



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104334615 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201380024251.7

(22)申请日 2013.02.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104334615 A

(43)申请公布日 2015.02.04

(30)优先权数据
2012-053828 2012.03.09 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.11.07

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2013/055022 2013.02.26

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/133093 JA 2013.09.12

(73)专利权人 DIC株式会社
地址 日本国东京都
专利权人 星光PMC株式会社
国立大学法人京都大学
地方独立行政法人京都市产业技
术研究所

(72)发明人 矢野浩之 佐藤明弘 吉村知章
五十岚优子 荒崎大辅 中坪文明

奥村博昭 仙波健 北川和男
片冈弘匡 新谷和弘

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 蒋亭

(51)Int.Cl.
C08J 3/20(2006.01)
C08J 3/205(2006.01)
C08L 1/02(2006.01)
C08L 101/00(2006.01)
D06M 13/192(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开平2005042283 A,2005.02.17,(续)
审查员 王卓

权利要求书3页 说明书39页 附图6页

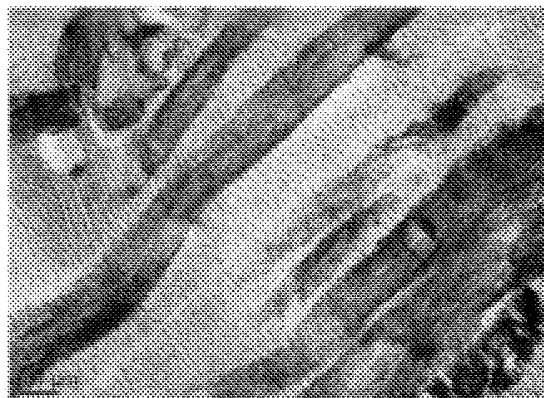
(54)发明名称

包含改性微纤化植物纤维的树脂组合物的
制造方法、以及该树脂组合物

(57)摘要

本发明提供一种树脂组合物的制造方法,该
方法可以利用简便的工序在疏水性高的树脂中
使微纤化植物纤维均匀地分散,可以提高将所得
的树脂组合物成形而成的成形材料的机械强度。
另外,本发明还提供一种耐热性优异的低线性热
膨胀的树脂组合物。本发明涉及一种树脂组合物的
制造方法,其包括下述工序,即将热塑性树脂
或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维
(B)或改性植物纤维(b)在有机液体(C)的存在下
混合,所述改性微纤化植物纤维(B)或改性植物

纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')或植物纤维
(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸
酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的。



[接上页]

(56)对比文件

Betiana A.Acha. “Composites from PMMA modified thermosets and chemically treated woodflour”.《Polymer engineering and science》.2004,第43卷(第5期),第999-1010页.

Betiana A.Acha. “Composites from PMMA modified thermosets and chemically treated woodflour”.《Polymer engineering and science》.2004,第43卷(第5期),第999-1010页.

1. 一种树脂组合物的制造方法,其包括下述工序(1),即,

将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)在有机液体(C)的存在下混合,所述改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的,

所述有机液体(C)为选自低级醇;酯;选自戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷和癸烷中的烃;酮;以及醚中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的树脂组合物的制造方法,其包括工序(2),即,进一步对工序(1)中得到的混合物进行混炼。

3. 根据权利要求2所述的树脂组合物的制造方法,其中,

工序(1)中的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是改性植物纤维(b),在工序(2)的混炼中,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性植物纤维(b)解纤,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中,使改性微纤化植物纤维(B)分散。

4. 一种树脂组合物的制造方法,其是包括下述工序(1)和工序(2)的制造方法,即,

所述工序(1)是将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性植物纤维(b)在水(C')的存在下混合的工序,所述改性植物纤维(b)是将植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的;所述工序(2)是进一步对工序(1)中得到的混合物进行混炼的工序,

其中,

在工序(2)的混炼中,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性植物纤维(b)解纤,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中,使改性微纤化植物纤维(B)分散,

能够使植物纤维(b')溶胀的液体含有选自酰胺系溶剂、以及亚砷系溶剂中的至少1种。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,

能够使微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')溶胀的液体含有选自酰胺系溶剂、以及亚砷系溶剂中的至少1种。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,

有机液体(C)是选自乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、二噁烷以及乙酸乙酯中的至少1种。

7. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,

改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中的羧基是未改性的,或者改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是改性为羧酸盐、羧酰胺或烷氧羰基的改性微纤化植物纤维或改性植物纤维。

8. 一种树脂组合物的制造方法,其包括下述工序(1),即,

将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)在有机液体(C)的存在下混合,所述改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的,

所述改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中的羧基是未改性的,或者改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是改性为碱土金属盐的羧酸盐、羧酰胺或烷氧羰基的改性微纤化植物纤维或改性植物纤维。

9. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物的制造方法, 其中,
改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的配合量相对于热塑性树脂或热固化性树脂(A)100质量份为0.1~1000质量份。

10. 根据权利要求2~4中任一项所述的树脂组合物的制造方法, 其中,
所述工序(2)是进一步在抗氧剂的存在下对所述工序(1)中得到的混合物进行混炼的工序。

11. 根据权利要求1~4中任一项所述的树脂组合物的制造方法, 其中,
所述工序(1)的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得的。

12. 一种树脂组合物, 其利用权利要求1~11中任一项所述的树脂组合物的制造方法而制造。

13. 一种树脂成形材料, 其包含权利要求12所述的树脂组合物。

14. 一种树脂成形体, 其将权利要求13所述的树脂成形材料成形而成。

15. 一种改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b), 其通过将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得。

16. 一种树脂组合物, 其是包含热塑性树脂及改性微纤化植物纤维(B)的树脂组合物, 其中,

在树脂组合物中热塑性树脂形成片状层, 该片状层在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成,

所述改性微纤化植物纤维(B)是将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得到的。

17. 一种树脂组合物, 其是包含热塑性树脂及改性微纤化植物纤维(B)的树脂组合物, 其中,

改性微纤化植物纤维(B)是将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得到的,

在树脂组合物中, 热塑性树脂形成片状层, 该片状层在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成,

在树脂组合物中, 具有在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向相同的方向上发生了单轴取向的树脂的纤维状芯,

在改性微纤化植物纤维(B)与该纤维状芯之间, 树脂的片状层在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成。

18. 根据权利要求17所述的树脂组合物, 其中,

所述改性微纤化植物纤维(B)是将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得到的。

19. 一种树脂组合物, 其是包含热塑性树脂、以及包含改性微纤化植物纤维(B)和/或改性植物纤维(b)的树脂组合物,

该改性微纤化植物纤维(B)及改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')和/或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得到的。

20. 根据权利要求16~19中任一项所述的树脂组合物, 其中,

所述热塑性树脂是选自聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、以及聚缩醛系树脂中的至少1种树脂。

21. 根据权利要求20所述的树脂组合物, 其中,

所述聚烯烃系树脂为聚乙烯。

22. 根据权利要求16~19或21中任一项所述的树脂组合物, 其还含有抗氧化剂。

23. 一种树脂成形材料, 其包含权利要求16~22中任一项所述的树脂组合物。

24. 一种树脂成形体, 其将权利要求23所述的树脂成形材料成形而成。

包含改性微纤化植物纤维的树脂组合物的制造方法、以及该树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及包含利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的改性微纤化植物纤维的树脂组合物的制造方法、以及树脂组合物。

背景技术

[0002] 微纤化植物纤维由于具有轻质、高强度、高弹性模量、低线性热膨胀之类的优异特性,因此作为树脂等的加强材料而广为人知。但是,微纤化植物纤维的亲水性非常高,因此缺乏与聚丙烯、聚乙烯等疏水性高的树脂的亲水性,若只是利用双轴挤出机械等机械性地进行混炼,则无法均匀地混合,其结果是,所得的复合材料的机械物性也不能说良好。

[0003] 因此,如专利文献1~3所示,进行过很多意图通过对微纤化植物纤维进行疏水改性而提高其在树脂中的分散性的尝试。

[0004] 专利文献1中,通过将利用酰基卤对浆粕进行酯化而得的疏水改性浆粕在水系介质中进行珠磨机处理,从而制备了疏水改性微纤化植物纤维。另外,通过将所得的含水的疏水改性微纤化植物纤维与树脂混炼,从而得到了由疏水改性微纤化植物纤维和树脂构成的复合材料。

[0005] 在将此种含水的疏水改性微纤化植物纤维与树脂混合的情况下,由于所含有的水的影响,而无法使疏水改性微纤化植物纤维在树脂中充分地分散,因而存在无法充分地发挥出复合材料的抗拉强度、弹性模量等机械物性的问题。

[0006] 专利文献2中,在水系中进行了纤维素系纤维的改性。由于微纤化植物纤维的凝聚性明显高,因此亲和性较高,即使在水中也很难将微纤化植物纤维完全地均匀分散。因此,当在水系中进行疏水化时,在使用纤维素纤维、或微纤化植物纤维中的任一种的情况下,都只能对其极表面的部分进行疏水改性。因而,若在混炼时施加剪切力,则会出现未被疏水改性的纤维素面,因此,不仅难以使纤维素纤维完全地在树脂中分散,而且作为结果,该未改性的微纤化植物纤维部分会成为粘接不良部,引起破坏,因此无法获得优异的机械物性的复合材料。

[0007] 专利文献3中,微纤化植物纤维的改性是在缺乏纤维素溶胀性的甲苯中实施的,而不是在像本发明那样的纤维素溶胀性的溶剂中进行,因此,难以均匀地进行微纤化植物纤维的表面改性。因此,与专利文献2相同,微纤化植物纤维在树脂中的分散状态不能说充分,其结果是,无法得到优异机械物性的复合材料。

[0008] 如此所述,在制造包含微纤化植物纤维的成形材料时,在使用了聚乙烯、聚丙烯等疏水性高的热塑性树脂的情况下,微纤化植物纤维的分散性差,要获得更好的机械强度非常困难。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2011-213754号

[0012] 专利文献2:日本特开2010-106251号

[0013] 专利文献3:日本特开2011-105799号

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 本发明的主要目的在于,提供一种树脂组合物的制造方法,其可以利用简便的工序而使微纤化植物纤维均匀地分散在疏水性高的树脂中,可以提高将所得的树脂组合物成形而成的成形材料的机械强度。

[0016] 用于解决课题的方法

[0017] 本发明人等为了解决上述课题反复进行了深入研究,结果发现,将植物纤维或微纤化植物纤维在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行酯化,将由此得到的改性植物纤维、或改性微纤化植物纤维在有机液体存在下混合到热塑性树脂或热固化性树脂中,然后进行混炼,由此可以提高改性微纤化植物纤维的分散性,进而可以提高所得的成形材料的机械强度。

[0018] 本发明是基于此种见解并进一步反复进行深入研究而完成的发明。即,本发明提供下述项所示的树脂组合物的制造方法、以及树脂组合物。

[0019] 第一项.一种树脂组合物的制造方法,其包括工序(1),即,将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)在有机液体(C)的存在下混合,所述改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的。

[0020] 所述工序(1)包括:在能够使微纤化植物纤维(B')溶胀的液体中,将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性,将由此而得的改性微纤化植物纤维(B)与热塑性树脂或与热固化性树脂(A)在有机液体(C)的存在下混合;以及在能够使植物纤维(b')溶胀的液体中,将植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性,将由此而得的改性植物纤维(b)与热塑性树脂或与热固化性树脂(A)在有机液体(C)的存在下混合。

[0021] 第二项.根据第一项所述的树脂组合物的制造方法,其还包括工序(2),即,进一步对工序(1)中得到的混合物进行混炼。

[0022] 第三项.根据第二项所述的树脂组合物的制造方法,其特征在于,工序(1)中的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是改性植物纤维(b),其中,在工序(2)的混炼中在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性植物纤维(b)解纤,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中,使改性微纤化植物纤维(B)分散。

[0023] 第四项.一种树脂组合物的制造方法,其特征在于,是包括工序(1)和工序(2)的树脂组合物的制造方法,所述工序(1)是将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性植物纤维(b)在水(C')的存在下混合的工序,所述改性植物纤维(b)是将植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的;所述工序(2)是进一步对工序(1)中得到的混合物进行混炼的工序,其中,

[0024] 在工序(2)的混炼中在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性植物纤维(b)解纤,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性微纤化植物纤维(B)分散。

[0025] 第五项.根据第一项~第四项中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其特征在于,能够使微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')溶胀的液体含有选自酰胺系溶剂、以及亚砷系溶剂中的至少1种。

[0026] 第六项.根据第一项~第三项以及第五项中任一项中所述的树脂组合物的制造方法,其中,有机液体(C)是选自低级醇、酯、烃、酮及醚中的至少1种。

[0027] 第七项.根据第一项~第六项中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中的羧基是未改性的,或者改性为羧酸盐、羧酰胺或烷氧羰基的改性微纤化植物纤维或改性植物纤维。

[0028] 第八项.根据第七项所述的树脂组合物的制造方法,其中,羧酸盐是碱土金属盐。

[0029] 第九项.根据第一项~第八项中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的配合量相对于热塑性树脂或热固化性树脂(A) 100质量份为0.1~1000质量份。

[0030] 第十项.根据第二项~第九项中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,所述工序(2)是在抗氧剂的存在下进一步对所述工序(1)中得到的混合物进行混炼的工序。

[0031] 第十一项.根据第一项~第十项中任一项所述的树脂组合物的制造方法,其中,所述工序(1)的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得的。

[0032] 第十二项.一种树脂组合物,其是利用第一项~第十一项中任一项所述的树脂组合物的制造方法而制造的。

[0033] 第十三项.一种树脂成形材料,其包含第十二项所述的树脂组合物。

[0034] 第十四项.一种树脂成形体,其是将第十三项所述的树脂成形材料成形而成的。

[0035] 第十五项.一种改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b),其是通过将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得的。

[0036] 第十六项.一种树脂组合物,其是包含热塑性树脂及改性微纤化植物纤维(B)的树脂组合物,其中,

[0037] 改性微纤化植物纤维(B)是将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的,

[0038] 在树脂组合物中热塑性树脂形成片状层,该片状层在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成。

[0039] 第十七项.一种树脂组合物,其是包含热塑性树脂及改性微纤化植物纤维(B)的树脂组合物,其中,

[0040] 改性微纤化植物纤维(B)是将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的,

[0041] 在树脂组合物中热塑性树脂形成片状层,该片状层在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成,

[0042] 所述树脂组合物具有在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向相同的方向上发生了单轴取向的树脂的纤维状芯,

[0043] 在改性微纤化植物纤维(B)与该纤维状芯之间,树脂的片状层在与改性微纤化植

物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成。

[0044] 第十八项.根据第十六项或第十七项所述的树脂组合物,其中,所述改性微纤化植物纤维(B)是将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得的。

[0045] 第十九项.一种树脂组合物,其是含有热塑性树脂、以及含有改性微纤化植物纤维(B)和/或改性植物纤维(b)的树脂组合物,其中,

[0046] 该改性微纤化植物纤维(B)及改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')和/或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性处理、以及酰化处理而得的。

[0047] 第二十项.根据第十六项~第十九项中任一项所述的树脂组合物,其中,所述热塑性树脂是选自聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、以及聚缩醛系树脂中的至少1种树脂。

[0048] 第二十一项.根据第二十项所述的树脂组合物,其中,所述聚烯烃系树脂是聚乙烯。

[0049] 第二十二项.根据第十六项~第二十一项中任一项所述的树脂组合物,其还包含抗氧化剂。

[0050] 第二十三项.一种树脂成形材料,其包含第十六项~第二十二项中任一项所述的树脂组合物。

[0051] 第二十四项.一种树脂成形体,其是将第二十三项所述的树脂成形材料成形而成的。

[0052] 以下,对本发明进行详述。

[0053] 本发明的树脂组合物的制造方法包括如下的工序,即,将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)在有机液体(C)的存在下(或者在特定的条件下,是在水(C')的存在下)混合,所述改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)是将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的。

