



(10) 授权公告号 CN 113272333 B

(45) 授权公告日 2023.06.09

(21) 申请号 201980086398.6

(22) 申请日 2019.12.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113272333 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(30) 优先权数据
2018-244934 2018.12.27 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.06.25

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/051131 2019.12.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/138291 JA 2020.07.02

(73) 专利权人 花王株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 坪井拓磨 森冈卓也 齐藤淳之介

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 王永红

(51) Int.Cl.
C08B 15/04 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

审查员 侯尊岩

权利要求书2页 说明书22页

(54) 发明名称

改性纤维素纤维粉末

(57) 摘要

本发明涉及：在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团、平均纤维长度为1 μm 以上且500 μm 以下的改性纤维素纤维粉末，上述改性纤维素纤维粉末分散在介质中而成的分散体，将上述改性纤维素纤维粉末和树脂配合而成的树脂组合物，以及将上述树脂组合物成形而得到的树脂成形体。根据本发明，可以提供一种能够通过廉价的工艺获得并在溶剂中的分散性优异的纤维素纤维粉末及其制造方法。

1. 一种改性纤维素纤维粉末,其在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团而成,平均纤维长度为80 μm 以上且200 μm 以下,平均纤维直径为0.5 μm 以上且200 μm 以下,

改性纤维素纤维中的阴离子性基团与修饰基团的键合方式为离子键和/或共价键,用于导入修饰基团的改性种为金属无机碱化合物、伯胺、仲胺、叔胺或磷鎓化合物,由下式求出的改性纤维素纤维粉末的残留成分为50质量%以上,

残留成分(质量%) = (在105 $^{\circ}\text{C}$ 加热60分钟后的改性纤维素纤维粉末的质量/加热前的改性纤维素纤维粉末的质量) \times 100。

2. 根据权利要求1所述的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维中的阴离子性基团的量为0.1mmol/g以上且3mmol/g以下。

3. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维中的阴离子性基团的量为0.2mmol/g以上。

4. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维中的阴离子性基团的量为0.2mmol/g以上且2mmol/g以下。

5. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维中的阴离子性基团的量为0.5mmol/g以上且1.8mmol/g以下。

6. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维中的阴离子性基团为羧基。

7. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维是来自TEMPO氧化的物质。

8. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,平均纤维长度为100 μm 以上且200 μm 以下。

9. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,平均纤维直径为1 μm 以上且100 μm 以下。

10. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,水分含量为15质量%以下。

11. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,水分含量为5质量%以下。

12. 根据权利要求1或2所述的改性纤维素纤维粉末,其中,不含水分。

13. 一种分散体,其是将权利要求1~12中任一项所述的改性纤维素纤维粉末分散在介质中而成的。

14. 根据权利要求13所述的分散体,其中,介质为选自水、N,N-二甲基甲酰胺即DMF、乙醇、异丙醇即IPA、甲基乙基酮即MEK、乙酸乙酯、甲苯、丙酮和环己酮中的1种以上。

15. 一种树脂组合物,其是将权利要求1~12中任一项所述的改性纤维素纤维粉末与树脂配合而成的。

16. 根据权利要求15所述的树脂组合物,其中,树脂为选自热塑性树脂、固化性树脂、纤维素系树脂和橡胶系树脂中的1种以上。

17. 根据权利要求16所述的树脂组合物,其中,固化性树脂为选自光固化性树脂和热固化性树脂中的1种以上。

18. 根据权利要求17所述的树脂组合物,其中,光固化性树脂为选自单体、具有反应性不饱和基团的低聚物和具有反应性不饱和基团的树脂中的1种以上,所述单体为单官能单

体、多官能单体。

19. 根据权利要求17或18所述的树脂组合物,其中,热固化性树脂为选自环氧树脂、苯氧基树脂、酚树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯树脂、聚氨酯树脂、硅树脂和聚酰亚胺树脂中的1种以上。

20. 一种树脂成形体,其是将权利要求15~19中任一项所述的树脂组合物成形而得到的。

改性纤维素纤维粉末

技术领域

[0001] 本发明涉及改性纤维素纤维粉末。

背景技术

[0002] 以往,来自有限资源石油的塑料材料被广为应用,而近年,对环境负荷较少的技术逐渐受到关注。在这种技术背景下,使用作为天然大量存在的生物质的纤维素纤维的材料引人注目。

[0003] 通常,当干燥纤维素纤维时,在纤维之间形成氢键从而凝集。其结果,难以使干燥了的纤维素纤维分散在水或有机溶剂等溶剂中,这意味着干燥了的纤维素纤维可以说是一种难以使用的材料。

[0004] 为了提高干燥了的纤维素纤维的分散性,例如,专利文献1示出了通过混合阴离子改性纤维素纳米纤维(CNF)和再分散性改善剂并使其干燥来提高CNF的再分散性。此外,例如,专利文献2示出了在使CNF的干燥固形物于溶剂中再分散之前用热水处理,由此可以使其纳米分散在溶剂中,这与从未干燥的状态进行制备的情形相同。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:W02018/143150

[0008] 专利文献2:日本特开2017-002136

发明内容

[0009] 本发明涉及下述的[1]~[4]。

[0010] [1]一种改性纤维素纤维粉末,其在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团而成,平均纤维长度为1 μ m以上且500 μ m以下。

[0011] [2]一种分散体,其是将上述[1]所述的改性纤维素纤维粉末分散在介质中而成的。

[0012] [3]一种树脂组合物,其是将上述[1]所述的改性纤维素纤维粉末和树脂配合而成的。

[0013] [4]一种树脂成形体,其是将上述[3]所述的树脂组合物成形而得到的。

[0014] 专利文献1和2都将纤维素纤维解纤处理至纳米尺寸后使其干燥,并在溶剂中使再分散。由于纤维素纤维涉及的纳米解纤处理需要大量能量,因此这些技术必然伴随如此昂贵的工艺。

[0015] 因此,本发明涉及能够通过廉价的工艺得到的、在溶剂中的分散性优异的纤维素纤维粉末及其制造方法。

[0016] 根据本发明,可以提供能够通过廉价的工艺得到的、在溶剂中的分散性优异的纤维素纤维粉末及其制造方法。

具体实施方式

[0017] <改性纤维素纤维粉末>

[0018] 本发明的改性纤维素纤维粉末是在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团而成、平均纤维长度为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下的物质。

[0019] 当本发明人等研究上述问题时,令人惊讶地发现了:在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团、且具有特定平均纤维长度的改性纤维素纤维粉末在溶剂、树脂中的分散性优异。其机理尚不清楚,但推测是由于降低了改性纤维素纤维之间的氢键结合力而提高了分散性。

[0020] 本发明的改性纤维素纤维粉末可以通过以下方式进行制造:从原料纤维素纤维制造平均纤维长度为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下的改性纤维素纤维,然后使该改性纤维素纤维干燥。

[0021] <纤维素纤维>

[0022] 从环境负荷的观点出发,作为原料纤维素纤维,优选使用天然纤维素纤维。作为天然纤维素纤维,可以列举例如,针叶树系浆、阔叶树系浆等木材浆;棉绒、类似棉绒的棉系浆;草浆、蔗浆等的非木材系浆;细菌纤维素等,这些可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0023] 原料纤维素纤维的平均纤维直径没有特别限定,但从操作性和成本的观点出发,优选为 $1\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以上,另一方面,优选为 $300\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $100\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $60\mu\text{m}$ 以下。

[0024] 另外,原料纤维素纤维的平均纤维长度没有特别限定,但从可获得性和成本的观点出发,优选大于 $1000\mu\text{m}$,更优选为 $1200\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $1500\mu\text{m}$ 以上,优选为 $10,000\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $5,000\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $3,000\mu\text{m}$ 以下。原料纤维素纤维的平均纤维直径以及平均纤维长度可以根据后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0025] <含有阴离子性基团的阴离子变性纤维素纤维>

[0026] 在本发明中使用的含有阴离子性基团的阴离子变性纤维素纤维(也称为“阴离子变性纤维素纤维”)是在纤维素纤维中包含阴离子性基团这样的、经阴离子变性的纤维素纤维。

[0027] 阴离子变性纤维素纤维的平均纤维直径、平均纤维长度的优选范围取决于制造工序的顺序。例如,在阴离子变性纤维素纤维未接受短纤维化处理的情形下,阴离子变性纤维素纤维的平均纤维直径、平均纤维长度的优选范围与原料纤维素纤维的优选范围相同。在阴离子变性纤维素纤维接受了短纤维化处理的情形下,阴离子变性纤维素纤维的平均纤维直径、平均纤维长度的优选范围与后述的短纤维化纤维素纤维的优选范围相同。

