[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880014294.6

[51] Int. Cl.
B29B 7/80 (2006.01)
B09B 3/00 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01)
C08L 3/00 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 91/06 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 24 日

[11] 公开号 CN 101678564A

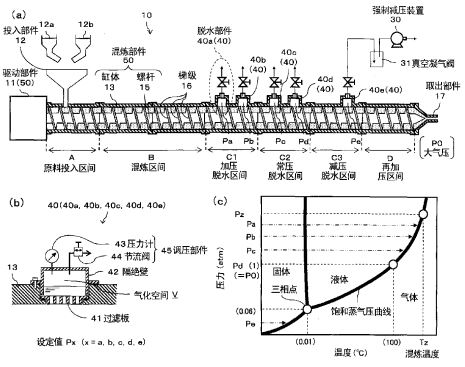
[51] Int. Cl. (续)
C08L 101/00 (2006.01)
[22] 申请日 2008.4.22
[21] 申请号 200880014294.6
[30] 优先权
[32] 2007. 5. 1 [33] JP [31] 121112/2007
[32] 2007. 8. 3 [33] JP [31] 203021/2007
[32] 2007.10.10 [33] JP [31] 263879/2007
[32] 2007.10.10 [33] JP [31] 263880/2007
[86] 国际申请 PCT/JP2008/057775 2008.4.22
[87] 国际公布 WO2008/136314 日 2008.11.13
[85] 进入国家阶段日期 2009.10.30
[71] 申请人 上越农业未来株式会社
地址 日本新潟县
[72] 发明人 大野孝 白石信夫
[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇 李茂家
权利要求书 4 页 说明书 37 页 附图 3 页

[54] 发明名称

高分子复合材料、其制造装置及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种在合成高分子的母相中形成有生物质由来成分的分散相的高分子复合材料中，使上述分散相高度微细化、均匀化的技术。 高分子复合材料的制造装置(10)的特征在于，其包括：缸体(13)，投入上述合成高分子的主剂和上述生物质由来成分的过剩含水物的投入区间(A)设于其上游侧，取出部件(17)设于其下游侧；螺杆(15)，在被设定为合成高分子熔融的混炼温度(Tz)的缸体(13)的内部绕轴线旋转，将上述主剂和上述过剩含水物的混炼物朝着取出部件(17)挤出；以及脱水部件(40)，其设置在缸体(13)上，在比混炼温度(Tz)下的饱和蒸气压(Pz)低且比大气压高的设定压力(Pa、Pb、Pc)下，对混炼物所包含的水分进行脱水。



1. 一种高分子复合材料的制造装置，该高分子复合材料是将合成高分子和生物质由来成分混合而成的，该制造装置的特征在于，其包括：

混炼部件，其在被设定的混炼温度下对至少含有上述生物质由来成分的过剩含水物的混炼物进行混炼；

脱水部件，其在比上述混炼温度下的饱和蒸气压低且比大气压高的设定压力下对上述混炼物进行脱水；

取出部件，其用于取出已脱水的上述混炼物。

2. 根据权利要求1所述的高分子复合材料的制造装置，其特征在于，

上述混炼部件包括：

缸体，投入上述合成高分子的主剂和上述生物质由来成分的过剩含水物的投入部件设置在其上游侧，上述取出部件设置在其下游侧，

以及螺杆，在被设定为上述混炼温度的上述缸体的内部绕轴线旋转，并将上述混炼物从上述投入部件朝着上述取出部件挤出，

上述脱水部件包括：

过滤板，其将上述缸体的内部及其外部隔开，并且选择性地过滤上述混炼物中所含有的水分，

隔绝壁，其用于形成使被上述过滤板过滤的水分气化的气化空间并且隔绝大气，

以及调压部件，其将上述气化空间的气压设定为上述设定压力。

3. 根据权利要求2所述的高分子复合材料的制造装置，其特征在于，

上述过剩含水物、液状试剂或水从设置在上述投入部件的

下游侧的压入部件压入。

4. 根据权利要求1所述的高分子复合材料的制造装置，其特征在于，

上述混炼部件包括：

壳体，其设有投入上述合成高分子的主剂和上述生物质由来成分的过剩含水物的投入部件以及上述取出部件；

以及转子，其在形成为封闭空间并被设定为上述混炼温度的上述壳体的内部旋转，对上述混炼物进行混炼，

上述脱水部件具有：

用于将上述封闭空间的气压设定为上述设定压力的调压部件。

5. 根据权利要求4所述的高分子复合材料的制造装置，其特征在于，包括：

过滤板，其隔开上述壳体的内部和外部，并且选择性地过滤上述混炼物中所含的水分；

以及隔绝壁，其形成经由上述过滤板与上述封闭空间连通的气化空间，并设有上述调压部件。

6. 一种高分子复合材料的制造方法，该高分子复合材料是将合成高分子和生物质由来成分混合而成的，该高分子复合材料的制造方法的特征在于，其包括：

混炼工序，在设定的混炼温度下对至少含有上述生物质由来成分的过剩含水物的混炼物进行混炼；

脱水工序，在比上述混炼温度下的饱和蒸气压低且比大气压高的设定压力下对混炼物进行脱水；

取出工序，取出已脱水的混炼物。

7. 根据权利要求6所述的高分子复合材料的制造方法，其特征在于，

上述生物质由来成分来源于淀粉质系生物质，其包括注入使该淀粉质系生物质形成为过剩含水物的水的注水工序。

8. 根据权利要求6所述的高分子复合材料的制造方法，其特征在于，

上述生物质由来成分是将生物质机械性微粒化而成的，包括使上述生物质由来成分的集合体含浸水而形成过剩含水物的含水工序。

9. 根据权利要求6所述的高分子复合材料的制造方法，其特征在于，

在上述混炼工序中，将上述生物质由来成分的过剩含水物和相容剂混炼，

经由上述脱水工序之后，混合上述合成高分子的主剂并进一步混炼。

10. 一种高分子复合材料，其是由权利要求6所述的制造方法所得到的分散有生物质由来成分的高分子复合材料。

11. 一种成形品，其是对权利要求10所述的分散有生物质由来成分的高分子复合材料进行成形而得到的。

12. 一种高分子复合材料的生物质浓相体，其特征在于，该浓相体以第1合成高分子和生物质由来成分为主要构成要素，其是通过配合第2合成高分子来稀释上述生物质由来成分的浓度而制造的复合材料的原料。

13. 根据权利要求12所述的高分子复合材料的生物质浓相体，其特征在于，

上述第1合成高分子含有蜡，该蜡的链状烃的主链的碳原子数包含于10～100的范围内。

14. 根据权利要求12所述的高分子复合材料的生物质浓相体，其特征在于，

上述第1合成高分子以由单活性中心催化剂所合成的烯烃系树脂为主要成分。

15. 根据权利要求12所述的高分子复合材料的生物质浓相体，其特征在于，

上述生物质由来成分以来源于淀粉的直链淀粉、支链淀粉或它们的分解物为主要成分，

混入有对淀粉进行酶分解后的淀粉酶或其热变性物。

16. 根据权利要求12所述的高分子复合材料的生物质浓相体，其特征在于，其配合有碱金属盐。

17. 根据权利要求12所述的高分子复合材料的生物质浓相体，其特征在于，

上述生物质由来成分被饱和羧酸、不饱和羧酸或它们的衍生物酯化。

18. 一种高分子复合材料的制造方法，其特征在于，其包括将权利要求12所述的高分子复合材料的生物质浓相体与上述第2合成高分子混合并一起混炼的工序。

高分子复合材料、其制造装置及其制造方法

技术领域

本发明属于与由合成高分子和生物质由来成分混合而成的高分子复合材料相关的技术领域，特别是涉及制造这样的高分子复合材料的制造装置及其制造方法。

背景技术

在此，所谓生物质（生物资源）是指利用太阳的能量生长的动物或植物中能够再生的有机性资源。

具体来说，能列举出木质纤维素或以纤维素为主要成分的草木质系生物质（作为木材工业和纸浆工业等的废弃物的间伐材、建筑解体材等、作为农业废弃物的稻草、豆荚外壳、稻壳等）、以直链淀粉或支链淀粉为主要成分的淀粉质系生物质（米、小麦、玉米、马铃薯、甘薯、木薯淀粉等），来源于甲壳类动物的甲壳质（或壳聚糖）系生物质（蟹壳、虾壳等）。

现在，正在进行如下研究：通过使来源于这些生物质的成分与合成高分子复合化，创造出使由化石资源生产的合成高分子的使用量减少且对保护地球环境做出贡献的、或表现以往所没有的新功能的高分子复合材料。对于这样的高分子复合材料，如何将生物质由来成分微细且均匀地分散到合成高分子的母相中成为重要的研究课题。