[0054] 作为热塑性树脂,可以举出烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚缩醛系树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯系树脂、聚酯树脂、聚砜树脂、三乙酰化纤维素、二乙酰化纤维素等纤维素系树脂等。

[0055] 作为烯烃系树脂,可以举出各种聚乙烯系树脂(例如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、生物聚乙烯)、聚丙烯系树脂、氯乙烯树脂、苯乙烯树脂、(甲基)丙烯酸类树脂、乙烯基醚树脂等。

[0056] 作为聚酰胺系树脂,可以例示出聚酰胺6(PA6、 ϵ -己内酰胺的开环聚合物)、聚酰胺66(PA66、聚己二酰己二胺)、聚酰胺11(PA11、将十一内酰胺开环缩聚而得的聚酰胺)、聚酰胺12(PA12、将十二内酰胺开环缩聚而得的聚酰胺)等。

[0057] 作为聚酯系树脂,可以例示出聚乳酸、聚己内酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等。

[0058] 作为热固化性树脂,例如可以使用酚醛树脂、尿素树脂、蜜胺树脂、不饱和聚酯树脂、环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、聚氨酯树脂、硅树脂、聚酰亚胺树脂等热固化性树脂等。这些树脂既可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0059] 另外,也可以作为相溶化剂而并用向上述的热塑性树脂或热固化性树脂中加成马来酸酐或环氧基等而导入有极性基团的树脂、例如马来酸酐改性聚乙烯树脂、马来酸酐改性聚丙烯树脂、市售的各种相溶化剂。这些树脂既可以单独使用,也可以作为2种以上的混合树脂来使用。另外,在作为2种以上的混合树脂使用的情况下,也可以将马来酸酐改性树脂与其他的聚烯烃系树脂组合使用。

[0060] 在使用将马来酸酐改性树脂与其他的聚烯烃系树脂组合而得的混合树脂的情况下,作为马来酸酐改性树脂的含有比例,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中,优选为1~40质量%左右,更优选为1~20质量%左右。作为用作混合树脂时的具体例,更具体而言,可以举出马来酸酐改性聚丙烯系树脂和聚乙烯树脂、或聚丙烯树脂、马来酸酐改性聚乙烯树脂和聚乙烯树脂、或聚丙烯树脂等。

[0061] 改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)可以通过将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得到。

[0062] 改性微纤化植物纤维(B)是通过在能够使微纤化植物纤维(B')溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐对微纤化植物纤维(B')进行改性而得到的。改性植物纤维(b)是通过在能够使植物纤维(b')溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐对植物纤维(b')进行改性而得到的。

[0063] 作为含有用作微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')的原料的植物纤维的材料(含有植物纤维的材料),可以举出由木材、竹子、麻、黄麻、洋麻、棉、甜菜、农产物残余废弃物、布等天然植物纤维原料得到的浆粕、人造丝或赛璐玢等再生纤维素纤维等。特别是可以将浆粕作为优选的原材料举出。

[0064] 作为所述浆粕,可以将对植物原料进行化学、或机械、或者两者并用地进行浆粕化而得的化学浆(牛皮纸浆(KP)、亚硫酸纸浆(SP))、半化学浆(SCP)、化学细磨纸浆(CGP)、化学机械浆(CMP)、磨石磨木浆(GP)、盘磨机械浆(RMP)、热磨机械浆(TMP)、化学热磨机械浆(CTMP)、以及以这些植物纤维作为主成分的脱墨废纸浆、瓦楞纸废纸浆、杂志废纸浆作为优选的浆粕而举出。这些原材料可以根据需要进行脱木质素、或漂白,调整该植物纤维中的木质素量。

[0065] 在这些浆粕当中,特别优选纤维的强度大的来自于针叶树的各种牛皮纸浆(针叶树未漂白牛皮纸浆(以下有时称作NUKP)、针叶树曝氧未漂白牛皮纸浆(以下有时称作NOKP)、针叶树漂白牛皮纸浆(以下有时称作NBKP))。

[0066] 成为原料的植物纤维主要由纤维素、半纤维素、木质素构成。含有植物纤维的材料中的木质素含量通常为0~40质量%左右,优选为0~10质量%左右。木质素含量的测定可以利用Klason法测定。

[0067] 作为制备改性微纤化植物纤维(B)的方法,可以举出如下等方法,即,将前述所举出的植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行酯化,制备出改性植物纤维(b)后,将改性植物纤维(b)解纤;或将前述所举出的植物纤维(b')解纤,制备微纤化植物纤维(B'),其后将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行酯化。

[0068] 作为将改性植物纤维(b)或未改性的植物纤维(b')解纤的方法,可以采用公知的方法,例如可以使用下述方法,即,通过将前述含有植物纤维的材料的水悬浊液、浆料利用

匀料机、高压均化器、研磨机、单轴或多轴混炼机、珠磨机等机械地进行磨碎、或者打浆,从而进行解纤的方法。根据需要,也可以将上述的解纤方法组合在一起进行处理。

[0069] 在使用多轴混炼机的情况下,从获取的容易度等观点考虑,优选双轴混炼机。

[0070] 在使用单轴或多轴混炼机的情况下,螺杆的圆周速度的下限值通常为45m/分钟左右。螺杆的圆周速度的下限值优选为60m/分钟左右,特别优选为90m/分钟左右。另外,螺杆的圆周速度的上限值通常为200m/分钟左右。螺杆的圆周速度的上限值优选为150m/分钟左右,特别优选为100m/分钟左右。

[0071] 本发明中所使用的混炼机的L/D(螺杆直径D与混炼部的长度L之比)通常为15~60左右,优选为30~60左右。

[0072] 利用单轴或多轴混炼机的解纤时间也会根据含有植物纤维的材料种类、所述混炼机的L/D等而不同,然而如果是在所述的L/D的范围内,则通常为30~60分钟左右,优选为30~45分钟左右。

[0073] 供于借助混炼机而进行的解纤的次数(轮次)也会根据所需的微纤化植物纤维的纤维直径、纤维长度、以及所述混炼机的L/D等而变化,然而通常为1~8次左右,优选为1~4次左右。若轮次太多,则虽然植物纤维的解纤进一步推进,然而同时还产生发热,因此会使纤维素着色、或导致热损伤(片材强度的降低)。

[0074] 混炼机的螺杆中的混炼部中,进行混炼的部位(区段)既可以是1处,也可以存在2处以上。

[0075] 另外,在存在2处以上的混炼部的情况下,也可以在各混炼部之间具有1个或2个以上的堤坝结构(blocking structures)(回挡(traps))。需要说明的是,本发明中,若螺杆的圆周速度为45m/分钟以上,则与以往的螺杆的圆周速度相比相当大,因此,为了减轻对混炼机的负荷,更优选不具有堤坝结构。

[0076] 对于构成双轴混炼机的二根螺杆的旋转方向,只要可以使改性植物纤维(b)或未改性的植物纤维(b')解纤,那么可以是不同方向、相同方向中的任一种情况。另外,构成双轴混炼机的二根螺杆的啮合有完全啮合型、不完全啮合型、非啮合型,而作为本发明的解纤中所用的啮合,优选完全啮合型。

[0077] 螺杆长度与螺杆直径之比(螺杆长度/螺杆直径)只要为20~150左右即可。作为具体的双轴混炼机,可以使用(株)Technovel制“KZW”、“WDR”、“MFU”、日本制钢所制“TEX”、东芝机械公司制“TEM”、Coperion公司制“ZSK”、(株)神户制钢所“LCM”等。

[0078] 借助单轴或多轴混炼机的解纤处理是通过使用植物纤维(b')或改性植物纤维(b)和分散介质来制成悬浊液并对该悬浊液进行混炼而进行的。

[0079] 作为借助单轴或多轴混炼机而进行的解纤处理中的利用植物纤维与分散介质的混合而得到的悬浊液中的植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的固体成分浓度,通常为10~70质量%左右,优选为20~50质量%左右。通过将植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的固体成分浓度设为10质量%以上,从而可以将植物纤维(b')或改性植物纤维(b)均匀地解纤,然而若将植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的固体成分浓度设为70质量%以上,则双轴解纤时植物纤维(b')或改性植物纤维(b)就会在混炼机内堵塞、或对双轴施加过度的扭矩,双轴混炼机的工作变得不稳定,因此从生产性、以及所得的微纤化植物纤维(B')或改性微纤化植物纤维(B)的性状这两方面考虑而不优选。

[0080] 另外,对于借助单轴或多轴混炼机而进行解纤时的温度,没有特别的制约,然而通常可以在0~100℃下进行,特别优选的温度是0~50℃。

[0081] 另外,在利用研磨机将植物纤维(b')或改性植物纤维(b)进行解纤的情况下,研磨机通常利用在含有植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的浆料在上下2片磨石之间通过时所产生的剪切力或冲击力、离心力来进行解纤,然而若植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的浓度过高,则会堵塞,若过低,则纤维就会不受剪切地直接通过,因此通常将植物纤维(b')或改性植物纤维(b)利用分散介质来稀释为0.1~5.0质量%、优选为0.1~2%、更优选为0.5~1.5%左右,从而以浆料的形式投入到研磨机中,进行解纤处理。由于解纤时的负荷,浆料的温度升高。在利用1个轮次无法得到目标解纤度的微纤化植物纤维的情况下,可以通过反复进行研磨机处理来得到目标解纤度的微纤化植物纤维(B')或改性微纤化植物纤维(B)。具体而言,可以利用增幸产业(株)制“Super Masscolloider”或(株)栗田机械制作所的“Pure Finemill”等市售的装置。

[0082] 作为将植物纤维(b')或改性植物纤维(b)利用珠磨机解纤的方法,可以举出使用植物纤维(b')或改性植物纤维(b)和分散介质来制成悬浊液,且对该悬浊液进行解纤的方法。作为所使用的分散介质,可以使用与所述借助单轴或多轴混炼机而进行的解纤处理中所用的分散介质相同的分散介质。

[0083] 作为在借助珠磨机而进行的解纤处理中所用的悬浊液中所含的植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的固体成分浓度,优选为0.3~2质量%左右,更优选为0.5~1.8质量%左右,进一步优选为0.7~1.5质量%左右。通过将悬浊液中所含的植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的含有比例设定为0.3质量%以上,由此可以抑制由珠子之间的碰撞所造成的珠子的磨损,可以使生产性提高。另外,通过将植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的固体成分浓度设定为2质量%以下,由此可以抑制粘度升高,可以使操作效率提高。另外,还可以防止珠磨机容器内的堵塞等。

[0084] 作为在制备利用借助单轴或多轴混炼机、研磨机、珠磨机等机械性处理来进行解纤的植物纤维(b')或改性植物纤维(b)的悬浊液时所用的分散介质,只要是可以将这些植物纤维分散的液体,就没有特别限制,例如可以举出水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇等碳数1~4的醇、乙二醇、丙二醇、聚乙二醇、乙二醇单甲醚、四氢呋喃等醚系溶剂、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺系溶剂,它们可以单独使用,或者并用2种以上的溶剂。

[0085] 但是,在植物的细胞壁中,宽4nm左右的纤维素微纤(单纤维素纳米纤维)形成多束而得的宽数十纳米的纤维素微纤束作为最小单元而存在。它是植物的基本骨架物质(基本元素)。此外,该纤维素微纤束会集而形成植物的骨架。本发明中,所谓“微纤化植物纤维”,是将含有植物纤维的材料(例如木材浆粕等)的纤维解开至纳米尺寸水平的纤维。

[0086] 在将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性时,在能够使微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')溶胀的液体中使其改性。

[0087] 作为能够使其溶胀的液体,可以举出二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、六甲基磷酸三酰胺等酰胺系溶剂、或二甲亚砜(DMSO)等。这些液体既可以单独使用1种,也可以混合使用2种以上。它们当中,更优选为NMP、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺及DMSO。

[0088] 另外,也可以在不妨碍上述的溶剂的效果的范围中并用不与烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐反应的有机溶剂。作为具体例,为二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等卤素系溶剂、丙酮、甲乙酮(MEK)等酮系溶剂;四氢呋喃(THF)、二噁烷等环状醚系溶剂、乙二醇、丙二醇、聚乙二醇等醇类的二甲基化物、二乙基化物等醚系溶剂、己烷、庚烷、苯、甲苯等非极性溶剂、或它们的混合溶剂。另外,也可以使用选自它们当中的2种以上的混合溶剂。

[0089] 作为烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐,可以例示出由具有来自于碳数4~30的烯烃的骨架和马来酸酐骨架的化合物所制备的化合物。

[0090] 具体而言,作为烷基琥珀酸酐,可以例示出辛基琥珀酸酐、十二烷基琥珀酸酐、十六烷基琥珀酸酐、十八烷基琥珀酸酐等,作为烯基琥珀酸酐,可以例示出戊烯基琥珀酸酐、己烯基琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、癸烯基琥珀酸酐、十一烯基琥珀酸酐、十二烯基琥珀酸酐、十三烯基琥珀酸酐、十六烯基琥珀酸酐、十八烯基琥珀酸酐等。它们也可以单独使用1种,另外,从可以控制疏水性、耐水性等性状的观点考虑,也可以并用2种以上。

[0091] 另外,作为来自于碳数4~30的烯烃的骨架,可以例示出在末端具有不饱和键的聚烯烃的热解物、或烯烃的聚合物。例如,可以使用与日本特开2006-316202中公开的方法相同的方法,通过加热分子量较低的聚烯烃而得到在末端具有不饱和键的碳数4~30的聚烯烃的热解物。

[0092] 作为在末端具有不饱和键的聚烯烃的热解物,优选为聚丙烯的热解物。聚丙烯的热解物优选碳数为9~21,更优选碳数为12~18。该情况下,作为烯基琥珀酸酐,就成为聚烯烃的热解物-琥珀酸酐。

[0093] 作为在末端具有不饱和键的烯烃的聚合物,优选为丙烯的低聚物。丙烯的低聚物优选碳数为9~21,更优选碳数为12~18。该情况下,作为烯基琥珀酸酐,就成为丙烯的低聚物-琥珀酸酐。

[0094] 另外,作为烷基琥珀酸酐,可以例示出在所述的烯基琥珀酸酐的不饱和键上加成氢而得的氢化物。

[0095] 此外,也可以在不妨碍烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性的效果的范围中,对烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性微纤化植物纤维(B)、或烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性植物纤维(b)进一步进行甲基化、乙基化等醚化、和/或酰化改性。

[0096] 另外,也可以在对微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')进行甲基化、乙基化等醚化、和/或酰化改性后,进行烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性。

[0097] 也可以与烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性微纤化植物纤维(B)或烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性植物纤维(b)的制备分开地,在对微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')进行甲基化、乙基化等醚化、和/或酰化改性而制备出改性微纤化植物纤维或改性植物纤维后,再与烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性微纤化植物纤维(B)或烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性植物纤维(b)混合。

[0098] 作为酰化改性,可以例示出乙酰基、苯甲酰基、甲基丙烯酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、己酰基、庚酰基、辛酰基、壬酰基、癸酰基、十一烷酰基、十二烷酰基、肉豆蔻酰基、棕榈酰基、硬脂酰基、新戊酰基、2-甲基丙烯酰氧基乙基异氰基(2-methacryloyloxyethylisocyanoyl)等。所导入的官能团既可以是1种,也可以是2种以上。

[0099] 对于上述将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀

酸酐进行酯化时的烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐的添加量,相对于构成微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')的纤维素的葡萄糖单元1摩尔,优选为0.1~200摩尔左右。需要说明的是,既可以在相对于微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')过剩地加入烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐后,使之反应至规定的取代度(DS),然后使反应停止,也可以加入所需最小限度的烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐,通过调整反应时间、温度、催化剂量等而使之反应至规定的DS。

[0100] 另外,也可以不使烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐全都与微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')进行酯化,而是一部分以未反应的状态残存。