[0028] 从稳定的微细化以及导入修饰基团的观点出发,阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团的含量优选为 0.1mmol/g 以上,更优选为 0.2mmol/g 以上,进一步优选为 0.5mmol/g 以上,更进一步优选为 0.8mmol/g 以上。其上限优选为 3mmol/g 以下,更优选为 2mmol/g 以下,进一步优选为 1.8mmol/g 以下。为了设定在这样的阴离子性基团的含量的范围内,可以通过调整例如氧化处理等的处理条件或进行还原处理来控制。阴离子性基团的含量是指构成含有阴离子性基团的纤维素纤维的纤维素纤维中的阴离子性基团的总量,通过后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0029] 阴离子变性纤维素纤维中包含的阴离子性基团,可以列举例如羧基、磺酸基以及磷酸基等,从向纤维素纤维中的导入效率的观点出发,优选羧基。

[0030] <导入阴离子性基团的工序>

[0031] 本发明中使用的阴离子变性纤维素纤维,可以通过对对象纤维素纤维进行氧化处理或阴离子性基团加成处理,导入至少一个以上的阴离子性基团、使其发生阴离子变性从而获得。

[0032] 作为成为阴离子变性对象的纤维素纤维,可以列举(1)原料纤维素纤维,以及(2)对原料纤维素纤维进行短纤维化处理而获得的短纤维化纤维素纤维。从发挥本发明的效果的观点出发,成为阴离子变性对象的纤维素纤维优选为(1)的原料纤维素纤维。

[0033] (i) 将羧基作为阴离子性基团导入纤维素纤维中的情况

[0034] 关于将羧基作为阴离子性基团导入纤维素纤维中的方法,可以列举例如将纤维素的羟基进行氧化以转化为羧基的方法,或使纤维素的羟基与选自具有羧基的化合物、具有羧基的化合物的酸酐及其衍生物中的至少一种发生反应的方法。

[0035] 作为将上述纤维素的羟基进行氧化处理的方法没有特别限制,但可以采用例如,使用2,2,6,6-四甲基-1-哌啶-N-氧化物(TEMPO)作为催化剂,使次氯酸钠等氧化剂和溴化钠等溴化物发生反应进行氧化处理的方法。更详细地,可以参考日本特开2011-140632号公报中记载的方法。

[0036] 通过以TEMPO作为催化剂进行纤维素纤维的氧化处理,使纤维素构成单元的C6位羟甲基(-CH₂OH)选择性地转化为羧基。特别地,该方法的优点在于,原料纤维素纤维的表面的成为氧化对象的C6位羟基的选择性优异,并且反应条件也温和。因此,作为本发明中的阴离子变性纤维素纤维的优选方式,可以列举来自TEMPO氧化的物质,即,纤维素构成单元的C6位为羧基的纤维素纤维。在本说明书中,这样的纤维素纤维有时被称为“氧化纤维素纤维”。

[0037] 向纤维素纤维导入羧基而使用的具有羧基的化合物没有特别限制,具体地可以列举卤代乙酸。作为卤代乙酸,可以列举氯乙酸等。

[0038] 向纤维素纤维导入羧基而使用的具有羧基的化合物的酸酐及其衍生物没有特别限制,可以列举马来酸酐、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐和己二酸酐等的二羧酸化合物的酸酐,具有羧基的化合物的酸酐的酰亚胺化物,具有羧基的化合物的酸酐的衍生物。这些化合物也可以被疏水基团取代。

[0039] (ii) 将磺酸基或磷酸基作为阴离子性基团导入纤维素纤维中的情况

[0040] 作为将磺酸基作为阴离子性基团导入到纤维素纤维中的方法,可以列举向纤维素纤维中添加硫酸并加热的方法等。

[0041] 将磷酸基作为阴离子性基团导入纤维素纤维中的方法,可以列举在干燥状态或湿润状态的纤维素纤维中混合磷酸或磷酸衍生物的粉末或水溶液的方法,或在纤维素纤维的分散液中添加磷酸或磷酸衍生物的水溶液的方法等。当采用这些方法时,通常,在混合或添加磷酸或磷酸衍生物的粉末或水溶液之后,进行脱水处理以及加热处理等。

[0042] <对纤维素纤维进行短纤维化处理的工序>

[0043] 作为成为短纤维化处理对象的纤维素纤维,可以列举(1)经过将阴离子性基团导入原料纤维素纤维中的工序获得的阴离子变性纤维素纤维,(2)经过将阴离子性基团导入

原料纤维素纤维中的工序,然后导入修饰基团的工序获得的改性纤维素纤维,以及(3)原料纤维素纤维。从发挥本发明的效果的观点出发,成为短纤维化处理对象的纤维素纤维优选(1)的阴离子变性纤维素纤维。通过短纤维化处理,可以将纤维素纤维的平均纤维长度设定为1 μm 以上,优选为5 μm 以上,更优选为10 μm 以上,可以设定为500 μm 以下,优选为400 μm 以下,更优选为300 μm 以下,进一步优选为250 μm 以下。平均纤维长度可以根据以下实施例中记载的方法来测定。

[0044] 从兼顾分散性和生产性的观点出发,纤维素纤维的平均纤维长度可以为50 μm 以上、80 μm 以上、100 μm 以上,可以为250 μm 以下、220 μm 以下、200 μm 以下。

[0045] 关于短纤维化处理,可以通过针对对象纤维素纤维实施选自碱处理、酸处理、热处理、紫外线处理、电子束处理、机械处理和酶处理中的一种以上的处理方法而实现。

[0046] 作为碱处理的条件,可以列举例如以下条件:准备如下溶液或分散液、即、对象纤维素纤维的固体成分含量优选为0.1质量%以上、优选为10.0质量%以下、pH优选为8.0以上、优选为15.0以下的溶液或分散液,将该溶液或分散液优选在60 $^{\circ}\text{C}$ 以上、优选在110 $^{\circ}\text{C}$ 以下,加热优选为30分钟以上、优选为240分钟以下的条件。作为溶液或分散液的介质,优选为水、乙醇。可用于调节pH的碱优选为氢氧化钠、氢氧化锂、氢氧化钾。溶液或分散液中,相对于含有阴离子性基团的纤维素纤维100质量份,也可以包含优选为0.5质量份以上、优选为2.5质量份以下的过氧化氢。

[0047] 作为酸处理的条件,可以列举例如以下条件:准备如下溶液或分散液、即、对象纤维素纤维的固体成分含量优选为0.1质量%以上、优选为10.0质量%以下、pH优选为0.1以上、优选为4.0以下的溶液或分散液,将该溶液或分散液优选在80 $^{\circ}\text{C}$ 以上、优选在120 $^{\circ}\text{C}$ 以下,加热优选为5分钟以上、优选为240分钟以下的条件。作为溶液或分散液的介质,优选为水、乙醇。作为可以用于调节pH的酸,从可获得性和成本的观点出发,优选为盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸,以及乙酸、柠檬酸、苹果酸等有机酸,更优选盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、乙酸、柠檬酸、进一步优选盐酸。

[0048] 作为热处理的条件,可以列举例如以下条件:准备如下溶液或分散液、即、对象纤维素纤维的固体成分含量优选为0.1质量%以上、优选为80质量%以下、可以任意含有无机盐类、无机微粒、有机微粒、表面活性剂、防腐剂等的溶液或分散液,将该溶液或分散液优选在50 $^{\circ}\text{C}$ 以上、优选在230 $^{\circ}\text{C}$ 以下,加热优选为4小时以上,优选为2500小时以下的条件。作为溶液或分散液的介质,可以列举水、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、异丙醇(IPA)、甲基乙基酮(MEK)、乙酸乙酯、甲苯、环己酮等,可以使用这些的1种或组合使用2种以上。

[0049] <改性纤维素纤维>

[0050] 本发明中的改性纤维素纤维是指在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入(即键合)了修饰基团的物质。从进一步发挥本发明的效果的观点出发,作为改性纤维素纤维中的阴离子性基团与修饰基团的键合方式,优选为离子键和/或共价键,可以通过存在于阴离子变性纤维素纤维表面的阴离子性基团上,使具有修饰基团的化合物进行离子键合和/或共价键合来实现键合。