但是，生物质具有基于分子间牢固的氢键的高结晶性，并且具有三维交联等高级结构。而且即使是在机械粉碎的情况下，生物质的粉末也具有容易聚集的性质。因此，通常不容易使生物质由来成分微细且均匀地分散到合成高分子的母相中。

作为针对上述课题的现有技术，公知有如下技术：在生物

质是上述淀粉质系生物质时，在对其进行了含水处理之后，与合成高分子的主剂一起进行加热混炼，从而使淀粉糊化（α化），并使其微细且均匀地分散到母相中（例如专利文献1）。

而且，在生物质是草木质系生物质或甲壳质系生物质时，公知有如下技术：采用高压均化器等将这些生物质在水溶剂中微细化而制作均质的悬浮液。然后，将该悬浮液与合成高分子的主剂一起加热混炼，从而将生物质由来成分微细且均匀地分散到母相中（例如专利文献2）。

专利文献1：日本特开2006－21502号公报

专利文献2：日本特开2006－289164号公报

发明内容

发明要解决的问题

但是，在上述的现有技术中，存在如下问题：在混炼处理过程中，微细且均匀地分散了的生物质由来成分在因大气压开放而急剧地进行的脱水工序中，无法避免部分地再聚集的现象。因此，由上述现有技术所制造的高分子复合材料的分散相相对于母相的微细化、均匀化的达成度不够。

本发明以解决上述问题为课题，目的在于提供一种制造高分子复合材料的技术，所述高分子复合材料是使合成高分子的母相中的生物质由来成分的分散相高度微细化、均匀化而成的。

用于解决问题的方案

为了解决上述课题，本发明为一种制造高分子复合材料的制造装置，该高分子复合材料是合成高分子和生物质由来成分混合而成的，该高分子复合材料的制造装置的特征在于，其包括：混炼部件，在被设定的混炼温度下对至少含有上述生物质由来成分的过剩含水物的混炼物进行混炼；脱水部件，在比上

述混炼温度下的饱和蒸气压低且比大气压高的设定压力下，对含有上述主剂和上述过剩含水物的混炼物进行脱水;取出部件，其用于取出已脱水的上述混炼物。

发明的效果

根据本发明，提供一种制造使合成高分子的母相中的生物质由来成分的分散相高度微细化、均匀化而成的高分子复合材料的技术。

附图说明

图1的（a）是表示本发明的高分子复合材料的制造装置的第1实施方式的沿着旋转轴的纵剖视图，（b）是放大表示其脱水部件的部分的局部剖视图，（c）是用于说明该脱水部件的功能的水的状态图。

图2的（a）是表示本发明的高分子复合材料的制造装置的第2实施方式的沿着旋转轴的纵剖视图，（b）是表示第3实施方式的沿着旋转轴的纵剖视图。

图3的（a）~（c）是表示第4实施方式的高分子复合材料的制造装置的与旋转轴正交的纵剖视图。

附图标记说明

10、10'、10"、60 制造装置

12 料斗（投入部件）

13 缸体

14 注入口

15、15'、15" 螺杆

16 梯级（flight）

17 取出部件

20 压入部件

30 强制减压装置

40（40a、40b、40c、40d、40e） 脱水部件

41 过滤板

42 隔绝壁

45 调压部件

50、62 混炼部件

63 壳体

65 转子

67 取出部件

61、68 开闭部件

A 原料投入区间

B 混炼区间

C1 加压脱水区间（脱水区间）

C2 常压脱水区间（脱水区间）

C3 减压脱水区间（脱水区间）

D 再加压区间

P0 大气压

Pz 混炼温度下的饱和蒸气压

Px（Pa、Pb、Pc、Pd、Pe）设定压力

Tz 混炼温度

V 气化空间

W 混炼空间（封闭空间）

具体实施方式

下面参照附图对本发明的实施方式进行说明。

第1实施方式

图1的（a）是表示本发明的高分子复合材料的制造装置10

（以下简称为“制造装置”）的第1实施方式的纵剖视图。

该制造装置10含有投入部件12（料斗）、混炼部件50、脱水部件40、强制减压装置30而构成。在此，混炼部件50是含有驱动部件11、缸体13、螺杆15的构造。

通过这样构成制造装置10，高分子复合材料的原材料由投入部件12投入时，该原材料被在缸体13的内部绕轴线旋转的螺杆15混炼，并且由脱水部件40和强制减压装置30进行脱水处理，从取出部件17将成为高分子复合材料的熔融体取出。

另外，该高分子复合材料的熔融体通过被设置在取出部件17上并开设有十几处小孔的冲模（省略图示），呈束状被放出。并且，通过冷却通道而凝固之后，被引入到造粒机（省略图示）中而被切割成米粒状的颗粒。

驱动部件11与螺杆15的一端连接，用于使该螺杆15绕轴线旋转，是将高分子复合材料的原材料混炼的动力源。另外，在图1中螺杆15只表示一根，但制造装置10并不限于这样的单轴的制造装置，也包含二根以上螺杆15并列构成的多轴的制造装置。

这样，在由多轴构成的制造装置10中，驱动部件11分别使所设置的多个螺杆15绕轴线旋转。另外，这种情况下，多个螺杆15的各自绕轴线旋转的方向和速度为任意设定事项。

投入部件12用于将作为高分子复合材料的原材料的合成高分子的主剂和生物质由来成分的过剩含水物投入到缸体13的内部。该被投入的材料的分量和配合率可以由分别供给合成高分子和生物质由来成分的过剩含水物的供给部12a、12b任意地设定。

另外，在生物质由来成分来源于淀粉质系生物质的情况下，在该投入部件12上有时设有注水部件，该注水部件用于注入该生物质由来成分如后所述那样糊化所需要的水分，从而使该生

物质由来成分成为过剩含水物。

在此，作为合成高分子而被投入到制造装置10中的材料，可以采用通过加热而熔融的热塑性树脂、或通过加热而固化的热固性树脂中的任意一种。

作为能用作热塑性高分子的主剂的材料，优选成形为颗粒状的低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、聚丙烯（PP）、乙烯－醋酸乙烯酯共聚物（EVA）、乙烯－丙烯酸乙酯共聚物（EEA）等聚烯烃系的树脂。

而且，并不限于这些，另外，只要是聚碳酸酯树脂（PC）、聚对苯二甲酸乙二酯树脂（PET）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯（ABS）等具有通过加热而热流动的性质并且通常能挤压成形的材料，则可以没有特别限制地采用。并且，这些热塑性树脂也可以混合二种以上来使用。

另一方面，作为热塑性高分子的主剂，只要使用聚乳酸（PLA）、聚丁二酸丁二醇酯（Poly (butylene succinate)（PBS））、聚己内酯（PCL）等具有生物降解性的材料，则能够获得具有其全部被还原成土的性质、并且从保护环境的方面来看较佳的高分子复合材料。而且，采用付与了テグラノボン（商标）、Macrotec research公司（美国）的ECM Masterbatch（商品名）等付与生物降解性的添加剂的聚烯烃系树脂，从保护环境的方面看来同样较佳。

作为能用作热固性高分子的材料，能列举出环氧树脂、酚醛树脂、不饱和聚酯树脂、脲醛树脂、三聚氰胺树脂、聚酰亚胺、邻苯二甲酸二烯丙酯、醇酸树脂等各种公知的热固性树脂。

这些热固性高分子可以通过将公知的固化剂添加到主剂中、保持规定的形状、并设定为固化温度来进行聚合反应而制成成形品。另外，这些热固性高分子的主剂由于聚合反应前的

单体是低分子量化合物，因此能采取液体、固体、半固体的性状，但至少提高温度就会呈流动状态。

因此，在被设定为比固化温度低的温度的混炼温度下，热固性高分子的主剂和生物质由来成分被混炼。

在这些热固性高分子中，醇酸树脂是多元醇和多元酸缩聚而成的合成高分子，该多元酸在混炼过程中也与生物质由来成分表面的羟基（-OH）形成酯键。因此，合成高分子和生物质由来成分之间的界面的亲和性良好，因此能获得微细且均匀的分散构造。

作为这样的多元醇，能举出丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

作为多元酸，能列举出邻苯二甲酸酐、马来酸酐、己二酸等。

而且，作为固化剂，能举出有机过氧化物（过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯等）。

而且，也可以采用环氧化物代替上述多元醇。这种情况下，环氧化物被混炼时，其3元环开裂，与周围的水分子加成而形成2价的多元醇，即合成与上述情况同样的醇酸树脂。另外，混炼时未反应的环氧化物在之后设定为固化温度而形成成形品时，3元环开环聚合而形成环氧树脂。