[0101] 作为将微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行酯化时的反应温度,优选为20~160℃左右,更优选为40~120℃左右,进一步优选为60~100℃左右。温度高,则微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')与烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐的反应效率变高,因而优选,然而若温度过高,则会引起一部分植物纤维的劣化,因此优选设为如上所述的温度范围。

[0102] 微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')与烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐的反应即使不使用催化剂,只要充分地进行脱水,也可以通过加热而进行一定程度,然而若使用催化剂,则可以在更加温和的条件下,并且以高效率进行酯化反应,从这一点考虑更加优选。

[0103] 作为酯化反应中使用的催化剂,可以举出盐酸、硫酸、乙酸等酸催化剂、碱催化剂、胺系催化剂。作为胺系催化剂的具体例,可以举出吡啶、二甲基氨基吡啶(DMAP)等吡啶系化合物、三乙胺、三甲胺、二氮杂二环辛烷等叔胺化合物等,它们当中,从催化剂活性优异的观点考虑,优选吡啶、三乙胺、二甲基氨基吡啶(DMAP)、二氮杂二环辛烷。作为碱催化剂的具体例,可以例示出碳酸钾、碳酸钠、乙酸钾、乙酸钠等碱、或碱土金属的盐。也可以将碱催化剂与胺系化合物并用使用。

[0104] 上述的催化剂的配合量基本上只要为催化剂量即可,然而例如在像吡啶那样为液状的胺化合物的情况下,也可以作为催化剂兼溶剂略多地使用。作为使用量,例如相对于构成微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')的纤维素的葡萄糖单元1摩尔,通常为0.001~10摩尔。既可以在相对于微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')过多地加入催化剂后,使之反应至规定的DS后,使反应停止,也可以加入所需最小限度的催化剂,通过调整反应时间、温度等而使之反应至规定的DS。

[0105] 利用上述的方法得到的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)与纤维素中的羟基和烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐中的琥珀酸酐反应,形成酯键,并且形成羧基。即,烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐通过与羟基的反应而成为烷基琥珀酸的半酯或烯基琥珀酸的半酯,因此,还向改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中导入羧基。

[0106] 存在于改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中的羧基既可以是未改性的,即为羧酸,也可以被改性为羧酸盐、或烷氧羰基、羧酰胺基(carboxyamide group)。作为羧酸盐,可以举出钾盐、钠盐等碱金属盐、镁盐、钙盐等碱土金属盐、胺盐等,然而从可以在维持由树脂组合物形成的成形体的抗拉强度、以及弹性模量的同时提高耐热性的观点考虑,优选碱土金属盐,更优选钙盐。

[0107] 作为使存在于改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中的羧基改性为羧酸盐的方法,可以举出使改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)分散于水等液体中,并

在搅拌的时候添加金属盐分散液的方法等。

[0108] 另外,作为烷氧羰基,优选碳数1~20左右、更优选碳数1~15左右的烷氧羰基。

[0109] 作为将存在于改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中的羧基改性为烷氧羰基的方法,可以举出将改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)分散于水等液体中,并在搅拌的时候添加卤代烷的方法等。

[0110] 对于对微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')进行醚化和/或酰化改性时的改性剂(氯化苯甲酰、醋酸酐、肉豆蔻酸酐等)的添加量,相对于构成微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')的纤维素的葡萄糖单元1摩尔,优选为0.1~200摩尔左右。需要说明的是,既可以在相对于微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')过剩地加入改性剂后,使其反应至规定的取代度(DS),然后使反应停止,也可以加入所需最小限度的改性剂,通过调整反应时间、温度、催化剂量等而使其反应至规定的DS。

[0111] 另外,进行醚化和/或酰化的改性剂也可以不是全都用于使微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')改性,而是一部分以未反应的状态残存。

[0112] 作为对微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')利用改性剂进行醚化和/或酰化改性时的反应温度,优选为20~160℃左右,更优选为40~120℃左右,进一步优选为60~100℃左右。若温度高,则微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')与改性剂的反应效率变高,因而优选,然而若温度过高,则会引起一部分植物纤维的劣化,因此优选设为如上所述的温度范围。

[0113] 微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')与进行醚化和/或酰化的改性剂的反应即使不使用催化剂,只要充分地进行脱水,就可以通过加热而进行一定程度,然而若使用催化剂,则可以在更加温和的条件下、并且以高效率进行醚化和/或酰化反应,从这一点考虑更加优选。催化剂的种类、使用量可以是与上述酯化反应中例示的条件相同的条件。

[0114] 树脂组合物中的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的配合量根据目的而不同,然而例如在将树脂组合物直接成形而制作成形材料的情况下,相对于树脂100质量份,优选为0.5~80质量份左右,更优选为1~70质量份左右,进一步优选为2~50质量份左右。若改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的配合量增大,则所得的成形物的强度、弹性模量提高,因此优选,然而另一方面,树脂的成形时的流动性会降低,因此难以成形为复杂的形状。

[0115] 在上述的微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')与烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐的酯化后,对于所得的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b),为了除去残存的烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐、催化剂等,要进行洗涤。对改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)进行洗涤时的洗涤液既可以与有机液体(C)相同,也可以不同,然而从使工序简化的观点考虑,优选相同。具体而言,可以例示出水、乙醇、异丙醇等低级醇、乙酸乙酯等酯系溶剂、丙酮、甲乙酮等酮、二噁烷、四氢呋喃、乙二醇二甲醚等醚系溶剂、己烷等烃。

[0116] 另外,在上述微纤化植物纤维(B')或植物纤维(b')与进行醚化和/或酰化改性时的改性剂(氯化苯甲酰、醋酸酐、肉豆蔻酸酐等)的反应后,为了除去残存的改性剂、催化剂等,也要进行洗涤。洗涤中所用的洗涤液可以是与上述除去残存的烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐、催化剂等时所用的洗涤液相同的液体。

[0117] 另外,在将胺系催化剂、或碳酸钾、碳酸钠等碱化合物的粉末作为催化剂使用的情

况下,也可以利用中和剂进行中和。作为中和剂,可以举出盐酸、硫酸、硝酸等无机酸、或乙酸等有机酸及它们的水溶液等,优选乙酸水溶液。

[0118] 对于被利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐改性的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的酯取代度(DS)(基于ASA改性的DS),从使亲水性高的植物纤维在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中均匀地分散、或提高植物纤维的耐水性的方面考虑,优选为0.05~2.0左右,更优选为0.1~2.0左右,进一步优选为0.1~0.8左右。

[0119] 对于被进行了甲基化、乙基化等醚化、酰化改性的改性微纤化植物纤维或改性植物纤维的酯取代度(DS)(基于其他的改性的DS),从使亲水性高的植物纤维在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中均匀地分散、或提高植物纤维的耐水性的方面考虑,优选为0.01~2.0左右,更优选为0.05~1.0左右,进一步优选为0.1~0.8左右。其他的改性处理的种类没有特别限定,是导入上述的官能团的改性处理。

[0120] 对于将基于ASA改性的DS与基于其他的改性的DS组合而得的总酯取代度(总DS),从使亲水性高的植物纤维在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中均匀地分散、或提高植物纤维的耐水性的方面考虑,优选为0.05~2.0左右,更优选为0.1~2.0左右,进一步优选为0.1~1.0左右。其他的改性处理的种类没有特别限定,是导入上述的官能团的改性处理。

[0121] 需要说明的是,DS可以在利用洗涤将作为原料使用的烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐、或它们的水解物等副产物除去后,利用重量增加率、元素分析、中和滴定法、FT-IR、¹H-NMR等各种分析方法来确定。

[0122] 在对改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)进行洗涤后,若在改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)中残存有水,则与热塑性树脂或热固化性树脂的分散性变差,产生弹性模量以及抗拉强度的降低。另外,若使改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)完全地干燥,则会在改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)间产生凝聚,在与热塑性树脂或热固化性树脂(A)的混合的工序中不能被均匀地分散,产生弹性模量以及抗拉强度的降低。

[0123] 因此,在上述的洗涤后,优选使用有机液体(C)进行溶剂置换,使改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)存在于有机液体(C)中。

[0124] 作为有机液体(C),可以举出低级醇、酯、烃、酮、醚等。作为低级醇的具体例,可以举出甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、丁醇等碳数1~4的低级醇。作为酯的具体例,可以举出乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯等。作为烃的具体例,可以举出碳数5~10左右的烃,具体而言,可以举出戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷等。作为酮的具体例,可以举出丙酮、甲乙酮等,作为醚的具体例,可以举出二乙醚、二甲醚、四氢呋喃(THF)、二噁烷等。它们当中,优选使用乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、二噁烷、乙酸乙酯等。这些溶剂可以根据目的仅使用1种,或者并用2种以上地使用。

[0125] 需要说明的是,微纤化植物纤维(B')与未解纤的植物纤维相比,比表面积非常大,凝聚性明显高,因此为了使改性微纤化植物纤维(B)与热塑性树脂或热固化性树脂(A)混合、分散,必须在有机液体(C)的存在下进行,然而由于未解纤的植物纤维与微纤化植物纤维相比凝聚性不强,因此可以在水(C')的存在下使改性植物纤维(b)与热塑性树脂或热固化性树脂(A)混合、分散。

[0126] 在将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维

维(b)在有机液体(C)的存在下混合的工序中,作为有机液体(C)的配合量,相对于改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)100质量份,优选为0.1~1000000质量份左右,更优选为1~100,000质量份左右,进一步优选为10~10000质量份左右。通过将有机液体(C)的配合量设定为10质量以上,就可以使改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)均匀地溶胀。另外,通过将有机液体(C)的配合量设定为10000质量以下,就会获得能够降低制造时的成本的效果。

[0127] 另外,也可以在该将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维(B)在有机液体(C)的存在下混合的工序中,在不引起改性微纤化植物纤维(B)的凝聚的范围内向有机液体(C)中混入或者有意地混合水。通常,作为容许的水的量,优选为小于有机液体(C)的20重量%,更优选为小于10重量%。

[0128] 需要说明的是,在与热塑性树脂或热固化性树脂(A)混合的纤维是改性植物纤维(b)的情况下,也可以含有水(C'),可以在水(C')的存在下混合、分散。

[0129] 另外,在上述将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)在有机液体(C)(或水(C'))的存在下混合的工序中,也可以还配合无机盐(D)。通过含有无机盐(D),被酯化了的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)就会与无机粒子相互作用,可以得到树脂组合物的强度、弹性模量等提高的效果。

[0130] 作为无机盐(D),可以举出包含第1族、或第2族的金属的盐,具体而言,可以举出包含第1族、或第2族的金属的乙酸盐、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐等。作为第1族的金属,可以举出钠、钾,作为第2族的金属,可以举出镁、钙、锶、钡等,更具体而言,可以举出硫酸镁、硫酸钡、碳酸钡、碳酸钾、碳酸钙等。无机盐的粒径可以根据目的任意地选择,然而一般而言越小越好。它们当中,碳酸盐的弹性模量提高效果优异,从这一点考虑优选,从容易得到表面积较大的粒径/晶体直径的粉体或容易与改性微纤化植物纤维(B)、改性植物纤维(b)相互作用、以及所得的成形体的着色少的观点考虑,更优选碳酸钙或碳酸钡。

[0131] 无机盐(D)的含量相对于树脂组合物100质量份为0.1~20质量份,优选为0.5~20质量份左右,更优选为1~10质量份左右,进一步优选为1~10质量份左右。通过将无机盐(D)的含量设定为0.1质量份以上,从而可以利用与改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的相互作用,使成形体的力学物性提高。另外,通过将无机盐(D)的含量设定为20质量份以下,从而使树脂、以及改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的相对量不会变少,可以防止强度、弹性模量等力学物性降低、成形性的恶化。

[0132] 另外,也可以在上述热塑性树脂或热固化性树脂(A)、改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)、以及有机液体(C)(或水(C'))以外,还配合任意的添加剂。

[0133] 例如还可以配合相溶化剂;表面活性剂;淀粉类、藻酸等多糖类;明胶、动物胶、酪蛋白等天然蛋白质;丹宁、沸石、陶瓷、金属粉末等无机化合物;抗氧剂;着色剂;增塑剂;香料;颜料;流动调整剂;流平剂;导电剂;防静电干扰剂;紫外线吸收剂;紫外线分散剂;除臭剂;结晶成核剂等添加剂。

[0134] 本发明的树脂组合物优选还含有抗氧剂。

[0135] 作为抗氧剂,可以没有特别限制地使用。作为抗氧剂,优选使用酚系抗氧剂、磷系抗氧剂、二苯基胺衍生物等胺系抗氧剂、硫系抗氧剂、碳酸钙系抗氧剂等。可以单独地或者并用2种以上地使用抗氧剂。通过使用抗氧剂,在使用成形材料制造成形体时,可以进一步

防止成形材料的氧化劣化,可以进一步防止成形体的着色或强度降低。

[0136] 作为酚系抗氧化剂,可以举出2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、1,3,5-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)三聚异氰酸酯、四{3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)丙酰氧基甲基}甲烷等。其中,优选受阻酚系化合物,例如可以以BASA公司制“IRGANOX 1010”、“IRGANOX1045ML”、住友化学制“Sumilizer GA-80”、“Sumilizer WX-R”来获取。

[0137] 作为磷系抗氧化剂,可以举出亚磷酸烷基酯、亚磷酸烷基芳基酯、亚磷酸烷基酯、亚磷酸芳基酯等,具体而言,可以例示出季戊四醇二亚磷酸二硬脂基酯、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-联苯基亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、双(2,4-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二亚磷酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-双十三烷基亚磷酸酯-5-叔丁基苯基)丁烷等。可以作为Ciba Specialty Chemicals公司制“Irgafos 168”、Adeka制“Adekastab PEP-36”、“Adekastab PEP-24G”获得市售品。

[0138] 作为硫系抗氧化剂,可以例示出3,3'-硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3,3'-硫代二丙酸二硬脂酯等,例如可以以Sumilizer TPL-R(住友化学制)来使用市售品。

[0139] 作为任意的添加剂的含有比例,可以在不损害本发明的效果的范围内适当地含有,例如在树脂组合物中优选为0.01~10质量%左右,更优选为0.01~5质量%左右。

[0140] 作为抗氧化剂的含有比例,可以从在使用成形材料制造成形体时可以进一步防止成形材料的氧化劣化、可以进一步防止成形体的着色或强度降低的方面考虑,适当地进行调整。例如,在树脂组合物中优选为0.001~10质量%左右,更优选为0.01~5质量%左右。

[0141] 需要说明的是,在使用成形材料制造成形体时,若是可以防止成形材料的氧化劣化、可以防止成形体的着色或强度降低的成形条件,则也可以不使用抗氧化剂。

[0142] 本发明中,从在使用成形材料制造成形体时可以进一步防止成形材料的氧化劣化、可以进一步防止成形体的着色或强度降低的方面考虑,优选在工序(2)的混炼时添加抗氧化剂。

[0143] 作为工序(1)中的将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)、以及其他的任意的添加剂在有机液体(C)(或水(C'))的存在下混合的方法,没有特别限定,例如可以举出使用混合机、搅拌机、双轴混炼机、捏合机、Laboplastomill、均化器、高速均化器、高压均化器、行星式搅拌装置、3辊研磨机等可进行混合或搅拌的装置的方法。需要说明的是,在混合中,也可以进行加热、和/或减压,在一定程度上除去有机液体(C)(或水(C'))。通过在有机液体(C)(或水(C'))的存在下将上述成分混合,从而可以抑制热塑性树脂或热固化性树脂(A)中的改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)的干燥时的凝聚,可以得到均匀的分散体。

[0144] 在混合后,所得的混合物既可以含有有机液体(C)(或水(C')),也可以是实质上不含的粉末或颗粒。

[0145] 上述的工序(1)中的混合后,将所得的混合物利用工序(2)进行混炼。作为将上述的混合物混炼的方法,可以举出利用双轴混炼机、捏合机、固相剪切挤出机等可加热和搅拌的装置来进行混炼(熔融混炼)的方法等。另外,也可以在将上述的混合物利用公知的粉碎机粉碎后混合。

