



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119173558 A

(43) 申请公布日 2024.12.20

(21) 申请号 202380035806.1

(22) 申请日 2023.02.15

(30) 优先权数据

2022-080187 2022.05.16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005272 2023.02.15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/223615 JA 2023.11.23

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 名木野俊文 福有未 浜边理史

今西正义

(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 蒋亭

(51) Int.Cl.

C08J 5/04 (2006.01)

C08J 7/04 (2020.01)

C08L 1/02 (2006.01)

C08L 3/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

C08L 99/00 (2006.01)

C08L 101/00 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

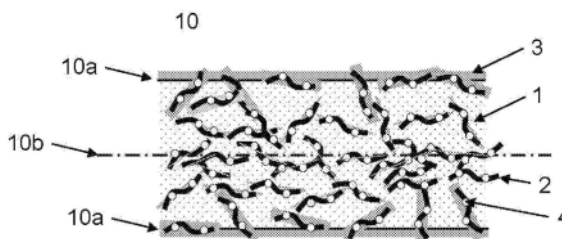
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

复合树脂成形体及其制造方法

(57) 摘要

复合树脂成形体具有主剂树脂、分散于主剂树脂中的多个天然纤维、以及担载于多个天然纤维的微生物和/或酶,天然纤维的表面的至少一部分由被覆树脂被覆,相对于复合树脂成形体的表面而言,位于复合树脂成形体的中心的被覆树脂的量少,多个天然纤维中的至少1个具有在复合树脂成形体的表面露出的部分。



1. 一种复合树脂成形体,具有主剂树脂、分散于所述主剂树脂中的多个天然纤维、以及担载于所述多个天然纤维的微生物和/或酶,

所述多个天然纤维的表面的至少一部分由被覆树脂被覆,相对于所述复合树脂成形体的表面而言,位于所述复合树脂成形体的中心的所述被覆树脂的量少,

所述多个天然纤维中的至少1个具有在所述复合树脂成形体的表面露出的部分。

2. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

所述被覆树脂的量从所述复合树脂成形体的表面朝向所述复合树脂成形体的中心减少。

3. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

所述天然纤维的水分率以JIS L0105:2020中规定的方法计为5%以上。

4. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

所述主剂树脂为包含选自聚羟基烷酸、聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯、聚酰胺、改性淀粉类中的任一者的生物降解性树脂。

5. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

所述被覆树脂为聚乙烯醇、聚环氧乙烷、羧甲基纤维素、淀粉系树脂等水溶性树脂。

6. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

所述复合树脂成形体中的所述天然纤维在纤维表面担载有所述微生物和/或酶。

7. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

所述天然纤维为纤维素类。

8. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

所述天然纤维在纤维长度方向的端部具有开纤部位。

9. 根据权利要求1所述的复合树脂成形体,其中,

在将所述复合树脂成形体设为100质量%时,担载有所述微生物和/或酶的所述天然纤维的含有率为10质量%以上且99质量%以下。

10. 一种复合树脂成形体的制造方法,

所述制造方法包括:

准备微生物和/或酶、天然纤维、水溶性的被覆树脂和主剂树脂的步骤;

在所述天然纤维担载所述微生物和/或酶的步骤;

主剂树脂熔融混炼步骤,将所述天然纤维与所述主剂树脂一起进行熔融混炼处理、从所述天然纤维的纤维长度方向的端部进行开纤、得到扩大了端部的开纤部的表面积的复合树脂组合物;

将所述复合树脂组合物成形而得到复合树脂成形体的步骤;以及

在所述复合树脂成形体的表面涂布、浸渗被覆树脂后使之干燥、得到相对于所述复合树脂成形体的表面而言位于所述复合树脂成形体的中心的所述被覆树脂的量少、并且在所述天然纤维的表面的至少一部分被覆有所述被覆树脂的所述复合树脂成形体的步骤。

复合树脂成形体及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及机械强度高、多湿环境中的生物降解速度受到调节的复合树脂成形体及其制造方法。

背景技术

[0002] 聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚苯乙烯 (PS)、聚氯乙烯 (PVC) 等所谓的“通用塑料”不仅非常廉价,而且易于成形,与金属或陶瓷相比重量仅为几分之一,轻量。因此,通用塑料作为袋子、各种包装、各种容器、片材类等多种多样的生活用品的材料、或者作为汽车部件、电气部件等工业部件、家电制品、建筑用品以及日用品、杂货用品等的材料得到广泛利用。

[0003] 在此种状况下,使用后的塑料废弃物的量逐渐增加,由于是难以分解的特性的物质,因此在自然环境中蓄积,从而引起自然环境的破坏、污染之类的公害问题。近年来,为解决此种诸多问题的对策之一,提出过在自然环境下分解为水和二氧化碳的生物降解性塑料,期待替代利用了石油系原料的通用塑料而扩大利用。

[0004] 然而,生物降解性塑料与通用塑料相比,具有机械强度不足等缺点。因此现实状况是,生物降解性塑料不具有对以汽车等机械制品以及电气、电子、信息制品为代表的各种工业制品中使用的材料所要求的充分的特性,其应用范围受到限制。

[0005] 另一方面,环境对废弃后的生物降解性塑料的生物降解速度有大的影响。在海洋中等微生物少的环境中达到完全分解为止需要花费很多时间,无法充分地发挥生物降解性这样的特性。为了解决此种问题,提出过在生物降解性塑料的废弃后加速分解的各种方法。

