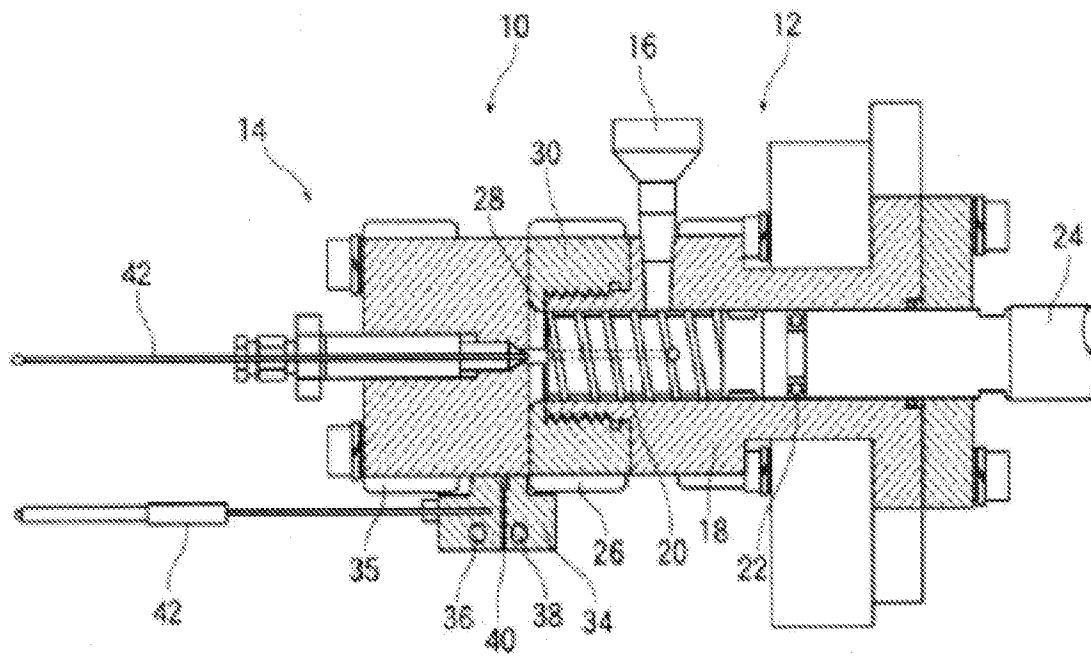
1 重量%以上 20 重量%以下の相容化剤をさらに添加して、混練することを特徴とする請求項6に記載の植物由来プラスチックブレンド物の製造方法。

[請求項9] 請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物を含むことを特徴とする容器。

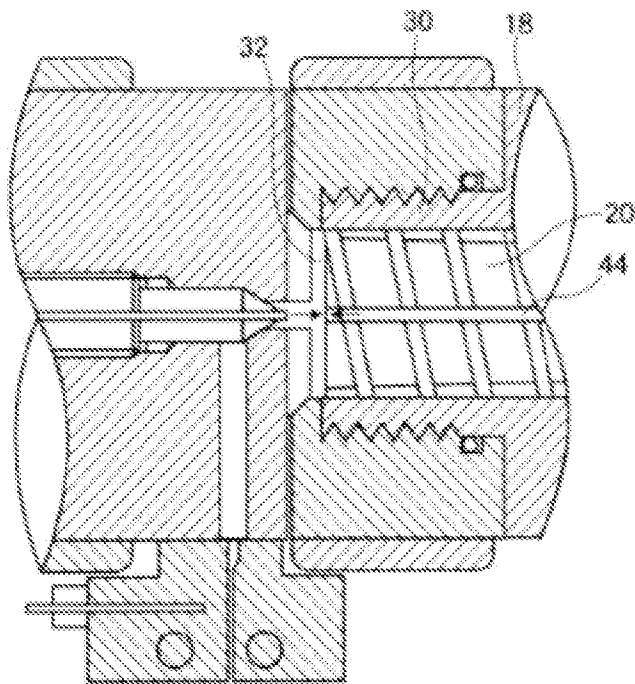
[請求項10] 請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物を含むことを特徴とする化粧品用容器。

[請求項11] 請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物を含むことを特徴とする包装容器。

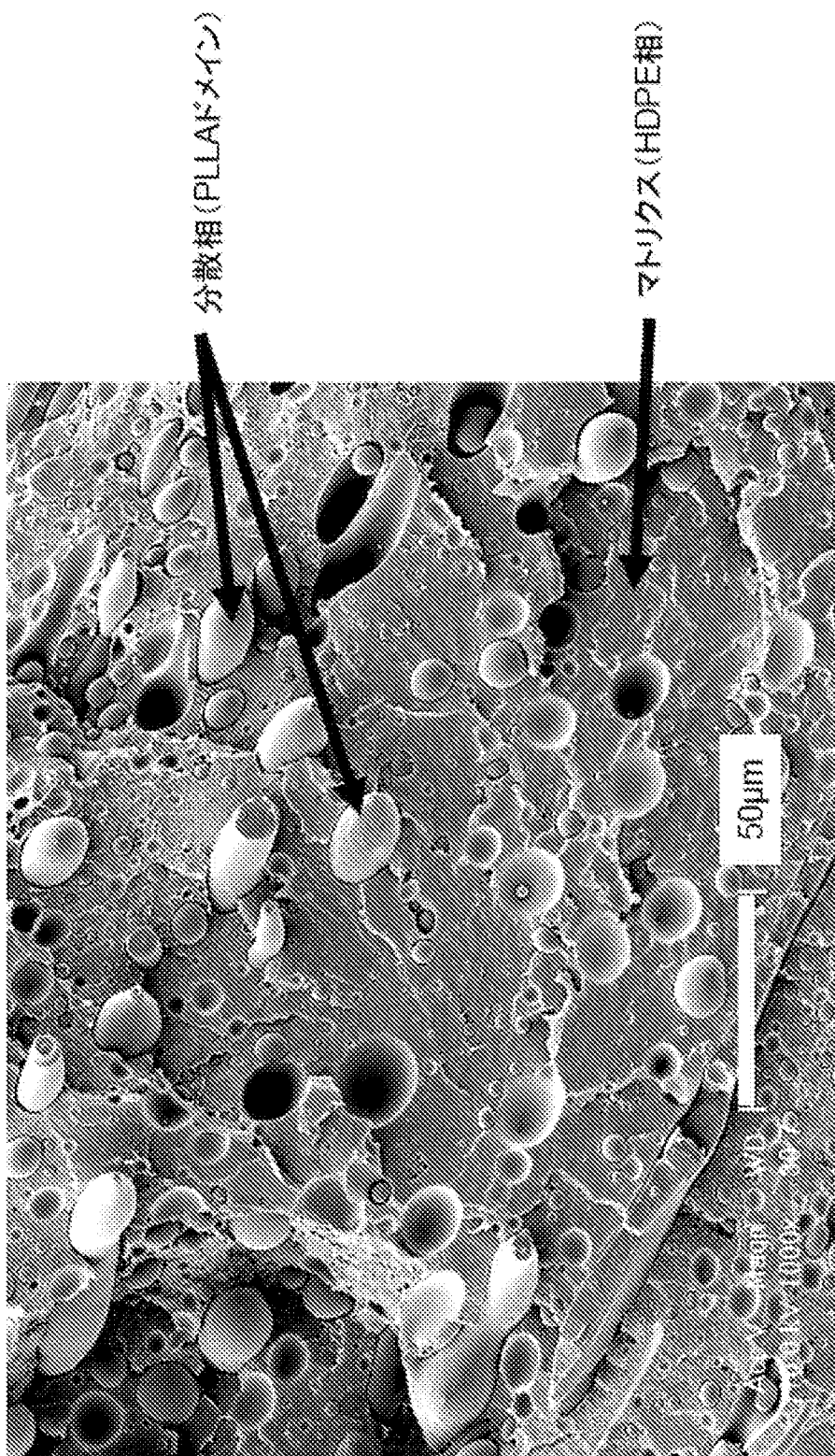
[請求項12] 請求項1に記載の植物由来プラスチックブレンド物を含むことを特徴とする自動車用部品。



