



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105073784 B

(45)授权公告日 2017. 03. 15

(21)申请号 201480019356.8

(22)申请日 2014.12.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105073784 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据
2013-270215 2013.12.26 JP
2014-241845 2014.11.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.09.29

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/082835 2014.12.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/098543 JA 2015.07.02

(73)专利权人 花王株式会社
地址 日本国东京都

(72)发明人 大和恭平 熊本吉晃

(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 刘文海

(51)Int.Cl.
C08B 15/04(2006.01)
C08G 81/00(2006.01)
C08L 1/02(2006.01)

(56)对比文件
CN 102791789 A,2012.11.21,
CN 103052499 A,2013.04.17,
FR 2854161 ,2004.10.29,
Elsa Lasseguette.Grafting onto
microfibrils of native cellulose.
《Cellulose》.2008,(第15期),第571-580页.
Elsa Lasseguette.Grafting onto
microfibrils of native cellulose.
《Cellulose》.2008,(第15期),第571-580页.

审查员 王海

权利要求书2页 说明书52页

(54)发明名称

微细纤维素纤维复合体

(57)摘要

本发明提供一种微细纤维素纤维复合体,其是具有环氧乙烷/环氧丙烷(E0/P0)共聚部的胺以盐的形式键合于羧基含量为0.1mmol/g以上的微细纤维素纤维的羧基而成的复合体,其中,E0/P0共聚部的分子量为700~10,000,E0/P0共聚部中的P0的含有率为1~70摩尔%。本发明的微细纤维素纤维复合体对树脂具有较高的分散性,可表现出强度增强效果,适合用作各种填充剂等。

1. 一种微细纤维素纤维复合体,其是具有环氧乙烷/环氧丙烷即EO/PO共聚部的胺以盐的形式键合于羧基含量为0.1mmol/g以上的微细纤维素纤维的羧基而成的复合体,其中,

EO/PO共聚部的分子量为700~10,000,EO/PO共聚部中的PO的含有率为1~70摩尔%,

所述具有EO/PO共聚部的胺以盐的形式键合于羧基是指,羧基进行去质子化,并且具有EO/PO共聚部的胺成为铵盐,发生了离子键合的状态。

2. 如权利要求1所述的复合体,其中,微细纤维素纤维的平均纤维径为0.1~200nm。

3. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,微细纤维素纤维的平均纤维径为0.1~20nm。

4. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,微细纤维素纤维的羧基含量为0.4~3mmol/g。

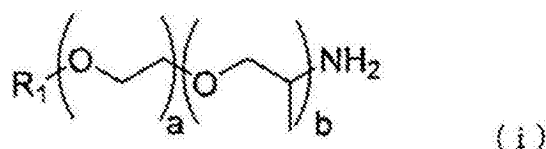
5. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,EO/PO共聚部中的PO的含有率为8~40摩尔%。

6. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,EO/PO共聚部的分子量为1,000~5,000。

7. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,微细纤维素纤维复合体的具有EO/PO共聚部的胺的键合量为0.01mmol/g以上。

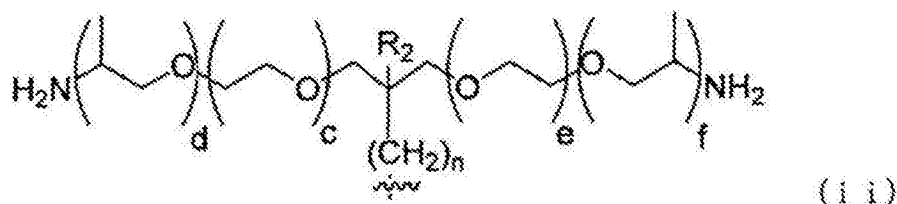
8. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,微细纤维素纤维复合体的具有EO/PO共聚部的胺的键合量为0.01~3mmol/g。

9. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,具有EO/PO共聚部的胺包含由下式(i)所表示的化合物,



式(i)中,R₁表示氢原子、碳数1~6的直链或支链的烷基、—CH₂CH(CH₃)NH₂基、或由下式(ii)所表示的基团,EO及PO以无规状或嵌段状存在,a是表示EO的平均加成摩尔数的11~70的数,b是表示PO的平均加成摩尔数的1~50的数,

式(ii):



式(ii)中,n为0或1,R₂表示苯基、氢原子、或碳数1~3的直链或支链的烷基,EO及PO以无规状或嵌段状存在,c及e表示EO的平均加成摩尔数且独立地为0~50的数,d及f表示PO的平均加成摩尔数且独立地为1~50的数。

10. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,微细纤维素纤维复合体的平均纤维径为1~100nm。

11. 如权利要求1或2所述的复合体,其是EO/PO共聚部介由胺盐而离子键合于微细纤维素纤维而得的复合体。

12. 如权利要求1或2所述的复合体,其中,微细纤维素纤维复合体是通过包括下述工序(A)及工序(B)的制造方法而得到的复合体,其中,

工序(A):使天然纤维素纤维在N-羟甲基化合物存在下进行氧化而得到含羧基的纤维素纤维的工序;

工序(B):将工序(A)中得到的含羧基的纤维素纤维与具有EO/PO共聚部的胺进行混合的工序。

13.如权利要求1或2所述的复合体,其是向微细纤维素纤维的羧基进一步导入下述(1)的键而成的复合体,

(1)总碳数4~40的季烷基铵阳离子介由离子键而成的键。

14.如权利要求1或2所述的复合体,其是向微细纤维素纤维的羧基进一步导入下述(2)的键而成的复合体,

(2)总碳数6~20的芳香族烃基介由酰胺键而成的键。

15.如权利要求1或2所述的复合体,其是向微细纤维素纤维的羧基进一步导入选自下述(1)及(2)中的1种或2种键而成的复合体,

(1)总碳数4~40的季烷基铵阳离子介由离子键而成的键;

(2)总碳数6~20的芳香族烃基介由酰胺键而成的键。

16.如权利要求15所述的复合体,其中,将总碳数为4~40的季烷基铵化合物用于总碳数为4~40的季烷基铵阳离子的键,将具有总碳数为6~20的芳香族烃基的胺用于总碳数为6~20的芳香族烃基的键。

17.如权利要求16所述的复合体,其中,季烷基铵化合物的总碳数为8~24。

18.如权利要求16所述的复合体,其中,具有芳香族烃基的胺的碳数的总数为6~12。

19.如权利要求15所述的复合体,其中,微细纤维素纤维复合体中的具有EO/PO共聚部的胺的键合量为0.01~0.25mmol/g。

20.如权利要求16所述的复合体,其中,微细纤维素纤维复合体中的季烷基铵化合物和/或具有芳香族烃基的胺的键合量为0.2~1.5mmol/g。

21.如权利要求16所述的复合体,其中,微细纤维素纤维复合体中的具有EO/PO共聚部的胺的键合量与季烷基铵化合物和/或具有芳香族烃基的胺的键合量的摩尔比,以具有EO/PO共聚部的胺/(季烷基铵化合物和/或具有芳香族烃基的胺)表示为0.01~0.4。

22.一种微细纤维素纤维复合体分散液,其含有权利要求1~21中任一项所述的微细纤维素纤维复合体和增塑剂。

23.一种树脂组合物,其含有权利要求1~21中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,且含有热塑性树脂或固化性树脂。

24.如权利要求23所述的树脂组合物,其中,热塑性树脂包含聚酯系树脂、或(甲基)丙烯酸系树脂。

25.如权利要求23所述的树脂组合物,其中,固化性树脂包含选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧树脂、及橡胶系树脂中的1种或2种以上的树脂。

26.如权利要求23~25中任一项所述的树脂组合物,其用于选自日用杂货品、家电零件及汽车零件中的1种或2种以上的用途。

微细纤维素纤维复合体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种微细纤维素纤维复合体。进一步详细而言,涉及一种能够作为纳米填料而很好地配合于日用杂货品、家电零件、汽车零件等的微细纤维素纤维复合体、以及含有该微细纤维素纤维复合体的微细纤维素纤维复合体分散液及树脂组合物。

背景技术

[0002] 以往,大多使用来自作为有限资源的石油的塑料材料,但近年来,对环境的负荷较少的技术开始受到世人瞩目,在此种技术背景下,使用了作为大量天然存在的生物质(バイオマス)的纤维素纤维的材料受到关注。

[0003] 在专利文献1中公开了一种微细纤维素纤维复合体,其是表面活性剂吸附于羧基含量为 $0.1 \sim 3 \text{ mmol/g}$ 的微细纤维素纤维而成的复合体。另外,在专利文献2中记载了一种纤维素纳米纤维,其是直链状或支链状分子介由羧基及氨基而键合于纤维素分子而得到的。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2011-140738号公报

[0007] 专利文献2:国际公开2013/077354号公报

发明内容

[0008] 本发明涉及下述[1]~[3]。

[0009] [1]一种微细纤维素纤维复合体,其是具有环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)共聚部的胺以盐的形式键合于羧基含量为 0.1 mmol/g 以上的微细纤维素纤维的羧基而成的复合体,其中,E0/PO共聚部的分子量为 $700 \sim 10,000$,EO/PO共聚部中的PO的含有率为 $1 \sim 70$ 摩尔%。

[0010] [2]一种微细纤维素纤维复合体分散液,其含有上述[1]所述的微细纤维素纤维复合体和增塑剂。

[0011] [3]一种树脂组合物,其含有上述[1]所述的微细纤维素纤维复合体,还含有热塑性树脂或固化性树脂。

具体实施方式

[0012] 对于含有专利文献1、2的微细纤维素纤维复合体的组合物而言,尚不能够说其充分地兼顾了透明性与机械强度。

[0013] 本发明是涉及一种微细纤维素纤维复合体、以及含有该复合体的微细纤维素纤维复合体分散液及树脂组合物,所述微细纤维素纤维复合体在配合于增塑剂时凝聚物较少,透明性优异,另外,在配合于热塑性树脂或固化性树脂时,能够提供透明性及机械强度优异的树脂组合物。另外,涉及一种微细纤维素纤维复合体、以及含有该复合体的微细纤维素纤维复合体分散液及树脂组合物,所述微细纤维素纤维复合体在配合于无需透明性的热塑性树脂或固化性树脂时,能够提供机械强度优异的树脂组合物。

[0014] 本发明的微细纤维素纤维复合体在配合于热塑性树脂或固化性树脂(以下,也简称为树脂)时,能够提供透明性及机械强度优异的树脂组合物,在配合于无需透明性的热塑性树脂或固化性树脂时,能够提供机械强度优异的树脂组合物。另外,本发明的微细纤维素纤维复合体还可发挥出如下的优异效果,即,在配合于增塑剂时,所得到的分散液中的凝聚物较少,透明性优异。

[0015] [微细纤维素纤维复合体]

[0016] 本发明的微细纤维素纤维复合体的特征在于,其是具有环氧乙烷/环氧丙烷共聚部(E0/P0共聚部)的胺以盐的形式键合于羧基含量为 0.1mmol/g 以上的微细纤维素纤维的羧基而成的复合体,其中,上述E0/P0共聚部具有特定的分子量,且环氧乙烷与环氧丙烷的构成比例特定。需要说明的是,在本说明书中,所谓“具有E0/P0共聚部的胺以盐的形式键合于羧基”是指,羧基进行去质子化,并且具有E0/P0共聚部的胺成为铵盐,发生了离子键合的状态。以下,有时还将该微细纤维素纤维复合体记载为微细纤维素纤维复合体A。

[0017] 关于含有本发明的微细纤维素纤维复合体A的树脂组合物的透明性及机械强度优异,且根据树脂不同而进而耐热性或尺寸稳定性也优异的原因,可认为如下所述。关于本发明的微细纤维素纤维复合体A,通过在已经存在于微细纤维素纤维表面的羧基上离子键合具有上述特定的聚合物链的胺,从而具有上述环氧乙烷/环氧丙烷(E0/P0)共聚部的微细纤维素纤维复合体彼此借助由立体斥力所引起的排斥而提高向树脂中的分散性,并且纤维素纤维复合体本身对树脂的亲水性得到提高,因此,成为在与树脂配合时在该树脂中的分散优异的复合体,并且,在维持所得到的树脂组合物原本所具有的透明性的同时,机械强度特也优异,且根据树脂的不同而变得可进一步使耐热性或尺寸稳定性得到提高。

[0018] <微细纤维素纤维>

[0019] (平均纤维径)

[0020] 关于构成本发明中所使用的微细纤维素纤维复合体A的微细纤维素纤维,就制造具有均匀的纤维径的微细纤维素纤维复合体的观点而言,其平均纤维径优选为 0.1nm 以上,更优选为 0.2nm 以上,进一步优选为 0.5nm 以上,进一步优选为 0.8nm 以上,更进一步优选为 1nm 以上。另外,就使其包含在热塑性树脂或固化性树脂中而制成树脂组合物(也称为复合材料)时的机械强度充分地得到提高,并且维持透明性,且根据树脂不同而进而耐热性或尺寸稳定性也优异(将它们汇总,也简称为机械强度等)的观点而言,优选为 200nm 以下,更优选为 100nm 以下,进一步优选为 50nm 以下,进一步优选为 20nm 以下,进一步优选为 10nm 以下,更进一步优选为 5nm 以下。需要说明的是,在本说明书中,纤维素纤维的平均纤维径可使用原子力显微镜(AFM)进行测定,具体而言,可通过下述的实施例所记载的方法而进行测定。通常,由高等植物制备的纤维素纳米纤维的最小单元是 6×6 的分子链以大致正方形的形状堆积,因此可将利用基于AFM的图像所分析出的高度视为纤维的宽度。

[0021] (羧基含量)

[0022] 关于微细纤维素纤维的羧基含量,就稳定的微细化及使胺以盐的形式进行键合的观点而言,为 0.1mmol/g 以上,优选为 0.4mmol/g 以上,更优选为 0.6mmol/g 以上,进一步优选为 0.8mmol/g 以上。另外,就使操作性提高的观点而言,微细纤维素纤维的羧基含量优选为 3mmol/g 以下,更优选为 2mmol/g 以下,进一步优选为 1.8mmol/g 以下,进一步优选为 1.5mmol/g 以下。也有可能在本发明所使用的微细纤维素纤维中非刻意地含有作为杂质的、

羧基含量为上述范围外的微细纤维素纤维。需要说明的是,所谓“羧基含量”是指,构成微细纤维素纤维的纤维素中的羧基的总量,具体而言,通过后述的实施例所记载的方法进行测定。

[0023] (平均纵横尺寸比)

[0024] 关于微细纤维素纤维的平均纵横尺寸比(纤维长度/纤维径),就使其包含在树脂中而制成复合材料时的机械强度充分地得到提高的观点而言,优选为10以上,更优选为20以上,进一步优选为50以上,更进一步优选为100以上。另外,就抑制伴随着树脂中的分散性降低的机械强度的降低的观点而言,微细纤维素纤维的平均纵横尺寸比优选为1000以下,更优选为500以下,进一步优选为400以下,更进一步优选为350以下。平均纵横尺寸比处于上述范围的微细纤维素纤维可获得配合于树脂时在该树脂中的分散性优异,机械强度较高而不易发生脆性损坏的树脂组合物。需要说明的是,在本说明书中,平均纵横尺寸比是根据分散液中的纤维素纤维浓度与分散液相对于水的特性粘度的关系,通过下述式(1)倒算纤维素纤维的纵横尺寸比而求出的。需要说明的是,下述式(1)是自The Theory of Polymer Dynamics,m.DOI and D.F.EDWARDS,CLARENDON PRESS • OXFORD,1986,P312所记载的刚直棒状分子的粘度式(8.138)、与 $Lb^2 \times \rho = M/N_A$ 的关系[式中,L表示纤维长度,b表示纤维宽度(纤维素纤维剖面设为正方形), ρ 表示纤维素纤维的浓度(kg/m^3),M表示分子量, N_A 表示阿伏伽德罗常数]导出的式子。另外,在上述的粘度式(8.138)中,将刚直棒状分子设为纤维素纤维。下述式(1)中, η_{sp} 表示特性粘度, π 表示圆周率, $\ln$ 表示自然对数,P表示纵横尺寸比(L/b), $\gamma = 0.8$, ρ_s 表示分散介质的密度(kg/m^3), ρ_0 表示纤维素结晶的密度(kg/m^3),C表示纤维素的质量浓度($C = \rho/\rho_s$)。

[0025] [数1]

$$[0026] \quad \eta_{sp} = \frac{2\pi P^2}{45(\ln P - \gamma)} \times \frac{\rho_s}{\rho_0} \times C \quad (1)$$

[0027] (结晶度)

[0028] 关于微细纤维素纤维的结晶度,就使其包含在树脂中而制成复合材料时的机械强度得到提高的观点而言,优选为30%以上,更优选为35%以上,进一步优选为40%以上,更进一步优选为45%以上。另外,就使离子键合的键合效率提高的观点而言,微细纤维素纤维的结晶度优选为95%以下,更优选为90%以下,进一步优选为85%以下,更进一步优选为80%以下。需要说明的是,本说明书中,纤维素的结晶度是通过Segal法,由基于X射线衍射法的衍射强度值所算出的纤维素I型结晶度,且通过下述计算式(A)来定义。

[0029] 纤维素I型结晶度(%) = $[(I_{22.6} - I_{18.5}) / I_{22.6}] \times 100$ (A)

[0030] [式中, $I_{22.6}$ 表示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, $I_{18.5}$ 表示无定形部(衍射角 $2\theta = 18.5^\circ$)的衍射强度]

[0031] 需要说明的是,所谓纤维素I型,是天然纤维素的结晶形,所谓纤维素I型结晶度,是指在纤维素整体中结晶区域量所占的比例。

[0032] <具有E0/P0共聚部的胺>

[0033] 对于本发明的微细纤维素纤维复合体A而言,上述的微细纤维素纤维的羧基与具有E0/P0共聚部的胺进行了离子键合。因此,本发明中的具有E0/P0共聚部的胺只要为被E0/P0共聚部取代后胺即可,可为伯胺、仲胺、叔胺中的任一种,但就与羧基的反应性的观点而

言,优选为伯胺或仲胺。

[0034] (E0/P0共聚部)

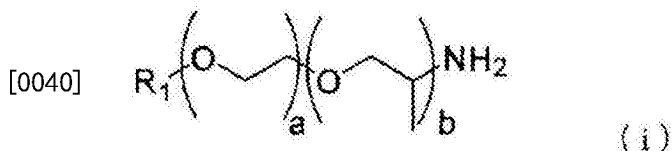
[0035] 所谓E0/P0共聚部,是指环氧乙烷(E0)与环氧丙烷(P0)以无规状或嵌段状聚合而成的结构。例如,在具有E0/P0共聚部的胺由后述的式(i)表示的情况下,环氧乙烷(E0)与环氧丙烷(P0)成为无规状或嵌段状的链结构,但在该胺为具有由后述的式(ii)所表示的结构的情况下,(E0) a (P0) b、(E0) c (P0) d、(E0) e (P0) f无需成链。

[0036] 关于E0/P0共聚部中的P0的含有率(摩尔%),就配合于增塑剂时所得到的分散液中的凝聚物较少,透明性优异,另外,配合于树脂时获得机械强度等优异的树脂组合物的观点而言,为1摩尔%以上,优选为6摩尔%以上,更优选为8摩尔%以上,就相同的观点而言,为70摩尔%以下,优选为60摩尔%以下,更优选为50摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下,更进一步优选为19摩尔%以下。

[0037] 关于E0/P0共聚部的分子量,就配合于增塑剂时所得到的分散液中的凝聚物较少,透明性优异,另外,配合于树脂时获得机械强度等优异的树脂组合物的观点而言,为700以上,优选为1,000以上,更优选为1,500以上,就相同的观点而言,为10,000以下,优选为7,000以下,更优选为5,000以下,进一步优选为4,000以下,进一步优选为3,500以下,更进一步优选为2,500以下。例如在为具有由后述的式(ii)所表示的结构的情况下,将(E0) a (P0) b+(E0) c (P0) d+(E0) e (P0) f的合计分子量设为E0/P0共聚部的分子量。E0/P0共聚部中的P0的含有率(摩尔%)、E0/P0共聚部的分子量可根据制造胺时的平均加成摩尔数进行计算而求出。