[0006] 为了解决此种问题,要促进生物降解性塑料内部的分解,因此公开过在生物降解性塑料的表面涂覆有包含配合有微生物的聚乙烯醇或淀粉的分解促进层的成形品(例如参照专利文献1。)。另外,公开过在熔融混炼时、成形时向生物降解性塑料中添加具有分解相同材料的酶活性的微生物、或在经过成形的塑料的表面固化前涂布于成形体表面后进行加压的成形体的制造方法(例如参照专利文献2。)

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2006-137917号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2013-209587号公报

发明内容

[0011] 本发明的一个方式的复合树脂成形体具有主剂树脂、分散于主剂树脂中的多个天然纤维、以及担载于多个天然纤维的微生物和/或酶,多个天然纤维的表面的至少一部分由被覆树脂被覆,相对于复合树脂成形体的表面而言,位于复合树脂成形体的中心的被覆树脂的量少,多个天然纤维中的至少1个具有在复合树脂成形体的表面露出的部分。

[0012] 本发明的一个方式的复合树脂成形体的制造方法包括:准备微生物和/或酶、天然纤维、水溶性的被覆树脂和主剂树脂的步骤;在天然纤维担载微生物和/或酶的步骤;主剂

树脂熔融混炼步骤,将天然纤维与主剂树脂一起进行熔融混炼处理、从天然纤维的纤维长度方向的端部进行开纤、得到扩大了端部的开纤部的表面积的复合树脂组合物;将复合树脂组合物成形而得到复合树脂成形体的步骤;以及在复合树脂成形体的表面涂布、浸渗被覆树脂后使之干燥、得到相对于复合树脂成形体的表面而言位于复合树脂成形体的中心的被覆树脂的量少、并且在天然纤维的表面的至少一部分被覆有被覆树脂的复合树脂成形体的步骤。

附图说明

- [0013] 图1是实施方式1的复合树脂成形体的示意剖视图。
[0014] 图2是实施方式1的复合树脂成形体中包含的天然纤维的示意剖视图。
[0015] 图3是实施方式1的复合树脂成形体中包含的具有开纤部位天然纤维的示意图。
[0016] 图4是实施方式1的复合树脂成形体的制造工序流程图。
[0017] 图5是表示实施方式1中的实施例1及2以及比较例1~3的复合树脂成形体的构成及测定结果的表。

具体实施方式

[0018] 专利文献1中记载的方法中,在分解促进层的涂覆前,需要进行将成形体表面粗糙化或设置渗透孔等的处理,不仅烦杂而且在成本方面也不利。

[0019] 另一方面,专利文献2中记载的方法中,由于具有分解生物降解性塑料的酶活性的微生物均匀地存在于成形体内部、或者大量地存在于成形体表面,因此生物降解速度从成形体表面朝向成形体中心均匀或者变慢,从而具有达到分解完成为止需要花费时间的课题。

[0020] 本发明的目的在于,解决上述问题,提供在使用时维持机械强度、在废弃后的海洋中、土壤等多湿环境中促进生物降解的复合树脂成形体及其制造方法。

[0021] 第1方式的复合树脂成形体具有主剂树脂、分散于主剂树脂中的多个天然纤维、以及担载于多个天然纤维的微生物和/或酶,多个天然纤维的表面的至少一部分由被覆树脂被覆,相对于复合树脂成形体的表面而言,位于复合树脂成形体的中心的被覆树脂的量少,多个天然纤维中的至少1个具有在复合树脂成形体的表面露出的部分。

[0022] 第2方式的复合树脂成形体可以在上述第1方式中,被覆树脂的量从复合树脂成形体的表面朝向复合树脂成形体的中心减少。

[0023] 第3方式的复合树脂成形体可以在上述第1或第2方式中,天然纤维的水分率以JIS L0105:2020中规定的方法计为5%以上。

[0024] 第4方式的复合树脂成形体可以在上述第1至第3方式的任一者中,主剂树脂为包含选自聚羟基烷酸、聚乳酸、聚丁二酸丁二醇酯、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚己内酯、聚酰胺、改性淀粉类中的任一者的生物降解性树脂。

[0025] 第5方式的复合树脂成形体可以在上述第1至第4方式的任一者中,被覆树脂为聚乙烯醇、聚环氧乙烷、羧甲基纤维素、淀粉系树脂等水溶性树脂。

[0026] 第6方式的复合树脂成形体可以在上述第1至第5方式的任一者中,天然纤维在纤维表面担载有微生物和/或酶。

[0027] 第7方式的复合树脂成形体可以在上述第1至第6方式的任一者中,天然纤维为纤维素类。

[0028] 第8方式的复合树脂成形体可以在上述第1至第7方式的任一者中,天然纤维在纤维长度方向的端部具有开纤部位。

[0029] 第9方式的复合树脂成形体可以在上述第1至第8方式的任一者中,在将复合树脂成形体设为100质量%时,上述天然纤维的含有率为10质量%以上且99质量%以下。

[0030] 第10方式的复合树脂成形体的制造方法包括:准备微生物和/或酶、天然纤维、水溶性的被覆树脂和主剂树脂的步骤;在上述天然纤维担载上述微生物和/或酶的步骤;主剂树脂熔融混炼步骤,将上述天然纤维与上述主剂树脂一起进行熔融混炼处理、从上述天然纤维的纤维长度方向的端部进行开纤、得到扩大了端部的开纤部的表面积的复合树脂组合物;将复合树脂组合物成形而得到复合树脂成形体的步骤;以及在上述复合树脂成形体的表面涂布、浸渗被覆树脂后使之干燥、得到相对于上述复合树脂成形体的表面而言位于复合树脂成形体的中心的被覆树脂量少、并且在天然纤维的表面的至少一部分被覆有被覆树脂的复合树脂成形体的步骤。