[0051] <制造改性纤维素纤维的工序>

[0052] 关于改性纤维素纤维,可以以任何顺序地实施导入阴离子性基团的工序、导入修饰基团的工序、短纤维化处理的工序以及去除过量溶剂成分的工序来制造。例如,可以经过

以下(1)、(2)、(3)的任意工序来制造：(1)在原料纤维素纤维中导入阴离子性基团以获得包含阴离子性基团的阴离子变性纤维素纤维的工序、对包含阴离子性基团的阴离子变性纤维素纤维进行短纤维化处理的工序、在该纤维素纤维中导入修饰基团的工序，(2)在原料纤维素纤维中导入阴离子性基团以获得含有阴离子性基团的阴离子变性纤维素纤维的工序、在含有阴离子性基团的阴离子变性纤维素纤维中导入修饰基团的工序、然后对得到的改性纤维素纤维进行短纤维化处理的工序，以及(3)对原料纤维素纤维进行短纤维化处理的工序、在该纤维素纤维中导入阴离子性基团以获得含有阴离子性基团的变性纤维素纤维的工序、然后在纤维素纤维中导入修饰基团的工序。从发挥本发明的效果的观点出发，更优选采用(1)的工序。需要说明的是，当原料纤维素纤维的纤维长度为1000 μm 以下时，可以省略上述短纤维化处理的工序。

[0053] <向阴离子变性纤维素纤维中导入修饰基团的工序>

[0054] 用任意的修饰基团对阴离子变性纤维素纤维进行改性以获得改性纤维素纤维。为了使修饰基团键合至阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团，优选使用例如具有修饰基团的化合物(也称为“改性种”)。作为改性种，可以根据与阴离子性基团的键合方式选择适当的物质。

[0055] 当键合方式为离子键时，可以参考日本特开2015-143336号公报而导入修饰基团。在此，作为改性种，可以列举金属无机碱化合物、伯胺、仲胺、叔胺、磷鎓化合物等。这些之中，从在有机介质等中的分散性的观点出发，优选为伯胺、仲胺、叔胺、磷鎓化合物，在这些化合物中可以导入：作为修饰基团的各种烃基例如链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基以及芳香族烃基等烃基，或共聚部位等。这些基团或部位可以单独导入或组合导入2种以上。从分散性的观点出发，这些各种烃基的碳原子数优选为6以上，从相同的观点出发，优选为30以下，更优选为24以下，进一步优选为18以下。

[0056] 作为金属无机碱化合物，从在水中的分散性的观点出发，优选为金属氢氧化物，可以列举例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化锶等。通过使用这种化合物作为改性种，可以导入钠、钾、钙或锶作为修饰基团。

[0057] 作为伯胺、仲胺、叔胺，从分散性的观点出发，碳原子数优选为2以上，更优选为6以上，从相同的观点出发，碳原子数优选为30以下，更优选24以下，进一步优选为18以下。作为伯胺、仲胺、叔胺的具体实例，可以列举例如丙胺、二丙胺、丁胺、二丁胺、己胺、2-乙基己胺、二己胺、三己胺、辛胺、二辛胺、三辛胺、十二烷基胺、双十二烷基胺、双十八烷基胺、油胺、苯胺、十八烷基胺、二十二烷基二甲基胺等。这些之中，从分散性的观点出发，优选己胺、2-乙基己胺、二己胺、三己胺、辛胺、十二烷基胺、油胺。

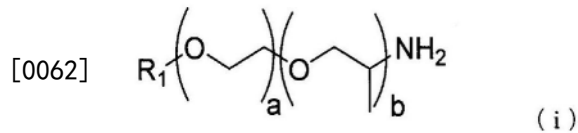
[0058] 当使用磷鎓化合物作为改性种时，作为其阴离子成分，从反应性的观点出发，优选为氯化物离子以及溴化物离子等的卤化物离子、硫酸氢根离子、高氯酸根离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子、三氟甲磺酸根离子以及氢氧根离子，更优选为氢氧根离子。

[0059] 当键合方式为共价键时，例如当通过酰胺键进行修饰时，可以参考日本特开2015-143337号公报而导入修饰基团。在此，优选使用例如伯胺和仲胺作为改性种。当通过酯键进行修饰时，优选使用如丁醇、辛醇和十二醇的醇作为改性种。当通过氨基甲酸酯键进行修饰时，优选使用例如异氰酸酯化合物作为改性种。在这些化合物中可以导入：作为修饰基团的各种烃基例如链状饱和烃基、链状不饱和烃基、环状饱和烃基和芳香族烃基等的烃基，或共

聚部位等。这些基团或部位可以单独导入或组合导入2种以上。

[0060] 当修饰基团包含共聚部位时,作为共聚部位,可以使用例如环氧乙烷/环氧丙烷EOP0共聚部位等。EOP0共聚部位是指环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)无规或嵌段状聚合的结构。

[0061] 当改性种为具有EOP0共聚部分和氨基的胺时,作为具有EOP0共聚部分的胺(也称为“EOP0胺”),可以列举例如下式(i)表示的化合物。



[0063] [式中, R_1 表示氢原子、碳原子数为1~6的直链或支链的烷基,EO以及PO以无规或嵌段状存在, a 是表示EO的平均加成摩尔数的正数, b 是表示PO的平均加成摩尔数的正数。在式(i)中,在氨基与EO或PO之间也可以存在碳原子数1~3的亚烷基。]

[0064] 从分散性的观点出发, R_1 优选为氢原子。当 R_1 为碳原子数1~6的直链或支链烷基时,该烷基优选为甲基、乙基、正丙基和仲丙基。

[0065] 式(i)中的 a 表示EO的平均加成摩尔数,从进一步提高分散性的观点出发,优选为1以上,更优选为3以上,进一步优选为5以上。从相同的观点出发,优选为100以下,更优选为70以下,进一步优选为50以下。

[0066] 式(i)中的 b 表示PO的平均加成摩尔数,从进一步提高分散性的观点出发,优选为1以上,更优选为3以上。从相同的观点出发,优选为100以下,更优选为50以下。

[0067] 从分散性的观点出发,(EOP0)共聚部位的分子量优选为100以上,更优选为200以上,进一步优选为300以上,更进一步优选为500以上,从相同的观点出发,优选为10,000以下,更优选为8,000以下,进一步优选为5,000以下,更进一步优选为3,000以下。

[0068] 作为所述EOP0胺,例如,可以优选使用市售品,作为具体实例,可以列举HUNTSMAN公司制造的Jeffamine M-2070、Jeffamine M-2005、Jeffamine M-2095、Jeffamine M-1000、Jeffamine M-600、Surfoamine B200、Surfoamine L100、Surfoamine L200、Surfoamine L207、Surfoamine L300、XTJ-501、XTJ-506、XTJ-507、XTJ-508;Jeffamine M3000、Jeffamine ED-900、Jeffamine ED-2003、Jeffamine D-2000、Jeffamine D-4000、XTJ-510、Jeffamine T-3000、Jeffamine T-5000、XTJ-502、XTJ-509、XTJ-510等。

[0069] 关于在式(i)中表示的具有EOP0共聚部位的胺的细节例如在日本特许第6105139号公报中有记载。

[0070] 需要说明的是,制备改性纤维素纤维的工序也可以在溶剂的存在下进行。作为溶剂没有特别限制,可以列举例如水、异丙醇(IPA)、叔丁醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、甲基异丁基酮(MIBK)、环己酮、甲苯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙腈、二甲基亚砷(DMSO)、二甲基乙酰胺、1,3-二甲基-2-咪唑啉酮、己烷、1,4-二氧六环及其混合物。

[0071] 另外,从对作业环境的考虑出发,优选使用“有机溶剂中毒预防规则第三种有机溶剂和/或有机溶剂中毒预防规则中未规定的有机溶剂”(以下简称为“特定溶剂”)。作为这些特定溶剂的具体实例,可以列举环己烷、异己烷、正庚烷等的烃类;乙醇、正丙醇、辛醇、苄醇等的醇类;丁基溶纤剂乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、甲氧基丁基乙酸酯、甲基甲氧基丁基乙酸酯、3-乙氧基丙酸乙酯、丙二醇单甲醚丙酸酯、

二元酸酯、碳酸二甲酯等的酯类；甲基己基酮、二异丁基酮、双丙酮醇、异佛尔酮等的酮类；叔丁基乙二醇、甲基二乙二醇、乙基二乙二醇、丁基二乙二醇、1-甲氧基-2-丙醇、甲基二丙二醇、3-甲氧基丁醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇等的二醇醚类；N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等的氮系溶剂。