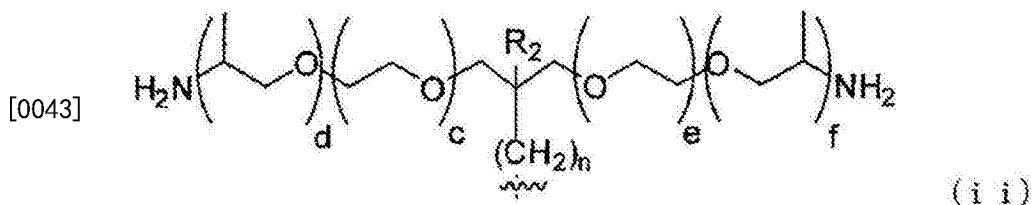
[0038] E0/P0共聚部与胺优选为直接键合或经由连结基而键合。作为连结基,优选为烷基,可使用碳数优选为1~6、更优选为1~3的亚烷基。例如优选为亚乙基、亚丙基。

[0039] 作为具有上述E0/P0共聚部的胺,例如可列举:由下述式(i)所表示的化合物,



[0041] [式中,R₁表示氢原子、碳数1~6的直链或支链的烷基、-CH₂CH(CH₃)NH₂基、或由下述式(ii)所表示的基团,E0及P0以无规状或嵌段状存在,a是表示E0的平均加成摩尔数的正数,b是表示P0的平均加成摩尔数的正数]。

[0042] 式(ii):



[0044] [式中,n为0或1,R₂表示苯基、氢原子、或碳数1~3的直链或支链的烷基,E0及P0以无规状或嵌段状存在,c及e表示E0的平均加成摩尔数且独立地为0~50的数,d及f表示P0的平均加成摩尔数且独立地为1~50的数]

[0045] 式(i)中的a表示E0的平均加成摩尔数,就配合于增塑剂时所得到的分散液中的凝

聚物较少,透明性优异,另外,配合于树脂时获得机械强度等优异的树脂组合物的观点而言,优选为11以上,更优选为15以上,进一步优选为20以上,进一步优选为25以上,进一步优选为30以上,就相同的观点而言,优选为100以下,更优选为70以下,进一步优选为60以下,进一步优选为50以下,更进一步优选为40以下。

[0046] 式(i)中的b表示P0的平均加成摩尔数,就配合于增塑剂时所获得的分散液中的凝聚物较少,透明性优异,另外,配合于树脂时获得透明性与机械强度优异的树脂组合物的观点而言,优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为3以上,就相同的观点,优选为50以下,更优选为40以下,进一步优选为30以下,进一步优选为25以下,进一步优选为20以下,进一步优选为15以下,进一步优选为10以下。

[0047] 另外,关于E0/P0共聚部中的P0的含有率(摩尔%),在胺由上述式(i)表示的情况下,可根据上述a与b来计算共聚部中的P0的含有率,可通过式: $b \times 100 / (a+b)$ 求出,在胺由上述式(i)及式(ii)表示的情况下,同样地可通过式: $(b+d+f) \times 100 / (a+b+c+d+e+f)$ 求出。优选的范围是如上所述。

[0048] 式(i)中的R₁表示氢原子、碳数1~6的直链或支链的烷基、-CH₂CH(CH₃)NH₂基、或上述式(ii)所表示的基团,就所获得的分散液中的凝聚物较少,透明性优异,另外,配合于树脂时获得机械强度等优异的树脂组合物的观点而言,优选为氢原子。作为碳数1~6的直链或支链的烷基,优选为甲基、乙基、异丙基或正丙基。

[0049] 另外,在式(i)中的R₁为式(ii)所表示的基团的情况下,作为式(ii)中的R₂的碳数1~3的直链或支链的烷基,优选为甲基、乙基。在R₂为甲基或乙基的情况下,优选n为1,在R₂为氢原子的情况下,优选n为0。另外,作为式(ii)中的c及e,独立地优选为10~30,作为d及f,独立地优选为5~25。

[0050] 上述式(i)所表示的具有E0/P0共聚部的胺可依据公知的方法进行制备。例如只要使丙二醇烷基醚与所需量的环氧乙烷、环氧丙烷加成,然后使羟基末端氨基化即可。视需要,可通过利用酸使烷基醚裂解而使末端为氢原子。这些制造方法可参照日本特开平3-181448号。

[0051] 另外,也可优选使用市售品,作为具体例,可列举:HUNTSMAN公司制造的Jeffaminem-2070、Jeffaminem-2005、Jeffaminem-1000、Surfoamine B200、Surfoamine L100、Surfoamine L200、Surfoamine L207、Surfoamine L300、XTJ-501、XTJ-506、XTJ-507、XTJ-508;BASF公司制造的M3000、Jeffamine ED-900、Jeffamine ED-2003、Jeffamine D-2000、Jeffamine D-4000、XTJ-510、Jeffamine T-3000、JeffamineT-5000、XTJ-502、XTJ-509、XTJ-510等。它们可单独使用或组合2种以上使用。

[0052] 关于微细纤维素纤维复合体A中的具有E0/P0共聚部的胺的键合量,就配合于增塑剂时所获得的分散液中的凝聚物较少,透明性优异,另外,配合于树脂时获得机械强度等优异的树脂组合物的观点而言,优选为0.01mmol/g以上,更优选为0.05mmol/g以上,进一步优选为0.1mmol/g以上,进一步优选为0.3mmol/g以上,进一步优选为0.5mmol/g以上,进一步优选为0.8mmol/g以上,进一步优选为1mmol/g以上。另外,就进行离子键合时的反应性的观点而言,优选为3mmol/g以下,更优选为2mmol/g以下,进一步优选为1.5mmol/g以下。关于具有E0/P0共聚部的胺的键合量,可根据胺添加量、胺的种类、反应温度、反应时间、溶剂等而进行调整。需要说明的是,在本发明中,具有E0/P0共聚部的胺的键合量可通过IR测定求出,

具体而言,可利用后述的实施例所记载的方法求出。

[0053] 另外,关于微细纤维素纤维复合体A中的具有EO/PO共聚部的胺的修饰率,就所获得的分散液中的凝聚物较少,透明性、耐热性优异,另外,配合于树脂时获得透明性与机械强度优异的树脂组合物的观点而言,优选为10%以上,更优选为20%以上,进一步优选为30%以上,进一步优选为40%以上,进一步优选为50%以上,进一步优选为60%以上,进一步优选为70%以上,进一步优选为80%以上,就获得透明性与机械强度优异的树脂组合物的观点而言,优选为95%以下。需要说明的是,在本说明书中,关于具有EO/PO共聚部的胺的修饰率(%),具体而言,可利用后述的实施例所记载的方法求出。

[0054] <微细纤维素纤维复合体A的制造方法>

[0055] 微细纤维素纤维复合体A只要能够介由离子键而向微细纤维素纤维中导入EO/PO共聚部,就无特别限定,可依据公知的方法进行制造。例如可进行如下反应,即,介由离子键而向预先制备的微细纤维素纤维导入EO/PO共聚部,也可进行如下反应,即,在制备微细纤维素纤维时连续地介由离子键而导入EO/PO共聚部。需要说明的是,微细纤维素纤维可通过公知的方法、例如日本特开2011-140632号公报所记载的方法来进行制造。

[0056] 作为优选的制造方法,例如可列举:包括下述工序(A)及工序(B)的制造方法。

[0057] 工序(A):使天然纤维素纤维在N-羟氧基化合物存在下进行氧化而获得含羧基的纤维素纤维的工序

[0058] 工序(B):将工序(A)中所获得的含羧基的纤维素纤维、与具有EO/PO共聚部的胺进行混合的工序

[0059] 需要说明的是,作为上述优选的制造方法,可列举:在工序(A)后进行后述的微细化工序,在制成含羧基的微细纤维素纤维后进行工序(B)的方法(第1A制造形态);以及在工序(A)后进行工序(B),其后进行微细化工序的方法(第2A制造形态)。

[0060] 以下,基于上述“第1A制造形态”,对微细纤维素纤维复合体A的制造方法进行说明。

[0061] [工序(A)]

[0062] 工序(A)是使天然纤维素纤维在N-羟氧基化合物存在下进行氧化而获得含羧基的纤维素纤维的工序。

[0063] 工序(A)中,首先制备在水中分散天然纤维素纤维而得的浆料。浆料是通过成为原料的天然纤维素纤维(绝对干燥基准:150℃下进行30分钟加热干燥后的天然纤维素纤维的质量)添加约10~1000倍量(质量基准)的水,利用搅拌器等进行处理而获得的。作为天然纤维素纤维,例如可列举:针叶树系纸浆、阔叶树系纸浆等木材纸浆;棉绒、皮棉之类的棉系纸浆;麦秆纸浆、甘蔗渣纸浆等非木材系纸浆;细菌纤维素等,可单独使用它们中的1种或组合2种以上使用。天然纤维素纤维也可实施打浆等提高表面积的处理。另外,上述市售的纸浆的纤维素I型结晶度通常为80%以上。

[0064] (氧化处理工序)

[0065] 继而,将上述天然纤维素纤维在N-羟氧基化合物的存在下进行氧化处理,从而获得含羧基的纤维素纤维(以下,有时简称为“氧化处理”)。

[0066] 作为N-羟氧基化合物,优选为选自具有碳数1或2的烷基的哌啶羟氧基化合物、吡咯啶羟氧基化合物、咪唑啉羟氧基化合物、及氮杂金刚烷化合物中的1种以上的杂环式N-羟

氧基化合物。其中,就反应性的观点而言,优选为具有碳数1或2的烷基的哌啶烃氧基化合物,可列举:2,2,6,6-四烷基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四烷基哌啶-1-氧自由基、4-烷氧基-2,2,6,6-四烷基哌啶-1-氧自由基、4-苯甲酰氧基-2,2,6,6-四烷基哌啶-1-氧自由基、4-氨基-2,2,6,6-四烷基哌啶-1-氧自由基等二-叔烷基硝酰基化合物、4-乙酰胺-TEMPO、4-羧基-TEMPO、4-膦酰氧基-TEMPO等。这些哌啶烃氧基化合物中,更优选为2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基,进一步优选为2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基(TEMPO)。

[0067] N-烃氧基化合物的量只要为催化剂量即可,相对于天然纤维素纤维(绝对干燥基准),优选为0.001~10质量%,更优选为0.01~9质量%,进一步优选为0.1~8质量%,更进一步优选为0.5~5质量%。

[0068] 在天然纤维素纤维的氧化处理中,可使用氧化剂。作为氧化剂,就将溶剂调整为碱性区域时的溶解度或反应速度等观点而言,可列举:氧或空气、过氧化物;卤素、次卤酸、亚卤酸、过卤酸及它们的碱金属盐或碱土金属盐;卤氧化物、氮氧化物等。其中,优选为碱金属次卤酸盐,具体而言,可例示出次氯酸钠或次溴酸钠。氧化剂的使用量只要根据天然纤维素纤维的羧基取代度(氧化度)而进行选择即可,另外,根据反应条件,氧化反应产率会有所不同,因此无法一概而定,但相对于作为原料的天然纤维素纤维(绝对干燥基准),优选为成为约1~100质量%的范围。

[0069] 另外,为了进一步高效率地进行氧化反应,可使用溴化钠、溴化钾等溴化物、或碘化钠、碘化钾等碘化物等作为辅催化剂。辅催化剂的量只要为能够发挥其功能的有效量即可,并无特别限制。

[0070] 关于氧化处理时的反应温度,就反应的选择性、抑制副反应的观点而言,优选为50℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为20℃以下,其下限优选为-5℃以上。

[0071] 另外,反应体系的pH优选配合氧化剂的性质,例如在使用次氯酸钠作为氧化剂的情况下,反应体系的pH优选设为碱侧,优选为pH7~13,更优选为pH10~13。另外,反应时间较理想为1~240分钟。

[0072] 通过进行上述氧化处理,从而可获得羧基含量为0.1mmol/g以上的含羧基的纤维素纤维。

[0073] (精制工序)

[0074] 上述氧化反应中所获得的含羧基的纤维素纤维包含用作催化剂的TEMPO等N-烃氧基化合物或副生盐。可以直接进行下一工序,但也可以进行精制而获得纯度较高的含羧基的纤维素纤维。作为精制方法,可根据氧化反应中的溶剂的种类、产物的氧化程度、精制的程度而采用最佳的方法。例如可列举:利用使用水作为良溶剂,使用甲醇、乙醇、丙酮等作为不良溶剂的再沉淀而进行的精制;利用向己烷等与水进行相分离的溶剂中提取TEMPO等而进行精制;及利用盐的离子交换、透析等而进行的精制等。

[0075] (微细化工序)

[0076] 在第1A制造形态中,在上述精制工序后,进行对工序(A)中所获得的含羧基的纤维素纤维进行微细化的工序。在微细化工序中,优选使经上述精制工序的含羧基的纤维素纤维分散于溶剂中,进行微细化处理。通过进行该微细化工序,从而获得平均纤维径及平均纵

横尺寸比分别处于上述范围内的微细纤维素纤维。

[0077] 关于作为分散介质的溶剂,除水以外,可例示出:甲醇、乙醇、丙醇等碳数1~6、优选碳数1~3的醇;丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等碳数3~6的酮;直链或支链状的碳数1~6的饱和烃或不饱和烃;苯、甲苯等芳香族烃;二氯甲烷、氯仿等卤化烃;碳数2~5的低级烷基醚;N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯等极性溶剂等。它们可单独使用或混合2种以上使用,就微细化处理的操作性观点而言,优选为水、碳数1~6的醇、碳数3~6的酮、碳数2~5的低级烷基醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、琥珀酸三乙二醇单甲醚二酯等极性溶剂,就降低环境负荷的观点而言,更优选为水。溶剂的使用量只要为可分散含羧基的纤维素纤维的有效量即可,并无特别限制,更优选相对于含羧基的纤维素纤维而使用优选1~500质量倍、更优选2~200质量倍。

[0078] 另外,作为微细化处理中所使用的装置,可优选使用公知的分散机。例如可使用解离机、打浆机、低压均质器、高压均质器、研磨机、切磨机、球磨机、喷射磨机、短轴挤出机、双轴挤出机、超声波搅拌机、家用榨汁搅拌器等。另外,微细化处理中的反应物纤维的固体成分浓度优选为50质量%以下。

[0079] 作为微细化工序后所获得的含羧基的微细纤维素纤维的形态,也可根据需要制成调整了固体成分浓度的悬浮液状(目视为无色透明或不透明的液体)、或者经干燥处理的粉末状(其中,是微细纤维素纤维凝聚后的粉末状,并不是指纤维素粒子)。需要说明的是,在制成悬浮液状的情况下,可仅使用水作为分散介质,也可使用水与其他有机溶剂(例如,乙醇等醇类)或表面活性剂、酸、碱等的混合溶剂。

[0080] 通过此种天然纤维素纤维的氧化处理及微细化处理,可获得平均纤维径优选为0.1~200nm的经微细化了的、具有优选为30%以上的结晶度的纤维素纤维,该纤维素纤维包含纤维素结构单元的C6位的羟基经由醛基而选择性地氧化为羧基,且上述羧基含量为0.1mmol/g以上的纤维素。此处,上述含羧基的微细纤维素纤维具有纤维素I型结晶结构。这意味着本发明中所使用的含羧基的微细纤维素纤维是具有I型结晶结构的天然来源的纤维素固体原料经表面氧化、微细化而得的纤维。需要说明的是,在工序(A)中,能够在天然纤维素纤维的氧化处理后,进一步与酸(例如,盐酸)反应而调整羧基含量,该反应可以在微细化处理前进行,也可以在微细化处理后进行。

[0081] [工序(B)]

[0082] 在第1A制造形态中,工序(B)是将经上述微细化工序而获得的含羧基的微细纤维素纤维与具有EO/PO共聚部的胺进行混合,而获得微细纤维素纤维复合体的工序。具体而言,将上述含羧基的微细纤维素纤维与具有EO/PO共聚部的胺在溶剂中进行混合。

[0083] 作为工序(B)中所使用的具有EO/PO共聚部的胺,可列举微细纤维素纤维复合体A中所述的上述胺。

[0084] 上述胺的使用量可根据微细纤维素纤维复合体A中的所需胺盐的键合量而决定,就反应性的观点而言,相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,胺基优选为0.1mol以上、更优选为0.5mol以上、进一步优选为0.7mol以上、更进一步优选为1mol以上,就制品纯度的观点,相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,使用胺基成为优选50mol以下、更优选20mol以下、进一步优选10mol以下的量。需要说明的是,可将在上述范

围内所含有的量的胺一次供于反应,也可分批供于反应。在胺为单胺的情况下,上述的胺基与胺相同。

[0085] 作为溶剂,优选选择使所使用的胺溶解的溶剂,例如可列举:乙醇、异丙醇(IPA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砜(DMSO)、N,N-二甲基乙酰胺、四氢呋喃(THF)、琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯、丙酮、甲基乙基酮(MEK)、乙腈、二氯甲烷、氯仿、甲苯、乙酸等,可单独使用它们中的1种或组合2种以上使用。这些极性溶剂中,优选琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯、乙醇、DMF。

[0086] 关于混合时的温度,就胺的反应性的观点而言,优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为10℃以上。另外,就复合体的着色的观点而言,优选为50℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为30℃以下。混合时间可根据所使用的胺及溶剂的种类而适当设定,就胺的反应性的观点而言,优选为0.01小时以上,更优选为0.1小时以上,进一步优选为1小时以上,且优选为48小时以下,更优选为24小时以下,进一步优选为12小时以下。

[0087] 上述盐形成后,为了将未反应的胺或缩合剂等去除,也可适当进行后处理。作为该后处理的方法,例如可使用过滤、离心分离、透析等。

[0088] 在第2A制造形态中,以工序(A)、工序(B)、微细化工序的顺序进行上述的各工序,除此以外,可利用与第1A制造形态相同的方法进行。

[0089] 由此获得的微细纤维素纤维复合体A可以在进行了上述后处理后的分散液的状态下使用,或者也可通过干燥处理等而从该分散液中将溶剂去除,从而获得干燥的粉末状的微细纤维素纤维复合体,并使用该粉末状的微细纤维素纤维复合体。此处,所谓“粉末状”,是指微细纤维素纤维复合体凝聚后的粉末状,并非是指纤维素粒子。

[0090] 作为粉末状的微细纤维素纤维复合体A,例如可列举:使上述微细纤维素纤维复合体A的分散液直接干燥而得的干燥物;利用机械处理将该干燥物粉末化而得的复合体;通过公知的喷雾干燥法而将上述微细纤维素纤维复合体A的分散液粉末化而得的复合体;通过公知的冷冻干燥法而将上述微细纤维素纤维复合体A的分散液粉末化而得的复合体等。上述喷雾干燥法是在大气中将上述微细纤维素纤维复合体A的分散液进行喷雾并使其干燥的方法。

[0091] 关于微细纤维素纤维复合体A的平均纤维径,就耐热性(成形时的着色较少)的观点而言,优选为0.1nm以上,更优选为0.2nm以上,进一步优选为0.5nm以上,进一步优选为0.8nm以上,更进一步优选为1nm以上。另外,就机械强度等观点而言,优选为200nm以下,更优选为100nm以下,进一步优选为50nm以下,进一步优选为20nm以下,更进一步优选为10nm以下。

[0092] 需要说明的是,就不会因工序(B)的反应而降低结晶性而言,微细纤维素纤维复合体A优选具有与上述微细纤维素纤维的结晶度相同程度的结晶度。

[0093] 作为本发明的树脂组合物所含有的微细纤维素纤维复合体A,是如上所述地E0/P0共聚部介由胺盐而离子键合于微细纤维素纤维而成的复合体,且优选平均纤维径为0.1~200nm的复合体。

[0094] 作为本发明的树脂组合物所含有的微细纤维素纤维复合体,只要为如上所述地特定的E0/P0共聚部介由胺盐而离子键合于微细纤维素纤维而成的复合体即可,但在本发明中还提供以下的复合体作为上述微细纤维素纤维复合体的一种形态。即,本发明提供一种