[0031] 本发明的一个方式的复合树脂成形体能够实现如下的复合树脂成形体,即,与单独的树脂相比,在达成高弹性模量化的基础上,还在多湿环境中控制了生物降解速度。

[0032] 以下,对本发明的实施方式的复合树脂成形体及其制造方法在参照附图的同时进行说明。需要说明的是,在以下的说明中,对于相同的构成部分使用相同的符号,适当地省略说明。

[0033] (实施方式1)

[0034] <复合树脂成形体>

[0035] 图1是实施方式1的复合树脂成形体10的示意剖视图。图2是实施方式1的复合树脂成形体中包含的天然纤维2的示意剖视图。

[0036] 实施方式1的复合树脂成形体10由主剂树脂1和担载有微生物和/或酶4且由被覆树脂3被覆的天然纤维2的熔融混炼物构成。如图1及图2的示意剖视图所示,复合树脂成形体10在主剂树脂1中分散有由被覆树脂3被覆的担载有微生物和/或酶4的天然纤维2。此外,被覆树脂3浸渗至复合树脂成形体10的内部,相对于位于复合树脂成形体10的表面10a的被覆天然纤维2的被覆树脂3的量而言,位于复合树脂成形体10的中心10b的被覆天然纤维2的被覆树脂3的量少,或者被覆天然纤维2的被覆树脂3的量从复合树脂成形体10的表面10a朝向复合树脂成形体10的中心10b减少。

[0037] 此外,图3是表示实施方式1的复合树脂成形体中包含的具有开纤部位6的天然纤维2的示意图。如图3所示,通过在天然纤维2的端部具有开纤部位6,开纤部位6的比表面积增加,天然纤维2彼此之间的接触点增加。由此,能够在多湿环境中经由天然纤维2彼此之间的接触点吸水至复合树脂成形体10的内部。

[0038] 根据该复合树脂成形体10,由于至少1个天然纤维2在复合树脂成形体10的表面10a露出,天然纤维2彼此之间具有接触点,因此在达成高弹性模量化的基础上,还具有高吸水性。在多湿环境下,若由于天然纤维2的吸水而被覆树脂3溶解,则担载于天然纤维2的微生物和/或酶4被放出,促进主剂树脂1的分解。此时,由于相对于位于复合树脂成形体10的表面10a的被覆天然纤维2的被覆树脂3的量而言,位于复合树脂成形体10的中心10b的被覆

天然纤维2的被覆树脂3的量少,或者被覆天然纤维2的被覆树脂3的量从复合树脂成形体10的表面10a朝向复合树脂成形体10的中心10b减少,因此若位于复合树脂成形体10的表面10a的被覆树脂3溶解,则担载于天然纤维2的微生物和/或酶4被放出,促进位于复合树脂成形体10的表面10a的主剂树脂1的分解。其后,由于被覆树脂3朝向复合树脂成形体10的中心10b变少,因此无需该溶解,可以容易地放出担载于天然纤维2的微生物和/或酶4,主剂树脂1的分解加速。因此,能够实现在使用中维持高刚性、在废弃后的海洋中、土壤中等多湿环境中生物降解性优异的复合树脂成形体10。

[0039] 以下,对构成该复合树脂成形体的各构件进行说明。

[0040] <主剂树脂>

[0041] 本实施方式1中,主剂树脂1优选为包含例如选自聚乳酸、聚乙醇酸、聚己内酯等聚羧酸、聚羧基丁酸酯、聚羧基戊酸酯等聚羧基烷酸酯(聚羧基烷酸:PHA)、聚亚烷基二羧酸酯、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯等聚亚烷基二羧酸酯等聚酯系树脂、聚酰胺、改性淀粉类中的任一者的生物降解性塑料。另外,为了确保良好的成形性,优选为热塑性树脂,上述的树脂可以单独使用或者组合使用两种以上。需要说明的是,主剂树脂1只要具有生物降解性则不限于上述的材料。

[0042] 本实施方式1中,所谓“生物降解性塑料”,是指“在使用时具有与现有的石油来源树脂同样的功能、在使用后被自然界的土壤、海洋中的微生物最终分解为水和二氧化碳的树脂”。具体而言,可以举出聚羧基丁酸酯、聚羧基戊酸酯等聚羧基烷酸酯、聚乳酸、聚乙醇酸、聚己内酯等聚羧酸、聚己二酸对苯二甲酸丁二醇酯、聚丁二酸乙二醇酯、聚丁二酸丁二醇酯等聚亚烷基二羧酸酯等聚酯系树脂、改性淀粉等。作为聚酯系树脂,除了包含聚酯系单体的均聚物以外,还包含聚(3-羧基丁酸酯-共-3-羧基戊酸酯)等聚酯系单体的共聚物、聚酯系单体与其他共聚性单体的共聚物。这些聚酯系树脂可以单独使用或者组合使用两种以上。

[0043] <天然纤维>

[0044] 下面,对天然纤维2进行说明。添加本实施方式1的复合树脂成形体10中包含的天然纤维2(以下有时简称为“纤维”)的主要的第一个目的在于,在复合树脂成形体10使用后被废弃时,不会对环境造成负担,通过在土壤、海洋中吸水,使被覆树脂3与水接触而将其溶解。为了实现该目的,天然纤维2优选吸水性高,天然纤维2的水分率以JIS L0105:2020中规定的方法计优选为5%以上。具体而言,优选纸浆、纤维素、纤维素纳米纤维、木质纤维素、木质纤维素纳米纤维、棉、丝绸或麻等。