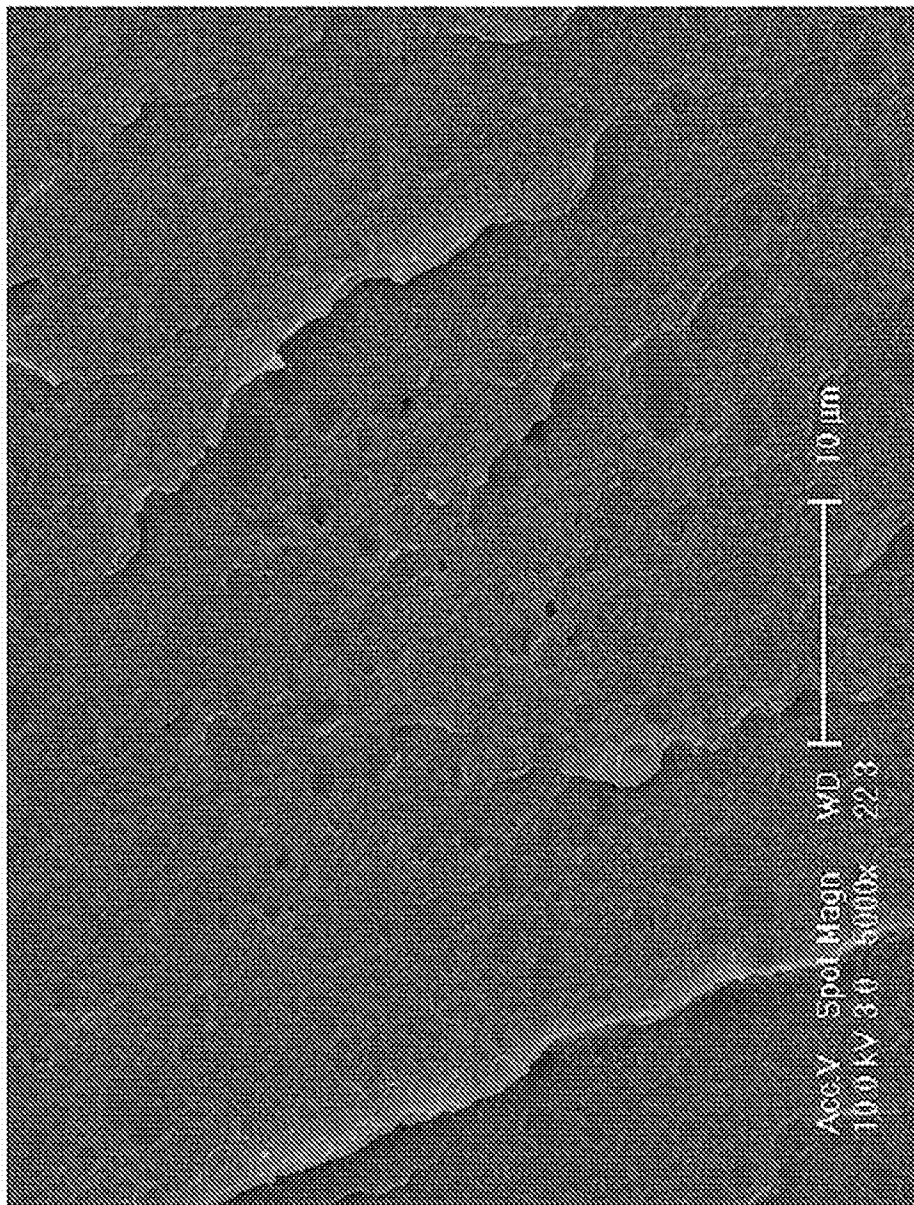
[図3]