[0072] [使改性纤维素纤维干燥的工序]

[0073] 改性纤维素纤维的干燥方法没有特别限制，可以列举例如冷冻干燥、真空干燥、挤压、风干、热风干燥、喷雾干燥、红外线干燥、旋转干燥等。干燥方法的具体条件没有特别限定，可以采用一般条件，但从防止因热引起分解的观点出发，干燥时的温度上限优选为300℃，更优选为250℃，进一步优选为200℃。

[0074] <改性纤维素纤维粉末>

[0075] 本发明的改性纤维素纤维粉末的固体成分含量越多，从处理的观点出发越优选。例如，从发挥本发明的效果的观点出发，根据JIS K 5601-1-2:2008中记载的加热残留成分(固体成分)的测定方法，作为由下式求出的改性纤维素纤维粉末的残留成分，优选为50质量%以上，更优选为60质量%以上，进一步优选为70质量%以上，更进一步优选为80质量%以上，更进一步优选为90质量%以上，从干燥负荷的观点出发，优选为99质量%以下，更优选为98质量%以下，进一步优选为97质量%以下，更进一步优选为95质量%以下。改性纤维素纤维粉末的残留成分通过以下实施例中描述的方法进行测定。

[0076] 残留成分(质量%) = (在105℃加热60分钟后的改性纤维素纤维粉末的质量/加热前的改性纤维素纤维粉末的质量) × 100

[0077] 从分散性的观点出发，本发明的改性纤维素纤维粉末的平均纤维长度为1μm以上，优选为5μm以上，更优选为10μm以上，另外，优选为500μm以下，更优选为400μm以下，进一步优选为350μm以下，更进一步优选为300μm以下。改性纤维素纤维粉末的平均纤维长度可以通过上述短纤维化处理来实现，可以根据后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0078] 从分散性的观点出发，本发明的改性纤维素纤维粉末的平均纤维直径优选为0.1μm以上，更优选为0.5μm以上，进一步优选为1μm以上，另外，优选为200μm以下，更优选为100μm以下。改性纤维素纤维粉末的平均纤维直径可以根据后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0079] 从分散性的观点出发，本发明的改性纤维素纤维粉末中的纤维素成分的平均聚合度优选为10以上，更优选为20以上，进一步优选为30以上，更进一步优选为40以上，更进一步优选为50以上，更进一步优选为70以上，另外，优选为500以下，更优选为400以下，进一步优选为300以下，更进一步优选为250以下，更进一步优选为200以下，更进一步优选为150以下，更进一步优选为100以下。关于降低改性纤维素纤维粉末的平均聚合度，可以通过上述短纤维化处理来实现，并且可以根据后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0080] 关于本发明的改性纤维素纤维粉末，由于使用天然纤维素纤维作为其原料，因此具有纤维素I型结晶结构。纤维素I型是指天然纤维素的结晶形式，纤维素I型的结晶度是指纤维素I型结晶区域的量在全部纤维素中所占的比例。

[0081] 从表现机械物性的观点出发，本发明的改性纤维素纤维粉末的纤维素I型的结晶度优选为30%以上，另一方面，优选为95%以下。需要说明的是，在本说明书中，纤维素I型的结晶度通过具体后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0082] <分散体>

[0083] 本发明的分散体是上述改性纤维素纤维粉末分散在介质中而成的。通过将本发明的改性纤维素纤维粉末分散在有机溶剂、树脂等的介质中,可以制备可操作性优异的、包含微细改性纤维素纤维的分散体。这种分散体可以适用于日常杂货、家用电器零件、家用电器零件的包装材料、汽车零件、飞机零件、体育用品、三维造型用材料等的各种工业应用。

[0084] 关于分散体中的改性纤维素纤维粉末的量,换算成配合量,优选为0.1质量%以上,更优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上。另一方面,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下,更进一步优选为65质量%以下。

[0085] [介质]

[0086] 作为介质没有特别限制,根据用途,可以优选使用水、各种有机溶剂、单体、预聚物、树脂、固化剂、增塑剂等。更具体地,作为介质,优选选自水、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、甲醇、乙醇、异丙醇(IPA)、甲乙酮(MEK)、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲苯、丙酮、环己酮、己烷、聚乙二醇、聚丙二醇以及预聚物(例如环氧树脂预聚物、聚氨酯树脂预聚物、丙烯酸树脂预聚物、硅树脂预聚物、苯氧基树脂预聚物)中的1种以上。需要说明的是,介质可以使用1种或组合使用2种以上。

[0087] 关于分散体中的介质的量,换算成配合量,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,更进一步优选为35质量%以上。另一方面,优选为99.9质量%以下,更优选为99质量%以下,进一步优选为95质量%以下,更进一步优选为90质量%以下。

[0088] [含有微细改性纤维素纤维的分散体的制造方法]

[0089] 作为含有微细改性纤维素纤维的分散体的制造方法,可以使用带有搅拌叶片的搅拌机、离解机、打浆机、低压均质机、高压均质机、磨床、切碎机、球磨机、气流粉碎机、辊磨机、短轴混炼机、双轴混炼机、短轴挤出机、双轴挤出机、超声波搅拌机、家用榨汁机等对上述本发明的分散体进行机械微细化处理来获得。需要说明的是,根据需要,也可以调节温度、压力等的处理条件。

[0090] <树脂组合物>

[0091] 本发明的树脂组合物是将上述改性纤维素纤维粉末和树脂配合而成的组合物。由于可以使用树脂组合物、通过公知的成形方法来制造成形体,因此树脂组合物是本发明中优选实施方式之一。

[0092] [树脂]

[0093] 可以使用的树脂没有特别限制,可以使用例如热塑性树脂、固化性树脂、纤维素系树脂、橡胶系树脂。对于这些热塑性树脂、固化性树脂、纤维素系树脂以及橡胶系树脂,作为树脂可以仅使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0094] (热塑性树脂)

[0095] 作为热塑性树脂,可以列举聚乳酸树脂等的饱和聚酯树脂;聚乙烯树脂、聚丙烯树脂等的烯烃树脂;氯乙烯树脂、偏二氯乙烯树脂、苯乙烯树脂、乙烯基醚树脂、聚乙烯醇树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚乙酸乙烯酯树脂等的乙烯基树脂;(甲基)丙烯酸系树脂;聚酰胺树脂;聚碳酸酯树脂;聚砜树脂;聚氨酯树脂;苯氧基树脂等。这些热塑性树脂可以单独使用,也可以作为2种以上的混合树脂使用。这些之中,从能够得到分散性优异的分散液的方法

面出发,优选烯炔树脂、聚碳酸酯树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、氯乙烯树脂以及聚氨酯树脂。需要说明的是,在本说明书中,(甲基)丙烯酸系树脂是指包括甲基丙烯酸系树脂和丙烯酸系树脂的概念。

[0096] 作为(甲基)丙烯酸系树脂,基于构成该树脂的所有聚合物的单体单元的合计,优选包含50重量%以上的(甲基)丙烯酸甲酯作为单体单元,更优选为甲基丙烯酸系树脂。

[0097] 甲基丙烯酸系树脂可以通过甲基丙烯酸甲酯和可与其共聚的其它单体共聚来制造。聚合方法没有特别限制,可以列举例如本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法和浇铸聚合法(例如单元浇铸聚合法)等。

[0098] (固化性树脂)

[0099] 作为固化性树脂,优选光固化性树脂和/或热固化性树脂。

[0100] 光固化性树脂通过使用因照射紫外线、电子束等活性能量射线而产生自由基、阳离子的光聚合引发剂而进行聚合反应。

[0101] 作为上述光聚合引发剂,可以列举例如苯乙酮类、二苯甲酮类、缩酮类、蒽醌类、噻吨酮类、偶氮化合物、过氧化物、2,3-二烷基二酮类化合物、二硫化物、秋兰姆化合物类、氟胺化合物等。更具体地,可以列举在日本特开2018-024967号公报的第0113段中记载的化合物。

[0102] 通过使用光聚合引发剂,例如单体(单官能单体、多官能单体)、具有反应性不饱和基团的低聚物或树脂等能够聚合。

[0103] 作为单官能单体,可以列举例如(甲基)丙烯酸酯等的(甲基)丙烯酸系单体、乙烯基吡咯烷酮等的乙烯基系单体、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、金刚烷基(甲基)丙烯酸酯等的具有交联环状烃基的(甲基)丙烯酸酯等。多官能单体中包含具有2~8左右的聚合性基团的多官能单体,作为双官能单体,可以列举例如乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等的具有交联环状烃基的二(甲基)丙烯酸酯等。作为3~8官能单体,可以列举例如甘油三(甲基)丙烯酸酯等。