作为在混炼工序中投入多元酸的时机，最好是比多元醇（或环氧化物）先投入，优先与生物质由来成分的表面发生化学反应（酯化）。原因在于，由此，生物质由来成分的表面被改性，能期待进一步提高对合成高分子的亲和性。这样，在混炼工序的前段，使生物质由来成分的过剩含水物与一部分多元酸发生化学反应而进行表面改性之后，再投入其余的多元酸和多元醇（或环氧化物）来进行混炼。

另外，投入固化剂的时机可以在混炼工序的前一半、后一半和脱水工序的前后任一时刻，但通过实验导出最佳条件。

作为能用作蜡的材料，是在常温下是固体、且加热时在比合成高分子的主剂低的温度下熔融并且粘度低的有机化合物。该蜡（C）是从天然物中提取的，或是工业合成的，但最好是有机化合物中的链状烃的主链的碳原子数包含在10～100的范围内的材料。

蜡在混炼工序中比合成高分子的主剂先熔融，与水形成混合液相。因此，混炼物的粘性降低，混炼部件50的负担减轻并且混炼性提高。而且，先熔融的蜡吸附于生物质由来成分上，并促进该生物质由来成分扩散到合成高分子的主剂的熔融体中。

该碳原子数小于10时，熔融的蜡在混炼温度下容易气化，会在脱水工序中与水一起被排出到外部。

并且，碳原子数大于100时，熔融的蜡的粘度变大，难以形成与水的混合液相，无法对提高混炼性做出贡献。

作为蜡中的从天然物中提取的物质，能列举出饱和脂肪酸。所谓饱和脂肪酸是指链状烃的一元羧酸，是由$CH_3(CH_2)_nCOOH$的结构简式表示的化合物，适用于本发明的是n为9以上的化合物。

该饱和脂肪酸的位于其末端的羧基（COOH）是亲水基，链状烃的部分（$CH_3(CH_2)_n$）是疏水基（亲油基）。

因此，熔融的饱和脂肪酸的疏水基成为中心，亲水基朝向外侧而形成与水之间的界面，容易形成与水的混合液相。而且，在与水的混合液相中，饱和脂肪酸形成球状胶束，因此具有在脱水工序难以随着水被排出到外部的特征。

并且，与水的混合液相中的饱和脂肪酸的球状胶束由于混

炼而微细化，同样地扩散到整个混炼物中。位于球状胶束的表面的饱和脂肪酸的羧基（COOH）与生物质由来成分接触时，与其表面的羟基（OH）发生酯化反应而进行化学结合（化学吸附）。

通过这样的化学反应，生物质由来成分的表面被饱和脂肪酸化学修饰，亲水性消失而亲油性提高。由此，生物质由来成分具有容易扩散到合成高分子的主剂的连续相中的优良的性质。

另一方面，作为蜡中的工业合成的合成物，能列举出通过茂金属催化剂所代表的单活性中心催化剂聚合了的烯烃树脂（特别是丙烯系、乙烯系）。

作为具体例子，能列举出丙烯或乙烯的单体的均聚物、这些单体与α-烯烃之间的共聚物。还有，作为α-烯烃，能列举出乙烯、1-丁烯，1-戊烯、1-已烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯等。共聚物也可以是嵌段共聚物、无规共聚物、无规嵌段共聚物中的任一种。

另外，蜡也可以将二种以上的上述有机化合物混合来使用。

由单活性中心催化剂聚合而成的烯烃树脂的蜡与由齐格勒-纳塔催化剂所代表的多活性中心催化剂所聚合的情况相比，侧链的分支、分子量、晶体粒径的分布均匀化。

若采用由单活性中心催化剂聚合而成的烯烃树脂的蜡，尽管分子量比天然蜡大，但熔融粘度低，因此维持良好的混炼性而对在脱水工序中水的高效排出做出贡献。

相对于上述合成高分子和上述生物质由来成分的总量100重量份，这些蜡的配合量最好包含于1～20重量份的范围内。

蜡的配合量少于1重量份时，无法确认混炼性的提高效果，也无法确认脱水工序中的水的高效排出效果。

另一方面，蜡的配合量多于20重量份时，制造的高分子复合材料的平均分子量降低，并且成形品的机械性质降低。

作为能用作生物质由来成分的过剩含水物的材料，能列举出浸渍于水中规定时间之后除去水分的生米、进行了去除芯或表皮并适当整齐地碎成一定大小那样的简单的处理而得到的玉米、马铃薯、甘薯等淀粉系的谷物。

这些淀粉系的谷物在规定量以上的水分的存在下被置于通常的混炼温度Tz（100~200℃）下，水分子进入而引起晶体结构破坏的糊化。这样糊化了的淀粉（生物质由来成分）从分子链相互间的氢键的束缚中解放出来，因此具有容易微细且均匀地分散到熔融的热塑性高分子中的性质。

而且，只要如上所述那样在投入部件12上设置有注水部件，有时将这些淀粉系的谷物投入到制造装置10中的同时，适当地进行补充使淀粉糊化所需的水分的注水，调整过剩含水物。

接着，作为能用作生物质由来成分的过剩含水物的材料，能列举出使木质纤维素或以纤维素为主要成分的草木质系生物质、或蟹壳和虾壳等甲壳质系生物质等在水中微细化而成的悬浮液。这样的悬浮液除了可以采用上述专利文献2中所列举出的高压均化器而在水中对生物质进行物理粉碎的情况之外，也可以采取进行化学处理而形成的方法。另外，在此所谓过剩含水物除了指如上所述那样人为地在生物质中加入水分而构成的材料之外，也指本来就包含水分的生物质本身，只要是含有在混炼工序中最终被脱水的水分的材料，全部成为对象。

例如，采用木材作为生物质的情况下，有时实施将该木材进行机械粉碎的前处理，制成最大直径为几mm左右的尺寸的粒状或片状，当然也可以将木材制成几mm以下的尺寸的微粒的集合体来适当采用。另外，作为那样的微粒的集合体，也包括从

生物质经由化学工序而提取的纤维质体。

可以说，这些木材的微小粉末体是即使不人为地加入水分，也能利用吸湿作用而含有十几wt%～几十wt%水分的过剩含水物。这样的木材的微小粉末体（或稻皮等）能不经过干燥处理等特别的工序就原样投入到制造装置10中。

这样，生物质具有几mm左右的最大直径的尺寸的效果，能列举出：即使生物质的含水量很多的情况下，在从投入部件12将生物质原料投入到制造装置10中时，也能够防止堵塞。

另一方面，在生物质是几mm以下的微粒的集合体并且由于吸湿而含水量很多、投入部件12发生堵塞的情况下，相反，通过人为地使水浸到该集合体中而进一步增加含水量，可以避免堵塞。

这样，通过使水进一步浸到本来就含有水分的生物质的过剩含水物中，除了上述避免堵塞的效果之外，还能获得容易飞散的微粒的集合体的处理简便化、生产效率提高这样的效果。

并且，微粒的集合体内含的空气被置换成水之后，与合成高分子混炼。由此，所制造的高分子复合材料能获得残留的气泡减少、缺陷变少这样的效果。

另外，有时还将使合成高分子和生物质由来成分之间的相容性提高的相容剂进一步送入到投入部件12中。该相容剂例如可以采用饱和羧酸、不饱和羧酸或它们的衍生物。而且，也能使用通过不饱和羧酸或其衍生物使合成高分子改性的材料。

另外，不论无机、有机物质，也能够添加硅石或纤维状的物质等，将这些添加剂成分微分散到高分子复合材料中。

缸体13通过以下方式构成：以具有投入部件12的原料投入区间A作为最上游，以具有取出部件17的部分作为最下游，该最上游和最下游之间至少被分成混炼区间B、脱水区间C（C1、

C2、C3）、再加压区间D。而且，在缸体13的周围设有用于将缸体13内部设定为混炼温度Tz（参照图1的（c））的加热器（未图示）。

混炼区间B是这样的区间：在规定压力和混炼温度Tz的条件下将从投入部件12投入的合成高分子的主剂、生物质由来成分的过剩含水物和相容剂进行混炼。由此，生物质由来成分在混炼物中微细化，适当地与相容剂发生化学反应，从而付与与合成高分子之间的亲和性，均匀地分散到混炼物中。

脱水区间C可以进一步分成加压脱水区间C1、常压脱水区间C2、减压脱水区间C3，这些区间至少分别设有1个以上的脱水部件40（参照图1的（b））。

在此，加压脱水区间C1是这样的部分：如图1的（c）所示，在比该混炼温度Tz下的饱和蒸气压Pz低且比大气压P0高的设定压力Pa、Pb的条件下对混炼物所包含的水分进行脱水。