在上述微细纤维素纤维复合体中,进而特定的阳离子和/或官能团键合于微细纤维素纤维的羧基而成的复合体。更详细而言,提供下述的微细纤维素纤维复合体作为本发明的微细纤维素纤维复合体,其是具有环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)共聚部的胺以盐的形式键合于羧基含量为0.1mmol/g以上的微细纤维素纤维的羧基,进而导入选自下述(1)及(2)中的1种或2种键而成的复合体,此处,该EO/PO共聚部的分子量为700~10,000,且EO/PO共聚部中的PO的含有率为1~70摩尔%。

[0095] (1) 总碳数4~40的季烷基铵阳离子介由离子键而成的键

[0096] (2) 总碳数6~20的芳香族烃基介由酰胺键而成的键

[0097] 以下,也有时将该微细纤维素纤维复合体记载为微细纤维素纤维复合体a。

[0098] 在本发明中,通过使EO/PO共聚部存在于纤维素纤维的表面,从而使纤维素纤维复合体彼此借助由立体斥力所引起的排斥而提高向树脂中的分散性,并且也使对树脂的亲合性得以提高,但此处通过进一步存在1种或2种以上特定的季烷基铵阳离子及芳香族烃基,从而发挥出如下效果:纤维素纤维复合体的润湿性进一步提高而可在树脂中高度分散,在维持所获得的树脂组合物的透明性的同时,机械强度进一步提高,根据树脂的不同,进而耐热性或尺寸稳定性也优异。需要说明的是,在本说明书中,所谓润湿性是指,与溶剂、树脂的相溶性,润湿性越高,则表示相溶性越高。

[0099] 在微细纤维素纤维复合体a中,所使用的微细纤维素纤维及具有EO/PO共聚部的胺、该胺向微细纤维素纤维中的导入方法与上述相同。

[0100] 另外,使特定的阳离子和/或官能团键合于微细纤维素纤维时,可使用公知的方法。例如关于季烷基铵阳离子,只要季烷基铵化合物以盐的形式键合即可,另外,关于芳香族烃基,只要具有芳香族烃基的胺进行酰胺键合即可。以下,为了方便起见,也有时将具有EO/PO共聚部的胺记载为第一胺,将上述(1)及(2)的键所使用的化合物记载为第二胺。

[0101] 本说明书中,所谓总碳数为4~40的季烷基铵化合物键合于上述的微细纤维素纤维的羧基,是指羧基去质子化,并且季烷基铵化合物成为季烷基铵阳离子,它们进行离子键合而成的状态。

[0102] 季烷基铵化合物中的4个烷基只要碳数的总数为4~40,则可相同也可不同,该烷基可为经取代的烷基或未经取代的烷基。作为本说明书中的烷基,例如可列举:碳数1~20的烷基,具体而言,例如可列举:甲基、乙基、丙基、丁基、月桂基、鲸蜡基、硬脂基、苜基、苯乙基。作为上述4个烷基的总碳数,就反应性的观点而言,为4以上,优选为8以上,更优选为12以上,另外,就相同的观点而言,为40以下,优选为36以下,更优选为32以下,进一步优选为24以下,进一步优选为20以下,进一步优选为18以下。

[0103] 作为总碳数为4~40的季烷基铵化合物,具体而言,可列举:四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、月桂基三甲基氯化铵、二月桂基二甲基氯化铵、硬脂基三甲基氯化铵、二硬脂基二甲基氯化铵、鲸蜡基三甲基氯化铵、烷基苜基二甲基氯化铵。它们可单独使用或组合2种以上使用。其中,就反应性的观点而言,优选为四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵。本发明中所使用的季烷基铵化合物可依据公知的方法进行制备,也可为市售品。

[0104] 另外,在本说明书中,所谓总碳数为6~20的具有芳香族烃基的胺键合于上述微细纤维素纤维的羧基,是指羧基与胺形成酰胺键而发生共价键合的状态。

[0105] 具有芳香族烃基的胺只要总碳数为6~20即可,可为伯胺、仲胺中的任一种,就与羧基的反应性的观点而言,优选为伯胺。另外,只要总碳数成为6~20,则胺中的芳香族烃基的数可为1个、2个中的任一情形,优选为1个。

[0106] 作为具有芳香族烃基的胺,可列举:具有芳基的胺、具有芳烷基的胺,就与树脂的相溶性的观点而言,优选为具有芳基的胺。

[0107] 具有芳香族烃基的胺的碳数合计为6以上且20以下,就与树脂的相溶性的观点而言,优选为18以下,更优选为12以下。在具有芳基的胺的情况下,就与树脂的相溶性的观点而言,总碳数为6以上,另外,为20以下,优选为14以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下。在具有芳烷基的胺的情况下,就与树脂的相溶性的观点而言,总碳数为7以上,另外,为20以下,优选为13以下,更优选为11以下,进一步优选为9以下。

[0108] 作为芳基,具体而言,可列举:苯基、萆基、蒽基、菲基、联苯基、三苯基,它们可以是单独的、或者可以2种以上键合。其中,就与树脂的相溶性的观点而言,优选为苯基、萆基、联苯基,更优选为苯基。

[0109] 作为芳烷基,具体而言,可列举:苄基、苯乙基、苯基丙基、苯基戊基、苯基己基、苯基庚基,它们可以是单独的、或可以2种以上键合。其中,就与树脂的相溶性的观点而言,优选为苄基、苯乙基、苯基丙基、苯基戊基、苯基己基,更优选为苄基、苯乙基、苯基丙基、苯基戊基。

[0110] 另外,上述芳基、芳烷基也可具有取代基,作为取代基,例如可列举:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基等碳数1~6的烷基;甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基、己氧基等碳数1~6的烷氧基;甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、异丙氧基羰基、丁氧基羰基、异丁氧基羰基、仲丁氧基羰基、叔丁氧基羰基、戊氧基羰基、异戊氧基羰基等碳数1~6的烷氧基羰基;氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等卤素原子;碳数1~6的酰基、芳烷基、芳烷基氧基。

[0111] 作为此种具有上述芳香族烃基的胺,具体而言,作为具有芳基的胺,可列举:苯胺、甲苯胺、4-联苯胺、二苯胺、2-氨基萆、对三联苯胺、2-氨基蒽、2-氨基蒽醌。其中,就与树脂的相溶性的观点而言,优选为苯胺、甲苯胺、4-联苯胺、二苯胺、2-氨基萆,更优选为苯胺。作为具有芳烷基的胺,可列举:苄胺、苯乙胺、3-苯基丙基胺、5-苯基戊基胺、6-苯基己基胺、7-苯基庚基胺、8-苯基辛基胺。其中,就相同的观点而言,优选为苄胺、苯乙胺、5-苯基戊基胺、6-苯基己基胺、7-苯基庚基胺,更优选为苄胺、苯乙胺、3-苯基丙基胺、5-苯基戊基胺、6-苯基己基胺,进一步优选为苄胺、苯乙胺、3-苯基丙基胺、5-苯基戊基胺。本发明中所使用的具有芳香族烃基的胺可依据公知的方法进行制备,也可为市售品。

[0112] 在微细纤维素纤维复合体a中,除具有EO/PO共聚部的胺以外,还可以键合总碳数为4~40的季烷基铵化合物和总碳数为6~20的具有芳香族烃基的胺中的任一种,可以各自单独地键合,也可以并用而键合。

[0113] 关于微细纤维素纤维复合体a中的具有EO/PO共聚部的胺(第一胺)的键合量,就配合于增塑剂或溶剂时所获得的分散液中的凝聚物较少,透明性优异,另外,配合于树脂时与树脂的相溶性优异,获得透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性优异的树脂组合物的观点而言,优选为0.01mmol/g以上,更优选为0.03mmol/g以上。另外,就相同的观点、以及进行

离子键合时的反应性的观点而言,优选为1mmol/g以下,更优选为0.5mmol/g以下,进一步优选为0.25mmol/g以下,进一步优选为0.1mmol/g以下,进一步优选为0.08mmol/g以下,进一步优选为0.06mmol/g以下。

[0114] 关于微细纤维素纤维复合体a中的第二胺的键合量,就分散液的透明性的观点、与树脂的相溶性、树脂组合物的透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为0.2mmol/g以上,更优选为0.3mmol/g以上,进一步优选为0.5mmol/g以上,进一步优选为0.8mmol/g以上,进一步优选为1.0mmol/g以上。另外,就相同的观点、以及进行键合时的反应性的观点而言,优选为1.5mmol/g以下,更优选为1.3mmol/g以下,进一步优选为1.2mmol/g以下。上述胺的键合量可通过该胺的添加量、种类、反应温度、反应时间、溶剂等而进行调整。需要说明的是,在本发明中,所谓第二胺的键合量,是指总碳数为4~40的季烷基铵化合物的键合量与总碳数为6~20的具有芳香族烃基的胺的键合量的总量,可通过IR测定而求出。具体而言,可利用后述的实施例所记载的方法求出。

[0115] 关于微细纤维素纤维复合体a中的第一胺的键合量与第二胺的键合量的总量,就与树脂的相溶性的观点、树脂组合物的透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为0.2mmol/g以上,更优选为0.3mmol/g以上,进一步优选为0.5mmol/g以上,进一步优选为0.8mmol/g以上,进一步优选为1.0mmol/g以上。另外,就相同的观点、及进行键合时的反应性的观点而言,优选为1.5mmol/g以下,更优选为1.3mmol/g以下,进一步优选为1.2mmol/g以下。

[0116] 关于微细纤维素纤维复合体a中的EO/PO共聚部的修饰率,就分散液的透明性的观点、与树脂的相溶性的观点、树脂组合物的透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为2%以上,就相同的观点而言,优选为90%以下,更优选为50%以下,进一步优选为20%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。

[0117] 另外,关于微细纤维素纤维复合体a中的季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的修饰率,就所获得的分散液中的凝聚物较少的观点、分散液的透明性的观点、树脂组合物的透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为10%以上,更优选为20%以上,进一步优选为30%以上,进一步优选为40%以上,进一步优选为50%以上,进一步优选为60%以上,进一步优选为70%以上,就相同的观点而言,优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。需要说明的是,在本说明书中,关于季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的修饰率(%),具体而言,可利用下述的实施例所记载的方法求出。

[0118] 另外,关于微细纤维素纤维复合体a中的第一胺的修饰率与第二胺的修饰率的合计,就所获得的分散液中的凝聚物较少的观点、分散液的透明性的观点、树脂组合物的透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为10%以上,更优选为20%以上,进一步优选为30%以上,进一步优选为40%以上,进一步优选为50%以上,进一步优选为60%以上,进一步优选为70%以上,进一步优选为75%以上,进一步优选为80%以上,就相同的观点而言,优选为100%以下,更优选为98%以下,进一步优选为95%以下,进一步优选为90%以下,进一步优选为85%以下。

[0119] 在本发明的微细纤维素纤维复合体a中,关于第一胺的键合量与第二胺的键合量的摩尔比(第一胺/第二胺),就与树脂的相溶性的观点、分散液的透明性的观点、树脂组合

物的透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为0.01以上,更优选为0.03以上,就相同的观点而言,优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,进一步优选为0.15以下,进一步优选为0.1以下,进一步优选为0.07以下,进一步优选为0.05以下。

[0120] 另外,在并用季烷基铵化合物与具有芳香族烃基的胺作为第二胺时,关于其键合量的摩尔比(季烷基铵化合物/具有芳香族烃基的胺),就与树脂的相溶性的观点、分散液的透明性的观点、树脂组合物的透明性、机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为0.1以上,更优选为0.2以上,进一步优选为0.4以上,就相同的观点而言,优选为0.9以下,更优选为0.8以下,进一步优选为0.6以下。

[0121] 季烷基铵化合物及具有芳香族烃基的胺向微细纤维素纤维中的导入并无特别限定,可依据公知的方法进行,且在顺序上可以先进行具有EO/PO共聚部的胺的导入,也可以先进行季烷基铵化合物及具有芳香族烃基的胺的导入,但就反应性的观点而言,优选先进行季烷基铵化合物及具有芳香族烃基的胺的导入。

[0122] <微细纤维素纤维复合体a的制造方法>

[0123] 关于微细纤维素纤维复合体a,只要能够向微细纤维素纤维导入季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基、与EO/PO共聚部,就无特别限定,可依据公知的方法进行制造。例如,可进行如下反应,即,介由离子键向预先制备的微细纤维素纤维中导入季烷基铵阳离子,和/或,介由酰胺键而导入芳香族烃基后,介由离子键而导入EO/PO共聚部,也可在制备微细纤维素纤维时连续地进行上述导入的反应。微细纤维素纤维可与上述相同地进行制造。

[0124] 因此,作为微细纤维素纤维复合体a的优选的制造方法,例如可列举出包括下述工序(a)、工序(b-1)及工序(b-2)的制造方法。

[0125] 工序(a):使天然纤维素纤维在N-烃氧基化合物存在下进行氧化而获得含羧基的纤维素纤维的工序;

[0126] 工序(b-1):进行工序(a)中所获得的含羧基的纤维素纤维与季烷基铵化合物的混合、以及与具有芳香族烃基的胺的酰胺化反应,或者仅进行其中任一者,从而获得键合有季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的纤维素纤维的工序;

[0127] 工序(b-2):将工序(b-1)中所获得的纤维素纤维与具有EO/PO共聚部的胺进行混合的工序。

[0128] 需要说明的是,作为上述优选的制造方法,可列举:在工序(a)后进行上述的微细化工序,制成含羧基的微细纤维素纤维后,进行工序(b-1)及工序(b-2)的方法(第1a制造形态);以及在工序(a)后进行工序(b-1)及工序(b-2),然后进行微细化工序的方法(第2a制造形态)。

[0129] 以下,基于上述“第1a制造形态”,对微细纤维素纤维复合体的制造方法进行说明。

[0130] [工序(a)]

[0131] 工序(a)是使天然纤维素纤维在N-烃氧基化合物存在下进行氧化而获得含羧基的纤维素纤维的工序,可参照上述“第1A制造形态”中的工序(A)而进行。另外,精制工序及微细化工序也可同样地参照上述“第1A制造形态”而进行。

[0132] [工序(b-1)]

[0133] 在第1a制造形态中,工序(b-1)是下述工序,即,进行经上述微细化工序而得的含

羧基的微细纤维素纤维与季烷基铵化合物的混合、以及与具有芳香族烃基的胺的酰胺化反应,或者仅进行其中的任一者,从而获得键合有季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的纤维素纤维的工序。需要说明的是,在将季烷基铵阳离子与芳香族烃基均导入的情况下,可先导入季烷基铵阳离子,也可先导入芳香族烃基,其顺序并无特别限定。

[0134] 关于季烷基铵阳离子的导入,具体而言,只要将上述含羧基的微细纤维素纤维与季烷基铵化合物在溶剂中进行混合即可。

[0135] 作为工序(b-1)中所使用的季烷基铵化合物,可列举出微细纤维素纤维复合体a中所述的上述化合物。

[0136] 上述季烷基铵化合物的使用量可根据微细纤维素纤维复合体a中的所需键合量而决定,就反应性的观点而言,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,季烷基铵阳离子优选为0.1mol以上、更优选为0.5mol以上、进一步优选为0.7mol以上、更进一步优选为1mol以上的量,就制品纯度的观点而言,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,季烷基铵阳离子优选成为50mol以下、更优选成为20mol以下、进一步优选成为10mol以下的量。需要说明的是,可将在上述范围内所含的量的季烷基铵化合物一次供于反应,也可分批供于反应。

[0137] 作为溶剂,可同样使用在上述“第1A制造形态”的工序(B)中与具有EO/PO共聚部的胺进行混合时所使用的溶剂,除此以外,还可使用水。它们可单独使用或组合2种以上使用,其中,优选为水、琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯、乙醇、DMF。

[0138] 关于混合时的温度或时间、以及盐形成后的后处理,可参照上述“第1A制造形态”的工序(B)而适当设定。

[0139] 另外,关于芳香族烃基的导入,具体而言,进行上述含羧基的微细纤维素纤维与具有芳香族烃基的胺的酰胺化反应。

[0140] 作为工序(b-1)中所使用的具有芳香族烃基的胺,可列举微细纤维素纤维复合体a中所述的上述胺。

[0141] 上述具有芳香族烃基的胺的使用量可根据微细纤维素纤维复合体a中的所需键合量而决定,就反应性的观点而言,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,胺基优选成为0.1mol以上、更优选成为0.5mol以上、进一步优选成为0.7mol以上、更进一步优选成为1mol以上的量,就制品纯度的观点而言,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,胺基优选成为50mol以下、更优选成为20mol以下、进一步优选成为10mol以下的量。需要说明的是,可将在上述范围内所含的量的具有芳香族烃基的胺一次供于反应,也可分批供于反应。在胺为单胺的情况下,上述的胺基与胺相同。

[0142] 在上述含羧基的微细纤维素纤维、与具有芳香族烃基的胺的反应(以下,有时称为“缩合反应”或“酰胺键形成反应”)中,也可使用公知的缩合剂。

[0143] 作为缩合剂,并无特别限定,可列举:合成化学系列肽合成(丸善社)P116记载、或Tetrahedron,57,1551(2001)记载的缩合剂等,例如可列举:4-(4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基)-4-甲基吗啉盐酸盐(以下,有时称为“DMT-MM”)等。

[0144] 在上述缩合反应中,可使用上述微细化工序中的溶剂,优选选择溶解所使用的胺的溶剂。

[0145] 上述缩合反应中的反应时间及反应温度可根据所使用的胺及溶剂的种类等来适

当选择,就反应率及生产性的观点而言,优选为1~24小时,更优选为10~20小时。另外,关于反应温度,就反应性的观点而言,优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为10℃以上。另外,就复合体的着色的观点而言,优选为200℃以下,更优选为80℃以下,进一步优选为30℃以下。

[0146] 在上述混合后及反应后,为了将未反应的胺或缩合剂等去除,也可适当进行后处理。作为该后处理的方法,例如可使用过滤、离心分离、透析等。

[0147] 由此,可获得在微细纤维素纤维上键合有季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的纤维素纤维。

[0148] [工序(b-2)]

[0149] 在第1a制造形态中,工序(b-2)是下述工序,即,将经上述工序而获得的含有季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的微细纤维素纤维、与具有EO/PO共聚部的胺进行混合,从而获得微细纤维素纤维复合体的工序。具体而言,可参照上述“第1A制造形态”中的工序(B)而进行。

[0150] 作为工序(b-2)中所使用的具有EO/PO共聚部的胺,可列举出在微细纤维素纤维复合体a中所述的上述胺,其使用量可根据微细纤维素纤维复合体a中的所需键合量而决定。就反应性的观点而言,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含的羧基1mol,胺基优选成为0.01mol以上、更优选成为0.05mol以上、进一步优选成为0.07mol以上、更进一步优选成为0.1mol以上的量,就制品纯度的观点而言,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含的羧基1mol,胺基优选成为5mol以下、更优选为2mol以下、进一步优选为1mol以下、进一步优选为0.5mol以下的量。需要说明的是,胺可一次供于反应,也可分批供于反应。

[0151] 上述盐形成后,可与上述工序(b-1)同样地适当进行后处理。

[0152] 在第2a制造形态中,以工序(a)、工序(b-1)、工序(b-2)、微细化工序的顺序进行上述的各工序,除此以外,可利用与第1a制造形态相同的方法进行。

[0153] 由此获得的微细纤维素纤维复合体a可以在经上述后处理后的分散液的状态下使用,也可以通过干燥处理等而从该分散液中将溶剂去除,获得干燥的粉末状的微细纤维素纤维复合体,从而将其加以利用。此处,所谓“粉末状”,是指微细纤维素纤维复合体凝聚而成的粉末状,并非是指纤维素粒子。

[0154] 关于微细纤维素纤维复合体a的平均纤维径,就耐热性(成形时的着色较少)的观点而言,优选为0.1nm以上,更优选为0.2nm以上,进一步优选为0.5nm以上,进一步优选为0.8nm以上,更进一步优选为1nm以上。另外,就机械强度等观点而言,优选为200nm以下,更优选为100nm以下,进一步优选为50nm以下,进一步优选为20nm以下,更进一步优选为10nm以下。