[0146] 工序(2)优选为将上述的工序(1)中得到的混合物在抗氧化剂的存在下进一步进行

混炼的工序。抗氧剂的配合比例如上所述。

[0147] 需要说明的是,也可以在工序(2)的混炼中除去有机液体(C)(或水(C')),然而优选在工序(1)的阶段中,相对于要进行工序(2)的处理的树脂和纤维的混合物的总量而预先将有机液体(C)(或水(C'))的含量除去至10质量%以下。

[0148] 作为上述混炼中的混炼温度,可以根据所用的热塑性树脂或热固化性树脂(A)的种类适当地设定,然而例如优选为0~300℃,更优选为50~250℃。另外,在高密度聚乙烯的情况下,优选为160~200℃,在聚丙烯的情况下,优选为160~220℃左右,更优选为170~210℃左右。另外,在聚乳酸的情况下,优选为160~220℃,更优选为170~210℃。

[0149] 在工序(1)中,在使用改性植物纤维(b)的情况下,通过在工序(1)中,在有机液体(C)(或水(C'))的存在下与上述热塑性树脂或热固化性树脂(A)一起混合,从而可在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中抑制改性植物纤维(b)的凝聚,可得到均匀地分散了的混合物。若将上述的混合物在工序(2)中进行混炼,则在混炼中可以制造出在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性植物纤维(b)解纤、且在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性微纤化植物纤维(B)分散而成的树脂组合物。

[0150] 作为上述将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、改性微纤化植物纤维(B)或改性植物纤维(b)、以及有机液体(C)(或水(C'))混合而得到混合物、并进行混炼的具体方法,例如可以举出图1~图3中所示的制造方法(I)~(III)等。

[0151] 制造方法(I)

[0152] 图1是详细说明本发明的制造方法的图,所述制造方法包括工序(1),即,将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性植物纤维(b)在有机液体(C)的存在下混合,所述改性植物纤维(b)是将植物纤维(b')在能够使其溶胀的液体中利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的。

[0153] 图1中所示的制造方法(I)包括:在能够使植物纤维(b')溶胀的液体中使其溶胀,将溶胀了的植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐(以下也称作ASA)进行酯化,制备ASA改性植物纤维(b)的工序;向所得的ASA改性植物纤维(b)中配合有机液体(C)或水(C'),制备含有有机液体的ASA改性植物纤维的工序;将所得的含有有机液体的ASA改性植物纤维与热塑性树脂或热固化性树脂(A)混合的工序;以及将混合物混炼,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使改性植物纤维(b)解纤的工序。

[0154] 作为将植物纤维(b')用ASA进行酯化的方法,可以举出上述的方法。另外,也可以将存在于ASA改性植物纤维(b)中的羧酸基进一步改性。作为羧酸基的改性方法,可以举出上述说明中举出的方法。

[0155] 制造方法(II)

[0156] 图2是详细说明本发明的制造方法的图,所述制造方法包括工序(1),即,在能够使植物纤维(b')溶胀的液体中使植物纤维(b')溶胀,将溶胀了的植物纤维(b')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性,将由此所得的改性植物纤维(b)解纤,将所得的改性微纤化植物纤维(B)、以及本发明的热塑性树脂或热固化性树脂(A)在有机液体(C)的存在下混合。

[0157] 图2中所示的制造方法(II)包括:在能够使植物纤维(b')溶胀的液体中使其溶胀,将溶胀了的植物纤维(b')利用ASA进行酯化,使所得的ASA改性植物纤维(b)解纤的工序;向所得的ASA改性微纤化植物纤维(B)中配合有机液体(C),制备含有有机液体的ASA改性微纤

化植物纤维的工序;将所得的含有有机液体的ASA改性微纤化植物纤维与热塑性树脂或热固化性树脂(A)混合的工序;以及根据需要进行的将所得的混合物混炼的工序。

[0158] 作为将植物纤维(b')利用ASA进行酯化的方法,可以举出所述的方法。另外,也可以将存在于ASA改性微纤化植物纤维(B)中的羧酸基进一步改性。作为羧酸基的改性方法,可以使用上述说明中举出的方法。

[0159] 制造方法(III)

[0160] 图3是详细说明本发明的制造方法的图,所述制造方法包括工序(1),即,将热塑性树脂或热固化性树脂(A)、以及改性微纤化植物纤维(B)在有机液体(C)的存在下混合,所述改性微纤化植物纤维(B)是在能够使微纤化植物纤维(B')溶胀的液体中将微纤化植物纤维(B')利用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的。

[0161] 图3中所示的制造方法(III)包括:在能够使微纤化植物纤维(B')溶胀的液体中使其溶胀,将溶胀了的微纤化植物纤维(B')利用ASA进行酯化,向所得的ASA改性微纤化植物纤维(B)中配合有机液体(C),制备含有有机液体的ASA改性微纤化植物纤维的工序;将所得的含有有机液体的ASA改性微纤化植物纤维与热塑性树脂或热固化性树脂(A)混合的工序;以及根据需要进行的将所得的混合物混炼的工序。

[0162] 作为制备微纤化植物纤维的方法、以及将微纤化植物纤维(B')利用ASA进行酯化的方法,可以举出上述的方法。另外,也可以将存在于ASA改性微纤化植物纤维(B)中的羧酸基进一步改性。作为羧酸基的改性方法,可以使用上述说明中举出的方法。

[0163] 在这些制造方法中,图1中所示的制造方法(I)在混炼中在树脂(A)中使改性植物纤维(b)解纤,在热塑性树脂或热固化性树脂(A)中使ASA改性微纤化植物纤维(B)分散。因此,不需要设置使改性植物纤维(b')解纤的工序,从提高生产性的观点考虑而优选。

[0164] 本发明的树脂组合物是含有热塑性树脂、以及改性微纤化植物纤维(B)的树脂组合物,优选在树脂组合物中热塑性树脂形成片状层,该片状层具有在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成的结构。

[0165] 另外,优选具有在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向相同的方向上发生了单轴取向的热塑性树脂的纤维状芯,在改性微纤化植物纤维(B)与该纤维状芯之间,热塑性树脂的片状层具有在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成的结构。

[0166] 上述树脂组合物中,改性微纤化植物纤维(B)优选为将微纤化植物纤维(B')用烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐进行改性而得的材料。

[0167] 上述改性微纤化植物纤维(B)优选为将微纤化植物纤维(B')利用基于烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐而进行的改性处理、以及至少1种酰化改性处理而制得的材料。

[0168] 本发明的树脂组合物是含有热塑性树脂、以及改性微纤化植物纤维(B)和/或改性植物纤维(b)的树脂组合物,该改性微纤化植物纤维(B)及改性植物纤维(b)优选为将微纤化植物纤维(B')和/或植物纤维(b')利用基于烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐而进行的改性处理、以及至少1种酰化改性处理而制得的材料。

[0169] 改性微纤化植物纤维(B)、改性植物纤维(b)、微纤化植物纤维(B')及植物纤维(b')如前所述。基于烷基琥珀酸酐或烯基琥珀酸酐而进行的改性处理、以及至少1种酰化改性处理如前所述。

[0170] 作为上述热塑性树脂,可以使用上述说明中举出的树脂,优选聚烯烃系树脂、聚酰胺系树脂、聚酯系树脂、以及聚缩醛系树脂。另外,作为聚烯烃系树脂,优选聚乙烯、聚丙烯。

[0171] 作为树脂组合物中的改性微纤化植物纤维(B)的纤维直径的平均值,通常为4~800nm左右,优选为20~500nm左右,特别优选为10~400nm左右。

[0172] 需要说明的是,改性微纤化植物纤维(B)的纤维直径的平均值是对电子显微镜的视野内的改性微纤化植物纤维(B)中的至少50根以上进行测定时的平均值。

[0173] 本发明的树脂组合物、以及利用上述的制造方法得到的树脂组合物可以被成形为所需的形状,作为树脂成形材料来使用。作为树脂成形材料的形状,例如可以举出片材、颗粒、粉末等。具有这些形状的成形材料例如可以使用模具成型、注塑成型、挤出成型、中空成型、发泡成型等而得到。

[0174] 此外,上述的成形材料可以根据所需的成形条件来制造树脂成形体。作为树脂成形体,除了可以用于使用含有微纤化植物纤维的树脂成形物的领域以外,还可以用于要求更高的机械强度(抗拉强度等)的领域。例如可以作为汽车、电车、船舶、飞机等运输机器的内装饰材料、外装饰材料、结构材料等;个人电脑、电视机、电话、钟表等电气化制品等的壳体、结构材料、内部部件等;手提电话等移动通信机器等的壳体、结构材料、内部部件等;手提音乐再现机、图像再现机、印刷机、复印机、体育用品等的壳体、结构材料、内部部件等;建筑材料;文具等办公机器等、容器、集装箱等有效地加以使用。

[0175] 发明的效果

[0176] 根据本发明的树脂组合物的制造方法,可以利用简便的工序,在疏水性高的树脂中也使微纤化植物纤维均匀地分散。因此,将所得的树脂组合物成形而成的成形材料可以获得高强度,从而发挥出机械强度优异的效果。

[0177] 另外,本发明的树脂组合物在树脂组合物中热塑性树脂形成片状层,该片状层具有在与改性微纤化植物纤维(B)的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成的规则的结构。因此,由该树脂组合物成形的成形体发挥出机械强度优异的效果。

附图说明

[0178] 图1表示本发明的制造方法的一个实施方式的流程图。

[0179] 图2表示本发明的制造方法的一个实施方式的流程图。

[0180] 图3表示本发明的制造方法的一个实施方式的流程图。

[0181] 图4是实施例1中制造的成形体的借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0182] 图5是比较例3中制造的成形体的借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0183] 图6是实施例3中制造的成形体的借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0184] 图7是实施例3中制造的成形体的TEM照片。

[0185] 图8是实施例9中制造的成形体的TEM照片。

[0186] 图9是比较例4中制造的成形体的借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0187] 图10是比较例2中制造的成形体的TEM照片。

[0188] 图11是实施例15中制造的成形体的借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0189] 图12是比较例9中制造的成形体的借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

具体实施方式

[0190] [实施例]

[0191] 以下,将列举实施例及比较例来对本发明进行更详细的说明,然而本发明并不限定于它们。

[0192] [实施例1]

[0193] <匀料机处理植物纤维的制备>

[0194] 将针叶树漂白牛皮纸浆(NBKP)的浆料(浆料浓度:2质量%)通入单盘匀料机(熊谷理机工业(株)制),反复进行匀料机处理,直至加拿大标准游离度(CSF)为100ml以下。然后将所得的浆料使用离心分离机((株)Kokusen制)浓缩至20质量%,制备出NBKP(匀料机处理)。

[0195] <烯基琥珀酸酐(ASA)改性植物纤维的制备>

[0196] 向上述的含水的NBKP(匀料机处理)10000g(固体成分2000g)中加入8000g的N-甲基吡咯烷酮(NMP),投入三叶片型搅拌·混合机((株)井上制作所制:“TRIMIX TX-50”)中后,开始搅拌,在40~50℃下减压脱水。然后,加入1988g的T-NS135(琥珀酸酐以外的碳数为16的ASA、星光PMC(株)制)、170g的碳酸钾,在65℃下使其反应1.5小时。反应后,利用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用乙醇进行溶剂置换,得到含有乙醇(EtOH)的ASA改性植物纤维(ASA改性NBKP)。利用以下的方法算出所得的ASA改性植物纤维的取代度,其结果为0.37。另外,利用以下的方法算出含有乙醇的ASA改性NBKP中的水分含有率和乙醇含有率,其结果是,水分含有率为1.4%,乙醇含有率为73.6%。

[0197] <ASA改性植物纤维的取代度(DS)的算出>

[0198] 通过在氢氧化钠溶液中在70℃下进行加热搅拌而将ASA改性植物纤维中的ASA与纤维素的酯键水解。其后,用0.1N盐酸水溶液进行逆滴定,通过求出因水解而生成的ASA量来算出ASA改性的取代度(DS)。需要说明的是,作为逆滴定时指示剂,使用了酚酞。

[0199] 具体而言,在100ml烧杯中精确称量ASA改性植物纤维的干燥物约0.5g,加入乙醇15ml、蒸馏水5ml且在室温下搅拌30分钟。其后,加入0.5N氢氧化钠溶液10ml,在70℃下搅拌15分钟后,冷却到室温,再搅拌1晚。向所得的混合液中加入数滴85%酚酞的乙醇溶液后,用0.1N盐酸水溶液进行逆滴定,测定出因水解而生成的ASA量。根据所用的ASA改性植物纤维量和利用滴定测定出的ASA量来算出取代度。

[0200] <水分含有率、以及有机液体含有率的算出>

[0201] 在含有有机液体的ASA改性植物纤维(ASA改性NBKP)的水分含有率的测定中使用了卡尔费休水分仪(京都电子(株)制:“MKC-610”)。

[0202] 另外,使用红外线水分仪((株)Kett科学研究所制:“FD-720”)测定出含有有机液体的ASA改性植物纤维中的挥发成分。

[0203] 由上述中得到的挥发成分、水分量,根据以下的式子算出有机液体的含有率。

[0204] 有机液体含有率[%]=(利用红外线水分仪测定的挥发成分[%])-(利用卡尔费休水分仪测定的水分含有率[%])

[0205] <ASA改性植物纤维与树脂的复合化>

[0206] 向上述的含有乙醇的ASA改性植物纤维(ASA改性NBKP、乙醇含有率:73.6质量%、

水分含有率:1.4质量%)中,加入乙醇而将固体成分浓度调整为3.0质量%。在烧杯内,对该分散于乙醇中的ASA改性NBKP(固体成分52.1g)一边进行螺旋桨搅拌,一边与下述分散液进行混合,所述分散液是分别向马来酸酐改性聚丙烯(MAPP、东洋纺织(株)制:“TOYOTAC PMAH1000P”、酸含量5.7质量%、熔体流动速率:110g/10分钟(190℃、2.16kg))12.9g、以及碳酸钙(CaCO_3 、(白石工业(株)制、“brilliant15”)4g、以及高密度聚乙烯(HDPE、住友精化(株)制:商品名:“FLOWBEADS HE3040”、熔点:130℃)31.0g中加入乙醇而将固体成分浓度调整为10.0质量%而得的分散液。将所得的树脂混合物分散液进行抽吸过滤后,一边利用TRIMIX进行搅拌一边进行减压干燥,制备出ASA改性NBKP与树脂的混合物(母料)。

[0207] 配合后的固体成分的含有比例如下所述。

[0208] ASA改性NBKP:52.1质量%(来自于NBKP的部分(30质量%)+来自于ASA的部分(22.1质量%))

[0209] 树脂:43.9质量%(MAPP:(12.9质量%)+HDPE(31质量%))

[0210] 碳酸钙:4重量%。

[0211] 另外,利用上述测定方法测定出所得的母料中的水分含有率、以及乙醇含有率,其结果是,水分含有率为0.5%,乙醇含有率为2.0%。

[0212] 然后,将所得的母料100g与HDPE(旭化成Chemicals(株)制、“SUNTEC-HD J320”)200g的混合物利用双轴混炼机((株)Technovel制:“KZW”、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构:0个、处理速度200g/小时)在140℃下进行1个轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(日精树脂(株)制:“NPX7-1F”)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为160℃、模具温度为40℃的条件下进行成形。

[0213] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所述。

[0214] ASA改性NBKP:17.4质量%(来自于NBKP的部分(10质量%)+来自于ASA的部分(7.4质量%))

[0215] 树脂:81.3质量%(MAPP:(4.3质量%)+HDPE(77.0质量%))

[0216] 碳酸钙:1.3重量%。

[0217] 对所得的哑铃型试验片,使用万能试验机(Instron Japan Co.Ltd.(公司)制:“Instron 3365型试验机”)测定出抗拉强度和弹性模量。将测定结果表示于表1中。