通过在这样的设定压力Pa、Pb下进行脱水处理，边使混炼物的含水量不急剧地、逐渐降低，边进一步混炼。由此，抑制在混炼物中微细化而分散的生物质由来成分的再聚集并且进一步进行微细化、分散化。

常压脱水区间C2是这样的部分：如图1的（c）所示，在接近于大气压P0的设定压力Pc、Pd的条件下对通过了加压脱水区间C1的混炼物中所含的水分进行脱水。通过在这样的设定压力Pc、Pd的条件下进行脱水处理，含水量降低了的混炼物边进一步逐渐降低含水量边进一步进行混炼。由此，抑制在混炼物中微细化而分散的生物质由来成分的再聚集并且进一步进行微细化、分散化。

减压脱水区间C3是这样的部分：如图1的（c）所示，在比大气压P0低的设定压力Pe的条件下通过强制减压装置30对通

过了常压脱水区间C2的混炼物中所含的水分进行脱水。通过在这样的设定压力Pe下进行脱水处理，混炼物所包含的水分大部分被除去。

另外，减压脱水区间C3连接的真空凝气阀31用于冷却气化的蒸气而恢复成液体，防止高温的饱和水蒸气进入到强制减压装置30中来抑制强制减压装置30劣化。

这样，通过在脱水区间C中使付与混炼物的压力从混炼温度Tz下的饱和蒸气压Pz逐级地降低之后来进行脱水，能够抑制生物质由来成分的再聚集，并且促进生物质由来成分的微细化、分散化。

再加压区间D是这样的部位：继续对脱水处理结束后的混炼物进行混炼，并且进行再加压而付与从取出部件17取出所需要的压力。由此，生物质由来成分微细地分散的高分子复合材料的熔融体从取出部件17被取出。

螺杆15在其轴杆周围形成有螺旋状的梯级16，通过绕轴线旋转，梯级16付与压力而将混炼物从缸体13的上游朝着下游挤出。

如图1的（b）的局部剖视图所示，脱水部件40含有过滤板41、隔绝壁42以及调压部件45而构成。

这样构成的脱水部件40用于通过调压部件45对缸体13内的混炼物付与任意的设定压力Px（x=a、b、c、d、e），该设定压力Px比混炼温度Tz下的饱和蒸气压Pz低且比大气压P0高。由此，脱水部件40能够使混炼物中所含的水分不急剧地、逐渐地进行脱水。

过滤板41被配置成为封闭被设置在缸体13的壁面上的开口，用于隔开缸体13的内部及其外部并且选择性地过滤混炼物中所含有的水分。作为这样的过滤板41的结构，能列举出在板

面上设有多个孔、该板面沿着缸体13的内壁面被固定的结构。

隔绝壁42用于形成使被过滤板41过滤的水分气化的气化空间V并且使该气化空间V与大气隔绝。作为这样的隔绝壁42的结构，能列举出有底的容器以其开口与设置在缸体13上的开口大致一致的方式被固定、进一步使过滤板41抵接而将过滤板41固定的结构。

调压部件45由压力计43和节流阀44构成，用于将气化空间V的气压设定为规定的设定压力Px（x=a、b、c、d、e），该压力计43用于测量气化空间V的气压，该节流阀44用于可变地对从气化空间V通过隔绝壁42而向大气侧释放的气体（水蒸气）付与流动阻力。

通过适当地调节该节流阀44的节流量，能够将气化空间V的气压设定为从混炼温度Tz下的饱和蒸气压Pz到大气压P0之间的任意的数值。也就是说，若将节流阀44完全地关闭，气化空间V的气压被设定为该饱和蒸气压Pz，若节流阀44完全地打开，则被设定为大气压P0。进一步与强制减压装置30连接，能将气化空间V的气压设定为大气压P0以下。

另外，该调压部件45在设置于缸体13的多个脱水部件40中使该设定压力Px越接近于取出部件17越小地设定（Pa>Pb>Pc），如已述那样这在抑制生物质由来成分的再聚集方面是最好的。

而且，设定压力Px以被投入的液状试剂不被气化而排出的方式被适当设定为水分优先被排出。

然后，通过将多个被设置在缸体13上的脱水部件40中的位于最下游的脱水部件40设成比大气压P0的压力低的设定压力Pe（P0>Pe），能够使从取出部件17挤出的混炼物更完全地脱水。

（制造装置的动作说明）

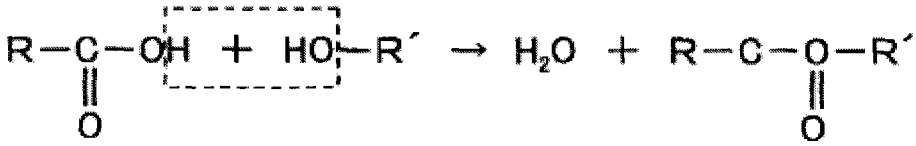
接着，参照图1的（a）、图1的（b）以及作为水的状态图的

图1的（c）对制造装置10的动作和脱水部件40的功能进行说明。

合成高分子的主剂、生物质由来成分的过剩含水物和其他必要的成分（蜡、相容剂等）通过投入部件12被投入到制造装置10的内部，在设定的混炼温度下被混炼部件50混炼。这样一来，活化的水进入到生物质的分子链间而使该分子间的结合松动。并且，利用通过混炼所付与的机械能量，生物质开裂而进行微细化。

并且，熔融了的蜡与水形成低粘度的混合液相，使混炼物整体的粘性降低而提高混炼性，并且吸附在生物质由来成分的表面。而且，具有羧基的其他化合物（相容剂、脂肪酸、多元酸等）通过下式（3）所示的脱水反应（酯反应），将生物质由来成分表面（R'）的羟基（OH）置换为具有酯键的取代基。由此，生物质由来成分的亲水性降低，与水分的结合变弱，在下一脱水工序中可以实现高效的脱水。

[化学式1]



到达位于被设置在缸体13中的最上游的脱水部件40a的混炼物在从螺杆15付与的压力的作用下，被押靠在过滤板41上，所含的水分选择性地通过该过滤板41，蓄积在气化空间V中。蓄积在该气化空间V中的水分的混炼温度为Tz，在被设定为比其饱和蒸气压Pz低的压力Pa的气化空间V中，该蓄积的水分气化。该气化的水分（水蒸气）通过调压部件45的节流阀44而释放到大气中。

在该脱水部件40a中，设定压力Pa和大气压P0之间的压差

小，因此混炼物的脱水不急剧地进行，就成为含水量降低的状态，被混炼的同时被挤出到下游的脱水部件40b中。

即使在下一脱水部件40b中，也同样地在被设定为比饱和蒸气压Pz低的压力Pb的气化空间V中蓄积的水分被气化而释放到大气中。

下面，这样在设置于下游侧的脱水部件40（40c、40d、40e）中反复同样的动作，混炼物逐级地逐渐进行脱水并被混炼，因此可以抑制生物质由来成分的再聚集。

然后，脱水完成了的混炼物以分散有生物质由来成分的高分子复合材料的熔融体的形式，从取出部件17中被取出，并且通过造粒机（省略图示）等成形为米粒状的颗粒等（高分子复合材料组合物）。

该颗粒被再加热而熔融之后，注入到模具中而形成为块状的成形品，或者进行拉伸加工（例如膨胀法、压延加工法、T－冲模法、吹塑法等）形成为片状的成形品，或通过发泡而形成为发泡成形品，能够用作制造通常的高分子加工成形品的原料。

另外，也可以不经由这样颗粒的成形而由从取出部件17中挤出的高分子复合材料的熔融体直接制造这样的成形品。

以上的实施方式是用于说明本发明的一个例子，本发明不限于上述实施方式，在发明的主旨的范围内能进行各种变形。例如，制造装置10只要至少设有加压脱水区间C1，有时不需要特别地设置常压脱水区间C2和减压脱水区间C3。原因在于，在混炼温度Tz下，在比大气压P0高的压力下能够充分地进行脱水（使水分气化）这一情况从图1的（c）的水的状态图被充分地证实。

而且，图示的缸体13的分区（A、B、C1、C2、C3、D）

是举例说明，也能在这些分区之间适当地设置其他的分区（例如，在常压脱水区间C2和减压脱水区间C3之间设置混炼区间B、设置多个原料投入区间A等）。

对那样的其他具体的应用例子举例说明。从投入部件12投入生物质（木材的粉碎物或稻壳的未处理物等）和相容剂，在第1原料投入区间A将两者混炼。在该原料投入区间A中，生物质进一步被粉碎而微粒化，并且使相容剂吸附在生物质的表面上，提高与之后投入的合成高分子的亲和性。