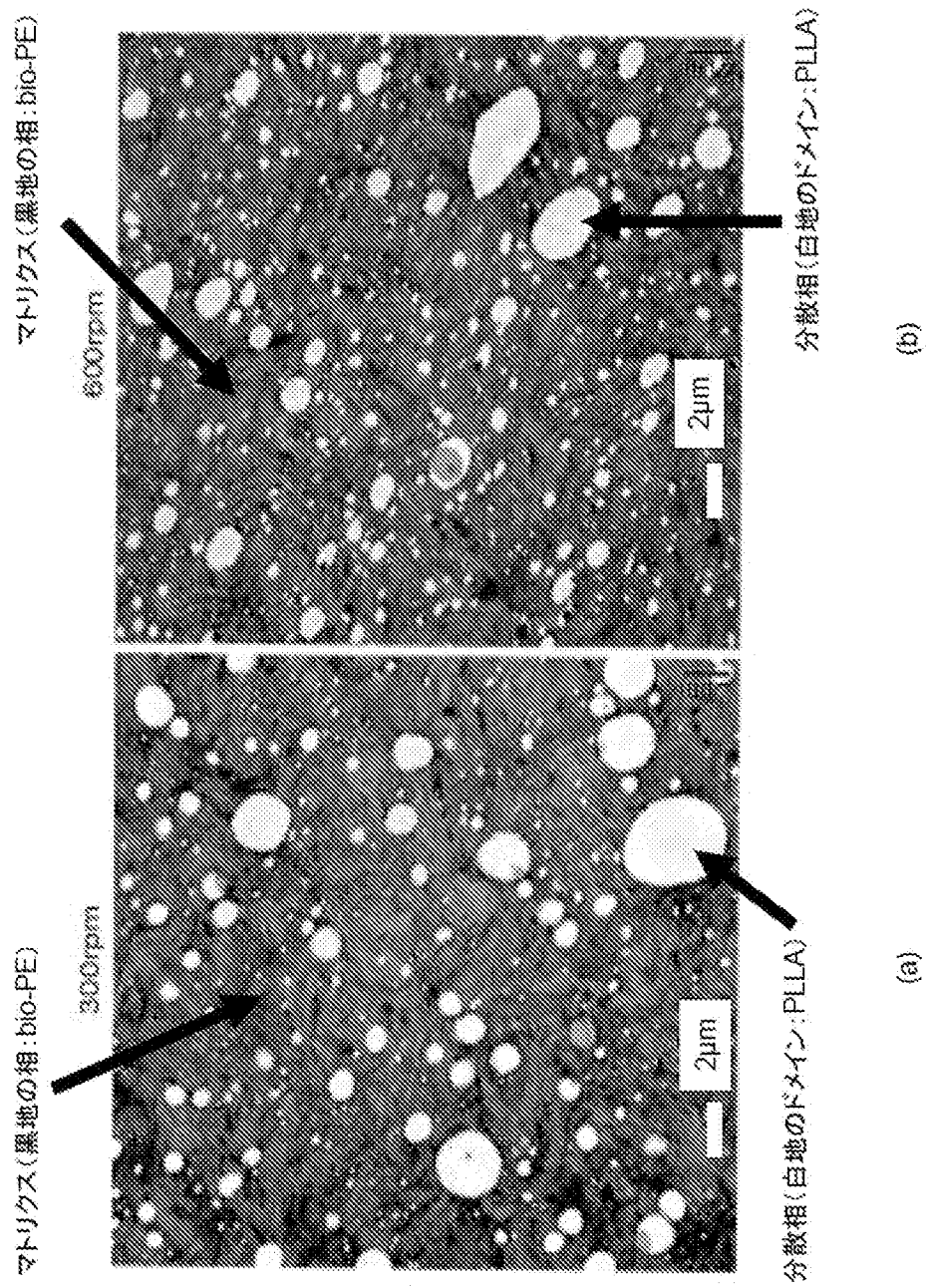
[図4]



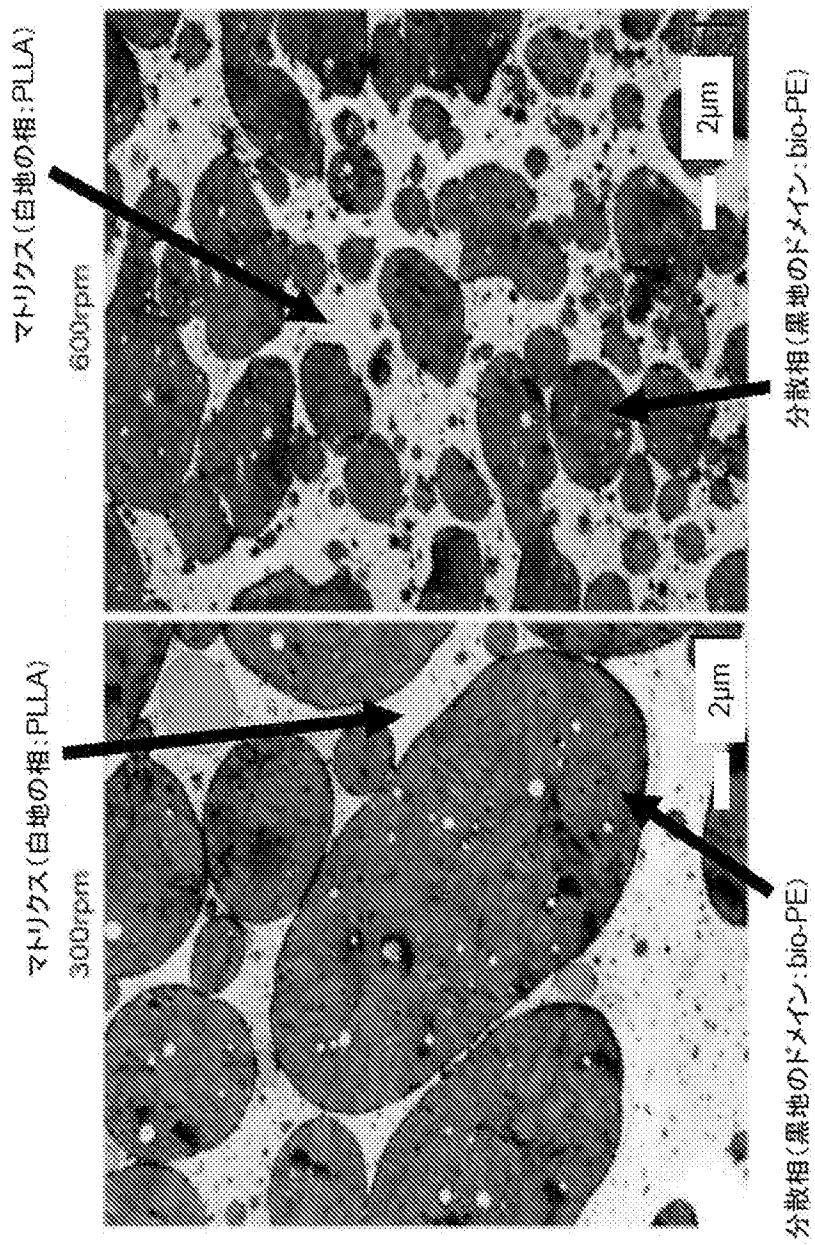
[図5]



[図6]