[0045] 添加天然纤维2的第二个目的在于,提高机械强度、通过线膨胀系数的降低来提高尺寸稳定性。为了实现该目的,天然纤维2优选与主剂树脂1相比弹性模量高。具体而言,可以举出纸浆、纤维素、纤维素纳米纤维、木质纤维素、木质纤维素纳米纤维、棉、丝绸、羊毛或麻等。另外,在它们当中,从获取性、弹性模量高、线膨胀系数低的观点出发,特别优选纤维素类。需要说明的是,天然纤维2只要能够提高机械强度、具有吸水性,则不限于上述的材料。

[0046] 关于复合树脂成形体10中的担载有微生物和/或酶4的天然纤维2的含有率,在将复合树脂成形体10设为100体积%时,优选为10体积%以上且99体积%以下。若担载有微生物和/或酶4的天然纤维2的含有率小于10体积%,则在复合树脂成形体10的内部,天然纤维

2彼此之间不易具有接触点,不具有充分的吸水性。另一方面,若担载有微生物和/或酶4的天然纤维2的含有率大于99体积%,则主剂树脂1的比例变小,因此使天然纤维2彼此之间粘接的效果消失,成形性变差。

[0047] 对分散于复合树脂成形体10中的天然纤维2的形态进行说明。为了提高复合树脂成形体10的吸水性,优选在复合树脂成形体10的表面露出天然纤维2。通过天然纤维2在复合树脂成形体10的表面露出,就会从露出部吸收水,利用天然纤维2的毛细管现象吸水至复合树脂成形体10的内部。在复合树脂成形体10的表面露出的天然纤维2的比表面积越小,则吸水性越高。这是因为,在露出于表面的天然纤维2的比表面积大的情况下,由于微细的凹凸的效果,疏水性提高。此外,通过如图3所示在天然纤维2的端部具有开纤部位6,开纤部位6的比表面积增加,通过天然纤维2彼此之间的接触点增加,能够在多湿环境中经由天然纤维2的接触点来增加吸水率。

[0048] 比表面积小、没有进行开纤的天然纤维2的中央部分与主剂树脂1的缠绕少,根据成形条件容易在成形体表面露出。相反,开纤了的天然纤维2的前端部分与主剂树脂1的缠绕多,与主剂树脂1一起进入内部。由此,能够得到天然纤维2的不包含两端部的中央部在表面露出的复合树脂成形体10。

[0049] 作为前端开纤部位,优选为天然纤维2整体的纤维长度L的5%以上且50%以下。若开纤部位小于整体的纤维长度L的5%,则比表面积小,因此观察不到弹性模量提高,若大于50%,则纵横尺寸比(aspect ratio)大的开纤部位在成形体表面露出,吸水性恶化。

[0050] 下面,对天然纤维2的特性进行说明。关于主剂树脂1及天然纤维2的种类如上所述,然而若相对于主剂树脂1而言天然纤维2过于柔软、即天然纤维2的弹性模量小,则复合树脂成形体10作为整体而言弹性模量变小,其结果是强度降低。另一方面,若相对于主剂树脂1而言天然纤维2过硬、即天然纤维2的弹性模量大,则冲击时产生的冲击波不被传播,而是在主剂树脂1与天然纤维2的界面被吸收,因此容易在该界面附近产生裂纹、开裂,其结果是抗冲击强度下降。因此,关于主剂树脂1的弹性模量与天然纤维2的弹性模量的关系,优选天然纤维2的弹性模量高于主剂树脂1的弹性模量,优选其差尽可能小。最佳的关系可以根据模拟结果算出,主剂树脂1与天然纤维2的弹性模量差优选为20GPa以内。

[0051] 另外,关于这些天然纤维2,出于提高与主剂树脂1的粘接性或在复合树脂成形体10中的分散性等目的,有时进行表面处理,然而在天然纤维2的吸水性因表面处理而受损的情况下,优选不预先进行表面处理。

[0052] <添加剂>

[0053] 出于主剂树脂1与天然纤维2的亲和性的提高等目的,根据需要可以使用添加剂。需要说明的是,添加剂只要是通常使用的添加剂就可以使用。

[0054] <被覆树脂>

[0055] 下面,对被覆树脂3进行说明。本实施方式1中的被覆树脂3在复合树脂成形体10的使用中,出于保护担载于天然纤维2的微生物和/或酶4、防止与主剂树脂1的接触的目的使用。在复合树脂成形体10的废弃后,为了在多湿环境中促进生物降解,需要使被覆树脂3溶解、放出担载于天然纤维2的微生物和/或酶4。因此,优选为在温度20°C下可溶于水中的水溶性树脂。具体而言,可以举出聚乙烯醇、聚环氧乙烷、羧甲基纤维素、改性淀粉类。上述的树脂可以单独使用或者组合使用两种以上。需要说明的是,被覆树脂3只要具有水溶性则不

限定于上述的材料。另外,作为耐水化处理,也可以进行将水溶性树脂彼此连结、改变物理、化学性质的反应。例如也可以根据水溶性树脂的种类来添加交联剂(crosslinking agent)、或者作为后处理进行加热处理或放射线照射等处理。作为交联剂,优选包含选自异氰酸酯系交联剂、环氧系交联剂、噁唑啉系交联剂、氮丙啶系交联剂及金属螯合物系交联剂中的任意1种以上,只要为能够耐水化的交联剂,则不限于此。

[0056] 对复合树脂成形体10中的被覆树脂3的存在状态进行说明。通过控制复合树脂成形体10中的被覆树脂3的含有率,可以减慢承载于天然纤维2的微生物和/或酶4的放出,控制分解速度。因此,例如若复合树脂成形体10中的被覆树脂3的含有率多达50质量%以上,则承载于天然纤维2的微生物和/或酶4的放出变慢,达到分解开始程度的速度降低。相反若少于50质量%,则承载于天然纤维2的微生物和/或酶4的放出变快,达到分解开始程度的速度提高。