接着，在第2原料投入区间（未图示）中，投入合成高分子的主剂和其他需要的试剂，与生物质一起混炼。由此，生物质由来成分微细且均匀地分散到合成高分子的连续相中。

另外，作为制造装置10的结构，脱水区间C1、C2、C3能采取位于第1原料投入区间A和第2原料投入区间（未图示）的中间工序的情况、位于第2原料投入区间（未图示）的后工序的情况中的任一情况。另外，也能采取在任意区间的中间追加混炼区间B的情况。

第2实施方式

下面，参照图2的（a）所示的纵剖视图，说明本发明的高分子复合材料的制造装置的第2实施方式。另外，在图2的（a）中与图1相同或相当的部分用同一附图标记表示，引用已有的记载，省略详细的说明。

第2实施方式的制造装置10'适用于下述情况：作为用作高分子复合材料的原料的生物质由来成分的过剩含水物，采用了悬浮液那样的含水量多且流动性高的材料。

这样的制造装置10'其结构的特征在于，采用了将生物质由来成分的过剩含水物压入缸体13的内部的压入部件20和轴径变化的螺杆15'这一点。并且，高分子复合材料的原料被投入的区

间被分割成合成高分子的主剂被投入的主剂投入区间A1以及被设置在该主剂投入区间A1的下游并且生物质由来成分的过剩含水物的悬浮液被投入的悬浮液投入区间A2。

压入部件20经由设置在缸体13的悬浮液投入区间A2的注入口14而被连接，其包括：填充有生物质由来成分的过剩含水物的储液部21；付与将生物质由来成分的过剩含水物从该储液部21注入到缸体13中的驱动力的电动机22；防止该被注入的生物质由来成分的过剩含水物的逆流的止回阀24；以及调节被注入到缸体13中的生物质由来成分的过剩含水物的注入量的节流阀25。

另外，该注入口14附近的缸体13的内部处于合成高分子混炼物被加压的状态，因此压入部件20需要在比这更大的压力下压入生物质由来成分的过剩含水物。而且，也可以在压入部件20上适当地设置加热过剩含水物的加热部件，使得被压入的过剩含水物不降低混炼物的温度。

假设，将这样的流动性高的生物质由来成分的过剩含水物像第1实施方式的制造装置10那样与合成高分子混合而投入到缸体13时，两者有可能在投入部件12的内部分离，生物质由来成分的配合比例变动，混炼物产生配合比例的不均匀。不过，通过如第2实施方式的制造装置10'那样从设置在下游侧的注入口14将流动性高的生物质由来成分的过剩含水物压入，能够始终以恒定比例且没有不均匀地将生物质由来成分投入到混炼物中。

然后，从压入部件20压入的材料不限于上述生物质由来成分的过剩含水物，例如有时也压入如上所述的多元酸、多元醇、有机过氧化物这样的在混炼工序中配合的各种液状试剂。

而且，压入部件20不限于如图2所示那样配置单个，有时根

据目的而配置多个，而且，配置的位置也不限于脱水部件40的上游，有时也配置在脱水部件40的下游。原因在于，上述那样的液状试剂最好在充分进行脱水之后压入到混炼物中。

其次，在设置于加压脱水区间C1或常压脱水区间C2的脱水部件40（40a、40b、40c、40d）的设置部位，螺杆15'的轴径形成为比上游侧的直径大。通过这样构成螺杆15'，混炼物比上游侧更进一步加压，即使含有的水分被除去而混炼物的容量减少，也可以至少维持对该混炼物付与的压力。

并且，在设置于减压脱水区间C3的脱水部件40（40e）的设置部位，螺杆15'的轴径形成为比上游侧的直径小。通过这样构成螺杆15'，混炼物在该区间中，自螺杆15'对混炼物付与的压力被解除（减压），并且混炼物形成为比大气压P0低的低压，促进脱水。

并且，在通过了脱水区间C1、C2、C3的再加压区间D中，螺杆15'的轴径形成为比上游侧的直径大。通过这样构成螺杆15'，经脱水的混炼物在该区间中被再加压而从取出部件17中取出。

而且，在上述的第2实施方式的说明中，示出了合成高分子的主剂从投入部件12投入到缸体13的内部、包含生物质由来成分的悬浮液从压入部件20投入到缸体13的内部的例子。

作为第2实施方式的其他的应用例子，有时将合成高分子的主剂和淀粉质系生物质（生米等）从投入部件12投入到缸体13的内部，将压入部件20作为注水部件而将水注入到缸体13的内部。

这种情况下，压入部件20可以采用具有调节流量和温度的功能的通常的供给热水部件。然后，淀粉质系生物质（生米等）与合成高分子的主剂一起被混炼并吸收被注入的水而成为过剩

含水物，然后进行糊化。

（第3实施方式）

下面，参照图2的（b）所示的纵剖视图，说明本发明的高分子复合材料的制造装置的第3实施方式。还有，在图2的（b）中与图1和图2的（a）相同或相当的部分用同一附图标记表示，引用已有的记载，省略详细的说明。

第3实施方式的制造装置10''与第2实施方式的情况相同地适用于下述情况，即，采用了悬浮液那样的含水量多且流动性高的材料作为用作高分子复合材料的原料的生物质由来成分的过剩含水物的情况。

并且，制造装置10''的结构的特征在于，采用了梯级16的间距变化的螺杆15''这一点。

随着这样朝向螺杆15的下游，梯级16的间距变小时，付与混炼物的压力增大，相反间距变大时，付与混炼物的压力减小。

因此，在设置于加压脱水区间C1或常压脱水区间C2的脱水部件40（40a、40b、40c、40d）的设置部位，螺杆15''的梯级16的间距形成为小于上游侧的间距。并且，在设置于减压脱水区间C3的脱水部件40（40e）的设置部位，螺杆15''的梯级16的间距形成为大于上游侧的间距。

通过这样构成螺杆15''，在与第2实施方式的情况相同的条件下，混炼物在设有脱水部件40的位置被加压或被减压，逐级地促进混炼物的脱水。

（第4实施方式）

接着，参照图3所示的剖视图，说明本发明的高分子复合材料的制造装置的第4实施方式。上述图1和图2的制造装置10是不间断地同时进行原料的投入工序、混炼工序、混炼物的取出工序各工序来连续地制造高分子复合材料的连续式装置。与

此相对，第4实施方式的制造装置60分别按顺序反复进行原料的投入工序、混炼工序、混炼物的取出工序等各工序来断续地制造高分子复合材料的间歇式装置。

该制造装置60包括投入部件12（料斗）、混炼部件62以及脱水部件40。在此，混炼部件62包括驱动部件（未图示）、壳体63以及转子65。

而且，图3的（a）~（c）是与转子65的旋转轴正交的截面，表示沿其长度方向不同（分别包括投入部件12、脱水部件40、取出部件67）的制造装置60的剖视图。

还有，在图3中，与图1相同或相当的部分用同一附图标记表示，引用已有的记载，省略详细的说明。

混炼部件62的结构中包括壳体63和转子65，用于在设定的混炼温度下将投入的合成高分子的主剂、生物质由来成分的过剩含水物和其他材料搅拌而混炼，形成微细且均匀的高分子复合材料。

壳体63设有投入合成高分子的主剂和生物质由来成分的过剩含水物的投入部件12和将混炼物取出到外部的取出部件67。

该投入部件12经由第1开闭部件61与壳体63内部的混炼空间W相连通，将该第1开闭部件61设成“开状态”时，可以将合成高分子的主剂和生物质由来成分的过剩含水物从投入部件12投入到混炼空间W中。另一方面，将第1开闭部件61设成“闭状态”时，在混炼空间W和投入部件12之间流通的气体的流动也被切断。

取出部件67经由第2开闭部件68与壳体63的混炼空间W相连通，将该第2开闭部件68设成“开状态”时，能取出处于混炼空间W内的混炼物。另一方面，将第2开闭部件68设成“闭状态”时，在混炼空间W和取出部件67之间流通的气体的流动也被切

断。

这样，将第1开闭部件61和第2开闭部件68设成“闭状态”时，混炼空间W成为封闭空间，混炼空间W被保持在设定的混炼温度Tz下的饱和蒸气压Pz（>P0：大气压）下（参照图1的（c））。

转子65用于在形成为封闭空间且被设定为混炼温度的壳体63的混炼空间W中旋转来使混炼物混炼。在图3中举例说明了该转子65以旋转方向互为反向的两个旋转体为了卷进来自投入部件12的投入物并向取出部件67挤出混炼物的方式进行旋转，但不限于这样的实施方式，能使用公知的转子。