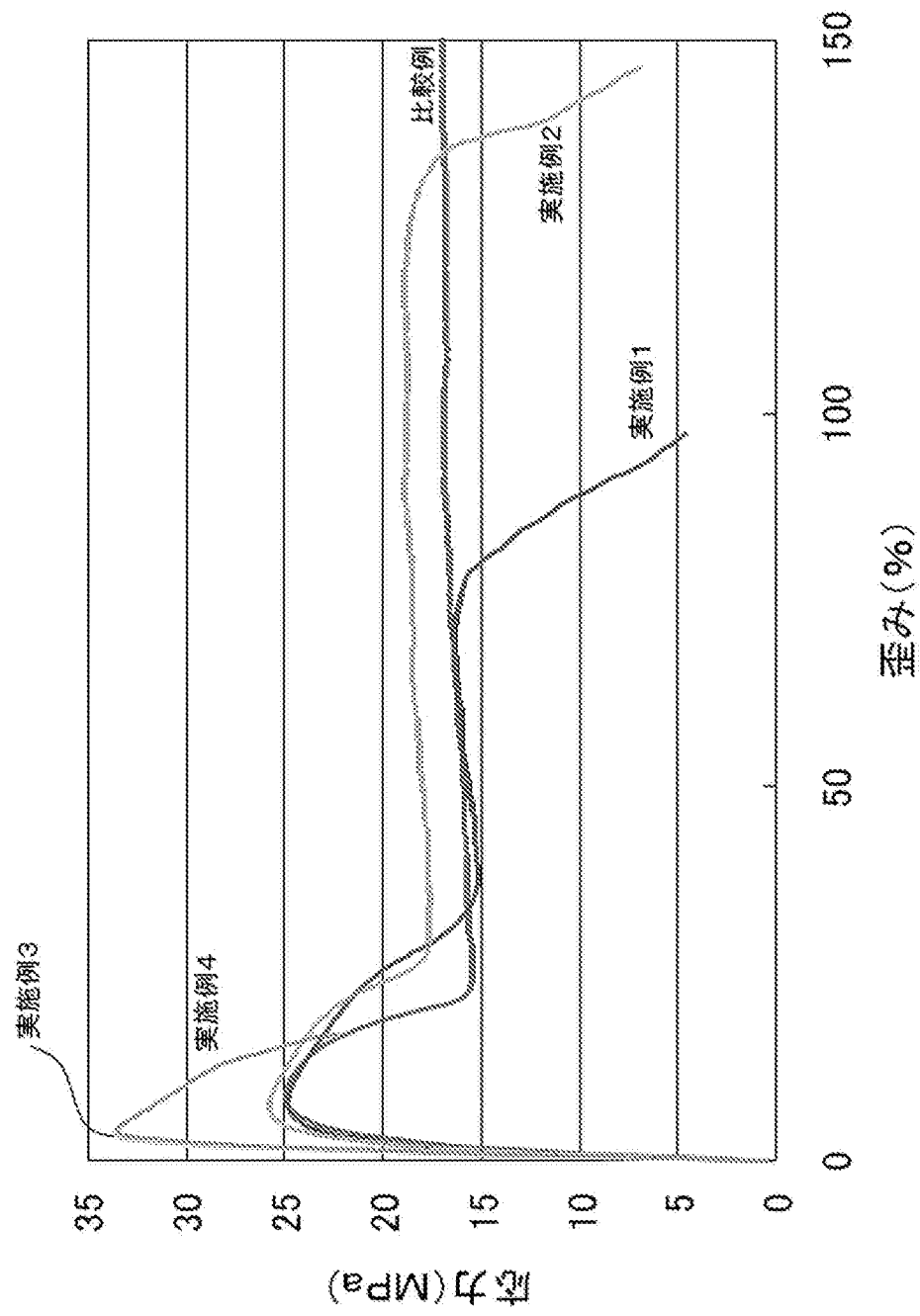
[図7]



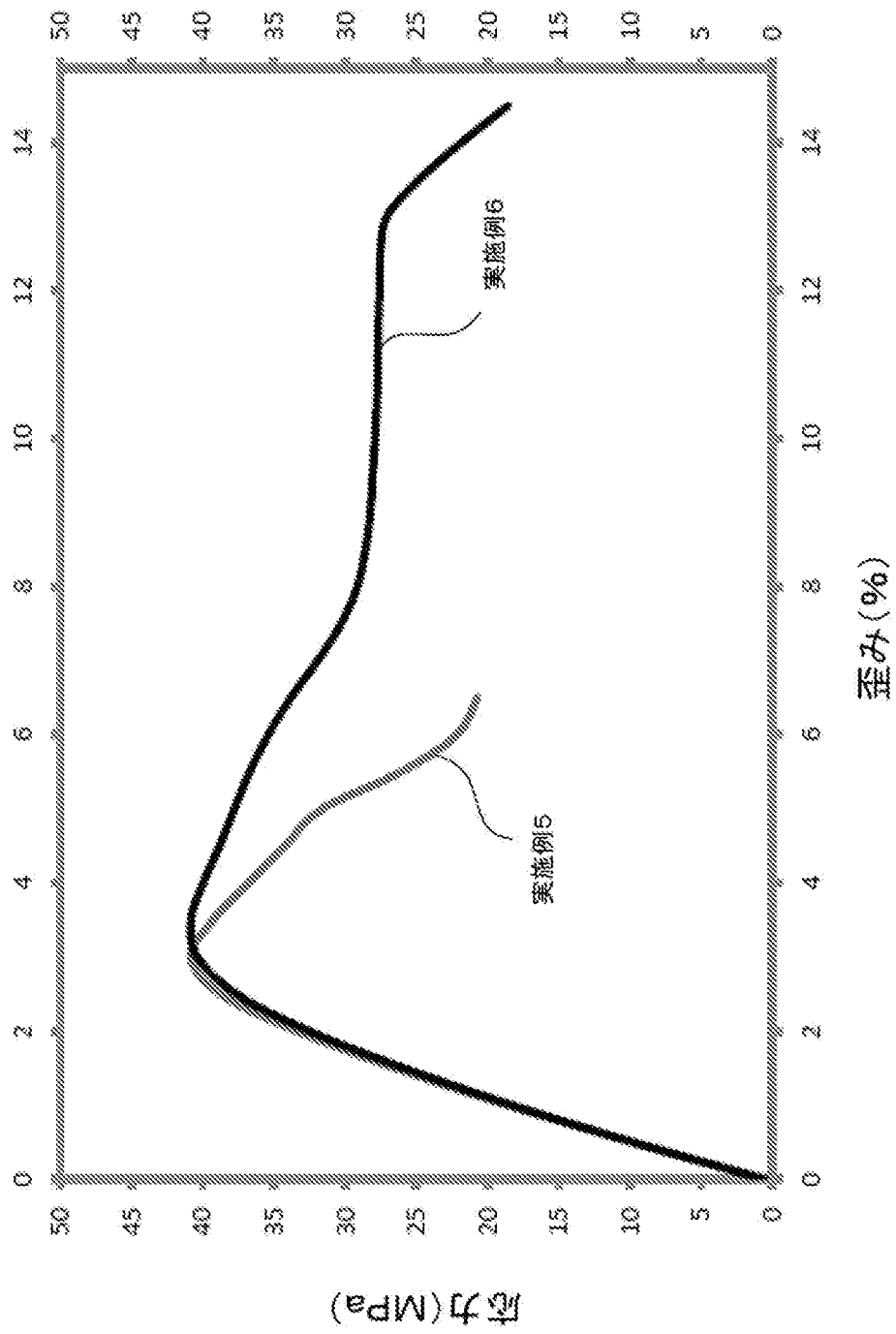
(a)

(b)