[0104] 作为具有反应性不饱和基团的低聚物或树脂,可以示例双酚A-环氧烷加成物的(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯(双酚A型环氧(甲基)丙烯酸酯、线型酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯等)、聚酯(甲基)丙烯酸酯(例如脂肪族聚酯型(甲基)丙烯酸酯、芳香族聚酯型(甲基)丙烯酸酯等)、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(聚酯型氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚型氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯等)、有机硅(甲基)丙烯酸酯等。这些低聚物或树脂可以与上述单体一起使用。

[0105] 从获得凝聚物少、透明性优异的分散液或树脂成形体的观点出发,优选光固化性树脂。

[0106] 作为热固化性树脂,可以列举例如环氧树脂、苯氧基树脂、酚树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、聚氨酯树脂、硅树脂和聚酰亚胺树脂等。热固化性树脂可以单独使用1种或组合使用2种以上。这些之中,从可以获得分散性优异的分散液的方面出发,优选环氧树脂、苯氧基树脂、酚树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯树脂,更优选环氧树脂、酚树脂、苯氧基树脂、聚氨酯树脂。

[0107] 当使用上述树脂成分时,优选使用固化剂。通过配合固化剂,可以将含有树脂的分散液得到的树脂成形体牢固地成形,且可以使机械强度提高。需要说明的是,固化剂的配

含量可以根据树脂的种类和/或使用的固化剂的种类适当设定。

[0108] (纤维素系树脂)

[0109] 作为纤维素系树脂,可以列举乙酸纤维素(纤维素乙酸酯)、纤维素乙酸丙酸酯等的纤维素混合酰化物等的有机酸酯;硝酸纤维素、磷酸纤维素等的无机酸酯;乙酸硝酸纤维素等的有机酸无机酸混合酸酯;乙酰化羟丙基纤维素等的纤维素醚酯等。上述乙酸纤维素中包括三乙酸纤维素(乙酰基取代度为2.6~3)、二乙酸纤维素(乙酰基取代度为2以上且小于2.6)、纤维素单乙酸酯。纤维素系树脂可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0110] (橡胶系树脂)

[0111] 此外,在本发明中,可以使用橡胶系树脂作为树脂。对于橡胶系树脂,为了提高强度,广泛使用炭黑、二氧化硅等无机填料配合物作为增强材料,然而认为其增强效果是有限的。但是,由于通过在本发明的分散液中配合橡胶系树脂而得到的分散液中的分散性优异,因此认为可能提供了机械强度和耐热性优异的分散液、成型体(橡胶)。

[0112] 作为橡胶系树脂,优选二烯系橡胶和非二烯系橡胶。

[0113] 作为二烯系橡胶,可以列举天然橡胶、聚异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶、丁基橡胶、丁二烯-丙烯腈共聚物橡胶、氯丁二烯橡胶和改性天然橡胶等。作为改性天然橡胶,可以列举环氧化天然橡胶、氢化天然橡胶等。作为非二烯系橡胶,可以列举丁基橡胶、乙烯-丙烯橡胶、乙烯-丙烯-二烯橡胶、聚氨酯橡胶、硅橡胶、氟橡胶、丙烯酸系橡胶、聚硫橡胶、环氧氯丙烷橡胶等。这些橡胶可以单独使用或组合使用2种以上。

[0114] 总体而言,作为配合在树脂组合物中的树脂,优选选自烯烃树脂、聚氨酯树脂、聚碳酸酯树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、环氧树脂、酚树脂、苯氧基树脂、乙烯基树脂和橡胶系树脂中的1种以上。

[0115] 本发明的树脂组合物中的树脂的量不能根据树脂的物性、成形方法一概而定,但从发挥出树脂本来的性能的观点出发,换算成配合量,优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,更进一步优选为40质量%以上,另一方面,从经济性的观点出发,优选为99.9质量%以下,更优选为99质量%以下,更优选为90质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0116] 本发明的树脂组合物中的改性纤维素纤维粉末的量,不能根据树脂的物性、成形方法一概而定,但从发挥出改性纤维素纤维粉末的添加效果的观点出发,换算成配合量,相对于100质量份的树脂,优选为0.1质量份以上,更优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,更进一步优选为1质量份以上,另一方面,优选为100质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为30质量份以下,更进一步优选为20质量份以下。

[0117] (其它成分)

[0118] 除了上述成分以外,本发明的树脂组合物还可以在不损害本发明的效果的范围内配合增塑剂、晶体成核剂、填充剂(无机填充剂、有机填充剂)、水解抑制剂、阻燃剂、抗氧化剂、烃系蜡类、阴离子型表面活性剂的润滑剂、紫外线吸收剂,抗静电剂、防雾剂、光稳定剂、颜料、防霉剂、抗菌剂、发泡剂、表面活性剂;淀粉,海藻酸等多糖类;明胶、骨胶、酪蛋白等天然蛋白质;单宁、沸石、陶瓷、金属粉末等无机化合物;香料;流动调节剂;流平剂;导电剂;紫外线分散剂;除臭剂等。此外,同样地,在不损害本发明的效果的范围内,也可以添加其它高分子材料、其它树脂组合物。

[0119] 作为增塑剂没有特别限制,可以列举作为现有增塑剂的邻苯二甲酸酯、琥珀酸酯、己二酸酯的多元羧酸酯、甘油等的脂肪族多元醇的脂肪酸酯等。具体地,示例了日本特开2008-174718号公报和日本特开2008-115372号公报中记载的增塑剂。

[0120] 另外,当树脂组合物与橡胶系树脂配合时,作为上述以外的成分,在不损害本发明的目的范围内,根据需要,以现有常规量配合在橡胶工业界中通常使用的炭黑、二氧化硅等的增强用填充剂、各种试药,例如硫化剂、硫化促进剂、抗老化剂、防焦剂、氧化锌、硬脂酸、加工油、植物油脂、增塑剂等用于轮胎、用于其它普通橡胶中配合的各种添加剂。

[0121] 对本发明的树脂组合物中的“其它成分”的量没有特别限制,但从发挥预定效果的观点出发,换算成配合量,优选为0.1质量%以上,更优选为0.5质量%以上,优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下。

[0122] [树脂组合物的制备方法]

[0123] 树脂组合物可以通过以下方式制备:将上述树脂、改性纤维素纤维粉末、上述介质、根据需要的上述成分以外的成分一起用高压均质机进行分散处理。或者,将这些各种原料使用亨舍尔配合机、自转公转式搅拌器等进行搅拌,或者密闭式捏合机、单螺杆或双螺杆挤出机、开辊型混炼机等公知的混炼机进行熔融混炼来制备。

[0124] <树脂成型体>

[0125] 本发明的树脂成型体可以通过适当地使用树脂组合物的挤出成型、注射成型、压制成型、浇铸成型或溶剂浇铸法等公知的成型方法而制备。由于本发明的树脂组合物在改性纤维素纤维的分散性方面优异,因此,作为成型体的各种树脂制品的机械强度与常规产品相比得以提高。因此,树脂成型体可以适当地用于各种用途。

[0126] 树脂组合物、树脂成型体可以应用的用途没有特别限制,可以用于例如透明树脂材料、三维造型材料、缓冲材料、修补材料、粘接剂、粘合剂、密封材料、绝热材料、吸声材料、人造革材料、涂料、电子材料、包装材料、轮胎、汽车零件、纤维复合材料。这些之中,从获得透明性优异的成型体的观点出发,特别优选透明树脂材料、粘接剂、粘合剂、人造革材料、涂料、电子材料、纤维复合材料,从表现强度的观点出发,优选三维造型材料、缓冲材料、修补材料、密封材料、隔热材料、吸声材料、轮胎、汽车零件、包装材料用途。

[0127] 关于上述实施方式,本发明还公开了以下改性纤维素纤维粉末,该粉末分散在介质中而成的分散体,配合该粉末和树脂而成的树脂组合物和将该树脂组合物成型而得到的树脂成型体。

[0128] <1>一种改性纤维素纤维粉末,其在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团,平均纤维长度为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $500\mu\text{m}$ 以下。

[0129] <2>一种改性纤维素纤维粉末,其在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团,平均纤维长度为 $50\mu\text{m}$ 以上且 $300\mu\text{m}$ 以下。