[0155] 作为本发明的树脂组合物所含的微细纤维素纤维复合体a,如上所述地,是EO/PO共聚部介由胺盐而离子键合于微细纤维素纤维,且季烷基铵阳离子离子键合于微细纤维素纤维和/或芳香族烃基酰胺键合于微细纤维素纤维而成的复合体,且优选为平均纤维径为0.1~200nm的复合体。

[0156] [微细纤维素纤维复合体分散液]

[0157] 本发明的微细纤维素纤维复合体分散液含有EO/PO共聚部介由胺盐而离子键合于上述的微细纤维素纤维而成的微细纤维素纤维复合体、和增塑剂。作为此处的微细纤维素

纤维复合体,可使用微细纤维素纤维复合体A与微细纤维素纤维复合体a这两者中的任一者,也可并用微细纤维素纤维复合体A与微细纤维素纤维复合体a。

[0158] 关于分散液中的上述微细纤维素纤维复合体的含量,就将分散液配合于树脂时,使树脂组合物的机械强度等提高的观点而言,优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,就防止该复合体的凝聚的观点而言,优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更进一步优选为0.5质量%以下。

[0159] 另外,关于分散液中的上述微细纤维素纤维量(换算量),就将分散液配合于树脂,使树脂组合物的机械强度等提高的观点而言,优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.08质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,就防止该复合体的凝聚的观点而言,优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,更进一步优选为0.3质量%以下。需要说明的是,在本说明书中,微细纤维素纤维量(换算量)可利用下述的实施例所记载的方法,由微细纤维素纤维复合体而求出。

[0160] (增塑剂)

[0161] 作为本发明的分散液中的增塑剂,并无特别限定,可列举:以往的作为增塑剂的邻苯二甲酸酯或琥珀酸酯、己二酸酯等多元羧酸酯、甘油等脂肪族多元醇的脂肪酸酯等。其中,优选为分子内具有2个以上酯基的酯化合物,其是构成该酯化合物的醇成分中的至少1种为在每一个羟基上加成碳数为2~3的环氧烷平均0.5~5摩尔而得的醇的酯化合物,具体而言,可例示出日本特开2008-174718号公报及日本特开2008-115372号公报所记载的增塑剂。

[0162] 关于分散液中的增塑剂的含量,就提高将分散液配合于树脂时的树脂组合物的机械强度等,并且提高制成成形体时的成形体的耐热性、透明性、成形性的观点而言,优选为95质量%以上,更优选为97质量%以上,进一步优选为99质量%以上,进一步优选为99.5质量%以上,就含有微细纤维素纤维复合体的观点及防止树脂的强度降低的观点而言,优选为99.95质量%以下,更优选为99.9质量%以下,进一步优选为99.8质量%以下。

[0163] 本发明的微细纤维素纤维复合体分散液的凝聚物较少,透明性优异,因此可优选用于下述的含有热塑性树脂或固化性树脂与微细纤维素纤维复合体的树脂组合物的制造。

[0164] [树脂组合物]

[0165] 本发明的树脂组合物含有热塑性树脂或固化性树脂与上述微细纤维素纤维复合体。通过上述微细纤维素纤维复合体,可在维持上述树脂的透明性不变、或者未大幅地损害上述树脂的透明性的情况下,提高机械强度等。作为此处的微细纤维素纤维复合体,可使用微细纤维素纤维复合体A与微细纤维素纤维复合体a中的任一者,也可并用微细纤维素纤维复合体A与微细纤维素纤维复合体a。

[0166] 作为热塑性树脂,可列举:聚乳酸树脂等饱和聚酯系树脂;聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂等烯烃系树脂;三乙酰化纤维素、二乙酰化纤维素等纤维素系树脂;尼龙树脂、氯乙烯树脂、苯乙烯树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、乙烯醚树脂、聚乙烯醇树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚砜系树脂等。这些热塑性树脂可单独使用,也可以以2种以上的混合树脂

的形式使用。其中,就可获得凝聚物较少且透明性优异的树脂组合物而言,优选为聚酯系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂。需要说明的是,在本说明书中,所谓(甲基)丙烯酸系树脂,是指包含甲基丙烯酸系树脂及丙烯酸系树脂的树脂。

[0167] 作为聚酯系树脂,只要为该领域中公知的树脂,就无特别限定,优选具有生物降解性,优选为生物降解性聚酯树脂。具体而言,可列举:聚羟基丁酸酯、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯/己二酸酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚乳酸树脂、聚苹果酸、聚乙醇酸、聚二噁烷酮(ポリジオキサノン)、聚(2-氧杂环丁酮)等脂肪族聚酯树脂;聚丁二酸丁二醇酯/对苯二甲酸酯、聚己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸酯、聚己二酸四亚甲基二醇酯/对苯二甲酸酯等脂肪族芳香族共聚酯树脂;淀粉、纤维素、甲壳质、壳聚糖、谷蛋白、明胶、玉米蛋白、大豆蛋白、胶原蛋白、角蛋白等天然高分子与上述的脂肪族聚酯树脂或脂肪族芳香族共聚酯树脂的混合物等。其中,就加工性、经济性、获取性、及物性优异的方面而言,优选为聚丁二酸丁二醇酯及聚乳酸树脂,更优选为聚乳酸树脂。需要说明的是,本说明书中所谓“生物降解性”,是指在自然界中可通过微生物而分解为低分子化合物的性质,具体而言,是指基于JIS K6953 (ISO14855) “受控的好氧的堆肥条件下好氧的且最终的生物降解度及崩解度试验(制御された好気的コンポスト条件の好気的かつ究極的な生分解度及び崩壊度試験)”的生物降解性。

[0168] 作为聚乳酸树脂,除市售的聚乳酸树脂(例如,Nature Works公司制造:商品名Nature Works PLA/NW3001D、NW4032D、N4000,丰田汽车公司制造:商品名ECO PlasticU'z S-09、S-12、S-17等)外,还可列举出由乳酸、交酯合成的聚乳酸。就提高强度或耐热性的观点而言,优选光学纯度90%以上的聚乳酸树脂,例如优选分子量较高且光学纯度较高的Nature Works公司制造的聚乳酸树脂(NW4032D、N4000等)。

[0169] 作为(甲基)丙烯酸系树脂,优选以构成该树脂的全部聚合物的单体单元的总量为基准,含有50重量%以上的(甲基)丙烯酸甲酯作为单体单元的(甲基)丙烯酸系树脂,更优选为甲基丙烯酸系树脂。

[0170] 甲基丙烯酸系树脂可通过使甲基丙烯酸甲酯及能够与其共聚的其他单体进行共聚而进行制造。聚合方法并无特别限定,例如可列举:本体聚合法、溶液聚合法、悬浮聚合法、浇铸聚合法(例如,单元浇铸聚合法)等,就生产性的观点而言,优选为浇铸聚合法(例如,单元浇铸聚合法)。另外,通过使上述单体混合物与含有自由基聚合引发剂的聚合性混合物进行聚合反应而可获得耐热性优异的甲基丙烯酸系树脂。

[0171] 固化性树脂优选为光固化性树脂和/或热固化性树脂。

[0172] 光固化性树脂通过使用利用紫外线或电子束等活性能量线照射而产生自由基或阳离子的光聚合引发剂而进行聚合反应。

[0173] 作为上述光聚合引发剂,例如可列举:苯乙酮类、二苯甲酮类、缩酮类、蒽醌类、噻吨酮、偶氮化合物、过氧化物、2,3-二烷基二酮类化合物类、二硫化物化合物、秋兰姆化合物类、氟胺化合物等。更具体而言,可列举:1-羟基-环己基-苯基-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、苄基甲基酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、二苯甲酮等。其中,就抗静电性、耐水性、透明性及耐擦伤性提高的观点而言,优选为1-羟基-环己基-苯基-酮。

[0174] 利用光聚合引发剂,例如可使单体(单官能单体、多官能单体)、具有反应性不饱和

基的低聚物或树脂等进行聚合。

[0175] 作为单官能单体,例如可列举:(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸系单体、乙烯基吡咯啉酮等乙烯基系单体、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸金刚烷酯等具有桥联环式烃基的(甲基)丙烯酸酯等。对于多官能单体而言,包含具有2~8左右的聚合性基的多官能单体,作为2官能单体,例如可列举:乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯等具有桥联环式烃基的二(甲基)丙烯酸酯等。作为3~8官能单体,例如可列举:甘油三(甲基)丙烯酸酯等。

[0176] 作为具有反应性不饱和基的低聚物或树脂,可例示: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、酚醛清漆型环氧(甲基)丙烯酸酯等)、聚酯(甲基)丙烯酸聚酯(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)、硅酮(甲基)丙烯酸酯等。这些低聚物或树脂也可与上述单体一起使用。

[0177] 就可获得凝聚物较少且透明性优异的树脂组合物的观点而言,优选为光固化性树脂。

[0178] 作为热固化性树脂,例如可列举:环氧树脂;酚系树脂;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;聚酰亚胺树脂;橡胶系树脂等。热固化性树脂可单独使用1种或组合2种以上使用。其中,就可获得凝聚物较少且透明性优异的树脂组合物的方面而言,更优选为环氧树脂。

[0179] 在上述树脂成分中使用环氧树脂的情况下,优选使用固化剂。通过配合固化剂,从而可使由树脂组合物得到的成形材料牢固地成形,可使机械强度提高。需要说明的是,固化剂的含量只要根据所使用的固化剂的种类适当设定即可。

[0180] 另外,在本发明中,可使用橡胶系树脂作为热固化性树脂。就橡胶系树脂而言,为了提高强度,通用了碳黑配合品作为补强材料,但可认为其补强效果也存在界限。然而,在本发明中,可认为:通过向橡胶系树脂中配合本发明的微细纤维素纤维复合体,从而上述具有环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)共聚部的微细纤维素纤维复合体彼此借助由立体斥力所引起的排斥而使向树脂中的分散性得以提高,并且纤维素纤维复合体本身对树脂的亲合性得到提高,因此,在与树脂配合时在该树脂中的分散优异,其结果,可使所得的树脂组合物的机械强度优异,进而能够提高耐热性或尺寸稳定性。由此,在本发明中,针对机械强度较差这一橡胶系树脂的课题,通过配合本发明的微细纤维素纤维复合体,从而使得机械强度优异,进而可提高耐热性或尺寸稳定性。

[0181] 橡胶系树脂的种类并无特别限定,就补强性的观点而言,优选为二烯系橡胶。

[0182] 作为二烯系橡胶,可列举:天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、丁基橡胶(IIR)、丁二烯-丙烯腈共聚物橡胶(NBR)、及改性天然橡胶等。作为改性天然橡胶,可列举:环氧化天然橡胶、氢化天然橡胶等。它们可单独使用或组合2种以上使用。其中,就兼顾橡胶组合物的良好的加工性与高排斥弹性的观点而言,优选选自天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、及苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)中的1种或2种以上,更优选选自天然橡胶(NR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)及改性天然橡胶中的1种或2种以上。

[0183] 作为微细纤维素纤维复合体,可使用上述的本发明的微细纤维素纤维复合体。即,作为微细纤维素纤维复合体,可使用微细纤维素纤维复合体A与微细纤维素纤维复合体a中的任一者。

[0184] 树脂组合物中的树脂的含量、相对于树脂的微细纤维素纤维复合体量及相对于树脂的微细纤维素纤维量(换算量)还依赖于树脂的种类,如下所述。

[0185] 关于本发明的树脂组合物中的树脂的含量,就制造成形体的观点而言,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,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上,就使其含有微细纤维素纤维复合体或增塑剂等的观点而言,优选为99质量%以下,更优选为98质量%以下,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为93质量%以下。

[0186] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体的含量,就所获得的树脂组合物的机械强度、尺寸稳定性、及耐热性的观点而言,优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为3质量%以上,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,更进一步优选为15质量%以下。

[0187] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体量,就所获得的树脂组合物的机械强度、尺寸稳定性、耐热性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,更进一步优选为3质量份以上,另外,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下。

[0188] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维量(换算量),就所获得的树脂组合物的机械强度等观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下。

[0189] 以下,记载基于树脂的种类的优选范围。

[0190] (1) 树脂为热塑性树脂的情形

[0191] 本发明的树脂组合物中的树脂的含量并无特别限定,就制造成形体的观点而言,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,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上。就使其含有微细纤维素纤维复合体的观点而言,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,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下,进一步优选为88质量%以下。

[0192] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体量,就所获得的树脂组合物

的机械强度、尺寸稳定性、耐热性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,更进一步优选为3质量份以上。另外,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为45质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下,进一步优选为4质量份以下。

[0193] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维量(换算量),就所获得的树脂组合物的机械强度、尺寸稳定性、耐热性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,进一步优选为1质量份以上,进一步优选为3质量份以上,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下,进一步优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下,进一步优选为1.5质量份以下,进一步优选为0.7质量份以下。

[0194] (2) 树脂为光固化性树脂的情形

[0195] 本发明的树脂组合物中的树脂的含量并无特别限定,就制造成形体的观点而言,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。就使其含有微细纤维素纤维复合体的观点而言,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,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0196] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体量,就所获得的树脂组合物的机械强度、尺寸稳定性、耐热性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为7质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,另外,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下。

[0197] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维量(换算量),就所获得的树脂组合物的机械强度、尺寸稳定性、耐热性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,进一步优选为7质量份以上。另外,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下。

[0198] (3) 树脂为热固化性树脂的情形

[0199] 本发明的树脂组合物中的树脂的含量并无特别限定,就制造成形体的观点而言,

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,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上。就使其含有微细纤维素纤维复合体的观点而言,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,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下。

[0200] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体量,就所获得的树脂组合物的机械强度、尺寸稳定性、耐热性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为8质量份以上,进一步优选为10质量份以上,进一步优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,另外,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下。

[0201] 关于本发明的树脂组合物中的微细纤维素纤维量(换算量),就所获得的树脂组合物的机械强度、尺寸稳定性、耐热性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上。另外,就所获得的树脂组合物的透明性的观点而言,优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下,进一步优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下。

[0202] 本发明的树脂组合物除含有上述成分以外,还可含有增塑剂。作为增塑剂,可同样地使用上述的本发明的微细纤维素纤维复合体分散液所含有的增塑剂。

[0203] 关于增塑剂的含量,就提高制成成形体时的成形体的透明性的观点而言,相对于树脂100质量份,优选为1质量份以上,更优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,就相同的观点而言,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下。

[0204] 对于本发明的树脂组合物而言,作为上述以外的其他成分,可在不损害本发明的效果的范围内含有结晶成核剂、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、烃系蜡类或作为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;淀粉类、海藻酸等多糖类;明胶、动物胶、酪蛋白等天然蛋白质;鞣酸、沸石、陶瓷、金属粉末等无机化合物;香料;流动调整剂;流平剂;导电剂;紫外线分散剂;除臭剂等。另外,同样地,也可在不妨碍本发明的效果的范围内添加其他高分子材料或其他树脂组合物。作为任意的添加剂的含有比例,也可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10质量%左右以下,更优选为5质量%左右以下。

[0205] 另外,在本发明的树脂组合物含有橡胶系树脂的情况下,作为上述以外的成分,可在不损害本发明的目的的范围内,根据需要,以以往通常的量配合在橡胶工业界中通常使用的碳黑或二氧化硅等补强用填充剂、各种药品、例如硫化剂、硫化促进剂、抗老化剂、抗焦

化剂、锌白、硬脂酸、操作油、植物油脂、增塑剂等，在轮胎用途、其他普通橡胶用途中所配合的各种添加剂。

[0206] 本发明的树脂组合物只要为含有热塑性树脂或固化性树脂与微细纤维素纤维复合体的组合物，就可无特别限定地进行制备，例如只要利用亨舍尔搅拌器等，对含有热塑性树脂或固化性树脂与微细纤维素纤维复合体以及根据需要还含有各种添加剂的原料进行搅拌即可，或者使用密闭式捏合机、单轴或双轴挤出机、开口辊型混炼机等公知的混炼机进行熔融混炼即可。在还含有溶剂的情况下，可通过溶剂浇铸法来进行制备。

[0207] 本发明的树脂组合物的加工性良好，且耐热性优异，因此可用于日用杂货品、家电零件、汽车零件等各种用途，尤其可优选用于汽车用途。

[0208] [树脂成形体]

[0209] 树脂成形体可通过将上述树脂组合物进行挤出成形、注塑成形、或挤压成形等成形而进行制备。以下，对于热塑性树脂的情况，记载优选的方式。

[0210] 就挤出成形而言，使填充于经加热的挤出机的本发明的树脂组合物熔融后，利用T型模挤出，从而获得片状成形物。可使该片状成形物立即与冷却辊接触，将该片状成形物冷却至树脂组合物的T_g以下，由此调整该片状成形物的结晶性，然后从冷却辊拉离，将其利用卷取辊进行卷取，从而得到片状成形体。需要说明的是，在向挤出机进行填充时，也可填充构成本发明的树脂组合物的原料，例如含有树脂及微细纤维素纤维复合体以及根据需要含有各种添加剂的原料而使其熔融混炼，然后进行挤出成形。

[0211] 关于挤出机的温度，就将树脂组合物均匀地混合且防止树脂的劣化的观点而言，优选为170℃以上，更优选为175℃以上，进一步优选为180℃以上。另外，优选为240℃以下，更优选为220℃以下，进一步优选为210℃以下。另外，关于冷却辊的温度，就调整成形体的结晶性的观点而言，优选为40℃以下，更优选为30℃以下，进一步优选为10℃以下。

[0212] 另外，关于挤出速度，就调整成形体的结晶性的观点而言，优选为1m/min以上，更优选为5m/min以上，进一步优选为10m/min以上。另外，优选为200m/min以下，更优选为150m/min以下，进一步优选为100m/min以下。

[0213] 关于注塑成形，例如可使用将料筒温度设定为优选180～220℃、更优选180～210℃的注塑成形机，将本发明的树脂组合物填充于所需形状的模具内而进行成形。

[0214] 关于模具温度，就提高结晶化速度及提高作业性的观点而言，优选为110℃以下，更优选为90℃以下，进一步优选为80℃以下。另外，优选为30℃以上，更优选为40℃以上，进一步优选为60℃以上。

[0215] 在模具内的保持时间并无特别限定，就包含树脂组合物的成形体的生产性的观点而言，例如在90℃的模具中，优选为2～60秒，更优选为3～30秒，进一步优选为5～20秒。

[0216] 在利用挤压成形，例如成形为片状成形体的情况下，可利用具有片形状的框来包围本发明的树脂组合物并进行挤压成形而制备。

[0217] 作为挤压成形的温度与压力，例如可在优选为170～240℃的温度、5～30MPa的压力的条件下，更优选为175～220℃的温度、10～25MPa的压力的条件下，进一步优选为180～210℃的温度、10～20MPa的压力的条件下进行挤压。挤压时间根据挤压的温度与压力而异，无法一概而定，但优选为1～10分钟，更优选为1～7分钟，进一步优选为1～5分钟。

[0218] 另外，在上述条件下进行挤压后，优选立即在优选为0～40℃的温度、0.1～30MPa

的压力的条件下,更优选为10~30℃的温度、0.1~10MPa的压力的条件下,进一步优选为10~20℃的温度、0.1~5MPa的压力的条件下进行挤压并进行冷却。为了通过基于该温度条件的挤压而将本发明的树脂组合物冷却至其Tg以下而调整结晶性,挤压时间根据挤压的温度与压力而异,无法一概而定,但优选为1~10分钟,更优选为1~7分钟,进一步优选为1~5分钟。

[0219] 在制备片状的成形体的情况下,就加工性的观点而言,其厚度优选为0.05mm以上,更优选为0.1mm以上,进一步优选为0.15mm以上。另外,其厚度优选为1.5mm以下,更优选为1.0mm以下,进一步优选为0.5mm以下。

[0220] 由此所获得的本发明的树脂组合物的成形体的机械强度及耐热性优异,可优选用于在上述树脂组合物中所列举的各种用途。

[0221] 关于上述的实施方式,本发明还公开以下的微细纤维素纤维复合体及含有该复合体的树脂组合物、成形体。

[0222] <1>一种微细纤维素纤维复合体(也称为微细纤维素纤维复合体A),其是具有环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)共聚部的胺以盐的形式键合于羧基含量0.1mmol/g以上的微细纤维素纤维的羧基而成的复合体,其中,E0/PO共聚部的分子量为700~10,000,E0/PO共聚部中的PO的含有率为1~70摩尔%。