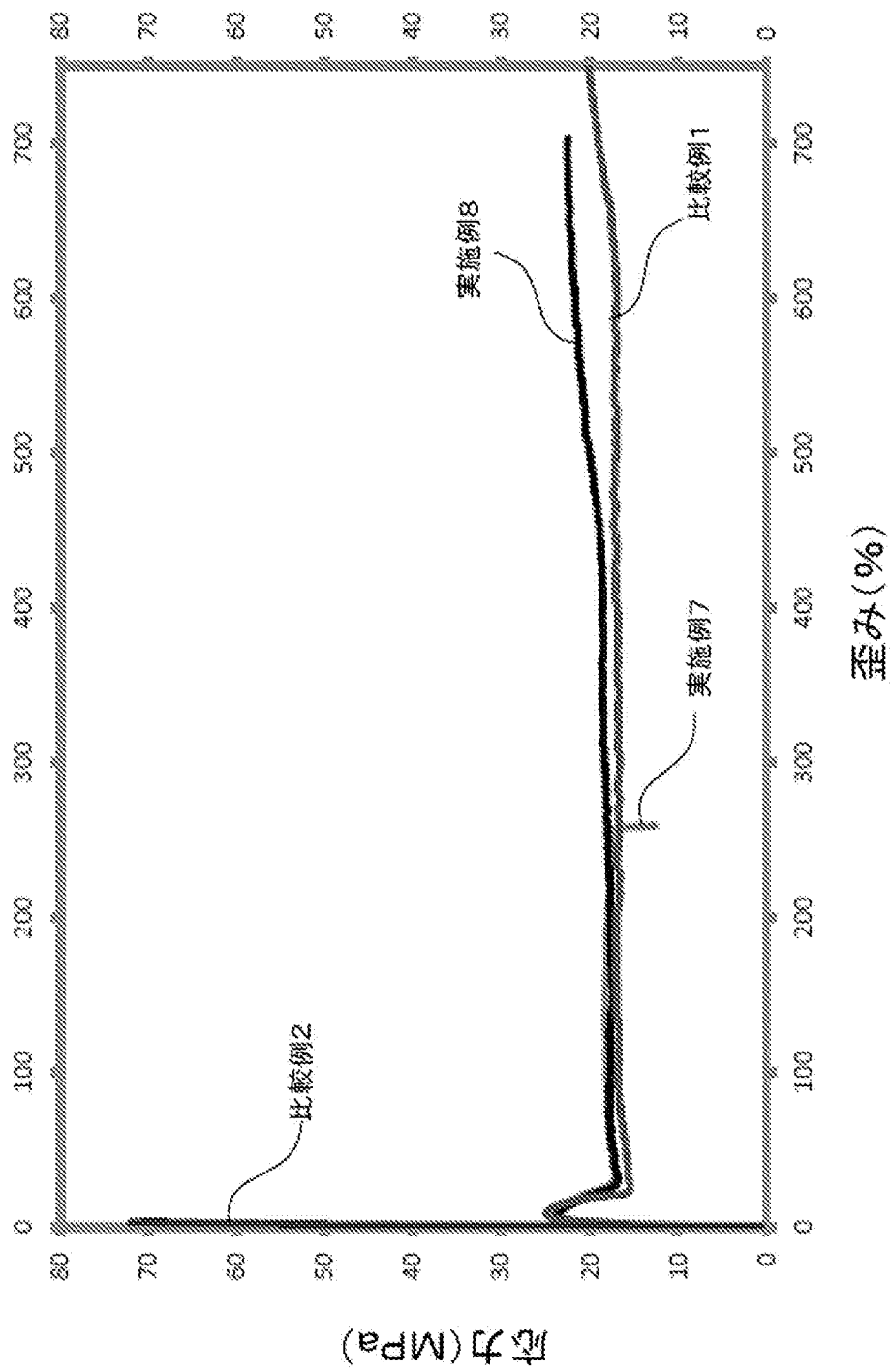
[図8]



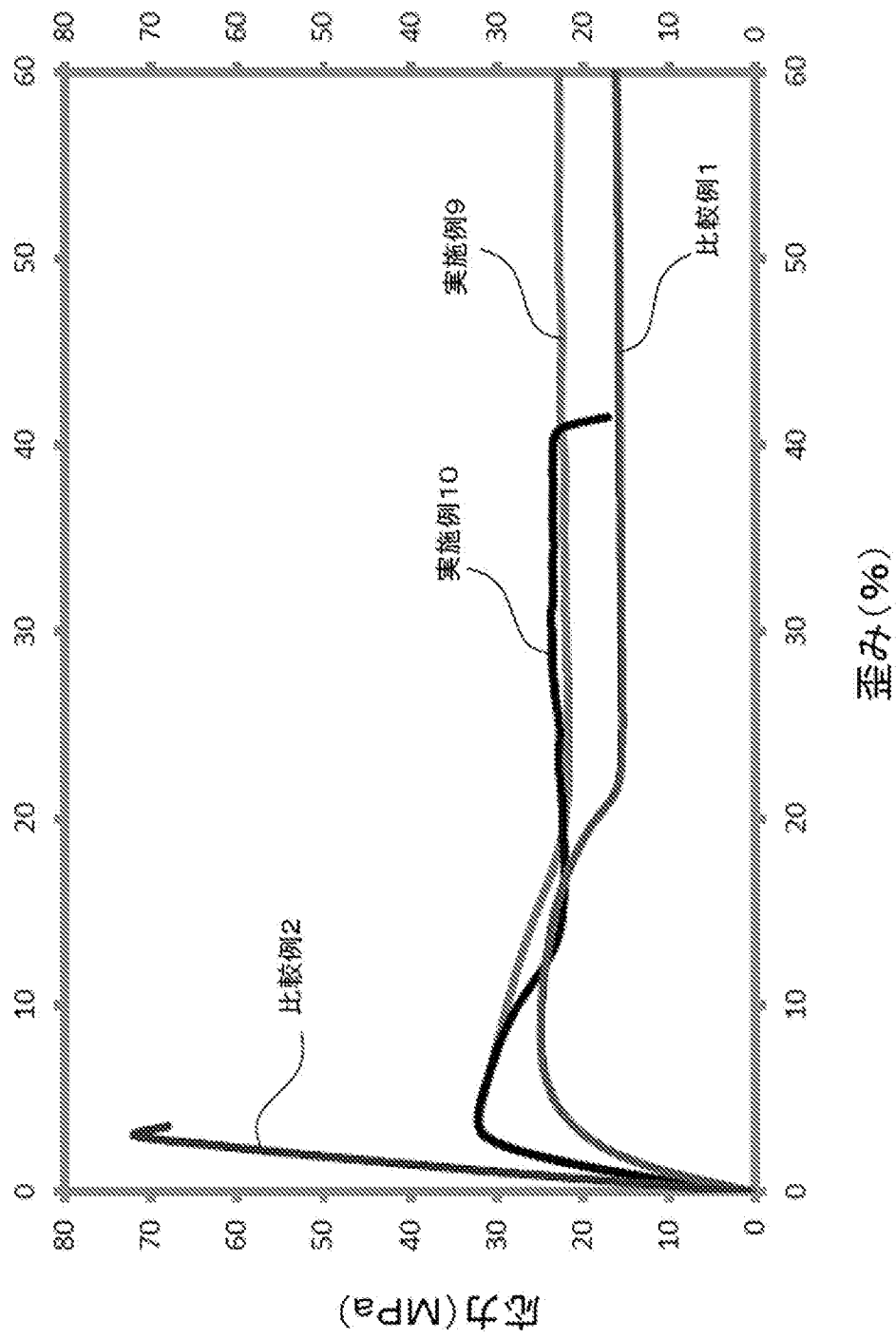
[図9]