[0057] <微生物和/或酶>

[0058] 下面,对微生物和/或酶4进行说明。本实施方式1的复合树脂成形体中包含的微生物和/或酶4是出于加速多湿环境中的复合树脂成形体10的分解的目的而使用。本实施方式中的微生物和/或酶4根据主剂树脂1而不同,具体而言,可以举出作为聚乳酸降解剂(日语:分解質)及聚丁二酸丁二醇酯降解剂的拟无枝酸菌属微生物,作为聚3-羟基丁酸降解剂的链霉菌属微生物、假单胞菌属微生物、例如勒氏假单胞菌、产碱杆菌属微生物、争论产碱菌等、作为聚乙二醇等聚醚的降解剂的假单胞菌属微生物、例如施氏假单胞菌、绿脓杆菌、泡囊假单胞菌、产碱杆菌属微生物、不动杆菌属微生物、黄单胞菌属微生物等。

[0059] 作为本实施方式1中的酶,例如可以举出从上述的微生物中提取的各种酶。具体而言,作为聚乳酸的分解用酶,可以举出蛋白酶K、用于分解聚乙烯醇的聚乙烯醇脱氢酶、聚乙烯醇氧化酶、仲醇氧化酶等,作为聚3-羟基丁酸分解用酶,可以举出PHB解聚酶,作为聚氨酯分解用酶,可以举出胆固醇酯酶、CHITO PEARL胆固醇酯酶、脲酶等。上述的微生物和/或酶可以单独使用或者组合使用两种以上。需要说明的是,酶只要对主剂树脂1具有分解性就不限定于上述的材料。

[0060] <复合树脂成形体的制造方法>

[0061] 下面,对实施方式1的复合树脂成形体10的制造方法进行记述。图4是例示本实施方式1的复合树脂成形体10的制造工序的流程图。

[0062] (1) 预先在天然纤维2的表面承载微生物和/或酶4。承载微生物和/或酶4的方法可以举出基于干混的物理吸附、使用分散溶剂的天然纤维的浸渗法、交联法、包埋法等。承载的方法只要是能够在天然纤维2的表面保持微生物和/或酶4的方法就不限定于上述方法。

[0063] (2) 将主剂树脂1与承载有微生物和/或酶4的天然纤维2干混后,投入熔融混炼处理装置内,在装置内进行熔融混炼。由此,通过装置的剪切作用,能够促进天然纤维2的凝聚块的开纤,使承载有微生物和/或酶4的天然纤维2微细地分散于主剂树脂1中。通过在此时调整剪切条件,还能够如图3所示地将天然纤维2的端部开纤,得到开纤部位。需要说明的是,可以认为,例如若像后述的实施例1那样为材料温度180°C、5分钟左右的条件,则微生物和/或酶4不会受到来自熔融了的主剂树脂1的热损伤。

[0064] 以往,在将纤维与树脂复合时,使用通过湿式分散等前处理而事先将纤维开纤的纤维。然而,若在湿式分散中所用的溶剂中将天然纤维开纤,则纤维因溶剂而溶胀,因此为

了在复合树脂成形材料及复合构件中使天然纤维充分地吸水膨胀,需要在与主剂树脂混炼前对天然纤维中的溶剂进行干燥处理。另外,对于基于湿式分散的开纤而言,由于与在熔融的主剂树脂中开纤相比更容易开纤,因此不易发生仅端部开纤的情况,而是成为天然纤维整体被开纤的状态。另外,存在有因加上前处理而增加工序、生产率变差的问题。

[0065] 与此相对,本实施方式1的复合树脂成形体10的制造工序中,不进行以天然纤维2的开纤为目的的基于湿式分散的前处理,而是与主剂树脂1一起进行熔融混炼处理(全干式工艺)。该工艺中,不进行天然纤维2的湿式分散处理,由此可以抑制制造工序中的天然纤维2的溶胀,提高复合树脂成形体10中的天然纤维2的吸水率。通过对天然纤维2事先或在混炼时进行干燥处理,可以进一步提高复合树脂成形体10中的多湿环境下的吸水率。另外,通过天然纤维2具有开纤部位,在复合树脂成形体10的内部天然纤维2彼此之间具有大量接触点而缠绕,由此可以经由纤维彼此之间的接触点来增加复合树脂成形体10的吸水率。

[0066] 若要利用全干式工艺制作本实施方式的天然纤维2,优选在混炼时施加高剪切应力。作为具体的混炼方法,可以举出单螺杆混炼机、双螺杆混炼机、辊混炼机、班伯里密炼机以及它们的组合等。从易于施加高剪切、另外量产性也高的观点出发,特别优选连续式双螺杆混炼机、连续式辊混炼机。只要是能够施加高剪切应力的方法,则也可以是上述以外的混炼方法。

[0067] (3) 通过对从熔融混炼装置中挤出的复合树脂组合物进行注塑成形,可以制作出作为复合树脂成形体10的注塑成形品。

[0068] (4) 将水溶性的被覆树脂3的水分散液涂布在复合树脂成形体10的表面。作为具体的涂布方法,可以举出模涂机、丝网印刷、移印、喷墨、喷涂、浸涂以及它们的组合等,只要是能够将被覆树脂3的水分散液涂布在复合树脂成形体10的立体形状的方法,则也可以是上述以外的涂布方法。通过该涂布处理,可以从复合树脂成形体10的表面10a浸渗被覆树脂3。此时,至少1个天然纤维2在复合树脂成形体10的表面10a露出,由于天然纤维2彼此之间具有接触点,因此被覆树脂3能够浸渗至复合树脂成形体10的内部,其后,进行干燥处理,由此可以实现如下构成的浸渗有被覆树脂3的复合树脂成形体10,即,相对于位于复合树脂成形体10的表面10a的被覆天然纤维2的被覆树脂3的量而言,位于复合树脂成形体10的中心10b的被覆天然纤维2的被覆树脂3的量少,或者被覆天然纤维2的被覆树脂3的量从复合树脂成形体10的表面10a朝向复合树脂成形体10的中心10b减少。