[0223] <2>如上述<1>所述微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维的平均纤维径优选为0.1nm以上,更优选为0.2nm以上,进一步优选为0.5nm以上,进一步优选为0.8nm以上,更进一步优选为1nm以上,且优选为200nm以下,更优选为100nm以下,进一步优选为50nm以下,进一步优选为20nm以下,进一步优选为10nm以下,更进一步优选为5nm以下。

[0224] <3>如上述<1>或<2>所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维的羧基含量优选为0.4mmol/g以上,更优选为0.6mmol/g以上,进一步优选为0.8mmol/g以上,且优选为3mmol/g以下,更优选为2mmol/g以下,进一步优选为1.8mmol/g以下,更进一步优选为1.5mmol/g以下。

[0225] <4>如上述<1>至<3>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维的平均纵横尺寸比(纤维长度/纤维径)优选为10以上,更优选为20以上,进一步优选为50以上,更进一步优选为100以上,且优选为1000以下,更优选为500以下,进一步优选为400以下,更进一步优选为350以下。

[0226] <5>如上述<1>至<4>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维的结晶度优选为30%以上,更优选为35%以上,进一步优选为40%以上,更进一步优选为45%以上,且优选为95%以下,更优选为90%以下,进一步优选为85%以下,更进一步优选为80%以下。

[0227] <6>如上述<1>至<5>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,具有EO/PO共聚部的胺可优选为伯胺、仲胺、叔胺中的任一种,更优选为伯胺或仲胺。

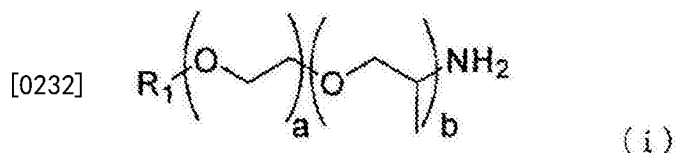
[0228] <7>如上述<1>至<6>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,E0/PO共聚部中的PO的含有率(摩尔%)优选为6摩尔%以上,更优选为8摩尔%以上,且优选为60摩尔%以下,更优选为50摩尔%以下,进一步优选为40摩尔%以下,进一步优选为30摩尔%以下,进一步优选为25摩尔%以下,进一步优选为19摩尔%以下。

[0229] <8>如上述<1>至<7>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,E0/PO共聚部

的分子量优选为1,000以上,更优选为1,500以上,且优选为7,000以下,更优选为5,000以下,进一步优选为4,000以下,进一步优选为3,500以下,更进一步优选为2500以下。

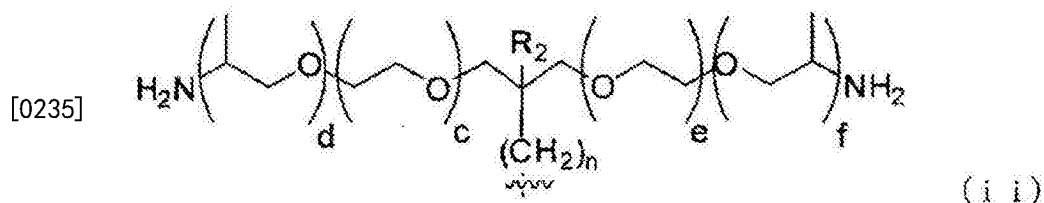
[0230] <9>如上述<1>至<8>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,E0/P0共聚部与胺优选直接或介由连结基而进行键合,作为连结基,优选为烃基,更优选为碳数优选1~6、更优选1~3的亚烷基。

[0231] <10>如上述<1>至<9>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,作为具有E0/P0共聚部的胺,优选下述式(i)所表示的化合物,



[0233] [式中,R₁表示氢原子、碳数1~6的直链或支链的烷基、-CH₂CH(CH₃)NH₂基、或下述式(ii)所表示的基团,E0及P0以无规状或嵌段状存在,a是表示E0的平均加成摩尔数的正数,b是表示P0的平均加成摩尔数的正数,a优选为11以上,更优选为15以上,进一步优选为20以上,进一步优选为25以上,进一步优选为30以上,且优选为100以下,更优选为70以下,进一步优选为60以下,进一步优选为50以下,更进一步优选为40以下,b优选为1以上,更优选为2以上,进一步优选为3以上,且优选为50以下,更优选为40以下,进一步优选为30以下,进一步优选为25以下,进一步优选为20以下,进一步优选为15以下,进一步优选为10以下]。

[0234] 式(ii):



[0236] [式中,n为0或1,R₂表示苯基、氢原子、或碳数1~3的直链或支链的烷基,E0及P0以无规状或嵌段状存在,c及e表示E0的平均加成摩尔数且独立地为0~50的数,d及f表示P0的平均加成摩尔数且独立地为1~50的数]

[0237] <11>如上述<1>至<10>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体A中的具有E0/P0共聚部的胺的键合量优选为0.01mmol/g以上,更优选为0.05mmol/g以上,进一步优选为0.1mmol/g以上,进一步优选为0.3mmol/g以上,进一步优选为0.5mmol/g以上,进一步优选为0.8mmol/g以上,进一步优选为1mmol/g以上,且优选为3mmol/g以下,更优选为2mmol/g以下,进一步优选为1.5mmol/g以下。

[0238] <12>如上述<1>至<11>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体A中的具有E0/P0共聚部的胺的修饰率优选为10%以上,更优选为20%以上,进一步优选为30%以上,进一步优选为40%以上,进一步优选为50%以上,进一步优选为60%以上,进一步优选为70%以上,进一步优选为80%以上,且优选为95%以下。

[0239] <13>如上述<1>至<12>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体A为通过包括下述工序(A)及工序(B)的制造方法而获得的复合体,

[0240] 工序(A):使天然纤维素纤维在N-烃氧基化合物存在下进行氧化而获得含羧基的纤维素纤维的工序;

[0241] 工序(B):将工序(A)中所获得的含羧基的纤维素纤维、与具有EO/PO共聚部的胺进行混合的工序。

[0242] <14>如上述<13>所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在工序(A)中,对利用氧化反应所获得的含羧基的纤维素纤维进行精制,从而获得纯度较高的含羧基的纤维素纤维。

[0243] <15>如上述<14>所述的微细纤维素纤维复合体,其中,精制工序后,进行使工序(A)中所获得的含羧基的纤维素纤维微细化的工序。

[0244] <16>如上述<13>至<15>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,对于具有EO/PO共聚部的胺的使用量,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,胺基优选成为0.1mol以上、更优选成为0.5mol以上、进一步优选成为0.7mol以上、更进一步优选成为1mol以上且优选成为50mol以下、更优选成为20mol以下、进一步优选成为10mol以下的量。

[0245] <17>如上述<13>至<16>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,混合时的温度优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为10℃以上,且优选为50℃以下,更优选为40℃以下,进一步优选为30℃以下。

[0246] <18>如上述<13>至<17>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,混合时间优选为0.01小时以上,更优选为0.1小时以上,进一步优选为1小时以上,且优选为48小时以下,更优选为24小时以下,进一步优选为12小时以下。

[0247] <19>如上述<1>至<18>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体A的平均纤维径优选为0.1nm以上,更优选为0.2nm以上,进一步优选为0.5nm以上,进一步优选为0.8nm以上,更进一步优选为1nm以上,且优选为200nm以下,更优选为100nm以下,进一步优选为50nm以下,进一步优选为20nm以下,更进一步优选为10nm以下。

[0248] <20>如上述<1>至<19>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,作为微细纤维素纤维复合体A,是EO/PO共聚部介由胺盐而离子键合于微细纤维素纤维而成的复合体,且优选平均纤维径为0.1~200nm的成形体。

[0249] <21>作为微细纤维素纤维复合体A的一种方式,是下述微细纤维素纤维复合体(也称为微细纤维素纤维复合体a),其是具有环氧乙烷/环氧丙烷(EO/PO)共聚部的胺以盐的形式键合于羧基含量0.1mmol/g以上的微细纤维素纤维的羧基,进而导入选自下述(1)及(2)中的1种或2种的键而成的复合体,此处,该EO/PO共聚部的分子量为700~10,000,EO/PO共聚部中的PO的含有率为1~70摩尔%。

[0250] (1) 总碳数4~40的季烷基铵阳离子介由离子键而成的键

[0251] (2) 总碳数6~20的芳香族烃基介由酰胺键而成的键。

[0252] <22>如上述<21>所述的微细纤维素纤维复合体(也将具有EO/PO共聚部的胺称为第一胺,将总碳数为4~40的季烷基铵化合物及总碳数为6~20的具有芳香族烃基的胺称为第二胺),其中,将总碳数为4~40的季烷基铵化合物用于总碳数为4~40的季烷基铵阳离子的键,和/或,将总碳数为6~20的具有芳香族烃基的胺用于总碳数为6~20的芳香族烃基的键。

[0253] <23>如上述<21>或<22>所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维为上述<2>~<5>中任一项所记载的微细纤维素纤维。

[0254] <24>如上述<21>至<23>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,具有EO/PO

共聚部的胺为上述<6>~<10>中任一项所记载的胺。

[0255] <25>如上述<21>至<24>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,总碳数为4~40的季烷基铵化合物优选为含有碳数1~20的烷基且该烷基可以为取代的或未经取代的烷基的铵化合物,更优选为包含选自甲基、乙基、丙基、丁基、月桂基、鲸蜡基、硬脂基、苜基、及苯乙基中的1种或2种以上。

[0256] <26>如上述<21>至<25>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在总碳数为4~40的季烷基铵化合物中,总碳数优选为8以上,更优选为12以上,另外,优选为36以下,更优选为32以下,进一步优选为24以下,进一步优选为20以下,进一步优选为18以下。

[0257] <27>如上述<21>至<26>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,具有芳香族烃基的胺可为伯胺、仲胺中的任一种,优选为伯胺,胺中的芳香族烃基的数可为1个、2个中的任一者,优选为1个。

[0258] <28>如上述<21>至<27>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,作为具有芳香族烃基的胺的碳数的合计,优选为18以下,更优选为12以下。

[0259] <29>如上述<21>至<28>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,作为具有芳香族烃基的胺,优选为具有芳基的胺、具有芳烷基的胺,更优选为具有芳基的胺。

[0260] <30>如上述<21>至<29>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,作为具有芳香族烃基的胺中的芳香族烃基,在为芳基的情况下,总碳数为6以上,另外为20以下,优选为14以下,更优选为10以下,进一步优选为8以下,在为芳烷基的情况下,总碳数为7以上,另外为20以下,优选为13以下,更优选为11以下,进一步优选为9以下。

[0261] <31>如上述<21>至<30>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在微细纤维素纤维复合体a中,除键合具有E0/P0共聚部的胺以外,还可键合总碳数为4~40的季烷基铵化合物与总碳数为6~20的具有芳香族烃基的胺中的任一种,可各自单独地键合,也可并用而键合。

[0262] <32>如上述<21>至<31>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a中的具有E0/P0共聚部的胺(第一胺)的键合量优选为0.01mmol/g以上,更优选为0.03mmol/g以上,且优选为1mmol/g以下,更优选为0.5mmol/g以下,进一步优选为0.25mmol/g以下,进一步优选为0.1mmol/g以下,进一步优选为0.08mmol/g以下,进一步优选为0.06mmol/g以下。

[0263] <33>如上述<21>至<32>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a中的第二胺的键合量优选为0.2mmol/g以上,更优选为0.3mmol/g以上,进一步优选为0.5mmol/g以上,进一步优选为0.8mmol/g以上,进一步优选为1.0mmol/g以上,且优选为1.5mmol/g以下,更优选为1.3mmol/g以下,进一步优选为1.2mmol/g以下。

[0264] <34>如上述<21>至<33>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a中的第一胺的键合量与第二胺的键合量的合计优选为0.2mmol/g以上,更优选为0.3mmol/g以上,进一步优选为0.5mmol/g以上,进一步优选为0.8mmol/g以上,进一步优选为1.0mmol/g以上,且优选为1.5mmol/g以下,更优选为1.3mmol/g以下,进一步优选为1.2mmol/g以下。

[0265] <35>如上述<21>至<34>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a中的E0/P0共聚部的修饰率优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优

选为2%以上,且优选为90%以下,更优选为50%以下,进一步优选为20%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。

[0266] <36>如上述<21>至<35>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a中的季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的修饰率优选为10%以上,更优选为20%以上,进一步优选为30%以上,进一步优选为40%以上,进一步优选为50%以上,进一步优选为60%以上,进一步优选为70%以上,且优选为90%以下,更优选为85%以下,进一步优选为80%以下。

[0267] <37>如上述<21>至<36>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a中的第一胺的修饰率与第二胺的修饰率的合计优选为10%以上,更优选为20%以上,进一步优选为30%以上,进一步优选为40%以上,进一步优选为50%以上,进一步优选为60%以上,进一步优选为70%以上,进一步优选为75%以上,进一步优选为80%以上,且优选为100%以下,更优选为98%以下,进一步优选为95%以下,进一步优选为90%以下,进一步优选为85%以下。

[0268] <38>如上述<21>至<37>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在微细纤维素纤维复合体a中,第一胺的键合量与第二胺的键合量的摩尔比(第一胺/第二胺)优选为0.01以上,更优选为0.03以上,且优选为0.4以下,更优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下,进一步优选为0.15以下,进一步优选为0.1以下,进一步优选为0.07以下,进一步优选为0.05以下。

[0269] <39>如上述<21>至<38>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在并用季烷基铵化合物与具有芳香族烃基的胺作为第二胺时,其键合量的摩尔比(季烷基铵化合物/具有芳香族烃基的胺)优选为0.1以上,更优选为0.2以上,进一步优选为0.4以上,且优选为0.9以下,更优选为0.8以下,进一步优选为0.6以下。

[0270] <40>如上述<21>至<39>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,季烷基铵化合物及具有芳香族烃基的胺向微细纤维素纤维中的导入、与具有EO/PO共聚部的胺向微细纤维素纤维中的导入在顺序上可以任一者在先进行,但优选先进行季烷基铵化合物及具有芳香族烃基的胺的导入。

[0271] <41>如上述<21>至<40>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a是通过包括下述工序(a)、工序(b-1)及工序(b-2)的制造方法而获得的复合体,

[0272] 工序(a):使天然纤维素纤维在N-烃氧基化合物存在下进行氧化而获得含羧基的纤维素纤维的工序;

[0273] 工序(b-1):进行工序(a)中所获得的含羧基的纤维素纤维、与季烷基铵化合物的混合、以及进行与具有芳香族烃基的胺的酰胺化反应,或者仅进行上述中任一者,从而获得键合有季烷基铵阳离子和/或芳香族烃基的纤维素纤维的工序;

[0274] 工序(b-2):将工序(b-1)中所获得的纤维素纤维、与具有EO/PO共聚部的胺进行混合的工序。

[0275] <42>如上述<41>所述的微细纤维素纤维复合体,其中,工序(a)中,对氧化反应中所获得的含羧基的纤维素纤维进行精制,从而获得纯度较高的含羧基的纤维素纤维。

[0276] <43>如上述<42>所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在精制工序后,对工序(a)

中所获得的含羧基的纤维素纤维进行微细化的工序。

[0277] <44>如上述<41>至<43>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,关于工序(b-1)中的季烷基铵化合物的使用量,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,季烷基铵阳离子优选成为0.1mol以上、更优选成为0.5mol以上、进一步优选成为0.7mol以上、更进一步优选成为1mol以上且优选成为50mol以下、更优选成为20mol以下、进一步优选成为10mol以下的量。

[0278] <45>如上述<41>至<44>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,作为工序(b-1)中的含羧基的微细纤维素纤维与季烷基铵化合物的混合中所使用的溶剂,优选为水、琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯、乙醇、DMF。

[0279] <46>如上述<41>至<45>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,工序(b-1)中的含羧基的微细纤维素纤维与季烷基铵化合物的混合时的温度或时间可选自上述<17>或<18>所述的温度或时间。

[0280] <47>如上述<41>至<46>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,关于工序(b-1)中的具有芳香族烃基的胺的使用量,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,胺基优选成为0.1mol以上、更优选成为0.5mol以上、进一步优选成为0.7mol以上、更进一步优选成为1mol以上且优选成为50mol以下、更优选成为20mol以下、进一步优选成为10mol以下的量。

[0281] <48>如上述<41>至<47>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在工序(b-1)中的含羧基的微细纤维素纤维、与具有芳香族烃基的胺的反应中,也可使用公知的缩合剂。

[0282] <49>如上述<41>至<48>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在工序(b-1)中的含羧基的微细纤维素纤维、与具有芳香族烃基的胺的反应中,可使用溶剂,优选选择溶解所使用的胺的溶剂。

[0283] <50>如上述<41>至<49>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,在工序(b-1)中的含羧基的微细纤维素纤维、与具有芳香族烃基的胺的反应中,反应时间优选为1~24小时,更优选为10~20小时,反应温度优选为0℃以上,更优选为5℃以上,进一步优选为10℃以上,且优选为200℃以下,更优选为80℃以下,进一步优选为30℃以下。

[0284] <51>如上述<41>至<50>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,关于工序(b-2)中所使用的具有EO/PO共聚部的胺的使用量,使用相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol,胺基优选成为0.01mol以上、更优选成为0.05mol以上、进一步优选成为0.07mol以上、更进一步优选成为0.1mol以上且优选成为5mol以下、更优选成为2mol以下、进一步优选成为1mol以下、进一步优选成为0.5mol以下的量。

[0285] <52>如上述<41>至<51>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,工序(b-2)中的混合时的温度或时间可选自上述<17>或<18>所述的温度或时间。

[0286] <53>如上述<21>至<52>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,微细纤维素纤维复合体a的平均纤维径优选为0.1nm以上,更优选为0.2nm以上,进一步优选为0.5nm以上,进一步优选为0.8nm以上,更进一步优选为1nm以上,且优选为200nm以下,更优选为100nm以下,进一步优选为50nm以下,进一步优选为20nm以下,更进一步优选为10nm以下。

[0287] <54>如上述<21>至<53>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体,其中,作为微细

纤维素纤维复合体a,是EO/PO共聚部介由胺盐而离子键合于微细纤维素纤维,且季烷基铵阳离子离子键合于微细纤维素纤维和/或芳香族烃基酰胺键合于微细纤维素纤维而成的复合体,且优选为平均纤维径为0.1~200nm的复合体。

[0288] <55>一种微细纤维素纤维复合体分散液,其含有如上述<1>至<54>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体与增塑剂。

[0289] <56>如上述<55>所述的微细纤维素纤维复合体分散液,其中,分散液中的微细纤维素纤维复合体的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,且优选为70质量%以下,更优选为50质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,更进一步优选为0.5质量%以下。

[0290] <57>如上述<55>或<56>所述的微细纤维素纤维复合体分散液,其中,分散液中的微细纤维素纤维量(换算量)优选为0.01质量%以上,更优选为0.03质量%以上,进一步优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.08质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,且优选为30质量%以下,更优选为10质量%以下,进一步优选为5质量%以下,进一步优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下,更进一步优选为0.3质量%以下。

[0291] <58>如上述<55>至<57>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体分散液,其中,分散液中的增塑剂的含量优选为95质量%以上,更优选为97质量%以上,进一步优选为99质量%以上,进一步优选为99.5质量%以上,且优选为99.95质量%以下,更优选为99.9质量%以下,进一步优选为99.8质量%以下。

[0292] <59>一种树脂组合物,其含有热塑性树脂或固化性树脂与上述<1>至<54>中任一项所述的微细纤维素纤维复合体。

[0293] <60>如上述<59>所述的树脂组合物,其中,作为热塑性树脂,优选选自聚乳酸树脂等饱和聚酯系树脂;聚乙烯系树脂、聚丙烯系树脂等烯烃系树脂;三乙酰化纤维素、双乙酰化纤维素等纤维素系树脂;尼龙树脂、氯乙烯树脂、苯乙烯树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、乙烯醚树脂、聚乙烯醇树脂、聚酰胺系树脂、聚碳酸酯系树脂、聚砜系树脂等中的1种或2种以上,更优选为聚酯系树脂、(甲基)丙烯酸系树脂。