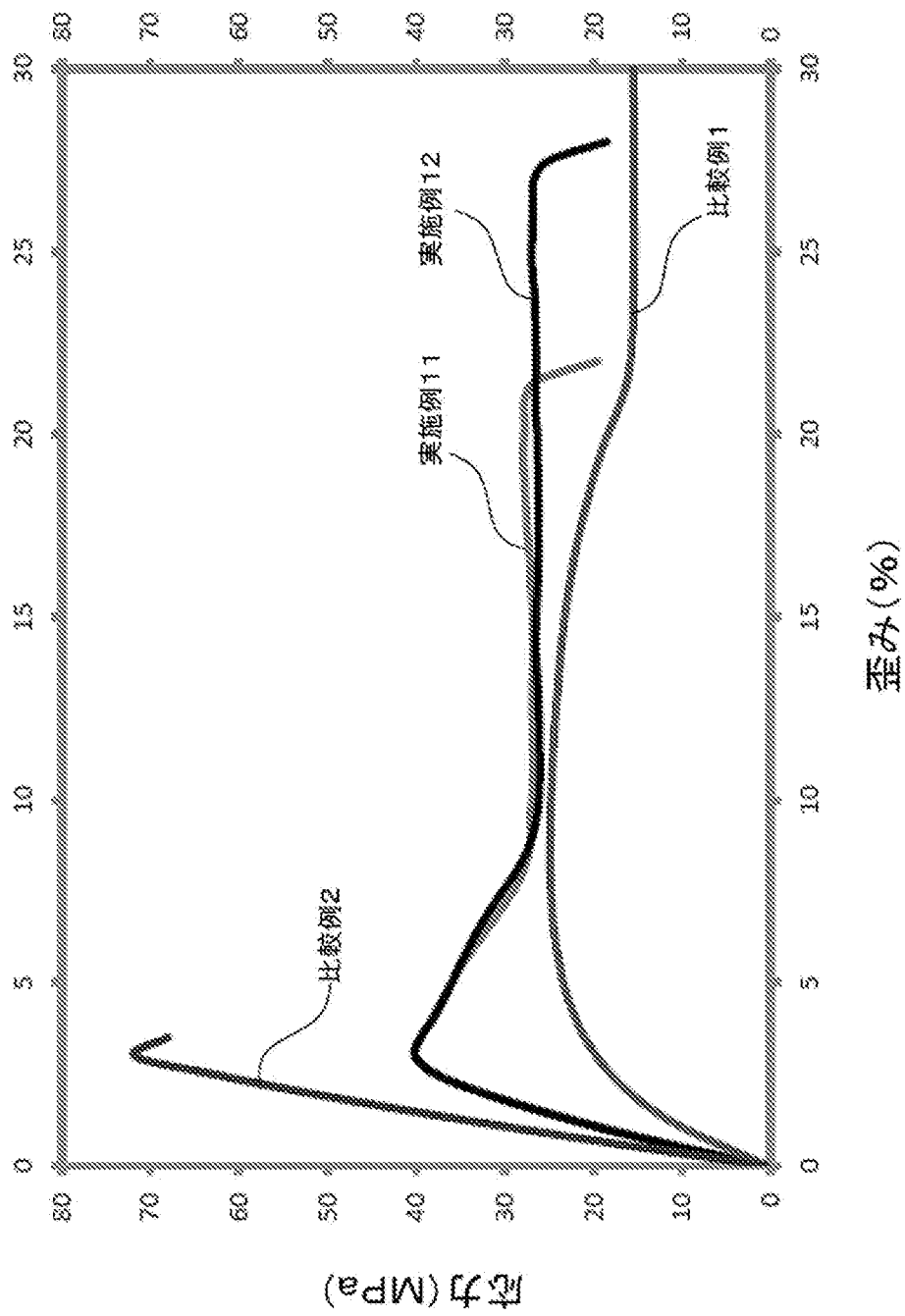
[図10]