[0218] 继而,对所得的成形体使用X射线CT扫描仪(SKYSCAN制、“SKYSCAN1172”)进行了观察。图4中表示出借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0219] [实施例2]

[0220] 在实施例1的<ASA改性植物纤维的制备>中,在NBKP与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,得到含水ASA改性NBKP。所得的ASA改性NBKP的取代度为0.34。

[0221] 将该含水ASA改性NBKP(固体成分浓度:20质量%) and MAPP(东洋纺织(株)制:商品名“TOYOTAC PMAH1000P”)、以及高密度聚乙烯树脂(HDPE、住友精化(株)制:商品名“FLOWBEADS HE3040”)在混合机中搅拌1分钟。

[0222] 配合后的固体成分的含有比例如下所述。

[0223] ASA改性微纤化植物纤维:50.3质量%(来自于微纤化植物纤维(30质量%)+来自于ASA的部分(20.3质量%))

[0224] 树脂:45.7质量%(MAPP:(12.9质量%)+HDPE(32.8质量%))

[0225] 碳酸钙:4重量%。

[0226] 将所得的树脂组合物使用TRIMIX TX-5(井上制作所(株)制)减压干燥。然后,将上述的混合物在140℃下进行1个轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(NPX7-1F、日精树脂(株)制)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为160℃、模具温度为40℃的条件下进行了成形。

[0227] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法测定出弹性模量以及抗拉强度。将测定结果表示于表1中。

[0228] [比较例1]

[0229] 在实施例1中,不使用ASA改性NBKP,而仅使用HDPE的粉末(住友精化(株)制:商品名“FLOWBEADS HE3040”),利用与实施例1相同的方法进行成形,得到哑铃型的试验片。

[0230] 对于所得的哑铃型的试验片,利用与实施例1相同的方法测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表1中。另外,还利用后述的方法测定出载荷挠度温度(HDT)、以及平均线膨胀系数。将结果表示于表3及5中。

[0231] [比较例2]

[0232] 在实施例1中,不使用ASA改性NBKP,而仅使用HDPE的颗粒(旭化成Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-HD J320”),利用与实施例1相同的方法进行成形,得到哑铃型的试验片。

[0233] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量以及抗拉强度。将测定结果表示于表1中。另外,还利用后述的方法测定出载荷挠度温度(HDT)、平均线膨胀系数及热导率。将结果表示于表3~5中。

[0234] 继而,对所得的成形体利用透射型显微镜(TEM)进行了观察。将TEM照片表示于图10中。

[0235] [比较例3]

[0236] 除了在实施例1中使用了未改性的含有乙醇的NBKP以外,利用与实施例1相同的方法,进行复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0237] 对于所得的成形体,与实施例1相同地使用X射线CT扫描仪进行了观察。在图5中表示出借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0238] 继而,对与所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量以及抗拉强度。将测定结果表示于表1中。

[0239] [表1]

[0240] 表1

[0241]

实施例	ASA 改性植物纤维			树脂成形体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 1	0.4	EtOH	H	18	3.13	54.1
实施例 2	0.34	水	H	16.8	2.52	50.3
比较例 1	--	--	--	--	1.06	21.6
比较例 2	--	--	--	--	0.82	23.4
比较例 3	0	EtOH	--	10	1.64	37.8

[0242] <结果和考察>

[0243] 根据图4的X射线CT扫描仪的结果,在利用实施例1的方法将树脂与ASA改性植物纤维(ASA改性NBKP)混合的情况下,没有观察到与树脂混炼前的宽数10 μ m的NBKP纤维,而是观察到了微量的宽数 μ m的纤维,然而基本上检测不到纤维,可知大部分的纤维被解纤到700nm的检测限以下。

[0244] 另一方面,在图5的X射线CT图像中,观察到很多宽2~10 μ m的纤维。可知在像比较例3那样将未改性的NBKP与树脂混炼的情况下,NBKP未被充分地解纤,存在很多宽数 μ m以上的未解纤纤维。

[0245] 可以推测:在使用了ASA改性NBKP的情况下,由于ASA改性NBKP与树脂的界面密合性优异,因此,利用混炼中的剪切应力将ASA改性NBKP在树脂中加以纳米解纤,其结果是,可以得到由ASA改性微纤化植物纤维和树脂构成的复合材料,与此相对,在使用了未改性NBKP的情况下,由于树脂与NBKP的亲合性差,因此无法得到被充分地微纤化了的复合材料。

[0246] 另外,由表1可知,在将ASA改性植物纤维(ASA改性NBKP)与HDPE混合时,含有有机液体的实施例1、以及使用了含水的ASA改性植物纤维的实施例2与单独使用树脂、或者使用了未改性的植物纤维的比较例3相比,弹性模量及抗拉强度都提高了。可以认为:通过像实施例1那样在有机液体(C)中将ASA改性NBKP与树脂混合后进行混炼,从而与使用了未改性的浆粕的比较例3、以及使用了含水的ASA改性浆粕的实施例2相比,进一步促进了纳米解纤化,因此,其结果是,可以得到力学特性优异的复合材料。

[0247] 另外,可以认为:由于植物纤维(NBKP)不像微纤化植物纤维那样凝聚性强,因此,即使像实施例2那样为含水的ASA改性植物纤维,也可以利用熔融混炼时的剪切力良好地分散,其结果是,可以得到良好的物性。

[0248] [实施例3]

[0249] <微纤化植物纤维的制备>

[0250] 将针叶树漂白牛皮纸浆(NBKP)的浆料(浆料浓度:2质量%)通入单盘匀料机(熊谷理机工业(株)制),反复进行匀料机处理,直至加拿大标准游离度(CSF)为100ml以下。然后,将所得的浆料使用离心分离机((株)Kokusan制)浓缩至20质量%,制备出NBKP(匀料机处理)。

[0251] 然后向NBKP(匀料机处理、浓度:20质量%)375g中加入水,使总量达到10kg(浆料浓度:0.75质量%)。将所得的匀料机处理NBKP浆料用珠磨机(NVM-2、AIMEX(株)制)在以下

的条件下进行机械性解纤处理。

[0252] [解纤条件]

[0253] 珠子:氧化锆珠子(直径:1mm)

[0254] 容器容量:2升

[0255] 珠子填充量:1216ml(4612g)

[0256] 转速:2000rpm

[0257] 容器温度:20℃

[0258] 排出量:600ml/分钟。

[0259] 对所得的微纤化植物纤维浆料进行抽吸过滤,得到固体成分浓度为12.5质量%的含水的微纤化植物纤维。

[0260] <ASA改性微纤化植物纤维的制备>

[0261] 向上述的含水的微纤化植物纤维494g(固体成分62g)中加入247g的NMP,投入TRIMIX TX-5((株)井上制作所制)中后,开始搅拌,在40~50℃下减压脱水。然后,加入61.6g的T-NS135(琥珀酸酐以外的碳数为16的ASA、星光PMC(株)制)、21.1g的碳酸钾、50g的NMP,在62℃下使之反应1.5小时。

[0262] 反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用乙醇进行溶剂置换,得到含有乙醇的ASA改性微纤化植物纤维。利用与实施例1相同的方法测定出取代度,其结果是0.39。

[0263] 向所得的含有乙醇的ASA改性微纤化植物纤维中,加入乙醇而将固体成分浓度调整为3.0质量%。在烧杯内,对该分散于乙醇中的ASA改性微纤化植物纤维(固体成分53.3g)一边进行螺旋桨搅拌一边与下述的分散液混合,所述分散液是分别向MAPP(东洋纺织(株)制:商品名“TOYOTAC PMA H1000P”)12.9g、以及CaCO₃(白石工业(株)制:商品名“brilliant15”)4g、以及高密度聚乙烯(HDPE)(住友精化(株)制:商品名“FLOWBEADS HE3040”)29.8g中加入乙醇而使固体成分浓度调整为10.0质量%而得的分散液。对所得的树脂混合物分散液进行抽吸过滤后,一边利用TRIMIX进行搅拌一边进行减压干燥,制备出ASA改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料)。

[0264] 配合后的固体成分的含有比例如下所述。

[0265] ASA改性微纤化植物纤维:53.3质量%(来自于微纤化植物纤维(30质量%)+来自于ASA的部分(23.3质量%))

[0266] 树脂:42.7质量%(MAPP:(12.9质量%)+HDPE(29.8质量%))

[0267] 碳酸钙:4重量%

[0268] 然后,使所得的母料100g与HDPE(旭化成Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-HD J320”)200g的混合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构:0个、处理速度200g/小时)中在140℃下进行1个轮次的操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(NPX7-1F、日精树脂(株)制)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为160℃、模具温度为40℃的条件下进行了成形。

[0269] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所述。

[0270] ASA改性微纤化植物纤维:17.8质量%(来自于微纤化植物纤维(10质量%)+来自于ASA的部分(7.8质量%))

[0271] 树脂:80.9质量%(MAPP:(43质量%)+HDPE(76.3质量%))

[0272] 碳酸钙:1.3重量%。

[0273] 使用所得的厚1mm的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法测定出抗拉强度、弹性模量。将测定结果表示于表2中。继而,利用后述的方法,测定出平均线膨胀系数、热导率、以及载荷挠度温度(HDT)。将结果表示于表3~5中。

[0274] 对于所得的成形体,与实施例1相同地使用X射线CT扫描仪进行了观察。图6中表示出借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0275] 继而,对所得的成形体利用透射型显微镜(TEM)进行了观察。将TEM照片表示于图7中。

[0276] [实施例4]

[0277] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用异丙醇(IPA)进行溶剂置换,得到含有IPA的ASA改性微纤化植物纤维。

[0278] 除了使用所得的含有IPA的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0279] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0280] [实施例5]

[0281] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用丙酮进行溶剂置换,得到含有丙酮的ASA改性微纤化植物纤维。

[0282] 除了使用所得的含有丙酮的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0283] 对所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0284] [实施例6]

[0285] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用丙酮、二噁烷依次进行溶剂置换,得到含有二噁烷的ASA改性微纤化植物纤维。

[0286] 除了使用所得的含有二噁烷的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0287] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0288] [实施例7]

[0289] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用丙酮、乙酸乙酯依次进行溶剂置换,得到含有乙酸乙酯的ASA改性微纤化植物纤维。

[0290] 除了使用所得的含有乙酸乙酯的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0291] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0292] [实施例8]

[0293] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用丙酮、己烷依次进行溶剂置换,得到含有己烷的ASA改性微纤化植物纤维。

[0294] 除了使用所得的含有己烷的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0295] 对所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0296] [实施例9]

[0297] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇依次洗涤,得到将羧基改性为钾盐的含有乙醇的ASA改性微纤化植物纤维。所得的ASA改性微纤化植物纤维的取代度为0.42。另外,除了使用所得的含有乙醇的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行ASA改性微纤化植物纤维与HDPE的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0298] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0299] 另外,对所得的成形体利用透射型显微镜(TEM)进行了观察。将TEM照片表示于图8中。

[0300] [实施例10]

[0301] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、水依次洗涤,得到将羧基利用钾盐改性而得的含有水的ASA改性微纤化植物纤维。使其分散于水中,制成3质量%的分散液,通过在进行搅拌的时候添加16质量%的氯化钙水溶液并搅拌1小时,从而得到将羧基利用钙盐改性而得的含有水的ASA改性微纤化植物纤维。对其进行抽吸过滤后,通过用异丙醇进行溶剂置换,从而得到将羧基利用钙盐改性而得的含有异丙醇的ASA改性微纤化植物纤维。所得的ASA改性微纤化植物纤维的取代度为0.34。另外,除了使用所得的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行ASA改性微纤化植物纤维与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0302] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0303] 继而,利用后述的方法测定出载荷挠度温度(HDT)。将结果表示于表5中。

[0304] [实施例11]

[0305] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇依次洗涤,得到将羧基改性为钾盐的含有乙醇的ASA改性微纤化植物纤维664g(固体成分104g)。所得的ASA改性微纤化植物纤维的取代度为0.37。将其投入TRIMIX TX-5((株)井上制作所制)中,加入400g的NMP,通过一边搅拌一边减压蒸馏而除去乙醇。向其中加入碘甲烷38.8g,在50℃下使其反应2小时。反应后,通过用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用乙醇进行溶剂置换,从而得到将羧基利用甲基进行酯化而得的含有乙醇的

ASA改性微纤化植物纤维。另外,除了使用所得的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行ASA改性微纤化植物纤维与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0306] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0307] [实施例12]

[0308] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇依次洗涤,得到将羧基改性为钾盐的含有乙醇的ASA改性微纤化植物纤维664g(固体成分104g)。所得的ASA改性微纤化植物纤维的取代度为0.37。将其投入三叶片型搅拌·混合机((株)井上制作所制“TRIMIX TX-5”)中,加入400g的NMP,通过一边搅拌一边减压蒸馏而除去乙醇。向其中加入碘辛烷130g,在70℃下使其反应18小时。反应后,通过用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用异丙醇进行溶剂置换,从而得到将羧基利用辛基酯化而得的含有异丙醇的ASA改性微纤化植物纤维。所得的ASA改性微纤化植物纤维的取代度为0.37。另外,除了使用所得的ASA改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例3相同的方法,进行ASA改性微纤化植物纤维与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0309] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。

[0310] [比较例4]

[0311] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在ASA与微纤化植物纤维的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,得到含水ASA改性微纤化植物纤维。

[0312] 将该含水ASA改性微纤化植物纤维(固体成分浓度:20质量%)与MAPP(东洋纺织(株)制:商品名“TOYOTAC PMA H1000P”)、以及高密度聚乙烯树脂(HDPE、住友精化(株)制:商品名“FLOWBEADS HE3040”)在混合机中搅拌1分钟。

[0313] 配合后的固体成分的含有比例如下所述。

[0314] ASA改性微纤化植物纤维:54质量%(来自于微纤化植物纤维(30质量%)+来自于ASA的部分(24质量%))

[0315] 树脂:42质量%(MAPP:(12.9质量%)+HDPE(29.1质量%))

[0316] 碳酸钙:4重量%。

[0317] 使所得的树脂组合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构:0个、处理速度200g/小时)中在98℃下进行2个轮次操作,进行了脱水和混合。然后,使上述的混合物在140℃下进行1个轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(NPX7-1F、日精树脂(株)制)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为160℃、模具温度为40℃的条件下进行了成形。

[0318] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表2中。另外,利用后述的方法,测定出平均线膨胀系数。将结果表示于表3中。

[0319] 对于所得的成形体,与实施例1相同地使用X射线CT扫描仪进行了观察。图9中表示出借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0320] [表2]

[0321] 表2

[0322]

实施例	ASA 改性微纤化植物纤维			树脂成型体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 3	0.40	EtOH	H	18	2.77	52.1
实施例 4	0.39	IPA	H	17.8	3.43	56.2
实施例 5	0.39	丙酮	H	17.8	2.88	52.8
实施例 6	0.34	二噁烷	H	16.8	2.19	50.1
实施例 7	0.34	乙酸乙酯	H	16.8	2.40	51.2
实施例 8	0.34	己烷	H	16.8	2.10	47.4
实施例 9	0.42	EtOH	K	18.3	3.44	53.7
实施例 10	0.34	IPA	Ca	16.8	2.92	55.1
实施例 11	0.37	EtOH	甲基	17.7	2.89	56.2
实施例 12	0.37	IPA	辛基	19.9	2.68	57.8
比较例 4	0.40	水	H	18	1.37	37.6

[0323] [平均线膨胀系数测定]

[0324] 将实施例3、比较例1、比较例2、以及比较例4中各自得到的厚1mm的哑铃型试验片的中央部(纵4mm、横1mm、高20mm)切割出来,使用热机械分析装置(SII NANOTECHNOLOGY(株)制、EXSTAR TMA/SS6100)进行了平均线膨胀系数测定。将结果表示于表3中。

[0325] 在条件:载荷3gf、跨距20mm的拉伸模式、氮气氛下、以1分钟5℃的比例将温度从20℃升高到100℃后,暂时冷却到-20℃,再次以1分钟5℃的比例升高温度,从而求出0℃~60℃时的平均线膨胀系数。