[0294] <61>如上述<60>所述的树脂组合物,其中,作为聚酯系树脂,优选为选自聚羟基丁酸酯、聚己内酯、聚丁二酸丁二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯/己二酸酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚乳酸树脂、聚苹果酸、聚乙醇酸、聚二噁烷酮、聚(2-氧杂环丁酮)等脂肪族聚酯树脂;聚丁二酸丁二醇酯/对苯二甲酸酯、聚己二酸丁二醇酯/对苯二甲酸酯、聚己二酸四亚甲基二醇酯/对苯二甲酸酯等脂肪族芳香族共聚酯树脂;淀粉、纤维素、甲壳质、壳聚糖、谷蛋白、明胶、玉米蛋白、大豆蛋白、胶原蛋白、角蛋白等天然高分子与上述的脂肪族聚酯树脂或脂肪族芳香族共聚酯树脂的混合物等中的1种或2种以上,更优选为聚丁二酸丁二醇酯及聚乳酸树脂,进一步优选为聚乳酸树脂。

[0295] <62>如上述<59>所述的树脂组合物,其中,作为(甲基)丙烯酸系树脂,优选以构成该树脂的全部聚合物的单体单元的总量为基准,含有50重量%以上的(甲基)丙烯酸甲酯作为单体单元的(甲基)丙烯酸系树脂,更优选为甲基丙烯酸系树脂。

[0296] <63>如上述<59>所述的树脂组合物,其中,固化性树脂优选为光固化性树脂和/或热固化性树脂。

[0297] <64>如上述<63>所述的树脂组合物,其中,对于光固化性树脂而言,优选利用光聚合引发剂而使选自双酚A-环氧烷加成体的(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、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)、及硅酮(甲基)丙烯酸酯中的一种以上的具有反应性不饱和基的低聚物或树脂进行聚合。

[0298] <65>如上述<63>或<64>所述的树脂组合物,其中,作为光固化性树脂所使用的光聚合引发剂,优选为选自1-羟基-环己基-苯基-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、苄基甲基酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、及二苯甲酮中的1种或2种以上,更优选为1-羟基-环己基-苯基-酮。

[0299] <66>如上述<63>所述的树脂组合物,其中,作为热固化性树脂,优选为选自环氧树脂;酚系树脂;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;聚酰亚胺树脂;橡胶系树脂中的1种或2种以上,更优选为环氧树脂。

[0300] <67>如上述<66>所述的树脂组合物,其中,作为橡胶系树脂,优选为二烯系橡胶,更优选为天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、丁基橡胶(IIR)、丁二烯-丙烯腈共聚物橡胶(NBR)、及改性天然橡胶等,作为改性天然橡胶,可列举环氧化天然橡胶、氢化天然橡胶等,它们可单独使用或组合2种以上使用,进一步优选为选自天然橡胶(NR)、聚异戊二烯橡胶(IR)、聚丁二烯橡胶(BR)、及苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)中的1种或2种以上,更优选为选自天然橡胶(NR)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)及改性天然橡胶中的1种或2种以上。

[0301] <68>如上述<59>至<67>中任一项所述的树脂组合物,其中,在树脂组合物中,

[0302] 树脂的含量优选为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,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上,另外优选为99质量%以下,更优选为98质量%以下,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为93质量%以下,

[0303] 微细纤维素纤维复合体的含量优选为0.01质量%以上,更优选为0.05质量%以上,进一步优选为0.1质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,进一步优选为1质量%以上,进一步优选为2质量%以上,更进一步优选为3质量%以上,另外,优选为50质量%以下,更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,进一步优选为20质量%以下,进一步优选为15质量%以下,

[0304] 微细纤维素纤维复合体量相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,更进一步优选为3质量份以上,且优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,

[0305] 微细纤维素纤维量(换算量)相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,且优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质

量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下。

[0306] <69>如上述<59>至<62>、<68>中任一项所述的树脂组合物,其中,在树脂为热塑性树脂的情况下,在树脂组合物中,

[0307] 树脂的含量优选为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,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上,另外,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,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下,进一步优选为88质量%以下,

[0308] 微细纤维素纤维复合体量相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,更进一步优选为3质量份以上,且优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为45质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下,进一步优选为4质量份以下,

[0309] 微细纤维素纤维量(换算量)相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,进一步优选为1质量份以上,进一步优选为3质量份以上,且优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下,进一步优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下,进一步优选为3质量份以下,进一步优选为1.5质量份以下,进一步优选为0.7质量份以下。

[0310] <70>如上述<59>、<63>至<65>、<68>中的任一项所述的树脂组合物,其中,在树脂为光固化性树脂的情况下,在树脂组合物中,

[0311] 树脂的含量优选为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,另外,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,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下,

[0312] 微细纤维素纤维复合体量相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为7质量份以上,进一步优选为10质量份以上,更进一步优选为20质量份以上,且优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,

[0313] 微细纤维素纤维量(换算量)相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,进一步优选为7质量份以上,且优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下。

[0314] <71>如上述<59>、<63>、<66>至<68>中任一项所述的树脂组合物,其中,在树脂为

热固化性树脂的情况下,在树脂组合物中,

[0315] 树脂的含量优选为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,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为85质量%以上,另外,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,进一步优选为95质量%以下,进一步优选为90质量%以下,进一步优选为85质量%以下,进一步优选为80质量%以下,

[0316] 微细纤维素纤维复合体量相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为8质量份以上,进一步优选为10质量份以上,进一步优选为20质量份以上,进一步优选为30质量份以上,且优选为60质量份以下,更优选为50质量份以下,进一步优选为40质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下,

[0317] 微细纤维素纤维量(换算量)相对于树脂100质量份,优选为0.01质量份以上,更优选为0.05质量份以上,进一步优选为0.1质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,进一步优选为0.8质量份以上,进一步优选为3质量份以上,进一步优选为5质量份以上,且优选为50质量份以下,更优选为40质量份以下,进一步优选为35质量份以下,进一步优选为30质量份以下,进一步优选为20质量份以下,进一步优选为15质量份以下,进一步优选为13质量份以下,进一步优选为10质量份以下,进一步优选为5质量份以下。

[0318] <72>如上述<59>至<71>中任一项所述的树脂组合物,其可通过使含有热塑性树脂或固化性树脂与微细纤维素纤维复合体、以及根据需要而含有的各种添加剂的原料进行熔融混炼或者通过溶剂浇铸法而进行制备。

[0319] <73>如上述<59>至<72>中任一项所述的树脂组合物,其可优选用于日用杂货品、家电零件、汽车零件等各种用途,尤其可更优选用于汽车用途。

[0320] <74>一种树脂成形体,其可通过将上述<59>至<73>中任一项所述的树脂组合物进行挤出成形、注塑成形、或挤压成形等成形而进行制备。

[0321] <75>如上述<74>所述的成形体,其是片状,且厚度优选为0.05mm以上,更优选为0.1mm以上,进一步优选为0.15mm以上,另外,优选为1.5mm以下,更优选为1.0mm以下,进一步优选为0.5mm以下。

[0322] 实施例

[0323] 以下,示出实施例及比较例来对本发明具体地进行说明,但本发明并不受下述实施例限制。

[0324] [微细纤维素纤维的平均纤维径]

[0325] 向微细纤维素纤维中添加水,制备其浓度为0.0001质量%的分散液,将在云母(mica)上滴加该分散液并进行干燥而得的产物设为观察试样,使用原子力显微镜(AFM, Nanoscope III Tapping mode AFM, Digital instrument公司制造,探针是使用Nano sensors公司制造的Point Probe(NCH)),对该观察试样中的纤维素纤维的纤维高度进行测定。此时,在可确认出该纤维素纤维的显微镜图像中,抽选微细纤维素纤维5根以上,并根据它们的纤维高度算出平均纤维径。

[0326] [微细纤维素纤维及微细纤维素纤维复合体的羧基含量]

[0327] 将干燥质量0.5g的微细纤维素纤维或微细纤维素纤维复合体取至100mL烧杯中,添加离子交换水或甲醇/水=2/1的混合溶剂而使整体达到55mL,向其中添加0.01M氯化钠水溶液5mL而制备分散液,对该分散液进行搅拌直至微细纤维素纤维或微细纤维素纤维复合体充分分散。向该分散液中添加0.1M盐酸而将pH调整为2.5~3,使用自动滴定装置(东亚DKK公司制造,商品名“AUT-50”),在等待时间为60秒的条件下向该分散液中滴加0.05M氢氧化钠水溶液,测定每分钟的电导率及pH值,持续测定直至pH成为11左右,从而获得电导率曲线。根据该电导率曲线,求出氢氧化钠滴定量,通过下式算出微细纤维素纤维或微细纤维素纤维复合体的羧基含量。

[0328] 羧基含量(mmol/g) = 氢氧化钠滴定量 × 氢氧化钠水溶液浓度(0.05M) / 纤维素纤维的质量(0.5g)

[0329] [微细纤维素纤维复合体的具有EO/PO共聚部的胺的键合量]

[0330] 使用红外吸收分光装置(IR) Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific公司制造),利用ATR法对干燥后的微细纤维素纤维或微细纤维素纤维复合体进行测定,通过下式算出具有EO/PO共聚部的胺键合量。

[0331] 具有EO/PO共聚部的胺键合量(mmol/g) = $1.4 \times [(\text{微细纤维素纤维(制备例2)的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度} - \text{微细纤维素纤维复合体的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度}) \div \text{微细纤维素纤维(制备例2)的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度}]$

[0332] 1720cm^{-1} 的峰强度:来自羧酸的羰基的峰强度

[0333] [微细纤维素纤维复合体的具有EO/PO共聚部的胺的修饰率]

[0334] 通过下述式,算出微细纤维素纤维复合体中的EOP0共聚物胺的平均键合量。

[0335] 修饰率(%) = {具有EO/PO共聚部的胺的键合量(mmol/g) / 具有EO/PO共聚部的胺导入前的微细纤维素纤维中的羧基含量(mmol/g)} × 100

[0336] 微细纤维素纤维的制备例1(使N-羟甲基化合物作用于天然纤维素而得的含羧基的微细纤维素纤维的分散液)

[0337] 使用针叶树的漂白牛皮纸浆(FLETCHER CHALLENGE CANADA公司制造,商品名“Machenzie”,CSF650ml)作为天然纤维素纤维。作为TEMPO,使用的是市售品(ALDRICH公司制造,Free radical,98质量%)。作为次氯酸钠,使用的是市售品(和光纯药工业公司制造)。作为溴化钠,使用的是市售品(和光纯药工业公司制造)。

[0338] 首先,在9900g的离子交换水中将针叶树的漂白牛皮纸浆纤维100g充分搅拌后,相对于该纸浆质量100g,依序添加TEMPO1.25质量%、溴化钠12.5质量%、次氯酸钠28.4质量%。使用pH恒稳器,滴加0.5M氢氧化钠并将pH保持为10.5。进行反应120分钟(20℃)后,停止滴加氢氧化钠,获得氧化纸浆。使用离子交换水,对所获得的氧化纸浆充分进行清洗,继而进行脱水处理。其后,使用高压均质器(SUGINOMACHINE公司制造,Star Burst Labo HJP-2 5005),在245MPa下对氧化纸浆3.9g与离子交换水296.1g进行微细化处理2次,获得含羧基的微细纤维素纤维分散液(固体成分浓度1.3质量%)。该微细纤维素纤维的平均纤维径为3.3nm,羧基含量为1.4mmol/g。

[0339] 微细纤维素纤维的制备例2(进行酸型处理而得的含羧基的微细纤维素纤维分散液)

[0340] 在烧杯中,向制备例1中所得的含羧基的微细纤维素纤维分散液4088.75g(固体成分浓度1.3质量%)中添加离子交换水4085g而制成0.5质量%的水溶液,利用机械搅拌器,在室温下(25℃)搅拌30分钟。继而,添加1M盐酸水溶液245g,在室温下反应1小时。反应结束后,利用丙酮进行再沉淀,进行过滤,其后利用丙酮/离子交换水进行清洗,将盐酸及盐去除。最后添加丙酮,进行过滤,获得含羧基的微细纤维素纤维溶胀于丙酮中的状态的含丙酮的酸型纤维素纤维分散液(固体成分浓度5.0质量%)。反应结束后进行过滤,其后利用离子交换水进行清洗,将盐酸及盐去除。利用丙酮进行溶剂置换后,利用IPA进行溶剂置换,获得含羧基的微细纤维素纤维发生了溶胀的状态的含IPA的酸型纤维素纤维分散液(固体成分浓度5.0质量%)。该微细纤维素纤维的平均纤维径为3.3nm,羧基含量为1.4mmol/g。

[0341] 增塑剂的制备例1(琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯)

[0342] 向具备搅拌机、温度计、脱水管的3L烧瓶中添加琥珀酸酐500g、三乙二醇单甲醚2463g、对甲苯磺酸-水合物9.5g,一边向空间部吹入氮气(500mL/min),一边在减压下(4~10.7kPa)、110℃下反应15小时。反应液的酸值为1.6(mgKOH/g)。向反应液添加吸附剂Kyoword 500SH(协和化学工业公司制造)27g,在80℃、2.7kPa下搅拌45分钟并进行过滤,然后在液温115~200℃、压力0.03kPa下将三乙二醇单甲醚蒸馏去除,冷却至80℃后,对残液进行减压过滤,获得作为滤液的琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯。所获得的二酯的酸值为0.2(mgKOH/g)、皂化值为276(mgKOH/g)、羟值为1以下(mgKOH/g)、色相为APHA200。

[0343] 具有EO/PO共聚部的胺(EOP0共聚胺)的制造例1~10

[0344] 将丙二醇叔丁醚132g(1摩尔)添加到1L的高压釜中,加热至75℃,添加薄片状的氢氧化钾1.2g,进行搅拌直至该薄片状的氢氧化钾溶解。继而,在110℃下且在0.34MPa下使表1~2所示的量的环氧乙烷(E0)与环氧丙烷(P0)进行反应后,投入Magnesol 30/40(硅酸镁,Dallas Group公司制造)7.14g,在95℃下进行中和,向所获得的产物中添加二叔丁基-对甲酚0.16g并进行混合,然后进行过滤,获得作为EO/PO共聚物的聚醚。

[0345] 另一方面,向填充有氧化镍/氧化铜/氧化铬(摩尔比:75/23/2)(和光纯药工业公司)的催化剂的1.250mL的管状反应容器中分别供给上述中所获得的聚醚(8.4mL/min)、氨(12.6mL/min)及氢(0.8mL/min)。将容器的温度维持为190℃,将压力维持为14MPa。然后,将从容器流出的粗流出液在70℃及3.5mmHg下进行30分钟蒸馏去除。将所获得的氨基化聚醚200g及15%盐酸水溶液93.6g添加于烧瓶,将反应混合物在100℃下加热3.75小时,利用酸使叔丁基醚裂解。然后,利用15%的氢氧化钾水溶液144g将产物进行中和。继而,将经中和的产物在112℃下进行1小时减压蒸馏去除,进行过滤,获得式(i)所表示的具有EO/PO共聚部的单胺。需要说明的是,对于所获得的单胺而言,EO/PO共聚部与胺直接键合,且式(i)中的R₁为氢原子。

[0346] 需要说明的是,关于胺共聚部的分子量,例如在为制造例1的胺的情况下,将2201[E0分子量(44.03)×E0加成摩尔数(50)]+697[P0分子量(58.04)×P0加成摩尔数(12.0)]+58.04[起始原料中的P0部分分子量(丙二醇)]=2956进行四舍五入而算出为3000。

[0347] 微细纤维素纤维复合体的制造例1-1~15(实施例1-1~7及比较例1-1~8)

[0348] 向具备磁力搅拌器、搅拌子的烧杯中添加微细纤维素纤维的制备例2中所获得的含羧基的微细纤维素纤维分散液35g(固体成分浓度5质量%)。继而,将表1~2所示的种类的胺均以与相对于微细纤维素纤维的羧基1mol而言胺基为5mol相当的量进行添加,使其在

乙醇300g中进行溶解。使反应液在室温(25℃)下反应6小时。反应结束后进行过滤,利用丙酮进行清洗及进行溶剂置换,由此获得在微细纤维素纤维上键合有胺盐而得的微细纤维素纤维复合体。

[0349] 微细纤维素纤维复合体分散液的制备例1-1~15(实施例1-1~7及比较例1-1~8)

[0350] 将表1~2所示的种类型的微细纤维素纤维复合体中的微细纤维素纤维基于下述式而相当于0.04g的量、与作为分散介质的氯仿或琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯(增塑剂的制备例1中所合成)40g进行混合,利用超声波均质器(US-300E,日本精机制作所公司制造)搅拌2分钟。如上所述,制备微细纤维素纤维复合体的氯仿分散液及增塑剂分散液(微细纤维素纤维浓度0.10质量%)。需要说明的是,此处所谓的胺的分子量,是指包含共聚部的胺化合物整体的分子量。

[0351] 微细纤维素纤维量(g) = 微细纤维素纤维复合体(g) / [1 + 胺的分子量(g/mol) × 胺键合量(mmol/g) × 0.001]

[0352] 依据下述的试验例1~2的方法,对所获得的微细纤维素纤维复合体分散液的特性进行评价。将结果示于表1~2。

[0353] 试验例1(凝聚物的量)

[0354] 利用数字显微镜VHX-1000(KEYENCE公司制造),并使用透射光,以正交偏光镜对所获得的微细纤维素纤维复合体分散液进行观察。使用WINROOF(三谷商事公司制造)进行图像解析而算出凝聚物的面积。具体而言,使所获得的图像单色化后,进行二值化,从而算出白色部分的面积。数值越低,则表示透明性越优异。

[0355] 试验例2(透射率)

[0356] 使用紫外可见分光亮度计(UV-VISIBLE SPECTROMETER UV-2550岛津制作所公司制造),测定所获得的微细纤维素纤维复合体分散液在600nm下的透射率,将其作为透明度的指标。数值越高,则表示透明性越优异。

[0357] [表1]

[0358]

表 1

		实施例						
种类	EO/PO共聚物的制造例编号	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7
		EO/PO共聚物	EO/PO共聚物	EO/PO共聚物	EO/PO共聚物	EO/PO共聚物	EO/PO共聚物	EO/PO共聚物
胶	1	1	2	3	4	5	6	7
	EO使用量(g, mol数)	2201g (50.0摩尔)	1893g (43.0摩尔)	1761g (40.0摩尔)	1541g (35.0摩尔)	1101g (25.0摩尔)	660g (15.0摩尔)	881g (20.0摩尔)
	式 (1) 的a	50.0	43.0	40.0	35.0	25.0	15.0	20.0
	PO使用量(g, mol数)	697g (12.0摩尔)	58g (1.0摩尔)	174g (3.0摩尔)	407g (7.0摩尔)	929g (16.0摩尔)	1278g (22.0摩尔)	58g (1.0摩尔)
	式 (1) 的b ^{a)}	13.0	2.0	4.0	8.0	17.0	23.0	2.0
微细纤维系纤维复合体	PO含有率(摩尔%)	21	4	9	19	40	61	9
	b×100/(a+b)							
	共聚物的分子量	3000	2000	2000	2000	2100	2000	1000
氮仿分散液	弦键含量(mmol/g)	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
	胶修性率(%)	86	93	93	93	93	93	93
	凝聚物的量(×10 ⁴ μm ²)	0.8	0.8	0.4	0.4	0.6	0.8	0.8
增塑剂分散液	透射率(%)	95	95	99	99	97	95	95
	凝聚物的量(×10 ⁴ μm ²)	0.4	0.7	0.3	0.3	0.5	0.7	0.4
	透射率(%)	99	96	100	100	98	96	99

(1) 将来自原料的丙二醇叔丁醚的丙二醇1摩尔合计而得的摩尔数

[0359]

[表2]

[0360]