如图3的（b）所示，脱水部件40被设置在贯穿设于壳体63的混炼空间W的开口上，用于调节封闭空间的压力，并利用该调节后的压力进行混炼物的脱水。

过滤板41用于隔开壳体63的混炼空间W和外部，并且选择性地过滤混炼物中所含有的水分。

隔绝壁42形成有经由过滤板41与混炼空间W相连通的气化空间V，并且设置有调压部件45。

调压部件45用于调节形成为封闭空间的混炼空间W的气压而设定为设定压力，具有压力计43和节流阀44。

另外，图3的（b）的脱水部件40与图1的（b）所示的脱水部件相同，但在本实施方式的制造装置60中，混炼空间W的上部也起到与连通的气化空间V相同的作用。因此，也能采取不设置过滤板41和隔绝壁42而直接在壳体63上设置调压部件45的结构。

而且，在图3中虽未图示，但在制造装置60中，也能采取设有压入部件20（参照图2）的结构。

（制造装置的动作说明）

接着，参照图3，进行制造装置60的动作说明。

第1开闭部件61形成为“开状态”、第2开闭部件68形成为“闭状态”，通过投入部件12将合成高分子的主剂、生物质由来成分的过剩含水物以及其他需要的成分（蜡、相容剂等）投入到制造装置60的内部。然后，将第1开闭部件61设成“闭状态”而将投入物设定为混炼温度并通过混炼部件62进行混炼。

然后，适时使调压部件45动作，使处于混炼空间W的水分变成水蒸气，释放到外部，或者从未图示的压入部件20（参照图2）投入需要的液状试剂。而且，根据需要通过强制减压装置30（参照图1的（a））使混炼空间W减压成比大气压低，完全地进行脱水。

接着，将第2开闭部件68设成“开状态”，从取出部件67中取出混炼空间W内的混炼物。通过反复以上的工序，批量生产高分子复合材料。

作为由以上所述的高分子复合材料的制造装置10、10’、10”、60混炼的合成高分子的主剂，可以采用热塑性高分子和热固性高分子中的任一种。而且，对于适当添加到这些合成高分子的主剂中的试剂(包含热固性高分子的固化剂),针对其种类、性状、添加方法，能采用公知的试剂。而且，将那样的试剂与主剂混合的部件，不限于举例说明的实施方式的部件，根据实例能采用最合适的部件。

而且，合成高分子的主剂、生物质由来成分的过剩含水物和其他需要的成分（蜡、相容剂等）从投入部件12被投入的顺序以及实施脱水的时机和次数是任意的。

也就是说，除了将上述成分全部投入到一台机器里进行混炼、脱水而后取出的情况之外，例如，也能采取如下情况：先行投入生物质由来成分的过剩含水物以及相容剂进行混炼、脱水，然后投入合成高分子的主剂进行混炼，再取出混炼物。

<关于高分子复合材料的生物质浓相体>

只要预先准备高比例地配合有生物质由来成分的高分子复合材料的生物质浓相体，将其与合成高分子一起混炼，就能任意地稀释生物质由来成分的浓度，制造树脂成形品。

而且，采用这样的制造方法，能够不夹杂水分地批量生产均匀分散有生物质由来成分的复合材料。并且，不需要具有上述这样的脱水部件40的特殊的制造装置10，能利用通常的成形装置简便地批量生产生物质复合材料。

而且，生物质由来成分以单体放置时，由于表面氧化，与合成高分子的亲和性降低，但只要成形为该浓相物，由于生物质由来成分的颗粒被合成高分子覆盖，所以难以进行氧化等的材质恶化。

下面，对最适合于那样稀释来使用的高分子复合材料的生物质浓相体（以下简称为“浓相体”）进行说明。另外，将包含于该生物质浓相体中的合成高分子定义为第1合成高分子，将之后稀释所用的合成高分子定义为第2合成高分子。

作为能用作第1合成高分子的合成树脂，没有特别的限定，但优选使用丙烯系树脂和乙烯系树脂等烯烃树脂。

这些丙烯系树脂和乙烯系树脂的聚合方式没有特别的限定，聚合度也包括单体的结合数为从10到小于100的低聚物（蜡）、超过100的聚合物这两者。

然后，为了制造生物质由来成分形成均匀且微细的分散相的复合材料，最好第1合成高分子采用利用了分子设计的自由度高的单活性中心催化剂的聚合方式，以具有后述的熔解温度特性的聚合度被合成。

作为构成该浓相体的第1合成高分子所应具备的特性，能列举出在制造浓相体的混炼温度下，具有良好的流动特性。

对于第1合成高分子所能够采用的上述热塑性树脂中的结晶性高分子，可以将由差示扫描量热仪（DSC;Differential Scanning Calorimetry）测量的熔解温度作为评价流动特性的指标。

也就是说，使结晶性高分子的温度连续变化，并且由DSC检测结晶熔解而从固体变化成液体时的转变热，能知道任意温度下的第1合成高分子的固体-液体比例。

并且，一般而言，在任意温度下，液体比例越高，全部为液体的情况下，熔解峰越处于低温，粘性低且流动性优异。

另外，对于热塑性树脂中的非晶性高分子，由于无法观测结晶性高分子那样的熔解现象，因此可以采用由DSC测量的玻璃化转变温度作为评价流动特性的指标。

在以作为结晶性高分子的丙烯系树脂为主要成分的第1合成高分子中，理想的是，由DSC测量的熔解温度包含在50℃～150℃的范围内。

在以作为结晶性高分子的乙烯系树脂为主要成分的第1合成高分子中，理想的是，由DSC测量的熔解温度包含在50℃～120℃的范围内。

在此，所谓熔解温度是指从由JISK7121所确定的熔解开始温度Tim到熔解结束温度Tem的温度范围。

该第1合成高分子的熔解开始温度Tim小于规定的上述温度范围的下限（50℃）时，有时第1合成高分子在通常的使用温度（常温）下部分地熔解，作为最终产品的生物质复合材料的表面具有发粘的感觉。

另外，第1合成高分子的熔解结束温度Tem高于规定的上述温度范围的上限的高温时，有时在通常的同一系统的合成树脂的混炼温度下，残留有未熔解的部分，作为最终产品的生物质

复合材料有时包含内部缺陷。

为了具有这样规定的温度范围的熔解温度，第1合成高分子最好是通过上述单活性中心催化剂进行聚合的烯烃树脂（丙烯系树脂、乙烯系树脂）。

原因在于，这些结晶性高分子的熔解温度与该高分子的一维构造有紧密的关系，因此由能精密地控制一维构造的单活性中心催化剂进行聚合较佳。能实现这样的被精密控制的一维构造的情况认为是由于该单活性中心催化剂的与聚合反应相关的部分具有单一的性质，因此聚合反应均匀化。

由单活性中心催化剂合成的情况下，与由齐格勒-纳塔催化剂所代表的多中心催化剂合成的情况相比，等侧链的分支很少，分子量、晶体粒径的分布均匀化的烯烃树脂被聚合。因此，能获得由DSC测量的熔解温度处于规定的范围所包含的任意的温度范围内且熔解峰的形状尖锐的烯烃树脂（第1合成高分子）。

在此，对第1合成高分子含有链状烃的主链的碳原子数包含于10～100的范围内的蜡的情况进行考察。该蜡是工业合成的合成树脂，或是从天然物中提取的天然树脂，在常温下都是固体，加热而熔融之后，显示出比第2合成高分子低的粘度。因此，配合有该蜡的浓相体与第2合成高分子混合而混炼时，蜡成分先行熔融。这样一来，混炼物的粘性降低，混炼装置的负担降低并且混炼性提高，生物质由来成分均匀且微细地分散到第2合成高分子连续相中。

在此，蜡的主链的碳原子数小于10时，蜡的熔点为低温，在常温下显示为液体，所制造的生物质树脂的表面具有发粘的感觉。

而且，蜡的主链的碳原子数大于100时，蜡的熔点为高温，熔融粘度变大。这样一来，生物质由来成分在第2合成高分子的

连续相中的分散性降低。

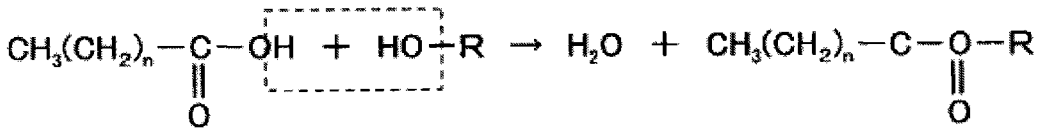
作为蜡，能列举出饱和脂肪酸作为天然树脂的蜡。

所谓饱和脂肪酸是指链状烃的一元的羧酸，是$CH_3(CH_2)_nCOOH$的结构简式所表示的化合物，优选适用于本发明的是n为9以上的饱和脂肪酸。

该饱和脂肪酸的位于其末端的羧基（COOH）为亲水基，链状烃的部分（$CH_3(CH_2)_n$）为疏水基（亲油基）。

因此，饱和脂肪酸的末端的羧基（COOH）与生物质由来成分（R）表面的羟基（OH）通过下列式所示的脱水反应（酯反应）而进行化学结合（化学吸附）。

[化学式2]