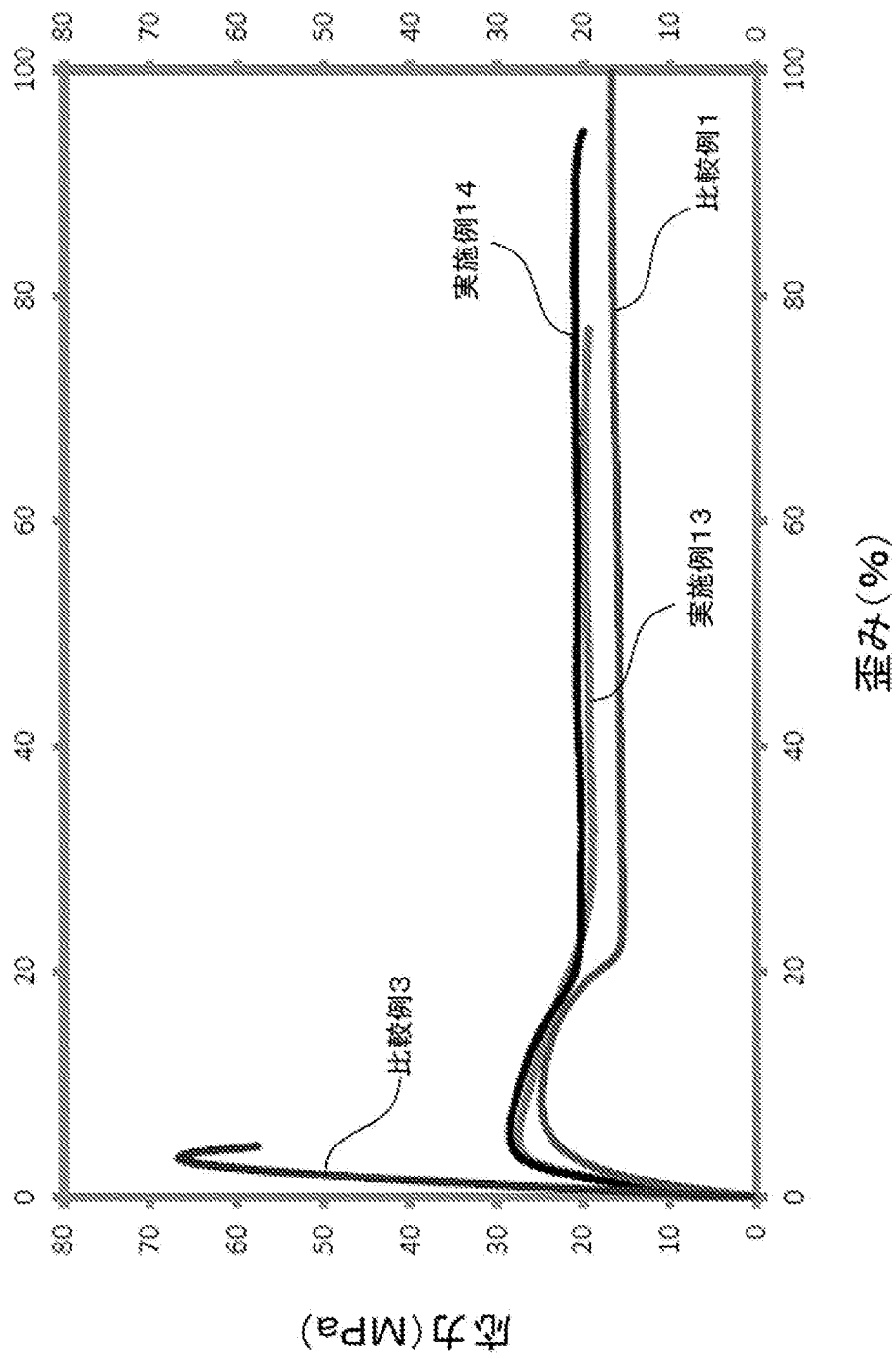
[図11]



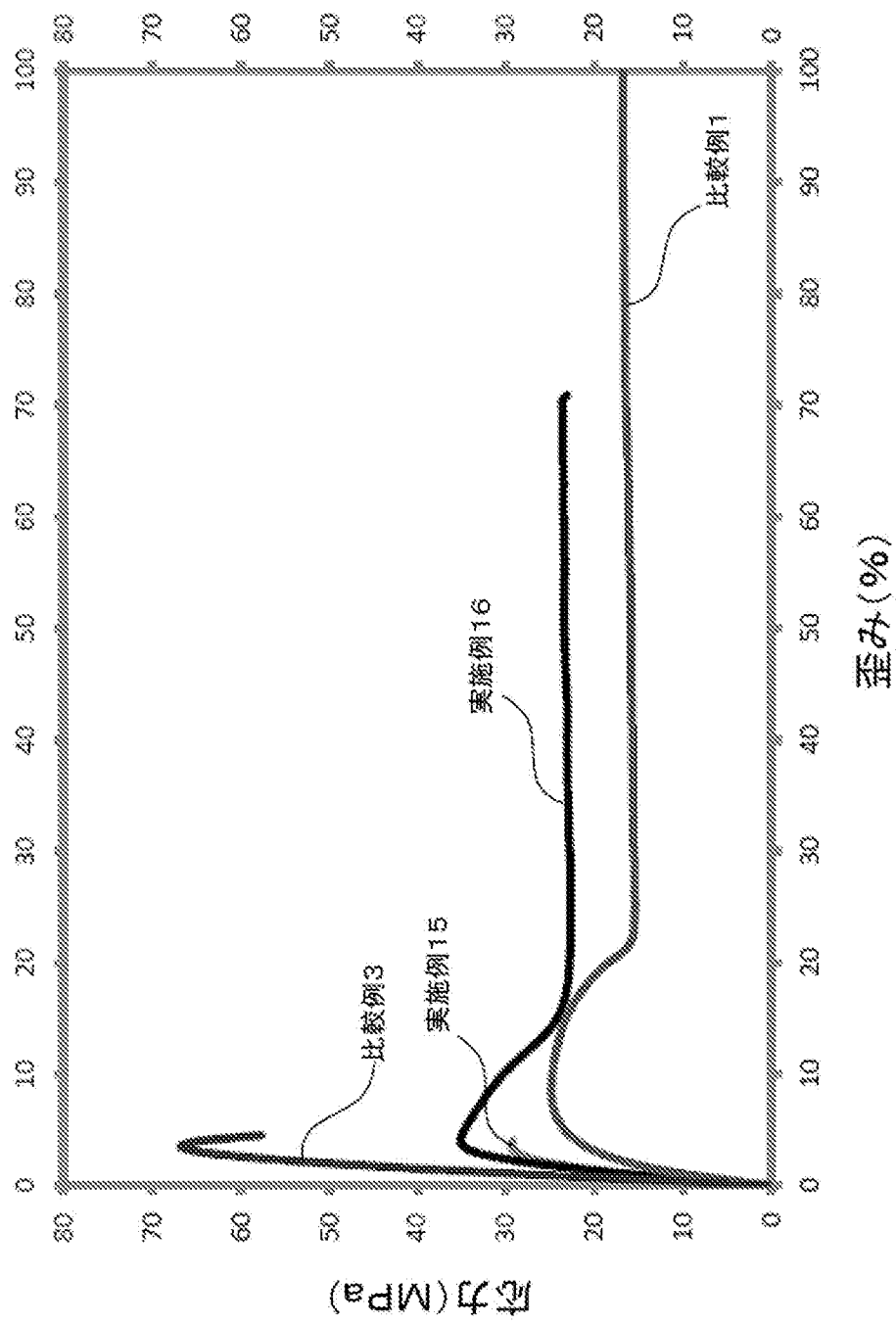
[図12]