表 2

		比较例							
种类	种类	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
		PEG胶	EO/PO 共聚胶	EO/PO 共聚胶	EO/PO 共聚胶	正丙基胶	正己基胶	正辛基胶	正十二烷基胶
胶	EO/PO共聚胶 的制造例编号	---	8	9	10	---	---	---	---
	EO使用量 (g, mol数)	---	396g (9.0摩尔)	440g (10.0摩尔)	44g (1.0摩尔)	---	---	---	---
	式 (1) 的 PO使用量 (g, mol数)	---	9.0 (26.0摩尔)	10.0 (3.0摩尔)	1.0 (0.0摩尔)	---	---	---	---
	式 (1) 的 PO含有率 (摩尔%)	---	75	23	91	---	---	---	---
	b>100 ^a (a+b) 共聚部的分子 量	---	2000	600	600	---	---	---	---
	凝胶含量 (mmol/g)	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
凝胶分散液	凝胶分散率 (%)	93	93	93	93	93	93	93	93
	凝胶物的量 ($\times 10^4$ μm^2)	1.9	1.7	1.7	1.7	3.1	2.5	2.3	2.3
凝胶分散液	透射率 (%)	81	86	86	86	72	78	80	80
	凝胶物的量 ($\times 10^4$ μm^2)	1.9	1.4	1.4	1.4	2.3	2.2	2.0	2.0
凝胶分散液	透射率 (%)	84	89	89	89	80	81	83	83

*PEG胶 (平均分子量2000, SUMIKI, MEPA-20H, 白油公司制造)
正丙基胶 (C3胶, 和光纯药工业公司制造)
正己基胶 (C6胶, 和光纯药工业公司制造)
正辛基胶 (C8胶, 和光纯药工业公司制造)
正十二烷基胶 (C12胶, 和光纯药工业公司制造)
(1) 将来自原料的丙二醇叔丁醚的丙二醇1摩尔计而得的摩尔数

[0361] 由表1~2可知,根据实施例1-1与实施例1-4与比较例1-3的比較的结果,尽管共聚部中的PO的含有率大致相同,但若共聚的分子量由2000变大为3000,则凝聚物量稍微增加,透射率也稍微降低,但若共聚部的分子量由2000变小为600,则凝聚物量大幅增加,透射率也降低。另外,根据实施例1-3与实施例1-7的比較,尽管共聚部中的PO的含有率相同,但若

共聚的分子量由2000变小为1000,则凝聚物量稍微增加,透射率也稍微降低。

[0362] 根据实施例1-2~6、比较例1-1~2的比較的结果,尽管键合于微细纤维素纤维的胺侧链分子量同为约2000,但共聚部中的PO的含有率为9摩尔%、19摩尔%的实施例1-3、1-4的凝聚物量最少,透射率也较高。另一方面,对于含有率为0摩尔%、75摩尔%的比较例1-1、1-2而言,凝聚物量大幅增加,透射率也降低。另外可知,对于比较例1-5~8的使用了碳数3~12的烷基胺的微细纤维素纤维的复合体而言,凝聚物量较多,透射率也变低。

[0363] 实施例1-8

[0364] 向微细纤维素纤维的制备例2中所获得的含羧基的微细纤维素纤维分散液1.2g(调整为固体成分浓度3质量%的分散液:0.05mmol)中,添加具有EO/PO共聚部的胺的制造例4中所获得的聚醚胺0.1g(与相对于微细纤维素纤维的羧基1mol而言胺基为1mol相当),在作为分散介质的琥珀酸三乙二醇单甲醚二酯(增塑剂的制备例1中所合成)40g中使其溶解。其后,利用超声波均质器(US-300E)搅拌2分钟。由此,制备包含微细纤维素纤维复合体及增塑剂的微细纤维素纤维复合体分散液(微细纤维素纤维浓度0.08质量%)。

[0365] 比较例1-9

[0366] 将制造例4中所获得的聚醚胺变更为PEG胺(日油公司制造)而制备出微细纤维素纤维复合体,除此以外,利用与实施例1-8相同的方法制造出复合材料。

[0367] 比较例1-10

[0368] 将制造例4中所获得的聚醚胺变更为正丙基胺(和光纯药工业公司制造),将添加量变更为0.003g(与相对于微细纤维素纤维的羧基1mol而言胺基为1mol相当),从而制备出微细纤维素纤维复合体,除此以外,利用与实施例1-8相同的方法制造出复合材料。

[0369] 依据上述试验例1~2的方法,对所获得的微细纤维素纤维复合体分散液的特性进行评价。将结果示于表3。

[0370] [表3]

[0371] 表3

[0372]

		实施例	比较例	
		1-8	1-9	1-10
胺	种类	EO/PO共聚胺	PEG胺	正丙基胺
	EO/PO共聚胺的制造例编号	4	---	---
	添加量(g)	0.1g	0.1g	0.003g
增塑剂分散液	凝聚物的量($\times 10^4 \mu\text{m}^2$)	0.3	3.3	3.1
	透射率(%)	100	70	72

[0373] * PEG胺(平均分子量2000, SUNBRIGHT, MEPA-20H, 日油公司制造)

[0374] 正丙基胺(C3胺, 和光纯药工业公司制造)

[0375] 由表1~3可知,将在预先制造微细纤维素纤维复合体后与增塑剂进行混合并进行分散的实施例1-4、与将微细纤维素分散液和具有EO/PO共聚部的胺和增塑剂进行混合并分散的实施例1-8进行比较,根据比较的结果,凝聚物量、透明性未因增塑剂分散液的制造顺序而改变,因而即便利用实施例1-8的简单方法也可制造出增塑剂分散液。对于PEG胺、正丙基胺而言,即便变更制造方法,凝聚物量、透明性也欠佳。

[0376] 实施例1-9<热塑性树脂1>

[0377] 依序添加实施例1-4中所使用的微细纤维素纤维复合体的氯仿分散液(微细纤维素纤维复合体浓度0.36质量%,微细纤维素纤维(换算量)0.1质量%) 10g、和聚乳酸树脂(Nature works制造,商品名:N4000)的4质量%氯仿溶液50g,在室温下进行3分钟搅拌器搅拌而获得均匀混合物。将该均匀混合物注入特氟龙(注册商标)浅底盘中,并在室温下干燥一天,进而在40℃下进行真空干燥1天。使用挤压机(东洋精机公司制造,商品名“LABOPRESS”),依次在180℃、0.5MPa下2分钟、20MPa下2分钟,继而在15℃、0.5MPa下1分钟的条件对干燥后的片进行挤压,从而制造出厚度约0.2mm的片状的复合材料。

[0378] 实施例1-10

[0379] 将微细纤维素纤维复合体分散液10g变更为20g,除此以外,利用与实施例1-9相同的方法制造复合材料。

[0380] 比较例1-11

[0381] 将微细纤维素纤维复合体分散液10g变更为0g,除此以外,利用与实施例1-9相同的方法制造复合材料。

[0382] 比较例1-12

[0383] 将微细纤维素纤维复合体分散液变更为比较例1-1中所使用的微细纤维素纤维复合体的氯仿分散液,除此以外,利用与实施例1-9相同的方法制造复合材料。

[0384] 比较例1-13

[0385] 将微细纤维素纤维复合体分散液变更为比较例1-5中所使用的微细纤维素纤维复合体的氯仿分散液,除此以外,利用与实施例1-9相同的方法制造复合材料。

[0386] 依据下述试验例3~4的方法,对所获得的成形体的特性进行评价。将结果示于表4。表4中,微细纤维素纤维换算量是通过上述式为求出的。

[0387] 试验例3(拉伸弹性模量)

[0388] 使用拉伸压缩试验机(SHIMADZU公司制造,商品名“Autograph AGS-X”),依据JIS K7113,通过拉伸试验分别对成形体的拉伸弹性模量及拉伸屈服强度进行测定。将经2号哑铃冲裁而得的样品以支点间距离80mm进行安置,以十字头速度50mm/min进行测定。拉伸弹性模量较高者表示机械强度优异。试验例4(透明性)

[0389] 使用雾度计(HM-150型,村上色彩技术研究所公司制造),对Haze(雾度)值进行测定,将其作为透明度的指标。数值越低,则表示透明性越优异。

[0390] [表4]

[0391] 表4

[0392]

		实施例		比较例		
		1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
胺	种类	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺	— —	PEG 胺	正丙基 胺
	EO/PO共聚胺的制造例编号	4	4	— —	— —	— — —
聚乳酸树脂量 (质量份)		100	100	100	100	100
微细纤维素纤维复合体量 (质量份)		1.8	3.6	0	1.8	0.54
微细纤维素纤维量 (质量份) 换算量		0.5	1.0	0	0.5	0.5
树脂组合物中的聚乳酸树脂含量 (质量%)		98.2	96.5	100	98.2	99.5
树脂组合物中的微细纤维素纤维复合 体含量 (质量%)		1.8	3.5	0	1.8	0.5
特性	拉伸弹性模量 (GPa)	1.9	2.2	1.5	1.7	1.7
	Haze (%)	2	3	2	10	10

[0393] * PEG胺 (平均分子量2000, SUNBRIGHT, MEPA-20H, 日油公司制造)

[0394] 正丙基胺 (C3胺, 和光纯药工业公司制造)

[0395] 由表4可知, 若将实施例1-9、比较例1-11~13进行比较, 则含有本发明品的微细纤维素纤维复合体的热塑性树脂组合物的机械强度较高, 透明性也较高。另外, 根据实施例1-9与1-10的比较可知, 即便成倍增加微细纤维素纤维复合体量的含量, 透明性也没有那么降低, 但机械强度变高。

[0396] 实施例1-11<光固化性树脂>

[0397] 利用二甲基甲酰胺 (DMF) 对实施例1-4中所使用的微细纤维素纤维复合体进行溶剂置换, 将固体成分浓度调整为4.3质量%。将该微细纤维素复合体分散液8.4g、和作为氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂的UV-3310B (日本合成化学公司制造) 10g、DMF 56g进行混合, 使用高压均质器, 在60MPa下进行1行程微细处理, 在100MPa下进行1行程微细处理。向所获得的溶液中添加作为光聚合引发剂的1-羟基-环己基-苯基-酮 (和光纯药工业公司制造) 0.4g, 使用自转公转式搅拌机THINKY MIXER (THINKY公司制造) 搅拌7分钟。使用棒式涂布机, 以涂布厚度1.8mm涂布所获得的清漆。在80℃下干燥30分钟, 将溶剂去除。使用UV照射装置 (Fusion Systems Japan制造, Light Hammer10), 以200mJ/cm²进行照射而进行光固化, 从而制造出厚度约0.25mm的片状的复合材料。

[0398] 实施例1-12

[0399] 将微细纤维素纤维复合体分散液8.4g变更为25.2g, 将DMF 56g变更为44g, 除此以外, 利用与实施例1-11相同的方法制造复合材料。

[0400] 实施例1-13

[0401] 将微细纤维素纤维复合体分散液8.4g变更为84g, 将DMF 56g变更为0g, 除此以外, 利用与实施例1-11相同的方法制造复合材料。

[0402] 比较例1-14

[0403] 不添加微细纤维素纤维复合体分散液, 且将DMF 56g变更为62g, 除此以外, 利用与实施例1-11相同的方法制造复合材料。

[0404] 比较例1-15

[0405] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-1中所使用的微细纤维素纤维复合体,除此以外,利用与实施例1-11相同的方法制造复合材料。

[0406] 比较例1-16

[0407] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-5中所使用的微细纤维素纤维复合体,将微细纤维素纤维复合体分散液的使用量由8.4g变更为2.6g,除此以外,利用与实施例1-11相同的方法制造复合材料。

[0408] 依据上述试验例3~4及下述试验例5~6的方法,对所获得的成形体的特性进行评价。将结果示于表5。表5中,微细纤维素纤维换算量是通过上述式而求出的。

[0409] 试验例5(线热膨胀系数)

[0410] 使用热应力应变测定装置(精工电子公司制造,商品名“EXSTAR TMA/SS6100”),在氮气氛围下在1分钟内以5℃的比例提高温度,并在拉伸模式下将荷重设为7g,从而对宽度3mm、长度20mm的长条型样品进行测量。线热膨胀系数是计算从室温(25℃)至150℃的温度范围内的平均线热膨胀系数而获得的。线热膨胀系数较低者表示尺寸稳定性优异。

[0411] 试验例6(储能弹性模量)

[0412] 使用动态粘弹性装置(SII公司制造,商品名“DMS6100”),在氮气氛围下且在频率1Hz下在1分钟内以2℃的比例提高温度而从-20℃至160℃,并在拉伸模式下对宽度0.6mm、长度4mm的长条型样品进行测量。储能弹性模量使用的是100℃的值。储能弹性模量较高者表示耐热性优异。

[0413] [表5]

[0414] 表5

[0415]

		实施例			比较例		
		1-11	1-12	1-13	1-14	1-15	1-16
胺	种类	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺	— — — —	PEG 胺	正丙基 胺
	EO/PO共聚胺的制造例 编号	4	4	4	— — — —	— — — —	— — — —
氨基甲酸酯丙烯酸酯树脂量 (质量份)		100	100	100	100	100	100
微细纤维素纤维复合体量 (质量份)		3.6	10.8	36.1	0	3.6	1.1
微细纤维素纤维量(质量份) 换算量		1.0	3.0	10.0	0	1.0	1.0
树脂组合物中的氨基甲酸酯 丙烯酸酯树脂含量(质量%)		96.5	90.2	73.5	100	96.5	98.9
树脂组合物中的微细纤维素 纤维复合体含量(质量%)		3.5	9.8	26.5	0	3.5	1.1
特性	拉伸弹性模量(GPa)	0.25	0.54	1.00	0.13	0.14	0.13
	Haze(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	1.3
	线热膨胀系数(ppm/K)	120	89	44	150	150	140
	储能弹性模量 (100℃, $\times 10^7$ Pa)	2.1	2.6	3.4	1.5	1.7	1.6

[0416] * PEG胺(平均分子量2000, SUNBRIGHT, MEPA-20H, 日油公司制造)

[0417] 正丙基胺 (C3胺, 和光纯药工业公司制造)

[0418] 由表5可知, 若将实施例1-11、比较例1-14~16进行比较, 则含有本发明品的微细纤维素纤维复合体的光固化性树脂组合物的机械强度较高, 透明性也较高, 尺寸稳定性优异, 耐热性也优异。另外可知, 根据实施例1-11~13的比较, 即便增加微细纤维素纤维复合体量的含量, 透明性也不降低而仍然较高不变, 且机械强度较高, 尺寸稳定性优异, 耐热性也优异。

[0419] 实施例1-14<热固化性树脂1>

[0420] 利用DMF对实施例1-4中所使用的微细纤维素纤维复合体进行溶剂置换, 将固体成分浓度调整为0.4质量%。将该微细纤维素纤维复合体分散液24g、和作为环氧树脂的jER828 (三菱化学公司制造) 2.5g进行混合, 使用高压均质器, 在60MPa下进行1行程微细处理, 在100MPa下进行1行程微细处理。针对所得的溶液, 添加作为固化剂的2-乙基-4-甲基咪唑 (和光纯药工业公司制造) 0.4g, 使用自转公转式搅拌机THINKYMIXER (THINKY公司制造) 搅拌7分钟。使用棒式涂布机, 以涂布厚度1.8mm涂布所获得的清漆。在100℃下干燥1小时, 将溶剂去除后, 在150℃下热固化2小时, 从而制造出厚度约0.2mm的片状的复合材料。

[0421] 实施例1-15

[0422] 将微细纤维素纤维复合体分散液24g变更为71g, 将涂布厚度1.8mm变更为4.7mm, 除此以外, 利用与实施例1-14相同的方法制造复合材料。

[0423] 比较例1-17

[0424] 不添加微细纤维素纤维复合体, 且将涂布厚度1.8mm变更为0.2mm, 除此以外, 利用与实施例1-14相同的方法制造复合材料。

[0425] 比较例1-18

[0426] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-1中所使用的微细纤维素纤维复合体, 除此以外, 利用与实施例1-14相同的方法制造复合材料。

[0427] 比较例1-19

[0428] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-5中所使用的微细纤维素纤维复合体, 且以微细纤维素纤维量成为与实施例1-14等量的方式变更分散液的使用量, 进而将涂布厚度1.8mm变更为0.7mm, 除此以外, 利用与实施例1-14相同的方法制造复合材料。

[0429] 依据上述试验例3~6的方法, 对所获得的成形体的特性进行评价。将结果示于表6。表6中, 微细纤维素纤维换算量通过上述式而求出。

[0430] [表6]

[0431] 表6

[0432]

		实施例		比较例		
		1-14	1-15	1-17	1-18	1-19
胺	种类	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺	----	PEG胺	正丙基胺
	EO/PO共聚胺的制造例编号	4	4	----	----	----
	环氧树脂量 (质量份)	100	100	100	100	100
	微细纤维素纤维复合体量 (质量份)	3.8	11.4	0	3.8	1.2
	微细纤维素纤维量 (质量份) 换算量	1.1	3.2	0	1.1	1.1
	树脂组合物中的环氧树脂含量 (质量%)	96.3	89.8	100	96.3	98.8
	树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体含量 (质量%)	3.7	10.2	0	3.7	1.2
特性	拉伸弹性模量 (GPa)	2.8	3.2	2.5	2.6	2.6
	Haze (%)	3	4	1	10	15
	线热膨胀系数 (ppm/K)	55	40	63	62	63
	储能弹性模量 (100°C, $\times 10^7$ Pa)	155	212	130	135	133

[0433] * PEG胺 (平均分子量2000, SUNBRIGHT, MEPA-20H, 日油公司制造)

[0434] 正丙基胺 (C3胺, 和光纯药工业公司制造)

[0435] 由表6可知, 若将实施例1-14、比较例1-17~19进行比较, 则含有本发明品的微细纤维素纤维复合体的热固化性树脂组合物的机械强度较高, 透明性也较高, 且尺寸稳定性、耐热性优异。另外可知, 根据实施例1-14~15的比较, 若增加微细纤维素纤维复合体量的含量, 则透明性稍微降低, 但机械强度较高, 且尺寸稳定性、耐热性优异。

[0436] 实施例1-16<热塑性树脂2>

[0437] 利用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 对实施例1-4中所使用的微细纤维素纤维复合体进行溶剂置换, 将固体成分浓度调整为3.6质量%。针对该微细纤维素复合体分散液5.05g, 使用高压均质器, 在60MPa下进行1行程微细处理, 在100MPa下进行1行程微细处理。向所获得的溶液中添加聚合引发剂2, 2'-偶氮双 (2, 4-二甲基戊腈) V-65B (和光纯药工业公司制造) 0.005g, 使用自转公转式搅拌机THINKYMIXER (THINKY公司制造) 搅拌7分钟。将所得的聚合混合物注入使厚度10mm、300mm见方的玻璃彼此对置且在两者间夹有0.2mm用的软质氯乙烯制衬垫 (密封件) 而形成的单元的中空部。进行真空脱气与氮气置换, 在65°C下聚合2小时。其后, 在120°C下干燥1小时, 制造出厚度约0.2mm的片状的复合材料。

[0438] 实施例1-17

[0439] 将微细纤维素纤维复合体分散液的固体成分浓度变更为10.2质量%, 除此以外, 利用与实施例1-16相同的方法制造复合材料。

[0440] 实施例1-18

[0441] 将微细纤维素纤维复合体分散液的固体成分浓度变更为27.3质量%, 除此以外, 利用与实施例1-16相同的方法制造复合材料。

[0442] 比较例1-20

[0443] 使用甲基丙烯酸甲酯5.0g代替微细纤维素纤维复合体分散液5.05g, 除此以外, 利用与实施例1-16相同的方法制造复合材料。

[0444] 比较例1-21

[0445] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-1中所使用的微细纤维素纤维复合体, 除此以外, 利用与实施例1-16相同的方法制造复合材料。

[0446] 比较例1-22

[0447] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-5中所使用的微细纤维素纤维复合体，且将固体成分浓度变更为1.1质量%，除此以外，利用与实施例1-16相同的方法制造复合材料。

[0448] 依据上述试验例4~6的方法，对所获得的成形体的特性进行评价。需要说明的是，在试验例6中，使用的是在100℃和25℃下的数值。25℃的储能弹性模量较高者显示出优异的机械强度。将结果示于表7。表7中，微细纤维素纤维换算量是通过上述式而求出的。

[0449] [表7]

[0450] 表7

[0451]