[0069] 以下,举出实施例而对实施方式1进行更具体的说明。实施方式1不受以下的实施例的限制,也可以在能够符合前述及后述的主旨的范围内适当地加以变更后实施,它们均包含于实施方式1的技术范围内。

[0070] (实施例1)

[0071] 实施例1中,利用以下的制造方法,制造出使用聚(3-羟基丁酸酯-共-3-羟基戊酸酯)(以下简称为PHBV)作为主剂树脂的复合树脂成形体。

[0072] (1) 使用针叶树纸浆(三菱制纸制商品名:NBKP Celgar)作为天然纤维的起始原料。使用从链霉菌属微生物的培养液中提取的PHB解聚酶作为PHBV分解酶。

[0073] (2) 将针叶树纸浆与PHB解聚酶以使质量比为90:10的方式进行干混,利用辊磨机进行粉碎,得到担载有酶的纤维素填料。

[0074] (3) 然后,称量担载有酶的纤维素填料和作为主剂树脂的PHBV(TianAn

Biopolymer制商品名:Y1000P),使之质量比为90:10,进行干混。其后,利用双螺杆混炼机(栗本铁工所制KRC捏合机)进行熔融混炼。螺杆设为中剪切型的规格。熔融混炼的条件设为材料温度180℃、转速50min⁻¹。对从双螺杆混炼机中排出的复合树脂组合物进行热切,制作出主剂树脂、天然纤维、酶的质量比为10:81:9的复合树脂颗粒。

[0075] (4)其后,利用注塑成型机(日本制钢所制180AD)制作出试验片形状的复合树脂成形体。试验片的制作条件设为主剂树脂的温度180℃、模具温度50℃、注塑速度100mm/s、保压100Pa。此时,将上述熔融混炼及注塑成型的总加热时间设定为5分钟以内。试验片的形状根据下述记述的评价项目进行变更。

[0076] (5)关于被覆树脂,使用聚乙烯醇树脂(Kuraray公司制、PVA217)作为水溶性树脂,以使重量固体成分率为5%的方式使用均质混合器溶解于纯水中,由此制作出水溶性树脂溶液。在将该水溶性树脂溶液与试验片一起加入与试验片的形状对应的玻璃制容器中并浸渍的状态下保持1小时。其后,取出试验片,进行24小时的自然干燥处理,制成浸渗了被覆树脂的复合树脂成形体。根据浸渗该被覆树脂前后的重量变化,在将复合树脂成形体设为100质量%时,被覆树脂的含有率为约15质量%。

[0077] (纤维的吸水性评价)

[0078] 通过JIS L0105:2020中规定的方法的纤维的水分率测定来评价纤维的吸水性。具体而言,测定出在80℃干燥了24小时的纤维的重量,其后,测定出在温度20℃、湿度65%维持24小时的纤维的重量。将水分率小于5%的纤维设为“不良”,将5%以上的纤维设为“良”。实施例1的复合树脂成形体中,针叶树纸浆的水分率为6.5%,其评价为“良”。

[0079] (纤维的端部开纤性)

[0080] 将所得的复合树脂成形体浸渍于氯仿及纯水中,使PHBV及PVA溶解,对剩下的纤维素纤维利用SEM观察纤维的形状。实施例1的复合树脂成形体中,纤维的端部为开纤的状态。

[0081] (复合树脂成形体的弹性模量评价)

[0082] 使用所得的JIS K7139型A12尺寸的哑铃形状的试验片实施3点弯曲试验。此处,作为弹性模量的评价方法,将其数值小于200MPa的试验片设为“不良”,将200MPa以上的试验片设为“良”。实施例1的复合树脂成形体中,相同试验片的弹性模量为598MPa,其评价为“良”。

[0083] (复合树脂成形体的生物降解性评价)

[0084] 使用由所得的纤维素复合树脂成形体制成的棒状的试验片,实施生物降解试验。将堆肥用植种源(八幡物产制YK-11)50g投入塑料容器,向该植种源中埋入预先测定出重量的高度20mm、宽度10mm、厚度3mm的棒状试验片,保持为温度58℃、湿度50%,评价1个月后和2个月后的重量减少。作为生物降解率的评价方法,将2个月后的重量减少的数值为50%以上的试验片设为“良”,将小于50%的试验片设为“不良”。相同试验片的1个月后的生物降解率为22%,2个月后的生物降解率为55%,其评价为“良”。

[0085] (实施例2)

[0086] 实施例2中,将主剂树脂、天然纤维、酶的质量比变更为60:31:9,除此以外的材料条件以及工序条件与实施例1同样,制作出复合树脂成形体。关于评价也实施了与实施例1同样的评价。

[0087] (比较例1)

[0088] 比较例1中,不是在之后向复合树脂成形体涂布、浸渗、干燥被覆树脂,而是在将主剂树脂与承载有酶的纤维素填料熔融混炼时,同时使被覆树脂复合,除了变更为该工序以外,其他的材料条件以及工序条件与实施例1同样,制作出复合树脂成形体。关于评价也实施了与实施例1同样的评价。被覆树脂相对于复合树脂成形体的含有率调合为与实施例1同等的15质量%。