[0326] [表3]

[0327] 表3

[0328]

	平均线膨胀系数(ppm/K)
实施例3	47
比较例1	248
比较例2	240
比较例4	110

[0329] [热导率测定]

[0330] 从实施例3、以及比较例2中各自得到的厚1mm的哑铃型试验片中,按照使厚度方向与注塑方向垂直的方式切出直径5mm、厚1mm的圆柱。

[0331] 对于所得的测定试样,利用阿基米德法测定密度,并且使用激光闪光法热物性测定装置(京都电子工业(株)制、“LFA-502”)测定出比热、以及热扩散率,以密度、比热、热扩散率的乘积的形式算出热导率。将结果表示于表4中。

[0332] [表4]

[0333] 表4

[0334]

	热导率(W/m • K)
实施例3	1.33
比较例2	0.55

[0335] [载荷挠度温度(HDT测定)]

[0336] 使用实施例3、实施例10、比较例1、以及比较例2中制作的厚4mm的长方形的试验片,使用HDT试验装置((株)东洋精机制作所制:“6M-2”),利用平拉(flatwise)法测定出载荷挠度温度(HDT)。将结果表示于表5中。

[0337] 条件:支点间距离:64mm、负荷弯曲应力:0.45MPa、试验开始温度:30℃、升温速度:120℃/h。

[0338] [表5]

[0339] 表5

[0340]

	HDT(℃)
实施例3	109
实施例10	114
比较例1	81
比较例2	78

[0341] <结果和考察>

[0342] 如实施例3中所示可知,在使用了在预先将NBKP解纤后制备母料的方法的情况下,与含有水的比较例4相比,弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0343] 另外,如实施例4~8中所示可知,在将ASA改性微纤化植物纤维与HDPE混合时,在使用了作为有机液体的异丙醇、丙酮、二噁烷、乙酸乙酯、己烷的情况下,与含有水的比较例4相比,弹性模量及抗拉强度也都提高了。

[0344] 另外,如图6、以及图9中所示,在实施例3中得到的成形体通过在有机液体(C)中将ASA改性CNF与树脂混合・混炼,从而与含有水的比较例4相比,能够使微纤化植物纤维更加均匀地分散在树脂中。

[0345] 此外,如图7、以及图8所示可确认出,实施例3及实施例9中得到的成形体形成HDPE的片状层,该片状层在与微纤化植物纤维的纤维长度的方向不同的方向上规则地层叠而成。此外,如图7、以及图8所示还可确认出,实施例3中得到的成形体形成在与微纤化植物纤维的纤维长度的方向相同的方向上发生了单轴取向的HDPE的纤维状芯,在微纤化植物纤维与纤维状芯之间,HDPE的片状层在与微纤化植物纤维的纤维长度的方向不同的方向上层叠而成。另外,如图10所示可确认出,就比较例2而言,与图7、以及图8不同,HDPE特有的片状层不规则地存在。

[0346] 另外,测定出实施例3、比较例2中各自得到的试验片的热导率,其结果是,分别为1.33W/m • K、0.55W/m • K,表明通过将ASA改性CNF与HDPE复合化,从而使HDPE的热导率提高了。

[0347] 另外,根据表5中所示的载荷挠度温度(HDT)的结果,含有ASA改性CNF的复合材料

可以得到比单独HDPE树脂更高的HDT,即,可以获得耐热性。另外可知,通过将ASA的羧基从羧酸变为羧酸钙,从而使耐热性进一步提高。

[0348] 此外,实施例1的复合材料与比较例1、比较例2的单独树脂相比,载荷挠度温度提高约30℃,可知由ASA改性微纤化植物纤维和树脂构成的复合材料的耐热性提高。

[0349] 而且,基于实施例3、比较例4、以及比较例1的比较可知,与单独使用树脂、或如实施例1所述在含水条件下在有机液体(C)中将ASA改性NBKP与树脂混合后进行混炼这样的情况相比,通过在有机液体(C)中将ASA改性CNF与树脂混合・混炼,从而能够使ASA改性CNF在树脂中更加均匀地分散,其结果是,可以得到平均线膨胀系数非常小的复合材料。

[0350] [实施例13]

[0351] <ASA改性植物纤维的制备>

[0352] 向实施例1中制备的含水的NBKP(匀料机处理)10000g(固体成分2000g)中加入8000g的NMP,投入TRIMIX TX-50((株)井上制作所制)中后,开始搅拌,在40~50℃下减压脱水。然后,加入1988g的T-NS135(琥珀酸酐以外的碳数为16的ASA、星光PMC(株)制)、170g的碳酸钾,在62℃下使其反应1.5小时。反应后,用乙醇洗涤,得到羧基的一部分为钾盐的、含有乙醇的ASA改性NBKP。所得的ASA改性NBKP的取代度为0.37。

[0353] 向所得的含有乙醇的ASA改性NBKP中加入乙醇而将固体成分浓度调整为3.0质量%。在烧杯内,对该分散于乙醇中的ASA改性NBKP(固体成分52.1g)一边进行螺旋桨搅拌一边与下述分散液混合,所述分散液是分别向聚乳酸(PLA)(TOYOTA制:“Uz S-12”)35.9g、结晶成核剂(日产化学工业(株)制:商品名“ECOPROMOTE”)6g、抗氧剂(日清纺(株)制:商品名“Carbodilite”)6g中加入乙醇而使固体成分浓度调整为10.0质量%而得的分散液。对所得的树脂混合物分散液进行抽吸过滤后,一边利用TRIMIX进行搅拌一边进行减压干燥,制备出ASA改性NBKP与树脂的混合物(母料)。

[0354] 配合后的固体成分的含有比例如下所述。

[0355] ASA改性NBKP:52.1质量%(来自于NBKP(30质量%)+来自于ASA的部分(22.1质量%))

[0356] PLA:35.9质量%

[0357] 结晶成核剂:6重量%

[0358] 抗氧剂:6重量%。

[0359] 然后,使所得的母料100g与PLA((株)TOYOTA制、“Uz S-12”)200g的混合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构:0个、处理速度200g/小时)中在180℃下进行1个轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(NPX7-1F、日精树脂(株)制)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为190℃、模具温度为40℃的条件下进行了成形。最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所述。

[0360] ASA改性NBKP:17.4质量%(来自于NBKP(10质量%)+来自于ASA的部分(7.4质量%))

[0361] PLA:78.6质量%

[0362] 结晶成核剂:2质量%

[0363] 抗氧剂:2质量%。

[0364] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出抗拉强度及弹性模量。将测定结果表示于表6中。

[0365] [比较例5]

[0366] 在实施例13中,不使用ASA改性NBKP,而仅使用PLA的粉末((株)TOYOTA制、“Uz S-12”),利用与实施例13相同的方法进行成形,得到哑铃型的试验片。

[0367] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表6中。

[0368] [比较例6]

[0369] 除了在实施例13中使用了未改性的含有乙醇的NBKP以外,利用与实施例13相同的方法,进行复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0370] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表6中。

[0371] [表6]

[0372] 表6

[0373]

实施例	ASA 改性微纤化植物纤维			树脂成形体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 13	0.37	EtOH	H/K	17.4	5.60	83.9
比较例 5	-	-	-	-	2.84	60.1
比较例 6	0	EtOH	-	10	4.43	79.7

[0374] <结果和考察>

[0375] 显而易见,在将ASA改性NBKP与PLA混合时,就含有有机液体的实施例13而言,与将HDPE与ASA改性NBKP进行了复合化的情况相同,与使用了未改性的浆粕的比较例6相比,NBKP的纳米解纤化和均匀分散化进一步推进,因此,弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0376] [实施例14]<与生物聚乙烯的复合化>

[0377] 除了在实施例3中在将所得的母料熔融混炼时取代HDPE(旭化成Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-HD J320”)而使用了Biomass HDPE(Braskem公司制:商品名“SHA7260”)以外,与实施例3相同地操作,得到了树脂组合物。

[0378] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表7中。

[0379] [比较例7]

[0380] 除了在比较例2中取代HDPE的粉末(住友精化(株)制:商品名“FLOWBEADS HE3040”)而使用了Biomass HDPE(Braskem公司制:商品名“SHA7260”)以外,与比较例2相同地进行成型,得到哑铃型的试验片。

[0381] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗

拉强度。将测定结果表示于表7中。

[0382] [表7]

[0383] 表7

[0384]

实施例	ASA 改性微纤化植物纤维			树脂成形体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 14	0.40	EtOH	II	18	2.41	47.6
比较例 7	-	-	-	-	0.68	20.9

[0385] <结果和考察>

[0386] 显而易见,将ASA改性微纤化植物纤维与生物PE混合的实施例14与仅为生物PE树脂的比较例7相比,弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0387] [实施例15]<与聚酰胺的复合化>

[0388] 向利用与实施例13相同的方法制得的ASA改性NBKP中加入乙醇而将固体成分浓度调整为3.0质量%。在烧杯内,对该分散于乙醇中的ASA改性微纤化植物纤维(固体成分52.1g)一边进行螺旋桨搅拌一边与下述分散液混合,所述分散液是使聚酰胺12(PA12)(Daicel Evonik(株)制、商品名“VESTOSINT 2159”平均粒径10 μ m、粘度数120mg/1)47.9g分散于乙醇中且将固体成分浓度调整为10.0质量%而得的分散液。对所得的树脂混合物分散液进行抽吸过滤后,一边利用TRIMIX进行搅拌一边进行减压干燥,制备出ASA改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料)。

[0389] 配合后的固体成分的含有比例如下所述。

[0390] ASA改性微纤化植物纤维:52.1质量%(来自于微纤化植物纤维(30质量%)+来自于ASA的部分(22.1质量%))

[0391] PA12:47.9质量%。

[0392] 然后,使所得的母料100g与PA12(Daicel Evonik(株)制、商品名“VESTOSINT 2159”平均粒径10 μ m、粘度数120mg/1)200g的混合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构:0个、处理速度200g/小时)中在180℃下进行1个轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(日精树脂(株)制:“NPX7-1F”)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为180℃、模具温度为40℃的条件下进行了成形。

[0393] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所述。

[0394] ASA改性微纤化植物纤维:17.4质量%(来自于微纤化植物纤维(10质量%)+来自于ASA的部分(7.4质量%))

[0395] PA12:82.6质量%。

[0396] 对于所得的成形体,使用X射线CT扫描仪(SKYSCAN公司制:“SKYSCAN1172”)进行了观察。图11中表示出借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0397] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表8中。

[0398] 继而,利用与实施例3相同的方法测定出从0℃到60℃的平均线膨胀系数。将测定结果表示于表9中。

[0399] [比较例8]

[0400] 在实施例15中,不使用ASA改性NBKP,而仅使用PA12的粉末,利用与实施例15相同的方法进行成形,得到哑铃型的试验片。

[0401] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表8中。

[0402] [比较例9]

[0403] 除了在实施例15中使用了未改性的含有乙醇的NBKP以外,利用与实施例15相同的方法,进行复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0404] 对于所得的成形体,与实施例15相同地使用X射线CT扫描仪进行了观察。图12中表示出借助X射线CT扫描仪而得到的解析图像。

[0405] 继而,对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表8中。另外,利用与实施例3相同的方法测定出从0℃到100℃的平均线膨胀系数。将结果表示于表9中。

[0406] [表8]

[0407] 表8

[0408]

实施例	ASA 改性微纤化植物纤维			树脂成形体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量%]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 15	0.37	E10H	H/K	17.4	2.95	62.8
比较例 8	-	-	-	-	1.27	35.0
比较例 9	0	E10H	-	10	1.79	41.5

[0409] [表9]

[0410] 表9

[0411]

	平均线膨胀系数(ppm/K)
实施例15	33
比较例9	92

[0412] <结果和考察>

[0413] 显而易见,在将ASA改性NBKP与PA12混合时,对于含有有机液体(C)的实施例15而言,与将HDPE与ASA改性NBKP复合化的情况相同,与使用了未改性的浆粕的比较例9相比,NBKP的纳米解纤化和均匀分散化进一步推进,因此弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0414] 另外,如图11以及图12中所示,与含有水的比较例9相比,实施例15中得到的成形体通过在有机液体(C)中将ASA改性CNF与树脂混合・混炼,从而能够使微纤化植物纤维均匀地分散在树脂中。

[0415] 而且,基于实施例15以及比较例9的比较可知,通过使ASA改性NBKP均匀地分散在树脂中,从而可以得到平均线膨胀系数非常小的复合材料。

[0416] [实施例16]<与聚缩醛系树脂的复合化>

[0417] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、水依次洗涤,得到将羧基用钾盐改性而得的含有水的ASA改性微纤化植物纤维。使其分散于水中,制成3质量%的分散液,通过在搅拌的时候添加16质量%的氯化钙水溶液并搅拌1小时,从而得到将羧基用钙盐改性而得的含有水的ASA改性微纤化植物纤维。对其进行抽吸过滤后,通过用异丙醇进行溶剂置换,从而得到将羧基用钙盐改性而得的含有乙醇的ASA改性微纤化植物纤维。所得的ASA改性微纤化植物纤维的取代度为0.34。另外,向所得的ASA改性微纤化植物纤维中加入异丙醇而将固体成分浓度调整为3.0质量%。在烧杯内,对该分散于异丙醇中的ASA改性微纤化植物纤维(固体成分54g)一边进行螺旋桨搅拌一边与下述分散液混合,所述分散液是使聚甲醛(POM)(三菱工程塑料(株)制、商品名“F30-01”、平均粒径12 μ m)46g分散于乙醇中且将固体成分浓度调整为10.0质量%而得的分散液。对所得的树脂混合物分散液进行抽吸过滤后,一边利用TRIMIX进行搅拌一边进行减压干燥,制备出ASA改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料)。

[0418] 配合后的固体成分的含有比例如下所述。

[0419] ASA改性微纤化植物纤维:50.3质量%(来自于微纤化植物纤维(30质量%)+来自于ASA的部分(20.3质量%))

[0420] POM:49.7质量%

[0421] 然后,使所得的母料100g与POM200g(三菱工程塑料(株)制、商品名“F30-01”平均粒径12 μ m)的混合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构:0个、处理速度200g/小时)中在170℃下进行1个轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(日精树脂工业(株)制)中,得到长方形的试验片(宽10mm、厚4mm、长80mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为180℃、模具温度为35℃的条件下进行了成形。

[0422] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所述。

[0423] ASA改性微纤化植物纤维:16.8质量%(来自于微纤化植物纤维(10质量%)+来自于ASA的部分(6.8质量%))

[0424] POM:83.2质量%。

[0425] 对于所得的哑铃型试验片,利用以下的方法测定出弯曲强度及弯曲弹性模量。将测定结果表示于表10中。

[0426] <弯曲弹性模量、以及弯曲强度>

[0427] 对成形体以10mm/分钟的变形速度来测定出弯曲弹性模量及弯曲强度(测力传感器100N)。作为测定器,使用了万能试验机Autograph AG-5000E[AG-X已更新]((株)岛津制作所制)。

[0428] [比较例10]

[0429] 在实施例16中,不使用ASA改性微纤化植物纤维,而仅使用POM的粉末(三菱工程塑料(株)制:商品名“F30-01”、平均粒径12 μ m),利用与实施例16相同的方法进行成形,得到哑铃型的试验片。

[0430] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例16相同的方法测定出弯曲弹性模量、以及弯曲强度。将测定结果表示于表10中。

[0431] [比较例11]

[0432] 除了在实施例16中使用了未改性的含有乙醇的微纤化植物纤维以外,利用与实施例16相同的方法,进行复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0433] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例16相同的方法测定出弯曲弹性模量、以及弯曲强度。将测定结果表示于表10中。

[0434] [表10]

[0435] 表10

[0436]