		实施例			比较例		
		1—16	1—17	1—18	1—20	1—21	1—22
胺	种类	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺	———	PEG胺	正丙基胺
	EO/PO共聚胺的制造例 编号	4	4	4	———	———	———
MMA量（质量份）		100	100	100	100	100	100
微细纤维素纤维复合体量 （质量份）		3.7	11.4	37.6	0	3.7	1.1
微细纤维素纤维量（质量份） 换算量		1.0	3.2	10.4	0	1.0	1.0
树脂组合物中的PMMA树脂 含量（质量%）		96.4	89.8	72.7	100	96.4	98.9
树脂组合物中的微细纤维素 纤维复合体含量（质量%）		3.6	10.2	27.3	0	3.6	1.1
特性	Haze（%）	0.3	0.3	0.3	0.3	0.6	1.3
	线热膨胀系数（ppm/K）	120	89	44	150	155	145
	储能弹性模量 （25℃， $\times 10^9$ Pa）	2.5	2.7	3.1	2.4	1.8	2.2
	储能弹性模量 （100℃， $\times 10^7$ Pa）	2.1	2.6	3.4	1.5	1.6	1.5

[0452] * PEG胺（平均分子量2000，SUNBRIGHT，MEPA-20H，日油公司制造）

[0453] 正丙基胺（C3胺，和光纯药工业公司制造）

[0454] 由表7可知，若将实施例1-16、比较例1-20~22进行比较，则含有本发明品的微细纤维素纤维复合体的热塑性树脂组合物的机械强度较高，透明性也较高，且尺寸稳定性优异，耐热性也优异。另外可知，根据实施例1-16~18的比较，即便增加微细纤维素纤维复合体量的含量，透明性也不降低而仍然较高不变，且机械强度较高，尺寸稳定性优异，耐热性也优异。

[0455] 实施例1-19<热固化性树脂2>

[0456] 利用甲苯对实施例1-4中所使用的微细纤维素纤维复合体进行溶剂置换，将固体成分浓度调整为1.1质量%。放入该微细纤维素复合体分散液6.5g、苯乙烯-丁二烯共聚物SBR（Nipol NS210，日本ZEON公司制造）2.0g、作为硫化剂的硫0.03g、作为硫化促进剂的TBBS0.01g、作为硫化助剂的氧化锌0.06g、甲苯43g，在室温（25℃）下搅拌2小时。确认到溶

解后,利用高压均质器在150MPa下对所得的溶液进行2行程微细处理。将所得的分散液注入玻璃浅底盘中,去除甲苯2天。其后,利用真空干燥机干燥12小时,在150℃下进行1小时硫化,由此制造出厚度约0.2mm的片状的复合材料。

[0457] 实施例1-20

[0458] 将微细纤维素纤维复合体分散液6.5g变更为33.0g,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0459] 实施例1-21

[0460] 将微细纤维素纤维复合体分散液6.5g变更为65.5g,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0461] 比较例1-23

[0462] 将微细纤维素纤维复合体分散液6.5g变更为0g,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0463] 比较例1-24

[0464] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-1中所使用的微细纤维素纤维复合体,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0465] 比较例1-25

[0466] 将微细纤维素纤维复合体变更为比较例1-5中所使用的微细纤维素纤维复合体,且以微细纤维素纤维量成为与实施例1-19等量的方式变更分散液的使用量,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0467] 比较例1-26

[0468] 添加碳黑0.02g代替添加微细纤维素纤维复合体分散液6.5g,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0469] 比较例1-27

[0470] 添加碳黑0.1g代替添加微细纤维素纤维复合体分散液6.5g,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0471] 比较例1-28

[0472] 添加碳黑0.2g代替添加微细纤维素纤维复合体分散液6.5g,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0473] 比较例1-29

[0474] 添加碳黑1.0g代替添加微细纤维素纤维复合体分散液6.5g,除此以外,利用与实施例1-19相同的方法制造复合材料。

[0475] 依据上述试验例5~6的方法,对所获得的成形体的特性进行评价。需要说明的是,在试验例6中,使用的是在100℃和25℃下的数值。将结果示于表8及9。表8及9中,微细纤维素纤维换算量是通过上述式而求出的。

[0476] [表8]

[0477] 表8

[0478]

		实施例		
		1—19	1—20	1—21
胺	种类	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺	EO/PO 共聚胺
	EO/PO共聚胺的制造例编号	4	4	4
SBR树脂量（质量份）		100	100	100
微细纤维素纤维复合体量（质量份）		3.6	18.2	36.0
微细纤维素纤维量（质量份）换算量		1.0	5.0	10.0
树脂组合物中的SBR树脂含量（质量%）		96.5	84.6	73.5
树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体含量（质量%）		3.5	15.4	26.5
特性	线热膨胀系数（ppm/K）	130	53	13
	储能弹性模量（25℃， $\times 10^6$ Pa）	2.7	10.3	33.7
	储能弹性模量（100℃， $\times 10^6$ Pa）	1.5	8.9	31.3

[0479] [表9]

[0480] 表9

[0481]

	比较例						
	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29
填充剂	— —	PEG胺	正丙基胺	碳黑	碳黑	碳黑	碳黑
SBR树脂量 (质量份)	100	100	100	100	100	100	100
填充剂量 (质量份)	0	3.6	1.1	1	5	10	50
微细纤维素纤维量 (质量份) 换算量	0	1.0	1.0	0	0	0	0
树脂组合物中的SBR树脂 含量 (质量%)	100	96.5	98.9	99.0	95.2	90.9	66.7
树脂组合物中的填充剂 含量 (质量%)	0	3.5	1.1	1.0	4.8	9.1	33.3
特性	线热膨胀系数 (ppm/K)	179	152	150	178	166	155
	储能弹性模量 (25℃, $\times 10^6$ Pa)	1.3	0.6	1.3	1.6	5.5	14.2
	储能弹性模量 (100℃, $\times 10^6$ Pa)	0.9	0.3	0.7	1.2	2.9	7.5

[0482] * PEG胺 (平均分子量2000, SUNBRIGHT, MEPA-20H, 日油公司制造)

[0483] 正丙基胺 (C3胺, 和光纯药工业公司制造)

[0484] 由表8及9可知, 若将实施例1-21、比较例1-23~29进行比较, 则含有本发明品的微细纤维素纤维复合体的热固化性树脂组合物的尺寸稳定性优异, 机械强度较高, 耐热性也优异。另外可知, 若将实施例1-19~21进行比较, 则若微细纤维素纤维复合体的含量增加, 则尺寸稳定性更优异, 机械强度较高, 耐热性优异。

[0485] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-1 (实施例2-1)

[0486] <基于第二胺的修饰>

[0487] 向具备磁力搅拌器、搅拌子的烧杯中添加微细纤维素纤维的制备例2中所得的含羧基的微细纤维素纤维分散液157g (固体成分浓度1.91质量%)。继而, 添加苯胺 (phenylamine) 0.58g (相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol为1.5mol)、N-甲

基吗啉 (NMM) 0.58g、缩合剂DMT-MM 3.7g,在DMF 596g中进行溶解。使反应液在室温 (25℃) 下反应14小时。反应结束后进行过滤,利用乙醇进行清洗,将DMT-MM盐去除,进行清洗及溶剂置换,由此获得苯基酰胺键合于微细纤维素纤维而得的微细纤维素纤维复合体。

[0488] 此处,对基于第二胺的修饰基的键合量(第二胺的键合量)进行测定。具体而言,使用红外吸收分光装置(IR) Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific公司制造),并利用ATR法对干燥后的微细纤维素纤维复合体进行测定,通过下式,算出基于第二胺的修饰基键合量。

[0489] 第二胺的键合量 (mmol/g) = $1.4 \times [(\text{微细纤维素纤维 (制备例2) 的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度} - \text{微细纤维素纤维复合体 (基于第二胺的修饰后) 的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度}) \div \text{微细纤维素纤维 (微细纤维素纤维复合体 (制备例2) 的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度})]$

[0490] 1720cm^{-1} 的峰强度:来自羧酸的羰基的峰强度

[0491] 另外,基于第二胺的修饰率也通过以下的式子算出。

[0492] 修饰率 (%) = {第二胺的键合量 (mmol/g) / 导入前的微细纤维素纤维中的羧基含量 (mmol/g)} $\times 100$

[0493] <基于第一胺的修饰>

[0494] 向所得的微细纤维素纤维复合体分散液50g (固体成分浓度5.0质量%) 中添加制造例4中所制作的EOP0共聚胺0.11g (相对于含羧基的微细纤维素纤维所含有的羧基1mol为0.07mol),在乙醇300g中进行溶解。使反应液在室温 (25℃) 下反应6小时。反应结束后进行过滤,利用乙醇进行清洗及溶剂置换,由此获得苯基介由酰胺键而键合于微细纤维素纤维、且键合有EO/PO共聚胺盐的微细纤维素纤维复合体。

[0495] 需要说明的是,如下所述地求出EO/PO共聚胺的键合量与其修饰率。具体而言,与上述相同地进行操作而对IR进行测定,并通过下式算出基于第一胺的修饰基键合量及修饰率。

[0496] 第一胺的键合量 (mmol/g) = $1.4 \times [(\text{微细纤维素纤维复合体 (基于第二胺的修饰后) 的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度} - \text{微细纤维素纤维复合体 (利用第一胺的修饰后) 的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度}) \div \text{微细纤维素纤维复合体 (基于第二胺的修饰后) 的 } 1720\text{cm}^{-1} \text{ 的峰强度}]$

[0497] 1720cm^{-1} 的峰强度:来自羧酸的羰基的峰强度

[0498] 修饰率 (%) = {第一胺的键合量 (mmol/g) / 导入前的微细纤维素纤维中的羧基含量 (mmol/g)} $\times 100$

[0499] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-2 (实施例2-2)

[0500] 将所使用的EOP0共聚胺的量变更为0.23g,除此以外,利用与制造例2-1相同的方法获得微细纤维素纤维复合体。需要说明的是,胺的键合量及修饰率也按照与上述相同的方式算出。

[0501] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-3 (实施例2-3)

[0502] 将所使用的EOP0共聚胺的量变更为0.45g,除此以外,利用与制造例2-1相同的方法获得微细纤维素纤维复合体。需要说明的是,胺的键合量及修饰率也按照与上述相同的方式算出。

[0503] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-4 (实施例2-4)

[0504] 将所使用的EOP0共聚胺的量变更为1.35g,除此以外,利用与制造例2-1相同的方

法获得微细纤维素纤维复合体。需要说明的是,胺的键合量及修饰率也按照与上述相同的方式算出。

[0505] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-5(实施例2-5)

[0506] 将所使用的苯胺的量变更为0.29g,除此以外,利用与制造例2-3相同的方法获得微细纤维素纤维复合体。需要说明的是,胺的键合量及修饰率也按照与上述相同的方式算出。

[0507] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-6(实施例2-6)

[0508] 将所使用的苯胺的量变更为0.20g,除此以外,利用与制造例2-3相同的方法获得微细纤维素纤维复合体。需要说明的是,胺的键合量及修饰率也按照与上述相同的方式算出。

[0509] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-7(实施例2-7)

[0510] <基于第二胺的修饰>

[0511] 向具备磁力搅拌器、搅拌子的烧杯中添加微细纤维素纤维的制备例2中所得的含羧基的微细纤维素纤维分散液157g(固体成分浓度1.91质量%)。继而,添加25%四丁基氢氧化铵水溶液3.99g,在乙醇300g中进行溶解。使反应液在室温(25℃)下反应6小时。反应结束后进行过滤,利用乙醇进行清洗及溶剂置换,由此获得第二胺基介由离子键而键合于微细纤维素纤维而得的微细纤维素纤维复合体。

[0512] <基于第一胺的修饰>

[0513] 向所得的微细纤维素纤维复合体分散液50g(固体成分浓度5.0质量%)中添加制造例4中所制作的EOP0共聚胺0.011g,在乙醇300g中进行溶解。使反应液在室温(25℃)下反应6小时。反应结束后进行过滤,利用乙醇进行清洗及溶剂置换,由此获得第二胺基介由离子键而键合于微细纤维素纤维、且键合有E0/P0共聚胺盐的微细纤维素纤维复合体。

[0514] 需要说明的是,胺的键合量及修饰率也按照与上述相同的方式算出。

[0515] 微细纤维素纤维复合体的制造例2-8(实施例2-8)

[0516] 将所使用的25%四丁基氢氧化铵水溶液的量变更为1.35g,除此以外,利用与制造例2-7相同的方法获得微细纤维素纤维复合体。需要说明的是,胺的键合量及修饰率也按照与上述相同的方式算出。

[0517] 微细纤维素纤维复合体分散液的制备例2-1~8(实施例2-1~8)

[0518] 将表10所示的种类型的微细纤维素纤维复合体中的微细纤维素纤维根据下述式而相当于0.04g的量、和作为分散介质的氯仿或琥珀酸与三乙二醇单甲醚的二酯(增塑剂的制备例1中所合成)40g进行混合,利用超声波均质器(US-300E,日本精机制作所公司制造)搅拌2分钟。由此,制备微细纤维素纤维复合体的氯仿分散液及增塑剂分散液(微细纤维素纤维浓度0.10质量%)。

[0519]
$$\text{微细纤维素纤维量(g)} = \text{微细纤维素纤维复合体(g)} / [1 + \text{第一胺的分子量(g/mol)} \times \text{第一胺键合量(mmole/g)} \times 0.001 + \text{第二胺的分子量(g/mol)} \times \text{第二胺键合量(mmole/g)} \times 0.001]$$

[0520] 依据上述试验例1~2的方法,对所得的微细纤维素纤维复合体分散液的特性进行评价。将结果示于表10。需要说明的是,仅导入了同种的第一胺的实施例1-4的数据也为了参考而随附。

[0521] [表10]

[0522]

表10		实施例											
		第一胺 (EOPO共聚胺)	第二胺	键合方式	键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)
胶	第一胺	键合方式	键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)
	第二胺	键合方式	键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)
	第一胺	键合方式	键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)
	第二胺	键合方式	键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)	第一胺 键合量 (mmol/g)	第二胺 键合量 (mmol/g)
微细纤维复合体	第一胺与第二胺的键合量合计 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
	第一胺与第二胺的键合率合计(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)
	第一胺与第二胺的键合率的摩尔比 (第一胺/第二胺)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)
	第一胺与第二胺的键合率的摩尔比 (第一胺/第二胺)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)	键合率(%)
凝胶分散液	凝胶分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
	凝胶分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
	凝胶分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
	凝胶分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
增塑剂分散液	增塑剂分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
	增塑剂分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
	增塑剂分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)
	增塑剂分散液	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)	键合量 (mmol/g)

[0523] 由表10可知,根据实施例1-4与实施例2-1~4的比較的结果,在第二胺的键合量一定的情况下,若第一胺的修饰率为3%左右,则凝聚物最少,透射率最高。修饰率不论是高于3%左右还是低于3%左右,均为凝聚物量稍微增加,透射率也稍微降低。另外可知,根据实施例2-3与实施例2-5、2-6的比較,在第一胺的键合量一定的情况下,第二胺的键合量越多,则凝聚物越少,透射率也越高。另外可知,根据实施例1-4与实施例2-7~8的比較的结果,即便第二胺为季烷基铵,也有相同的效果。

[0524] 实施例1-4-2<热固化性树脂1>

[0525] 利用甲基乙基酮(MEK)对实施例1-4中所使用的微细纤维素纤维复合体进行溶剂置换,将固体成分浓度调整为2.7质量%。将该微细纤维素纤维复合体分散液33.3g、和作为环氧树脂的jER828(三菱化学公司制造)2.5g进行混合,使用高压均质器,在60MPa下进行1行程微细处理,在100MPa下进行1行程微细处理。向所得的溶液中添加作为固化剂的2-乙基-4-甲基咪唑0.4g,使用自转公转式搅拌机THINKYMIXER(THINKY公司制造)搅拌7分钟。使用棒式涂布机,以涂布厚度1.91mm涂布所获得的清漆。在80℃下干燥90分钟,将溶剂去除后,在150℃下进行60分钟热固化,从而制造出厚度约0.2mm的片状的复合材料。

[0526] 实施例2-1

[0527] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-1的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为10.6g,将涂布厚度变更为0.85mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方法制造复合材料。

[0528] 实施例2-2

[0529] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-2的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为11.0g,将涂布厚度变更为0.87mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方法制造复合材料。

[0530] 实施例2-3

[0531] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-3的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为11.7g,将涂布厚度变更为0.91mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方法制造复合材料。

[0532] 实施例2-4

[0533] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-4的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为14.8g,将涂布厚度变更为1.07mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方法制造复合材料。

[0534] 实施例2-5

[0535] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-5的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为11.2g,将涂布厚度变更为0.88mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方法制造复合材料。

[0536] 实施例2-6

[0537] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-6的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为11.1g,将涂布厚度变更为0.88mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方法制造复合材料。

[0538] 实施例2-7

[0539] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-7的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为13.3g,将涂布厚度变更为0.99mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方法制造复合材料。

[0540] 实施例2-8

[0541] 将微细纤维素纤维复合体变更为实施例2-8的微细纤维素纤维复合体,将分散液的添加量变更为11.6g,将涂布厚度变更为0.90mm,除此以外,利用与实施例1-4-2相同的方

法制造复合材料。

[0542] 依据上述试验例3~6的方法,对所获得的成形体的特性进行评价。将结果示于表11。表11中,微细纤维素纤维换算量通过上述式而求出,EOP0共聚部及第二胺的换算量是根据胺的分子量与键合量进行计算而求出的。

[0543] [表11]

[0544]

表11		实施例																
		1-4-2		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8							
		4	离子键	4	离子键	4	离子键	4	离子键	4	离子键	4	离子键	4	离子键	4	离子键	
胺	第一胺 (EOPO共聚胺)	键合方式		种类														
	第二胺	---		苯胺														
	键合方式	---		酰胺键														
环氧树脂量(质量份)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
微细纤维素纤维复合体量(质量份)		36.0	11.4	11.8	12.6	16.0	12.1	12.0	14.3	12.5								
微细纤维素纤维 复合体	微细纤维素纤维量(质量份)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0								
	EOPO共聚部(质量份)换算量	26.0	0.4	0.8	1.6	5.0	1.6	1.6	1.6	1.6								
	第二胺(质量份)换算量	0	1.6	1.0	1.0	1.0	0.5	0.4	2.7	0.9								
树脂组合物中的环氧树脂含量(质量%)		73.5	89.7	89.4	88.8	86.2	89.2	89.3	87.4	88.9								
树脂组合物中的微细纤维素纤维复合体含量(质量%)		26.5	10.3	10.6	11.2	13.8	10.8	10.7	12.6	11.1								
特性	拉伸弹性模量(GPa)	3.2	3.9	4.7	4.5	4.2	3.7	3.5	4.4	3.7								
	Haze(%)	4.0	3.9	3.8	3.8	3.8	3.9	4.0	3.8	3.9								
	线热膨胀系数(ppm/K)	39	33	25	27	30	36	38	28	35								
	储能弹性模量(100℃, $\times 10^7$ Pa)	330	405	480	461	433	377	358	452	386								

[0545] 由表11可知,若将实施例1-4-2与实施例2-1~8进行比较,则含有并用了第一胺与第二胺的微细纤维素纤维复合体的热固化性树脂组合物的机械强度较高,透明性也较高,尺寸稳定性优异,耐热性也优异。另外可知,根据实施例2-1~4的比较,在第二胺的质量份数一定的情况下,第一胺的质量份数相对于树脂100质量份为0.8份左右时,机械强度最高,透明性也最高,且尺寸稳定性优异,耐热性也优异。另外可知,若将实施例2-3、5、6进行比较,则在第一胺的质量份数一定的情况下,随着第二胺的质量份数增加,机械强度、透明性、尺寸稳定性、耐热性也提高。

[0546] 产业上的可利用性

[0547] 本发明的微细纤维素纤维复合体对树脂具有较高的分散性,可显现出强度增强效果,适合作为各种填充剂等。另外,配合有该微细纤维素纤维复合体的分散液的本发明的树脂组合物可适合用于日用杂货品、家电零件、家电零件用包装材料、汽车零件等各种工业用途。