[0130] <3>一种改性纤维素纤维粉末,其中,在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团,平均纤维长度为 $80\mu\text{m}$ 以上且 $250\mu\text{m}$ 以下。

[0131] <4>一种改性纤维素纤维粉末,其在阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团上导入修饰基团,平均纤维长度为 $100\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。

[0132] <5>根据<1>~<4>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,由下式获得的改性纤维素纤维粉末的残留成分为50质量%以上。

[0133] 残留成分(质量%) = (在105℃加热60分钟后的改性纤维素纤维粉末的质量/加热前的改性纤维素纤维粉末的质量) × 100

[0134] <6>根据<1>~<5>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维中的阴离子性基团为羧基。

[0135] <7>根据<1>~<6>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,改性纤维素纤维中的阴离子性基团与修饰基团之间的键合方式为离子键和/或共价键。

[0136] <8>根据<1>~<7>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维是来自TEMPO氧化的物质。

[0137] <9>根据<1>~<8>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,阴离子变性纤维素纤维中的阴离子性基团的量为0.2mmol/g以上。

[0138] <10>根据<1>~<9>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,水分含量为15质量%以下。

[0139] <11>根据<1>~<10>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,水分含量为10质量%以下。

[0140] <12>根据<1>~<11>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,水分含量为5质量%以下。

[0141] <13>根据<1>~<12>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其中,实质上不含水分。

[0142] <14>根据<1>~<13>中任一项的改性纤维素纤维粉末,其为干燥物。

[0143] <15>一种分散体,其是将<1>~<14>中任一项的改性纤维素纤维粉末分散在介质中而成的。

[0144] <16>根据<15>所述的分散体,其中,介质选自水、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、异丙醇(IPA)、甲乙酮(MEK)、乙酸乙酯、甲苯、丙酮和环己酮中的1种以上。

[0145] <17>根据<15>或<16>所述的分散体,其中,分散体中的介质的量换算成配合量,优选为10质量%以上且99.9质量%以下,更优选为20质量%以上且99质量%以下,进一步优选为30质量%以上且95质量%以下,更进一步优选为35质量%以上且90质量%以下。

[0146] <18>一种树脂组合物,其是将<1>~<14>中任一项所述的改性纤维素纤维粉末与树脂配合而成的。

[0147] <19>根据<18>所述的树脂组合物,其中,树脂组合物中的树脂的量换算成配合量,优选为10质量%以上且99.9质量%以下,更优选为20质量%以上且99质量%以下,进一步优选为30质量%以上且90质量%以下,更进一步优选为40质量%以上且80质量%以下。

[0148] <20>根据<18>或<19>所述的树脂组合物,其中,树脂选自热塑性树脂、固化性树脂、纤维素系树脂和橡胶系树脂中的1种以上。

[0149] <21>根据<20>所述的树脂组合物,其中,固化性树脂选自光固化性树脂和热固化性树脂中的1种以上。

[0150] <22>根据<21>中所述的树脂组合物,其中,光固化性树脂选自单体(单官能单体、多官能单体)、具有反应性不饱和基团的低聚物和具有反应性不饱和基团的树脂中的1种以上。

[0151] <23>根据<21>所述的树脂组合物,其中,热固化性树脂是选自环氧树脂、苯氧基树脂、酚树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙基酯、聚氨酯树

脂、硅树脂和聚酰亚胺树脂中的1种以上。

[0152] <24>一种组合物,其包含<1>~<14>中任一项的改性纤维素纤维粉末、介质和树脂。

[0153] <25>根据<24>中所述的组合物,其中,介质选自水、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇、异丙醇(IPA)、甲乙酮(MEK)、乙酸乙酯、甲苯、环己酮和丙酮中的1种以上。

[0154] <26>根据<24>或<25>所述的组合物,其中,组合物中的介质的量换算成配合量,优选为10质量%以上且99.9质量%以下,更优选为20质量%以上且99质量%以下,进一步优选为30质量%以上且95质量%以下,更进一步优选为35质量%以上且90质量%以下。

[0155] <27>根据<24>~<26>中任一项所述的组合物,其中,树脂选自环氧树脂、苯氧基树脂、酚树脂、尿素树脂、三聚氰胺树脂、不饱和聚酯树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、聚氨酯树脂、硅树脂和聚酰亚胺树脂中的1种以上。

[0156] <28>根据<24>~<27>中任一项所述的组合物,其中,组合物中树脂的量换算成配合量,优选为10质量%以上且99.9质量%以下,更优选为20质量%以上且99质量%以下,进一步优选为30质量%以上且90质量%以下,更进一步优选为40质量%以上且80质量%以下。

[0157] <29>一种树脂成形体,其是将<18>~<23>中任一项所述的树脂组合物或<24>~<28>中任一项所述的组合物成形而得到的。

[0158] <30><1>~<14>中任一项所述的改性纤维素纤维粉末的、在树脂成形体的制造中作为添加剂的用途。

[0159] <31><15>~<17>中任一项所述的分散体的、在树脂成形体的制造中作为添加剂的用途。

[0160] 实施例

[0161] 在下文中,将参考实施例具体说明本发明。需要说明的是,该实施例仅是本发明的示例,并不意味着任何限制。除非另有说明,示例中的份为质量份。需要说明的是,“常压”表示101.3kPa,“室温”表示25℃。

[0162] [原料纤维素纤维、阴离子变性纤维素纤维或改性纤维素纤维的平均纤维直径和平均纤维长度]

[0163] 在测定对象的纤维素纤维中添加离子交换水,以制备其含量为0.01质量%的分散液。使用湿分散型图像分析粒度分布仪(Jasco International公司制造,商品名:IF-3200),并以下述条件测定该分散液:前透镜:2倍,远心变焦镜头:1倍,图像分辨率:0.835μm/像素,注射器内径:6515μm,垫片厚度:1000μm,图像识别模式:重影,阈值:8,分析样品量:1mL,采样率:15%。测定10,000根以上的纤维素纤维,将其平均ISO纤维直径作为平均纤维直径,将平均ISO纤维长度作为平均纤维长度而算出。

[0164] [微细化的阴离子变性纤维素纤维或微细化的改性纤维素纤维的平均纤维直径和平均纤维长度]

[0165] 在测定对象的纤维素纤维中添加介质,以制备其浓度为0.0001质量%的分散液,将该分散液滴到云母(云母)上并干燥,并将其作为观察样品,使用原子力显微镜((AFM), Digital instrument公司制造,Nanoscope III Tapping mode AFM,探针由Nanosensors公司制造,使用Point Probe(NCH))测定该观察样品中的纤维素纤维的纤维高度。此时,在能

够确认该纤维素纤维的显微镜图像中,提取出100根以上的纤维素纤维,算出平均纤维直径和平均纤维长度。

[0166] [阴离子变性纤维素纤维的阴离子性基团含量]

[0167] 将干燥质量0.5g的测定对象纤维素纤维放入100mL烧杯中,加入离子交换水或甲醇/水=2/1的混合溶剂,使总量为55mL,然后向其中加入5mL 0.01M氯化钠水溶液,以制备分散液。搅拌该分散液,直到纤维素纤维充分分散。在该分散液中添加0.1M盐酸,将其pH调节至2.5-3,使用自动滴定装置(东亚DKK公司制造,商品名:AUT-710),在等待时间60秒的条件下将0.05M的氢氧化钠水溶液滴加到该分散液中,测定每分钟的电导率和pH值。继续测定直至pH 11左右,并获得电导率曲线。由该电导率曲线求出氢氧化钠的滴定量,通过下式算出测定对象的纤维素纤维的阴离子性基团含量。

[0168] 阴离子性基团含量 (mmol/g) = 氢氧化钠滴定量 × 氢氧化钠水溶液浓度 (0.05M) / 测定对象的纤维素纤维质量 (0.5g)

[0169] [分散体或分散液中的固体成分含量]

[0170] 使用卤素水分仪(岛津制作所制,商品名:MOC-120H)进行测定。在150℃的恒温下,对1g样品每30秒测定一次,并将质量减少成为0.1%以下的值作为固体成分含量。

[0171] [纤维素纤维的晶体结构的确认]

[0172] 通过使用X射线衍射仪(Rigaku公司制,“Rigaku RINT 2500VC X-RAY diffractometer”),在以下条件下进行测定来确认纤维素纤维的晶体结构。