实施例	ASA 改性微纤化植物纤维			树脂成形体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量%]	弹性模量 [MPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 16	0.34	IPA	Ca	16.8	4380	98.6
比较例 10	-	-	-	-	2220	75.5
比较例 11	0	EtOH	-	10	3650	106

[0437] <结果和考察>

[0438] 显而易见,在将ASA改性NBKP与POM混合时,对于含有有机液体(C)的实施例16而言,与将HDPE与ASA改性NBKP复合化的情况相同,与使用了未改性的浆粕的比较例10相比,NBKP的纳米解纤化和均匀分散化进一步推进,因此弯曲弹性模量及弯曲强度都提高了。

[0439] [实施例17]<与聚丙烯的复合化>

[0440] 使实施例3中制造的ASA改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料)100g和聚丙烯(PP)(日本Polypro(株)制:商品名“WINTEC WF-X6”、熔点125℃)200g的混合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构:0个、处理速度200g/小时)中在140℃下进行1个轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(日精树脂(株)制:“NPX7-1F”)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为160℃、模具温度为40℃的条件下进行了成形。

[0441] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所述。

[0442] ASA改性微纤化植物纤维:18.0质量%(来自于微纤化植物纤维(10质量%)+来自于ASA的部分(8.0质量%))

[0443] 树脂:80.7质量%(MAPP(4.3质量%)+HDPE(9.7质量%)+PP(66.7质量%))

[0444] 碳酸钙:1.3重量%。

[0445] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表11中。

[0446] [比较例12]

[0447] 在实施例17中,不使用ASA改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料),而仅使用PP的颗粒(日本Polypro(株)制:商品名“WINTEC WF-X6”)),利用与实施例17相同的方法进行成形,得到哑铃型的试验片。

[0448] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表11中。

[0449] [表11]

[0450] 表11

[0451]

实施例	ASA 改性微纤化植物纤维			树脂成形体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 17	0.40	EtOH	H	18.0	1.68	44.1
比较例 12	—	—	—	—	0.68	25.7

[0452] <结果和考察>

[0453] 显而易见,将ASA改性微纤化植物纤维与PP混合的实施例17与仅为PP树脂的比较例12相比,弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0454] [实施例18]<与低密度聚乙烯(LDPE)的复合化例>

[0455] 在实施例3中,在制造ASA改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料)时,取代高密度聚乙烯(HDPE)(住友精化(株)制:商品名“FLOWBEADS HE3040”)而使用了LDPE(旭化成 Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-LD L6810”),此外还使用了将母料与HDPE(旭化成 Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-HD J320”)混合的LDPE(旭化成 Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-LD L6810”),除此以外,与实施例3相同地操作,得到含有ASA改性微纤化植物纤维的树脂组合物。

[0456] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所示。

[0457] ASA改性微纤化植物纤维:18.0质量%(来自于微纤化植物纤维(10质量%)+来自于ASA的部分(8.0质量%))

[0458] 树脂:80.7质量%(MAPP(4.3质量%)+LDPE(76.4质量%))

[0459] 碳酸钙:1.3重量%。

[0460] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表12中。

[0461] [比较例13]

[0462] 在实施例15中,不使用ASA改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料),而仅使用LDPE(旭化成 Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-LD L6810”),利用与实施例18相同的方法

进行成形,得到哑铃型的试验片。

[0463] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表12中。

[0464] [表12]

[0465] 表12

[0466]

实施例	ASA 改性微纤化植物纤维			树脂成形体		
	DS	所含溶剂	羧基的改性	ASA 改性微纤化植物纤维含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 18	0.40	EtOH	H	18.0	0.59	24.5
比较例 13	—	—	—	—	0.15	19.6

[0467] <结果和考察>

[0468] 显而易见,将ASA改性微纤化植物纤维与LDPE混合的实施例18与仅为PP树脂的比较例13相比,弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0469] [实施例19]

[0470] <烯基琥珀酸酐(ASA)改性植物纤维的制备>

[0471] 对于实施例1中制备出的含水的NBKP(匀料机处理)100g(固体成分20g),利用二甲亚砜(DMSO)进行了溶剂置换。将该试样的固体成分浓度调整为20质量%而投入TRIMIX TX-1((株)井上制作所制)中后,利用与实施例1相同的方法进行了ASA改性反应。反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次进行洗涤,再通过用IPA进行溶剂置换,从而得到含有IPA的ASA改性植物纤维(ASA改性NBKP)。所得的ASA改性NBKP的取代度(DS)为0.30。

[0472] 向所得的含有IPA的ASA改性NBKP中加入IPA而将固体成分浓度调整为3.0质量%。向该分散于IPA中的ASA改性NBKP(固体成分31.9g)中,加入高密度聚乙烯(HDPE、旭化成 Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-HD J320”微粉碎物)34.8g及IPA,制备出将固体成分浓度调整为10.0质量%的分散液。将分散液在烧杯内一边搅拌一边混合。对所得的树脂混合物分散液进行抽吸过滤后,一边利用TRIMIX进行搅拌一边进行减压干燥,制备出ASA改性NBKP与树脂的混合物(母料)。

[0473] 配合后的固体成分的含有比例如下所示。

[0474] ASA改性NBKP:47.8质量%(来自于NBKP的成分(30质量%)+来自于ASA的部分(17.8质量%))

[0475] 树脂:HDPE(52.2质量%)

[0476] 然后,使所得的母料30g与HDPE(旭化成 Chemicals(株)制:商品名“SUNTEC-HD J320”)60g的混合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构0个、处理速度200g/小时)中在140℃下进行1轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(NPX7-1F、日精树脂(株)制)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为160℃、

模具温度为40℃的条件下进行了成型。

[0477] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所示。

[0478] ASA改性植物纤维:16.0质量%(来自于NBKP的成分(10质量%)+来自于ASA的成分(6.0质量%))

[0479] 树脂:HDPE(84.0质量%)

[0480] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表13中。

[0481] [表13]

[0482] 表13

[0483]

实施例	ASA 改性植物纤维			树脂成形体		
	DS	溶胀溶剂	羧基的改性	ASA 改性植物纤维含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 19	0.30	DMSO	H	16	2.71	45.6
比较例 2	-	-	-	-	0.82	23.4
比较例 3	0	-	-	10	1.64	37.8

[0484] <结果和考察>

[0485] 可知,对于作为ASA改性时的植物纤维的溶胀溶剂而使用了DMSO的实施例19而言,与为HDPE单体的比较例2、以及使HDPE与未改性NBKP复合化了的比较例3相比,弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0486] [实施例20]

[0487] <聚丙烯的热解物的制备>

[0488] 将聚丙烯(PP、日本Polypro(株)制:商品名“NOVATEC MA3Q”)加入700g烧瓶中,利用煤气燃烧器加热到380~420℃。将所产生的气体冷却,在常温下得到液状物550g。对于所得的液状物,使用气相色谱质谱仪((株)岛津制作所制“GCMS-QP2010 Ultra”)进行气相色谱质量分析,其结果是,主成分为在末端具有不饱和键的碳数9~21左右的丙烯低聚物。将所得的丙烯低聚物的低沸点成分在70℃、80hPa下减压蒸馏除去,得到380g的平均碳数18左右(利用¹H NMR进行解析)的聚丙烯的热解物(热解PP)。

[0489] <具有PP骨架的烯基琥珀酸酐的合成>

[0490] 向热解PP 380g中加入马来酸酐133g,在氮气氛下在200℃下使其反应16小时。反应后,滴加到己烷中,将所产生的不溶部分利用薄膜过滤器((株)Advantec公司制“H010A090C”)除去,将所得的滤液浓缩,得到具有PP骨架的烯基琥珀酸酐(热解PP-ASA) 350g。

[0491] <改性微纤化植物纤维的制备>

[0492] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,作为改性剂而使用了热解PP-

ASA,除此以外,利用相同的方法进行了改性反应。反应后,用己烷、丙酮、乙醇依次洗涤,得到将羧基改性为钾盐的含有乙醇的改性微纤化植物纤维。所得的改性微纤化植物纤维的取代度(DS)为0.41。将其投入TRIMIX TX-5((株)井上制作所制)中,加入NMP,通过一边搅拌一边减压蒸馏而除去乙醇。向其中加入碘甲烷,在50℃下使其反应。反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再通过用IPA进行溶剂置换,从而得到将羧基利用甲基进行酯化而得的含有IPA的改性微纤化植物纤维。

[0493] 对于所得的含有IPA的改性微纤化植物纤维,除了作为树脂而使用PP(日本Polypro(株)制:商品名“NOVATEC MA04A”微粉碎物)以外,使用与实施例19相同的方法,制备出改性微纤化植物纤维与树脂的混合物(母料)。

[0494] 配合后的固体成分的含有比例如下所示。

[0495] 改性微纤化植物纤维:58.5质量%(来自于微纤化植物纤维的成分(30质量%)+来自于PP-ASA的部分(28.5质量%))

[0496] 树脂:PP(41.5质量%)

[0497] 然后,使所得的母料30g与PP(日本Polypro(株)制:商品名“NOVATEC MA04A”)60g的混合物在(株)Technovel制的双轴混炼机(KZW、螺杆直径:15mm、L/D:45、螺杆转速:200rpm、堤坝结构0个、处理速度200g/小时)中在180℃下进行1轮次操作,将所得的熔融混炼物使用造粒机((株)Technovel制)进行颗粒化后,投入注塑成型机(NPX7-1F、日精树脂(株)制)中,得到哑铃型的试验片(厚1mm)。需要说明的是,在加热筒(料筒)温度为170℃、模具温度为40℃的条件下进行了成型。

[0498] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所示。

[0499] 改性微纤化植物纤维:19.5质量%(来自于微纤化植物纤维的部分(10质量%)+来自于PP-ASA的部分(9.5质量%))

[0500] 树脂:80.5质量%。

[0501] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表14中。

[0502] [实施例21]

[0503] 使用实施例20<改性微纤化植物纤维的制备>中得到的改性微纤化植物纤维,在混炼时添加了0.3g的抗氧化剂(BASF(株)制:商品名“IRGANOX 1010”),除此以外,利用与实施例20相同的方法,进行改性微纤化植物纤维与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0504] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所示。

[0505] 改性微纤化植物纤维:19.5质量%(来自于微纤化植物纤维的部分(10质量%)+来自于PP-ASA的部分(9.5质量%))

[0506] 抗氧化剂:0.3g

[0507] 树脂:80.2质量%。

[0508] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表14中。

[0509] [比较例14]

[0510] 在实施例20中,不使用改性微纤化植物纤维,而仅使用PP的颗粒(日本Polypro(株)制:商品名“NOVATEC MA04A”),利用与实施例20相同的方法进行成形,得到哑铃试验

片。

[0511] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表14中。

[0512] [表14]

[0513] 表14

[0514]

实施例	改性微纤化植物纤维			树脂成形体			
	DS	所含溶剂	羧基的改性	改性微纤化植物纤维含有比例 [质量 %]	抗氧剂 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
实施例 20	0.41	IPA	甲基	19.5	-	2.81	50.4
实施例 21	0.41	IPA	甲基	19.5	0.33	3.25	55.2
比较例 14	-	-	-	-	-	1.83	41.5

[0515] <结果和考察>

[0516] 可知,对于使用热解PP-ASA来使微纤化植物纤维改性并与PP复合化了的实施例20、以及使用热解PP-ASA使微纤化植物纤维改性并在混炼时添加了抗氧剂的实施例21而言,与作为PP单体的比较例14相比,弹性模量及抗拉强度都提高了。

[0517] [实施例22]

[0518] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用IPA进行溶剂置换,得到含有IPA的ASA改性微纤化植物纤维。改性微纤化植物纤维的取代度(DS)为0.18。将其向TRIMIX TX-1((株)井上制作所制)中投入91g(固体成分13.6g)后,加入40g的NMP,加热到50℃,一边搅拌一边减压,从而蒸馏除去IPA。

[0519] 然后,向该试样中加入氯化苯甲酰8.7g、二甲基氨基吡啶22.6g,在70℃下使其反应3小时。反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用IPA进行溶剂置换,得到含有IPA的ASA改性-苯甲酰化改性微纤化植物纤维。所得的改性微纤化植物纤维的来自于苯甲酰基的取代度(DS)为0.15。另外,除了使用所得的改性微纤化纤维以外,利用与实施例19相同的方法,进行改性微纤化植物纤维与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0520] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所示。

[0521] ASA改性-苯甲酰化改性微纤化植物纤维:14.5质量%(来自于微纤化植物纤维的成分(10质量%)+来自于ASA的成分(3.6质量%)+来自于苯甲酰基的成分(0.9质量%))

[0522] 树脂:HDPE(85.5质量%)

[0523] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表15中。

[0524] [实施例23]

[0525] 在实施例3的<ASA改性微纤化植物纤维的制备>中,在微纤化植物纤维与ASA的反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用IPA进行溶剂置换,得到含有IPA的ASA改性

微纤化植物纤维。改性微纤化植物纤维的取代度(DS)为0.35。将其向TRIMIX TX-1((株)井上制作所制)中投入113g(固体成分17g)后,加入40g的NMP,加热到50℃,一边搅拌一边减压,从而蒸馏除去IPA。

[0526] 然后向该试样中加入乙酸酐2.5g、碳酸钾2.6g,在65℃下使其反应4小时。反应后,用丙酮、乙醇、乙酸水、水依次洗涤,再利用IPA进行溶剂置换,得到含有IPA的ASA改性-乙酰化改性微纤化植物纤维。所得的改性微纤化植物纤维的来自于乙酰基的取代度(DS)为0.20。另外,除了使用所得的改性微纤化植物纤维以外,利用与实施例19相同的方法,进行改性微纤化植物纤维与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0527] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所示。

[0528] ASA改性-乙酰化改性微纤化植物纤维:17.5质量%(来自于微纤化植物纤维的成分(10质量%)+来自于ASA的成分(7.0质量%)+来自于乙酰基的成分(0.5质量%))

[0529] 树脂:HDPE(82.5质量%)

[0530] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表15中。

[0531] [实施例24]

[0532] 对于实施例23中制备的含有IPA的ASA改性微纤化植物纤维113g(固体成分17g),使用肉豆蔻酸酐13.5g进行了追加改性。除了作为追加改性时的改性剂,取代乙酸酐而使用肉豆蔻酸酐以外,利用与实施例23相同的方法,得到含有IPA的ASA改性-肉豆蔻酰化改性微纤化植物纤维。所得的改性微纤化植物纤维的来自于ASA的取代度(DS)为0.35,来自于肉豆蔻酰基的取代度(DS)为0.22。另外,除了使用所得的改性微纤化纤维以外,利用与实施例19相同的方法,进行改性微纤化植物纤维与树脂的复合化、成形,得到哑铃型试验片。

[0533] 最终得到的树脂组合物的固体成分的含有比例如下所示。

[0534] ASA改性-肉豆蔻酰化改性微纤化植物纤维:19.9质量%(来自于微纤化植物纤维的成分(10质量%)+来自于ASA的成分(7.0质量%)+来自于肉豆蔻酰基的成分(2.9质量%))

[0535] 树脂:HDPE(80.1质量%)

[0536] 对于所得的哑铃型试验片,利用与实施例1相同的方法,测定出弹性模量、以及抗拉强度。将测定结果表示于表15中。

[0537] [表15]

[0538] 表15

[0539]

实施例	改性微纤化植物纤维				树脂成形体		
	DS		所含 溶剂	羧基的改性	改性微纤化 植物纤维 含有比例 [质量 %]	弹性模量 [GPa]	抗拉强度 [MPa]
	ASA	其他的 改性剂					
实施例 22	0.18	0.15 (苯甲酰基)	IPA	H	14.5	2.56	51.5
实施例 23	0.35	0.20 (乙酰基)	IPA	H	17.5	2.70	48.3
实施例 24	0.35	0.22 (肉豆蔻酰基)	IPA	H	19.9	1.93	43.2
比较例 2	~	~	~	~	~	0.82	23.4
比较例 3	0	~	EtOH	~	10	1.64	37.3