[0089] (比较例2)

[0090] 比较例2中,未使用天然纤维,将主剂树脂、酶的体积比变更为91:9,除此以外的材料条件以及工序条件与实施例1同样,制作出复合树脂成形体。关于评价也实施了与实施例1同样的评价。

[0091] (比较例3)

[0092] 比较例3中,取代针叶树纸浆而使用纤维直径20 μm 、纤维长度100 μm 的PET纤维制作出承载有酶的PET纤维。除此以外的材料条件以及工序条件与实施例1同样,制作出复合树脂成形体。关于评价也实施了与实施例1同样的评价。

[0093] 将实施例1及2以及比较例1~3的复合树脂成形体的构成及测定结果表示于图5中。

[0094] 从图5清楚地看到,作为利用被覆树脂保护了承载于天然纤维的酶的复合树脂成形体的实施例1及2中,弹性模量高达200MPa以上,与实施例2相比,天然纤维的比例大的实施例1显示出更高的弹性模量。1个月后的生物降解率与比较例相比没有显著不同,然而作为2个月后的生物降解率而言得到大幅度促进。这是如下原因造成的结果,即,相对于位于复合树脂成形体的表面的被覆天然纤维的被覆树脂的量而言,位于复合树脂成形体的中心的被覆天然纤维的被覆树脂的量少,或者被覆天然纤维的被覆树脂的量从复合树脂成形体的表面朝向复合树脂成形体的中心减少,因此若位于复合树脂成形体的表面的被覆树脂被溶解,则承载于天然纤维的微生物和/或酶被放出,位于复合树脂成形体的表面的主剂树脂的分解得到促进。其后,由于被覆树脂随着朝向复合树脂成形体的中心而变少,因此无需其溶解,可以容易地放出承载于天然纤维的微生物和/或酶,主剂树脂的分解加速。

[0095] 被覆树脂在复合树脂成形体中均匀地存在的比较例1的弹性模量高达200MPa以上,1个月后的生物降解率与实施例1及2同等,然而2个月后的生物降解率低至50%以下,评价为“不良”。这是如下原因造成的结果,即,由于朝向复合树脂成形体的中心需要被覆树脂的溶解,因此承载于天然纤维的微生物和/或酶难以被放出,主剂树脂的分解变慢。

[0096] 不使用天然纤维地制作的比较例2的弹性模量降低,评价为“不良”。另外,由于未利用天然纤维进行被覆树脂水溶液向复合树脂成形体内部的浸渗,因此仅在复合树脂成形体的表面存在被覆树脂,并且由于未利用天然纤维进行向复合树脂成形体内部的吸水,因此被覆树脂的溶解未进行,承载于天然纤维的微生物和/或酶难以被放出,主剂树脂的分解变慢,生物降解率低至50%以下,评价为“不良”。

[0097] 取代针叶树纸浆而使用PET纤维制作的比较例3虽然因利用PET纤维的增强效果而弹性模量的评价为○,然而PET纤维的水分率低,没有吸水性,因此与比较例2同样,仅在复合树脂成形体的表面存在被覆树脂,并且不进行利用天然纤维的向复合树脂成形体内部的吸水,所以被覆树脂的溶解不能进行,承载于天然纤维的微生物和/或酶难以被放出,主剂树脂的分解变慢,生物降解率低至50%以下,评价为“不良”。

[0098] 根据以上的评价结果确认,若具有承载于多个天然纤维的微生物和/或酶,利用被覆树脂将多个天然纤维的表面的至少一部分被覆,相对于位于复合树脂成形体的表面的被覆天然纤维的被覆树脂的量而言,位于复合树脂成形体的中心的被覆天然纤维的被覆树脂的量少,或者被覆天然纤维的被覆树脂的量从复合树脂成形体的表面朝向复合树脂成形体的中心减少,多个天然纤维中的至少1个具有在复合树脂成形体的表面露出的部分,天然纤维的吸水率高,则可以获得高弹性模量、高耐久性、高生物降解性的复合树脂。

[0099] 需要说明的是,本发明中,包括将前述的各种实施方式和/或实施例中的任意的实施方式和/或实施例适当地组合的情况,可以发挥各个实施方式和/或实施例所具有的效果。

[0100] 产业上的可利用性

[0101] 根据本发明的复合树脂成形体,能够提供与现有的生物降解性塑料相比可以控制机械强度以及生物降解速度的成形体。根据本发明,由于能够提高主剂树脂的特性,因此可以作为石油来源的通用塑料的替代物利用。因而,能够大幅度削减石油来源的通用塑料制的各种工业制品或生活用品的环境负担。此外,能够实现在包装材料、日用品、家电壳体、建材等中的利用。