[0173] 测定条件为X射线源:Cu/K α -radiation,管电压:40kv,管电流:120mA,测定范围:衍射角 $2\theta=5\sim 45^\circ$,X射线扫描速度:10°/分钟。测定样品使用压缩至面积 $320\text{mm}^2\times$ 厚度1mm的颗粒。此外,关于纤维素I型晶体结构的结晶度,由获得的X射线衍射强度基于下式(A)而算出。

[0174] 纤维素I型结晶度(%) = $[(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}] \times 100$ (A)

[0175] [式中, $I_{22.6}$ 是X射线衍射中的晶格面(002面)(衍射角 $2\theta=22.6^\circ$)的衍射强度, $I_{18.5}$ 表示非晶质部分(衍射角 $2\theta=18.5^\circ$)的衍射强度]

[0176] [改性纤维素纤维中的纤维素纤维(换算量)]

[0177] 疏水变性纤维素纤维(或疏水变性纤维素纤维粉末)中的纤维素纤维(换算量)通过以下方法测定。

[0178] (1) 被添加的改性种为一种的情况

[0179] 纤维素纤维的量(换算量)由下式A算出。

[0180] <式A>

[0181] 纤维素纤维量(换算量)(g) = 疏水改性纤维素纤维的质量(g) / [1 + 改性种的分子量(g/mol) × 修饰基团的键合量(mmol/g) × 0.001]

[0182] (2) 被添加的改性种为两种以上的情况

[0183] 考虑到各个改性种的摩尔比(即,当被添加的改性种的总摩尔量为1时的摩尔比)来算出纤维素纤维量(换算量)。

[0184] 需要说明的是,当纤维素纤维与修饰基团之间的键合方式为离子键时,上式A中的“改性种的分子量”是指“改性种本身的分子量”。另一方面,当纤维素纤维与改性种之间的键合方式为酰胺键时,在上式A中,“改性种的分子量”为“改性种本身的分子量-18”。

[0185] [纤维素纤维中纤维素成分的平均聚合度 (DP)]

[0186] 纤维素纤维中的纤维素成分的平均聚合度如下测定。

[0187] (1) 测定用溶液的制备

[0188] 精确称量1g纤维素纤维,添加1M氢氧化钠水溶液直至pH达到10后,添加0.1g硼氢化钠,在室温下搅拌2小时。然后,加入1M盐酸直至pH达到2,进行离心分离以回收过滤物。将添加离子交换水10g、进行离心分离、回收过滤物的操作实施3次,进行冷冻干燥。精确称量干燥重量0.1g的测定对象的纤维素纤维并放入100mL烧杯中,加入50mL的0.5M乙二胺铜溶液。将其搅拌1小时直至纤维素纤维完全溶解以制备测定用溶液。

[0189] (2) 平均聚合度的测定

[0190] 将上述(1)中获得的用于测定的溶液置于乌氏粘度计中,并在恒温浴(20±0.1)℃中静置1小时后,测定液体的流下时间。由各种纤维素浓度(g/dL)的铜氨溶液的流下时间(t(秒)) and 未添加纤维素的铜氨水溶液的流下时间(t₀(秒)),根据下式求出相对粘度 η_r 。

[0191] $\eta_r = t/t_0$

[0192] 接下来,通过下式求出各浓度下的比浓粘度(η_{sp}/c)。

[0193] $\eta_{sp}/c = (\eta_r - 1) / c$ (c:纤维素浓度(g/dL))

[0194] 此外,将比浓粘度外推至c=0,求出特性粘度 $[\eta]$ (dL/g),根据下式求出平均聚合度。

[0195] $DP = 2000 \times [\eta]$

[0196] [改性纤维素纤维粉末的残留成分(固体成分)]

[0197] 改性纤维素纤维粉末的残留成分如下测定。

[0198] 精确称量约1g样品,根据JIS K 5601-1-2:2008的记载,测定在烤箱中、于常压化、105℃、干燥60分钟后的改性纤维素纤维粉末的质量。使用获得的测定值,并使用下式算出改性纤维素纤维粉末的残留成分。

[0199] 残留成分(质量%) = (在105℃加热60分钟后的改性纤维素纤维粉末的质量/加热前的改性纤维素纤维粉末的质量) × 100

[0200] [阴离子变性纤维素纤维的制备]

[0201] 制备例1

[0202] 使用针叶树的漂白牛皮纸浆(West Fraser公司制,商品名:Hinton,平均纤维直径为24μm)作为天然纤维素纤维。作为TEMPO,使用市售品(ALDRICH公司制,Free radical,98质量%)。作为次氯酸钠,使用了市售品(和光纯药工业公司制)。作为溴化钠,使用了市售品(和光纯药工业公司制)。

[0203] 首先,将100g针叶树的漂白牛皮纸浆纤维与9900g的离子交换水充分搅拌后,相对于100g该纸浆质量,依次添加1.6gTEMPO、10g溴化钠、38.9g次氯酸钠。使用pH Stud,滴加0.5M氢氧化钠以保持pH在10.5。在反应进行120分钟(20℃)之后,停止滴加氢氧化钠以获得阴离子变性纤维素纤维。将获得的阴离子变性纤维素纤维用离子交换水充分洗涤,直到在通过便携式电导率仪(堀场制造所制,LAQUAtwin EC-33B)测定滤液的电导率时、其变为200μS/cm以下,然后进行脱水处理,得到固体成分20.0%的阴离子变性纤维素纤维。

[0204] 制备例2

[0205] 除了将使用的次氯酸钠的量设定为28.4g,反应时间设定为30分钟以外,与制备

例1相同的方法,获得了固体成分41.6%的阴离子变性纤维素纤维。

[0206] [阴离子变性纤维素纤维的热水处理]

[0207] 制备例3

[0208] 将绝对干燥质量0.72g的制备例1中获得的阴离子变性纤维素纤维加入装有磁力搅拌器、搅拌子的小瓶中,并加入离子交换水直至处理液的质量达到36g。使处理液在95℃反应8小时,以得到短纤维化了的阴离子变性纤维素纤维的水悬浮液。

[0209] 制备例4

[0210] 除了使用制备例2中得到的阴离子变性纤维素纤维以外,以与制备例3相同的方法,得到了短纤维化了的阴离子变性纤维素纤维的水悬浮液。

[0211] 制备例5

[0212] 除了将处理液的反应时间设定为72小时以外,以与制备例3相同的方法,得到了短纤维化了的阴离子变性纤维素纤维的水悬浮液。

[0213] 制备例6

[0214] 除了将处理液的反应温度设定为80℃以外,以与制备例3中相同的方法,得到了短纤维化了的阴离子变性纤维素纤维的水悬浮液。

[0215] [微细化了的阴离子变性纤维素纤维的制造]

[0216] 制备例7

[0217] 将制备例1中获得的阴离子变性纤维素纤维5g和离子交换水195g混合,使用高压均质机在150MPa下进行3次微细化处理,获得了微细化了的阴离子变性纤维素纤维分散液(固体成分含量为1.0%)。

[0218] 表A中汇总了各制备例中获得的阴离子变性纤维素纤维的主要性能。

[0219] [表A]

[0220] 表A

	制备例					
	1	3	4	5	6	7
[0221] 平均纤维长度(μm)	1001	157	233	99	273	0.7
羧基含量(mmol/g)	1.6	1.6	1.0	1.6	1.6	1.6

[0222] [改性纤维素纤维粉末的制造]

[0223] 实施例1-9

[0224] 按照阴离子变性纤维素纤维的固体成分含量成为1.0质量%的方式,将制备例3中获得的阴离子变性纤维素纤维的水悬浮液和离子交换水混合。接着,相对于阴离子变性纤维素纤维中所含的1摩尔羧基,添加与表1所示的胺基量相对应的量的(表1所示种类的)胺或1M NaOH水溶液,直到溶液的pH达到9.0,然后用磁力搅拌器搅拌30分钟,得到了改性纤维素纤维。将获得的改性纤维素纤维冷冻干燥(EYELA公司制,FDU-1110,干燥温度:-80℃,干燥时间:24小时,减压度:10Pa),得到了改性纤维素纤维粉末。需要说明的是,作为代表例,实施例1的改性纤维素纤维粉末的加热残留成分为96.4质量%,平均纤维直径为33 μm ,平均聚合度为95。