通过这样的化学反应，生物质由来成分的表面的羟基（OH）被饱和脂肪酸进行化学修饰，亲水性消失，亲油性提高。由此，生物质由来成分的分散相具有容易扩散到第2合成高分子连续相中的优良的性质。

作为合成树脂的蜡，优选利用上述的单活性中心催化剂聚合的烯烃树脂。这样，与具有同样的融点（或熔融粘度）的天然树脂的蜡相对比的情况下，不仅是长链而且具有硬度高的特征，因此能获得机械特性优异的生物质树脂的复合材料。

而且，与具有相同程度的硬度的其他合成蜡（齐格勒-纳塔催化法、高压法等）相对比的情况下，由单活性中心催化剂聚合的烯烃树脂的蜡还具有熔点低且粘度低的特征。

作为构成浓相体的生物质由来成分，能列举出以直链淀粉

或支链淀粉为主要成分的淀粉质系生物质、以木质纤维素或纤维素为主要成分的草木质系生物质、来源于甲壳类动物的甲壳质（或壳聚糖）系生物质（蟹壳、虾壳等），其中，所述直链淀粉是葡萄糖通过α－1,4糖苷键而结合成直链状而成的，所述支链淀粉在分枝上具有α－1,4糖苷键和α－1,6糖苷键这两者的直链。

制造浓相体时，作为这些淀粉质系生物质的前处理，除掉芯或表皮并整齐地碎成一定大小、或者追加糊化所需的水分那样程度的简单的处理就足够。进行了这样的简单的处理的淀粉质系生物质与第1合成高分子一起混炼时，在该过程中淀粉利用含有的水分而糊化、微细化，并均匀地分散到第1合成高分子中。

另外，该含有的水分在制造浓相体的混炼工序的后工序中从设置在混炼装置上的脱水部件排出。

而且，作为浓相体的原料所采用的淀粉质系生物质，不限于这样实施了简单的前处理的谷物，也可以将通过公知方法预先糊化的谷物（采取非晶构造的淀粉）、以公知的方法从这些谷物中提取直链淀粉或支链淀粉的成分而成的材料作为原料。

而且，在采用来源于淀粉的生物质由来成分的情况下，为了促进其微细化，有时在制造浓相体时添加淀粉酶。

该淀粉酶是分子量大约为55000的酶，有α－淀粉酶、β－淀粉酶、葡萄糖淀粉酶，都是工业上大量生产的酶。

α－淀粉酶不规则地切断淀粉的α－1,4糖苷键而水解成多糖或寡糖，β－淀粉酶从末端以2个葡萄糖单位切断淀粉而分解成麦芽糖，葡萄糖淀粉酶切断糖链的非还原末端的α－1,4糖苷键而分解成葡萄糖。

并且，异淀粉酶、支链淀粉酶选择性地切断作为糖类的分支部分的α－1,4糖苷键。

其中，α－淀粉酶从促进来源于淀粉的生物质由来成分的微细化的方面来看较佳。而且，异淀粉酶、支链淀粉酶由于防止生物质由来成分的低分子量化，因此较佳。

不过，在氢离子指数pH5～pH7、温度40℃～80℃的范围内，α－淀粉酶的酶活性被较高地维持。

因此，在制造浓相体时，淀粉酶被投入到淀粉质系生物质中的时机可以采取淀粉系生物质被投入到混炼装置之前、同时、之后的任一时刻，但需要维持不丧失淀粉酶的酶活性的条件。

特别是，在淀粉质系生物质被投入到混炼装置的同时或之后投入淀粉酶的情况下，混炼温度需要设定为不丧失酶活性的范围。这种情况下，被投入的第1合成高分子的熔解温度也最好低至在不丧失酶活性的温度范围内充分地流动那样的程度。

超出淀粉酶的活性条件的范围时，淀粉酶的酶变性而失活，特别是在高温下，淀粉酶的活性的降低速度急剧地变快。举一个例子，存在这样的报告例：在70℃下放置了20分钟时的残留活性是90%，而在75℃下放置了20分钟时的残留活性降低到50%。

另外，相对于淀粉质系生物质100重量份，淀粉酶的添加量最好是0.001～5重量份。在此，淀粉酶的添加量小于0.001重量份的情况下，淀粉的分解速度变慢，在多于5重量份的情况下，过于促进淀粉的分解，生物质由来成分变成低分子量，不佳。

淀粉质系生物质只要被淀粉酶的酶活性分解，也促进糊化反应，生物质由来成分微细且均匀地分散到被一起混炼的第1合成高分子中。

这样，将淀粉酶分解后的α－淀粉酶是不需要的，但没有选择性除掉该α－淀粉酶的部件，因此可以就那样混入到浓相体中，或者将混炼温度设成高温而使其热变性，以抑制了活性

的状态混入。

另一方面，作为以草木系生物质为原料的材料，具体来说，能列举出作为木材工业和纸浆工业等的废弃物的间伐材、建筑解体材等、作为农业废弃物的稻草、豆荚外壳、废纸、经粉碎处理的木片、木粉、锯屑、刨花、竹粉、甘蔗渣、果实壳粉、棉花、人造丝（rayon）等。而且，对这些形状没有特别的限制，能使用纤维状、粉末状的材料。

而且，也可以适当利用如下材料：采用高压均化器在水中对这些草木质系生物质和甲壳质系生物质进行物理粉碎、或者通过化学处理在水中使这些草木质系生物质和甲壳质系生物质微细化而形成悬浮液状。

而且，为了缓和这些生物质由来成分彼此的聚集，在制造浓相体时有时添加碱金属盐。

碱金属盐的种类没有特别的限定，但能列举出碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯等碱金属碳酸盐，还能列举出碳酸钡、碳酸钙、碳酸锶等碱土类金属盐。

这些碱金属盐被添加时，在制造浓相体时，利用碱金属离子和生物质由来成分的亲和性，生物质由来成分间的内聚力变弱，生物质由来成分相对于第1合成高分子的分散性提高。

而且在制造浓相体之后，在储藏中防止微细化了的生物质由来成分再聚集。而且，在将浓相体和第2合成高分子混合时，第2合成高分子中的浓相体的流动性提高，变得容易分散。

另外，相对于100重量份生物质由来成分，碱金属盐的添加量最好是0.001～5重量份。在此，碱金属盐的添加量小于0.001重量份的情况下，生物质由来成分的内聚力不会变弱，在多于5重量份的情况下，生物质由来成分的粘度下降太多，与第1合成高分子之间的混炼性降低，不佳。

另外，在制造浓相体时，与第1合成树脂一起混炼的生物质不限于淀粉质系，即使是草木质系或甲壳质系，也能如上所述利用充分的水分的存在促进向第1合成树脂的连续相中的分散。因此，以提高生物质由来成分的分散性为目的，有时对作为原料的生物质追加水分之后投入到混炼装置中。

而且，在制造浓相体时，有时使饱和羧酸、不饱和羧酸或它们的衍生物等相容剂也一起混炼而使生物质由来成分酯化。

作为这样的饱和羧酸，能列举出琥珀酸酐、琥珀酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、己二酸酐等。作为不饱和羧酸，能列举出马来酸、马来酸酐、桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸酐、衣康酸、衣康酸酐、柠康酸、柠康酸酐、山梨酸、丙烯酸等。

作为不饱和羧酸的衍生物，能使用上述不饱和羧酸的金属盐、酰胺、酰亚胺、酯等。

而且，作为导入这些相容剂的时机，存在以下几种情况：与生物质由来成分、第1合成高分子大致同时投入到混炼装置中的情况；在投入混炼装置之前而实施利用相容剂预先使生物质由来成分酯化的前处理的情况；在投入混炼装置之前实施预先通过不饱和羧酸及其衍生物预先使第1合成高分子变性的前处理的情况。

上述相容剂作用于生物质由来成分时，通过其表面的烃基被置换为酯基（酯化），通常表现出亲水性的生物质由来成分与通常表现出疏水性的合成树脂之间的界面中的低亲和性被改善。由此，提高生物质由来成分与第1合成高分子间的亲和性，因此生物质由来成分在浓相体内不会聚集，与之后配合的第2合成高分子间的亲和性也被提高，因此生物质由来成分微细且均匀地高速分散到被混炼的复合材料中。而且，混炼体的流动