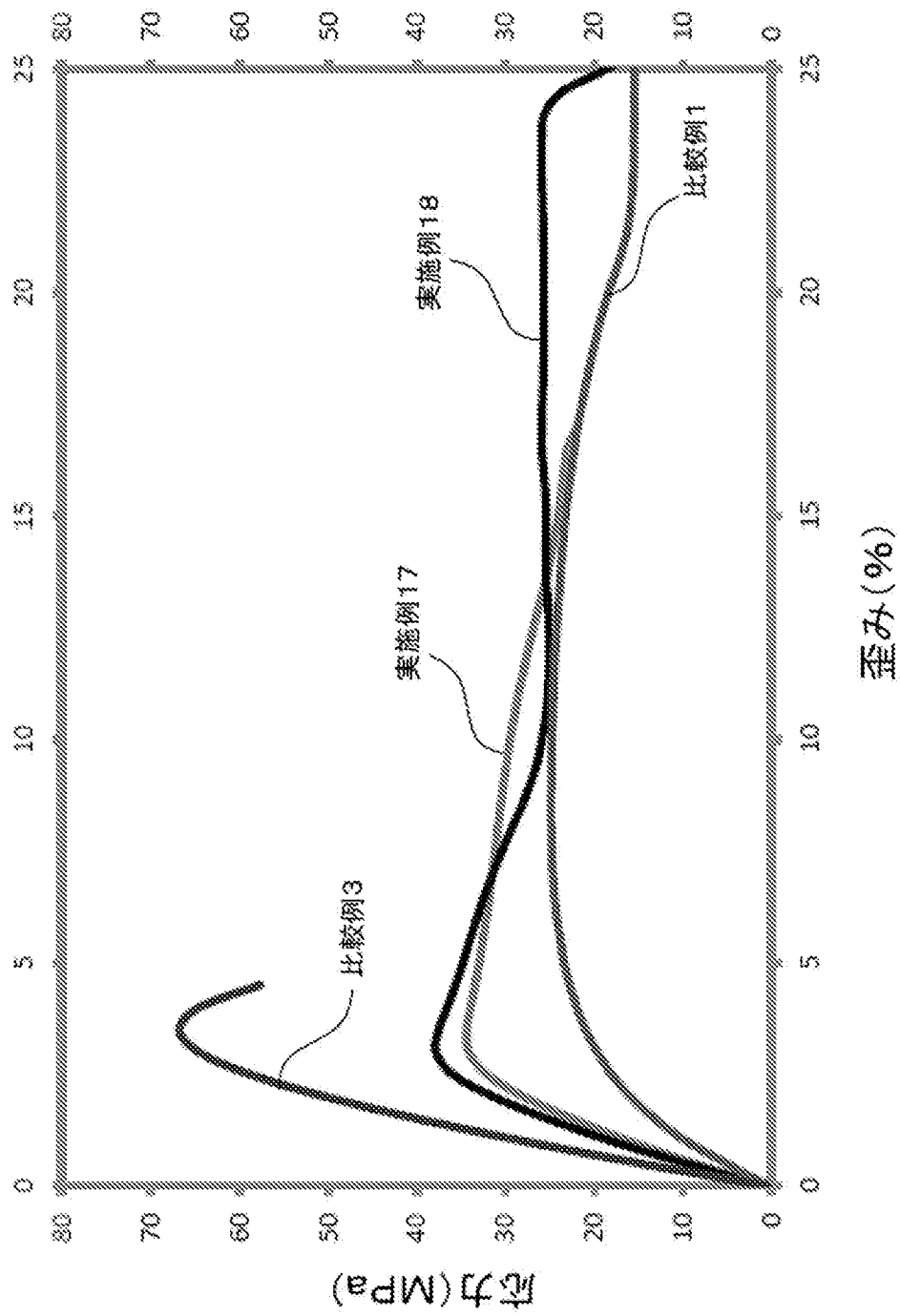
[図13]



[図14]



[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050757

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/06(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/16, B65D1/00, C08J3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-058329 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 18 March 2010 (18.03.2010), claims 1 to 17; paragraphs [0025], [0032] to [0036], [0058] to [0072]; table 1; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-8 2, 5-12
X A	JP 2011-132525 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 July 2011 (07.07.2011), claims 1 to 7; paragraph [0109]; tables 1, 3, example 14; paragraph [0114] (Family: none)	1, 2, 9-12 3-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 April, 2013 (02.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/050757

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-021067 A (Unitika Ltd.), 03 February 2011 (03.02.2011), claims 1 to 5; paragraphs [0002], [0063]; table 2, examples 27 to 32 (Family: none)	1, 3, 9-12 2, 4, 6-12 5
X Y A	JP 2011-201980 A (Daiwa Can Co.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims 1, 2; paragraphs [0001], [0019], [0030]; tables 1 to 3 (Family: none)	1, 3 2, 4, 6-11 5
X Y A	JP 2008-111043 A (Inoac Corp.), 15 May 2008 (15.05.2008), claim 1; paragraphs [0001], [0002], [0019] to [0021], [0028], [0040] to [0041]; table 1, example 4 (Family: none)	1, 12 2, 5-8 3, 4, 9-11
Y	JP 2006-077063 A (Kaneka Corp.), 23 March 2006 (23.03.2006), claim 1; paragraphs [0022], [0036] (Family: none)	4
A	JP 2010-222482 A (Yamato Esulon Co., Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), entire text (Family: none)	1-12
A	WO 2010/061872 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 03 June 2010 (03.06.2010), entire text & US 2011/0282006 A1 & EP 2359999 A1 & CN 102227293 A & KR 10-2011-0086836 A	6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L23/06(2006.01)i, B65D1/00(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i,
C08L67/04(2006.01)i, C08L101/16(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L1/00-101/16, B65D1/00, C08J3/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JST7580(JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-058329 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010.03.18, 請求項 1-17, [0025], [0032]-[0036], [0058]-[0072], [表 1], [図 1]-[図 5] (ファミリーなし)	1-8 2, 5-12
X A	JP 2011-132525 A (三洋化成工業株式会社) 2011.07.07, 請求項 1-7, [0109], [表 1] 及び [表 3] の実施例 14, [0114] (ファミリーなし)	1, 2, 9-12 3-8

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 2 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

武貞 亜弓

4 J

3 1 3 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2011-021067 A (ユニチカ株式会社) 2011. 02. 03, 請求項 1-5, [0002], [0063], [表 2] の実施例 27-32 (ファミリーなし)	1, 3, 9-12 2, 4, 6-12 5
X Y A	JP 2011-201980 A (大和製罐株式会社) 2011. 10. 13, 請求項 1, 2, [0001], [0019], [0030], [表 1]-[表 3] (ファミリーなし)	1, 3 2, 4, 6-11 5
X Y A	JP 2008-111043 A (株式会社イノアックコーポレーション) 2008. 05. 15, 請求項 1, [0001], [0002], [0019]-[0021], [0028] [0040]-[0041], [表 1] の実施例 4 (ファミリーなし)	1, 12 2, 5-8 3, 4, 9-11
Y	JP 2006-077063 A (株式会社カネカ) 2006. 03. 23, 請求項 1, [0022], [0036] (ファミリーなし)	4
A	JP 2010-222482 A (ヤマトエスロン株式会社) 2010. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2010/061872 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2010. 06. 03, 全文 & US 2011/0282006 A1 & EP 2359999 A1 & CN 102227293 A & KR 10-2011-0086836 A	6-8