[0225] 实施例10

[0226] 除了进行真空干燥(50℃,133Pa)代替冷冻干燥以外,以与实施例3相同的方法,得到了改性纤维素纤维粉末。

[0227] 实施例11~13和比较例1~2

[0228] 代替制备例3中得到的阴离子变性纤维素纤维,使用了制备例4中得到的阴离子变性纤维素纤维(实施例11)、制备例5中得到的阴离子变性纤维素纤维(实施例12)、制备例6中得到的阴离子变性纤维素纤维(实施例13)、制备例7中得到的微细化阴离子变性纤维素纤维(比较例1)或制备例1中得到的阴离子变性纤维素纤维(比较例2),除此之外,以与实施例3相同的方式,获得了改性纤维素纤维粉末。

[0229] 比较例3

[0230] 除了不添加胺以外,以与实施例3相同的方式得到了未改性纤维素纤维粉末。

[0231] 试验例1(透射率)

[0232] 按照改性(或未改性)纤维素纤维粉末的固体成分含量成为1.0%的方式添加上述各实施例和各比较例中制备的改性(或未改性)纤维素纤维粉末以及表1中记载的分散介质,用磁力搅拌器在100rpm以上、25℃条件下搅拌60分钟,以制备分散液。使用紫外线可见分光光度计(岛津制作所制,UV-VISLIBLE SPECTROMETER UV-2550),测定所得的改性(或未改性)纤维素纤维分散液在660nm下的透射率,将其用作透明度指标。需要说明的是,作为介质的溶剂在660nm的透射率设定为100%。数值越高,表示分散性越好。

[0233] [表1]

[0234]

表 1

	实施例													比较例					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	1	2	3			
干燥方法	冷冻干燥													冷冻干燥					
平均纤维长度 (μm)	157													233	99	273	0.7	1001	157
键合方式	离子键													离子键					
改性种	EOPO 胺						TBAH	二丙胺	Na	EOPO 胺						EOPO 胺			
胺当量 (vs COOH 基)	0.1	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
分散介质	EW			EtOH	DMF	MEK	EW									EW			
纤维素纤维量 (换算量, 质量份)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			
改性(或未改性)纤维素纤维含量 (质量份)	1.2	2.3	3.7	3.7	3.7	3.7	1.4	1.2	1.0	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7			
纤维素 I 型结晶度 (%)	68																		
透射率 (%)	35	75	85	68	90	37	82	81	75	83	34	87	19	1	1	2			

[0235] 需要说明的是,表1等中的各成分的细节如下。

[0236] EOPO胺:亨斯迈公司制,商品名:Jeffamine M-2070

[0237] TBAH(氢氧化四丁基铵)

[0238] EW(离子交换水)

[0239] EtOH(乙醇)

[0240] DMF (二甲基甲酰胺)

[0241] MEK (甲基乙基酮)

[0242] “胺当量”是指：相对于阴离子变性纤维素纤维中1摩尔羧基的、胺中的氨基的摩尔数。

[0243] 由表1可知，关于在短纤维化阴离子变性纤维素纤维中导入了修饰基团的平均纤维长度在预定范围内的改性纤维素纤维，一旦使其干燥成粉末状后，在介质中分散时的透射率比比较例高几个数量级，即，在介质中的分散性优异。从比较例1和2可知，平均纤维长度过小或过大，改性纤维素纤维粉末的分散性都大幅度降低。

[0244] [环氧树脂组合物]

[0245] 实施例14、比较例4

[0246] 使用实施例2中制备的改性纤维素纤维粉末，通过下述方法制造了环氧树脂组合物(实施例14)。

[0247] 另一方面，除了将EOP0胺的使用量设定为0.5当量以外，以与比较例2相同的方法，得到了改性纤维素纤维粉末。使用该改性纤维素纤维粉末，制造了下述环氧树脂组合物(比较例4)。

[0248] 在实施例2中制备的改性纤维素纤维粉末或如上所述制备的改性纤维素纤维粉末中，按照表2所示的配合量，添加环氧树脂预聚物(三菱化学公司制，商品名：jER828)和溶剂(DMF)，并在具有磁力搅拌器的模块加热器中以100rpm以上、80℃、搅拌180分钟，以制备混合液。按照表2所示的配合量，在得到的混合液中添加固化剂(2-乙基-4-甲基咪唑，和光纯药工业公司制)，并使用搅拌器(Thinky公司制，商品名：脱泡练太郎)搅拌7分钟，制造了环氧树脂组合物(实施例14或比较例4)。

[0249] 接着，使用棒涂布机以涂布厚度0.5mm涂布在铜箔上。然后，在80℃干燥1小时除去溶剂后，在150℃使其热固化1小时，得到了环氧树脂组合物的树脂成形体。

[0250] [表2]

[0251] 表2

	实施例 14	比较例 4
改性纤维素纤维粉末	实施例2	(比较例2)
干燥方法	冷冻干燥	
平均纤维长度 (μm)	157	1001
键合方式	离子键	
改性种	EOPO 胺	
胺当量 (vs COOH基)	0.5	0.5
树脂	环氧预聚物	
环氧预聚物 (质量份)	100	
固化剂(质量份)	5.0	
改性纤维素纤维含量 (质量份)	2.3	
纤维素纤维量 (换算量, 质量份)	1.0	
溶剂(质量份)	30	
粗大纤维量	1	3

[0252]

[0253] [聚氯乙烯树脂组合物]

[0254] 实施例15、比较例5

[0255] 使用实施例2中制造的改性纤维素纤维粉末,通过下述方法制造了聚氯乙烯树脂组合物(实施例15)。

[0256] 另一方面,除了将EOPO胺的使用量设定为0.5当量以外,以与比较例2相同的方法得到了改性纤维素纤维粉末。

[0257] 使用实施例2中制备的改性纤维素纤维粉末或如上所述制备的改性纤维素纤维粉末,以表3中所示的配合组成,在50毫升的密闭式混合器中以温度170℃、60rpm的转速混炼6分钟,得到了聚氯乙烯树脂混合物(实施例15或比较例5)。在15×15×0.2cm的模具中,将得到的聚氯乙烯树脂组合物在175℃进行片状成形5分钟,得到了作为聚氯乙烯树脂组合物的树脂成形体的片材。

[0258] [表3]

[0259] 表3

	实施例 15	比较例 5
改性纤维素纤维粉末	实施例2	(比较例2)
干燥方法	冷冻干燥	
平均纤维长度 (μm)	157	
键合方式		
改性种	EPO胺	
胺当量 (vs COOH基)	0.5	0.5
树脂	聚氯乙烯	
聚氯乙烯 (质量份)	100	
增塑剂(质量份)	60.0	
稳定剂(质量份)	2.0	
润滑剂(质量份)	0.5	
改性纤维素纤维含量 (质量份)	2.3	
纤维素纤维量 (换算量, 质量份)	1.0	
粗大纤维量	1	3

[0260]

[0261] 表3中的原料如下。

[0262] 聚氯乙烯树脂:SHINDAI-ICHI VINYL公司制,商品名:ZEST1400Z

[0263] 氯乙烯用稳定剂:ADEKA公司制,商品名:ADK STAB RUP-103

[0264] 增塑剂:邻苯二甲酸二-2-乙基己酯;花王公司制,商品名:Vinycizer 80

[0265] 润滑剂:硬脂酸;花王公司制,商品名:Lunac S70V

[0266] 试验例2(粗大纤维量)

[0267] 用光学显微镜观察在实施例14~15和比较例4~5中制备的环氧树脂组合物和聚氯乙烯树脂组合中粗大纤维的有无,并基于以下评价标准进行了评价。此处的“粗大纤维”是指当用倍率200倍的光学显微镜观察该组合物时,被观察到的100 μm 以上的纤维。

[0268] 1:看不到粗大纤维

[0269] 2:确认部分粗大纤维

[0270] 3:确认整体粗大纤维

[0271] 从表2~表3可知,即使使用在短纤维化阴离子变性纤维素纤维中导入了修饰基团

的改性纤维素纤维粉末来制备树脂组合物,改性纤维素纤维粉末也不会凝集,在树脂组合物中的分散性优异。

[0272] 产业上的可利用性

[0273] 由于本发明的改性纤维素纤维粉末具有高分散性,因此含有该微细化疏水变性纤维素纤维的分散体可适用于日用杂货、家电零件、家电零件用包装材料、汽车零件等各种工业用途,更具体地,可适用于透明树脂材料、三维造型材料、缓冲材料、修补材料、粘合剂、粘接剂、密封材料、隔热材料、吸声材料、人造皮革材料、涂料、电子材料、包装材料、体育用品、轮胎、汽车零件、纤维复合材料等各种树脂制品。