[0540] <结果和考察>

[0541] 可知,如实施例22、23及24中所示,在使将ASA和其他的改性剂并用而进行了改性而得的改性微纤化植物纤维、与HDPE复合化的情况下,与作为HDPE单体的比较例2、以及使HDPE与未改性NBKP复合化了的比较例3相比,弹性模量及抗拉强度也都提高了。

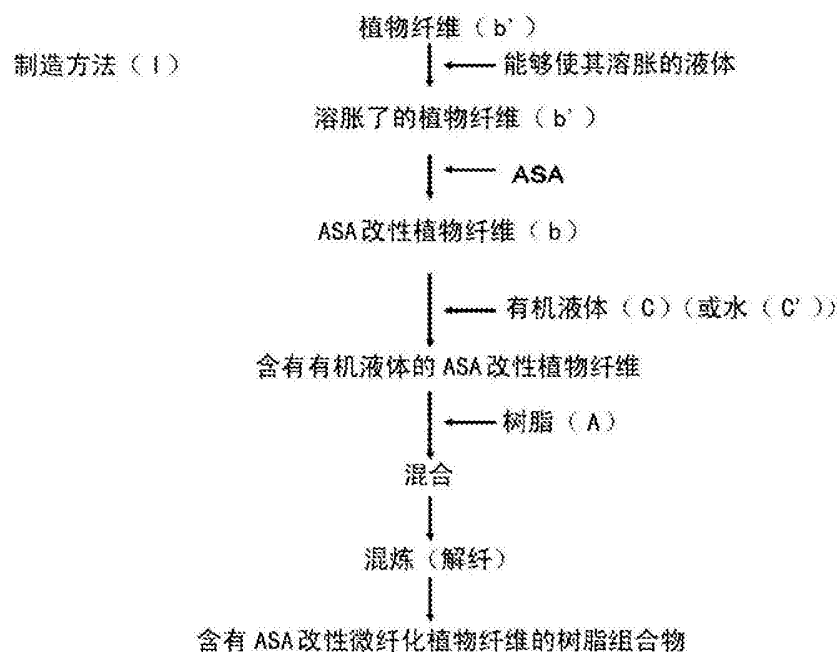


图1

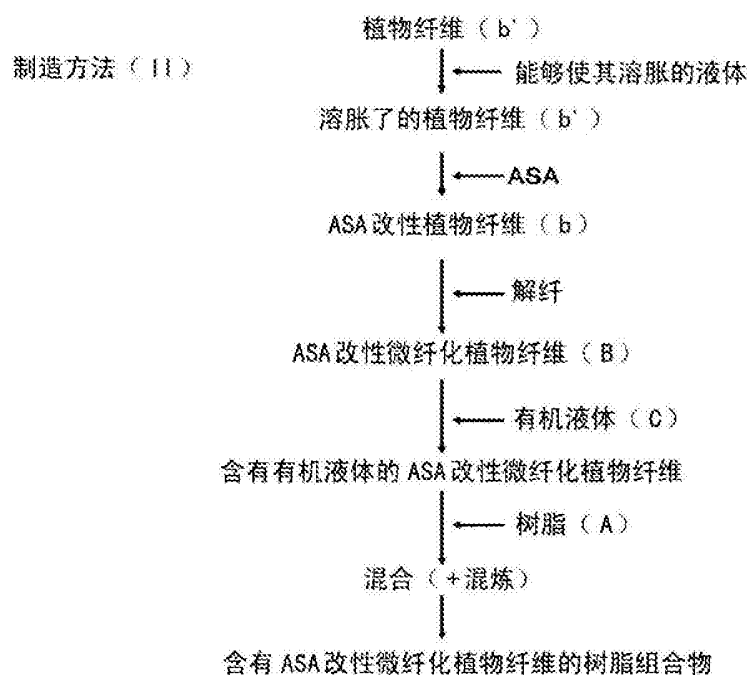


图2

制造方法 (III)

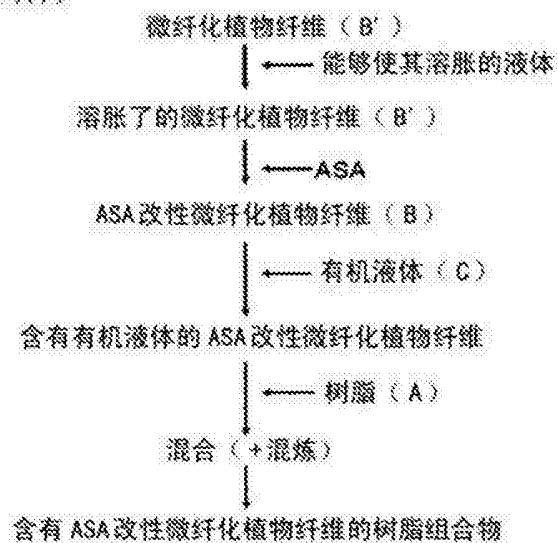


图3

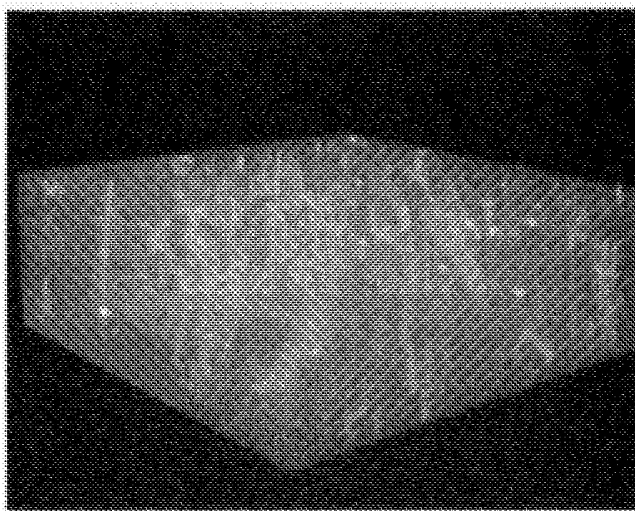


图4

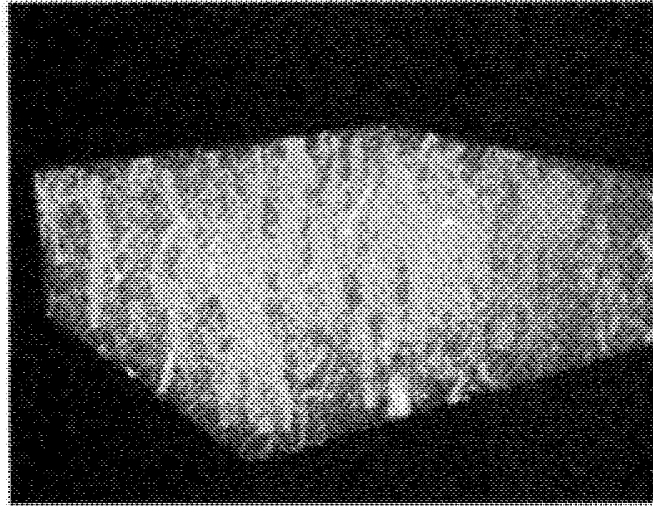


图5

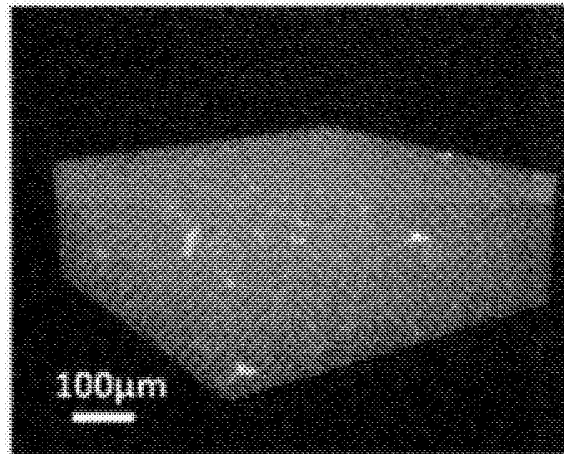


图6

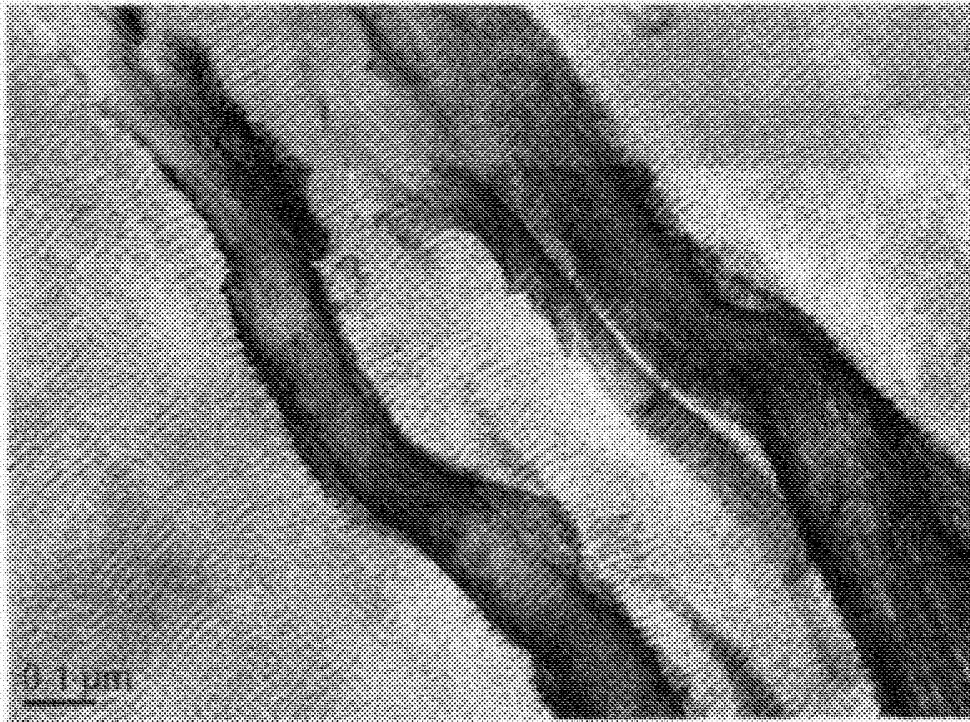


图7



图8

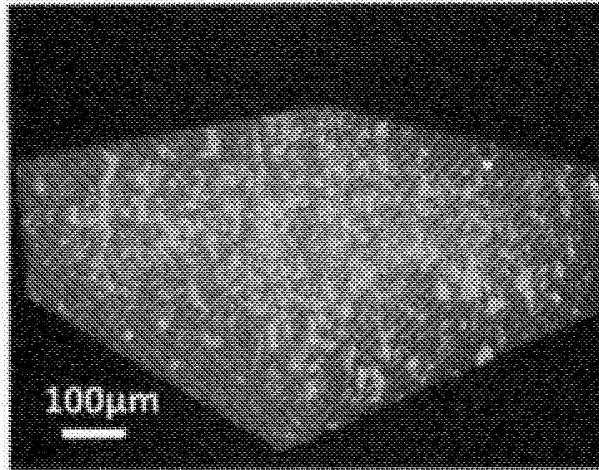


图9

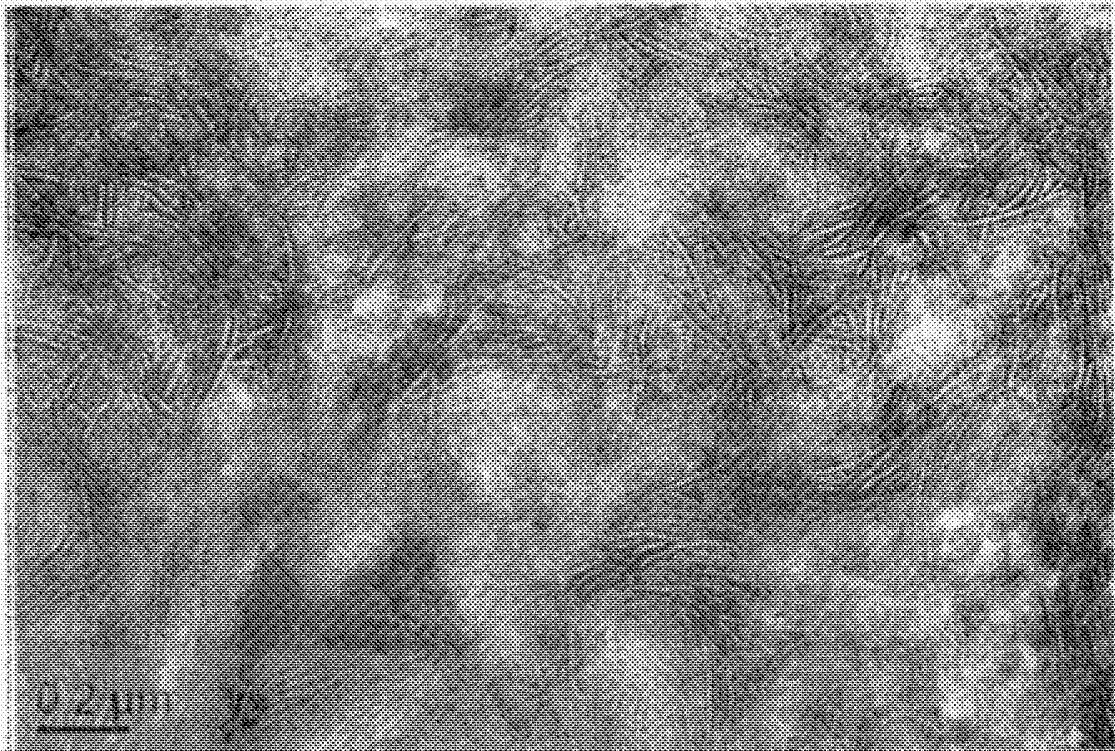


图10

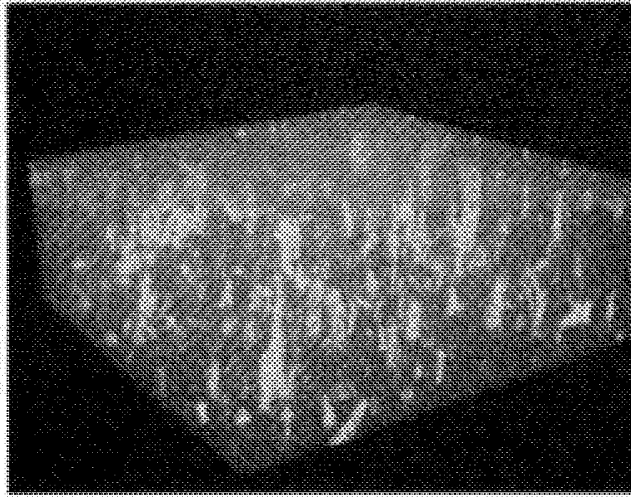


图11

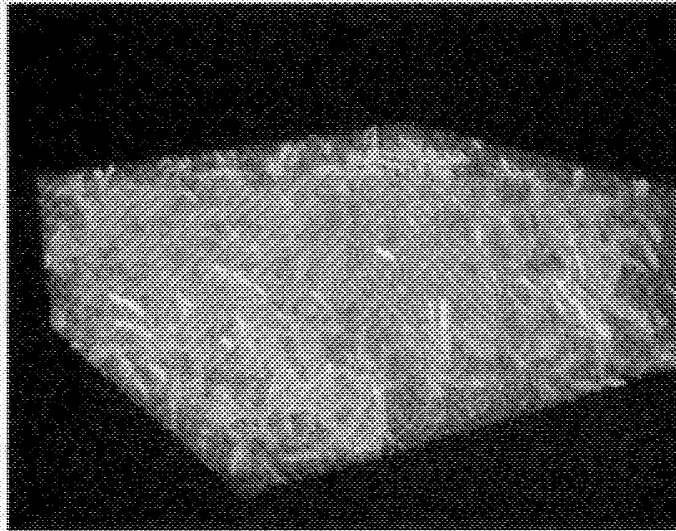


图12