[0102] 附图标记说明

[0103] 1主剂树脂,2天然纤维,3被覆树脂,4微生物和/或酶,6开纤部位,10复合树脂成形体,10a复合树脂成形体的表面,10b复合树脂成形体的中心。

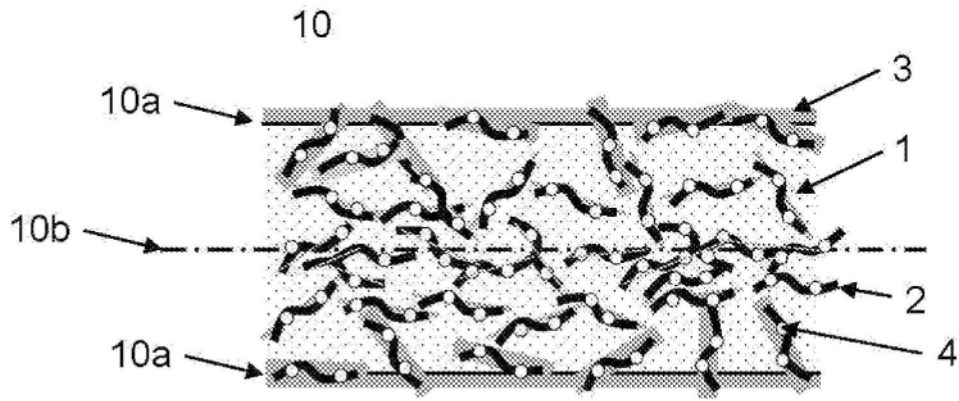


图1

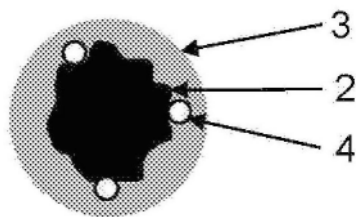


图2

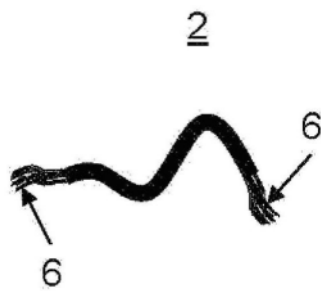


图3

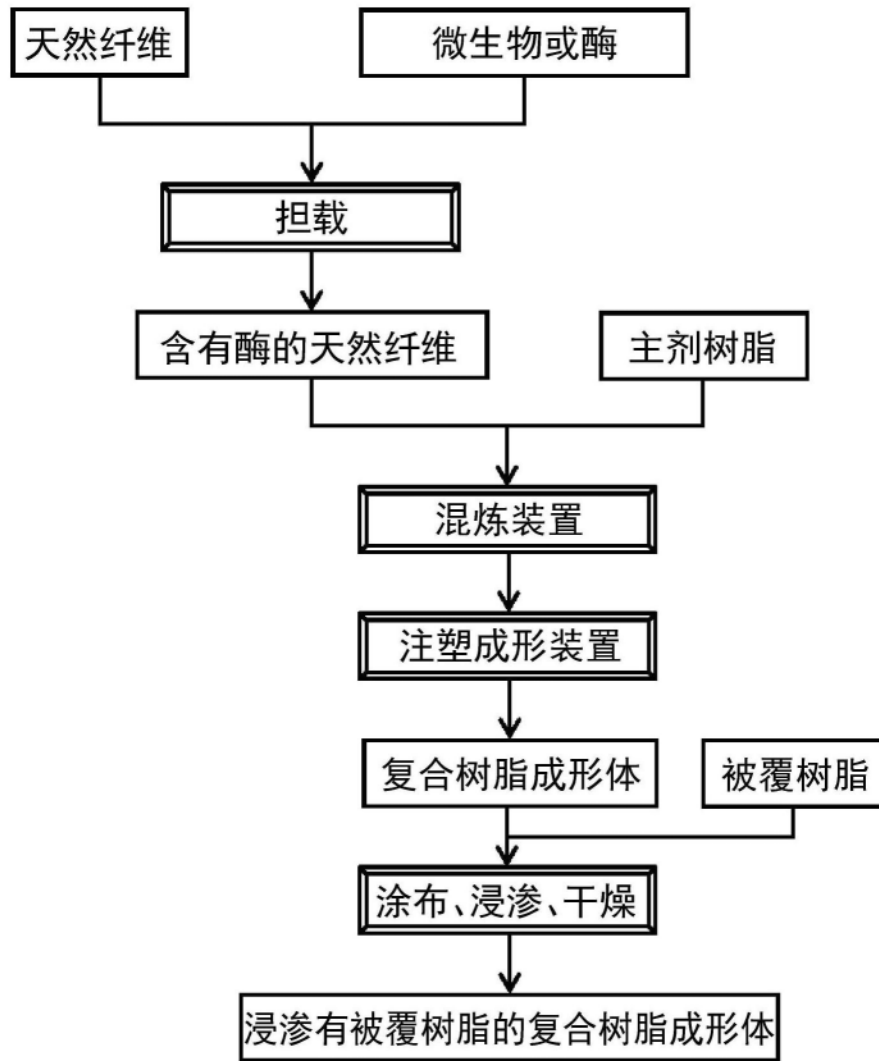


图4

	复合树脂成形体			被覆树脂 (相对于复合树脂 成形体的比率)		纤维 水速率 [%]	前端 开纤	弹性模量		生物降解率		
	主剂树脂 (质量%)	纤维 (质量%)	酶 (质量%)	(质量%)	分布			[MPa]	评价	1个月 后 [%]	2个月 后 [%]	评价
实施例 1	PHBV (10)	纤维素 (81)	PHB 解聚酶 (9)	PVA (15)	表面>中心	6.5	有	598	良	22	55	良
实施例 2	PHBV (60)	纤维素 (31)	PHB 解聚酶 (9)	PVA (15)	表面>中心	6.5	有	350	良	24	64	良
比较例 1	PHBV (10)	纤维素 (81)	PHB 解聚酶 (9)	PVA (15)	均匀	6.5	有	602	良	19	40	不良
比较例 2	PHBV (91)	-	PHB 解聚酶 (9)	PVA (15)	仅表面	-	-	190	不良	15	33	不良
比较例 3	PHBV (10)	PET 纤维 (81)	PHB 解聚酶 (9)	PVA (15)	仅表面	0.4	无	581	良	2	4	不良

图5