特性也提高，并提高了复合材料的各性质。

在浓相体中，作为生物质由来成分和第1合成高分子的配合比例，相对于100重量份生物质由来成分，第1合成高分子优选为5～100重量份。

第1合成高分子不足5重量份时，就无法通过第1合成高分子将微细化的生物质由来成分的表面全部沾湿。这样一来，将第2合成高分子配合到浓相体而进行混炼时，有时生物质由来成分和第2合成高分子的相容性降低，阻碍了复合材料中的生物质由来成分的均匀分散。

第1合成高分子多于100重量份时，配合的第2合成高分子的分量相对地降低。这样一来，比第1合成高分子相对高粘性且空间占有率低的第2合成高分子的生物质由来成分的扩散变慢，阻碍了生物质由来成分的均匀分散。

浓相体的制造方法

作为进行加热混炼来制造浓相体的制造装置，例如能列举出叶片式混料机、密闭式搅拌机、单螺杆或双螺杆的挤压机等。这些制造装置除了一般所具有的结构之外，还需要具有对混炼体所包含的水分进行脱水的脱水部件。

由于混炼体被混炼的制造装置的内部处于高温、高压的封闭状态，因此只要设有与该制造装置的内部连通的开闭自如的大气开放通路，就能作为这样的脱水部件而发挥作用。

并且，作为脱水部件，只要还可以设置能够使制造装置的内部减压成比大气压低的压力的强制减压装置，就能够更高效地对混炼体所包含的水分进行脱水。

将进行了规定的前处理的生物质、第1合成高分子、适当的相容剂、碱金属盐和水分直接投入到这样的浓相体的制造装置的原材料投入口中。而且，只要作为原料的生物质是来源于

淀粉的生物质，也适当地投入淀粉酶。

然后，将混炼区域设定为规定温度并进行规定时间的混炼，形成生物质由来成分微细地分散到第1合成高分子中的状态。

这样生物质与水一起混炼时，活化的水进入到生物质的分子链间而使其分子间结合松动。并且，利用由混炼付与的机械能量，生物质被破碎而进行微细化。并且，熔融的第1合成高分子（蜡）与水形成混合液相，并吸附在生物质表面上，提高生物质的亲油性。

然后，若从该状态打开脱水部件的大气开放通路，混炼体所包含的水分由于压力差被释放到大气中。并且，也可以使强制减压装置动作而可靠地进行脱水。

最后，从浓相体的制造装置的取出口取出的浓相体的混炼体通过公知的造粒装置进行造粒（颗粒化）。

这样制造的高分子复合材料的生物质浓相体的颗粒是微细化了的生物质由来成分以高比例配合到第1合成高分子中而成的。而且，可以使作为向第1合成高分子中分散的分散促进剂而发挥作用的水分减少来制造这样以高比例配合有生物质由来成分的浓相体。由此，由脱水部件排出的水分也是少量就足够，不会降低浓相体的生产率。

（对于第2合成高分子）

对于配合到浓相体中的第2合成高分子，有时也采取热塑性树脂或热固性树脂，但只要是与第1合成高分子的亲和性良好的材料，则没有特别的限定。

但是，将浓相体与第2合成高分子进行混炼来制造生物质复合材料时，为了确保该复合材料中的生物质由来成分的良好的分散性及其他各特性，第1合成高分子和第2合成高分子最好具有下式的关系，（其中只限于均为结晶性高分子的情况）。

$T1 \leq T2$ ...（2）

在此，T1表示第1合成高分子的由DSC测量的熔解峰温度Tpm，T2表示配合到浓相体中的第2合成高分子的熔解峰温度Tpm。在此，所谓熔解峰温度Tpm是指由DSC测量的熔解峰的顶点的温度（参照JISK7121）。

不过，作为结晶性高分子的合成树脂的由DSC测量的熔解峰一般不是以该顶点的温度Tpm为中心的对称形状。但是，混炼温度被设定为第2合成高分子充分熔解的温度，在该设定温度下，若浓相体和第2合成高分子被混炼，第2合成高分子从固体变成熔融体之前，第1合成高分子先行熔解，成为熔融体，均匀地遍布到整个混炼体中。

并且，熔解峰温度Tpm比第2合成高分子低的第1合成高分子（$T1<T2$）通常具有在混炼温度下的粘度小这样的流动特性。因此，在混炼初期，低粘度的浓相体的熔融体先行填充到固体的第2合成高分子的颗粒的间隙中，因此也能获得使混炼装置的内部流动阻力降低的效果，对复合材料的成形性、生产率的提升做出贡献。

而且，$T1=T2$的情况，是指第1合成高分子和第2合成高分子实质上是相同的合成树脂，可以实现被混炼的混炼物彼此的亲和性极其良好的状态。由此，生物质由来成分均匀分散到整个复合材料中，并且提高了复合材料的成形性、生产率。

（复合材料的制造方法1；第2合成高分子是热塑性树脂的情况）

将作为热塑性树脂的第2合成高分子配合到由上述浓相体的制造方法制造的浓相体的颗粒中，并一起由混炼装置进行混炼。所采用的混炼装置能列举出广泛采用的叶片式混料机、混料辊、密封式混料机、单螺杆或双螺杆的挤压机等。

在将作为热塑性树脂的第2合成高分子和浓相体进行混炼的工序中，有时追加蜡，使得蜡相对于最终被制造的复合材料的总重量的重量占有率包含于0.5～30重量%的范围内。由此，混炼物的粘性降低，混炼装置的负担降低，并且提高混炼性，生物质由来成分均匀且微细地分散到第2合成高分子连续相中。

蜡的重量占有率小于0.5重量%的情况下，无法用蜡将微细化了的生物质由来成分的表面沾湿。这样一来，难以将亲水性的生物质的分散相均匀地扩散到疏水性的合成树脂的连续相中。

另一方面，蜡的配合量多于30重量%的情况下，构成所制造的复合材料的合成树脂成分的平均分子量降低，其机械性质降低。

而且，从这些混炼装置将复合材料的熔融体导入到注塑成形、挤压成形、吹塑成形、膨胀成形等各种热塑性树脂的成形装置中，能够制造如下各种产品：以往采用热塑性树脂加工而成的各种产品、以通过填埋而被还原成土为目的的各种产品、例如家电产品、农林水产业用材料、土木建筑材料、野外休闲用可处理产品、包装用薄膜、垃圾袋、在沙漠、荒地等采用的植树用材料、钓丝、鱼网、包装膜、纸尿布等卫生用品、文具、容器、托盘、杂物等。

（复合材料的制造方法2；第2合成高分子是热固性树脂的情况）

将由上述浓相体的制造方法制造的浓相体与作为热固性树脂的第2合成高分子混合，投入到通常所采用的热固性树脂的成形装置中，能制造生物质复合材料。

所采用的成形装置能具体地列举出压缩成形机、注塑成形机、传递模塑成形机等，能制造以往用热固性树脂制造的各种

产品、车部件、电气部件、电子元件等。

在采用压缩成形机来制造复合材料的情况下，将浓相体和热固性树脂（第2合成高分子）的混合物投入到被设定为固化温度的模具的凹部（模腔）中，加压使其固化。这种情况下，通过加温使高分子复合材料的生物质浓相体流动化，填充到第2合成高分子颗粒的间隙中。之后，进行第2合成高分子的固化反应，能获得生物质由来成分均匀且微细地分散而成的生物质复合材料。

在采用注塑成形机或传递模塑成形机来制造复合材料的情况下，将浓相体和热固性树脂（第2合成高分子）的混合物设定为比固化温度低的温度的流动温度，使混合物流动化。然后，将该流动化的混合物（浓相体 + 第2合成高分子）压入到设定为固化温度的模具中，使混合物固化。

另外，为了实现生物质由来成分的分散相的微细化、均匀化，最好充分搅拌处于流动状态的混合物。

或者，也可以在混合到第2合成高分子中之前，用搅拌机等对浓相体的颗粒进行粉碎处理。这种情况下，被粉碎的生物质由来成分表面是新形成的面，因此容易获得与热固性树脂的亲和性也变高且均匀的分散相。

原因在于，这种情况下，以成形复合材料时通过粉碎处理而被微粒化为前堤，来成形浓相体的颗粒，使得以规定大小（通常从大米粒到豆粒那样的大小）与外界的空气接触的表面积变小。

这不仅较大地确保上述那样粉碎而被微粒化的生物质由来成分的新形成的面，并且抑制浓相体由于表面氧化而发热，付与能长期保存的储藏稳定性。

另外，在上述浓相体的制造工序或复合材料的制造工序

中，有时作为除臭剂而投入平均粒径为50微米以下的硅石粉末、或者投入促进填埋处理时的分解的公知的生物降解性付与剂。

这样，通过利用浓相体，采用通常的混炼装置，能够使生物质由来成分的分散相微细且均匀地分散到合成树脂的连续相中，能简便地批量生产生物质复合材料。

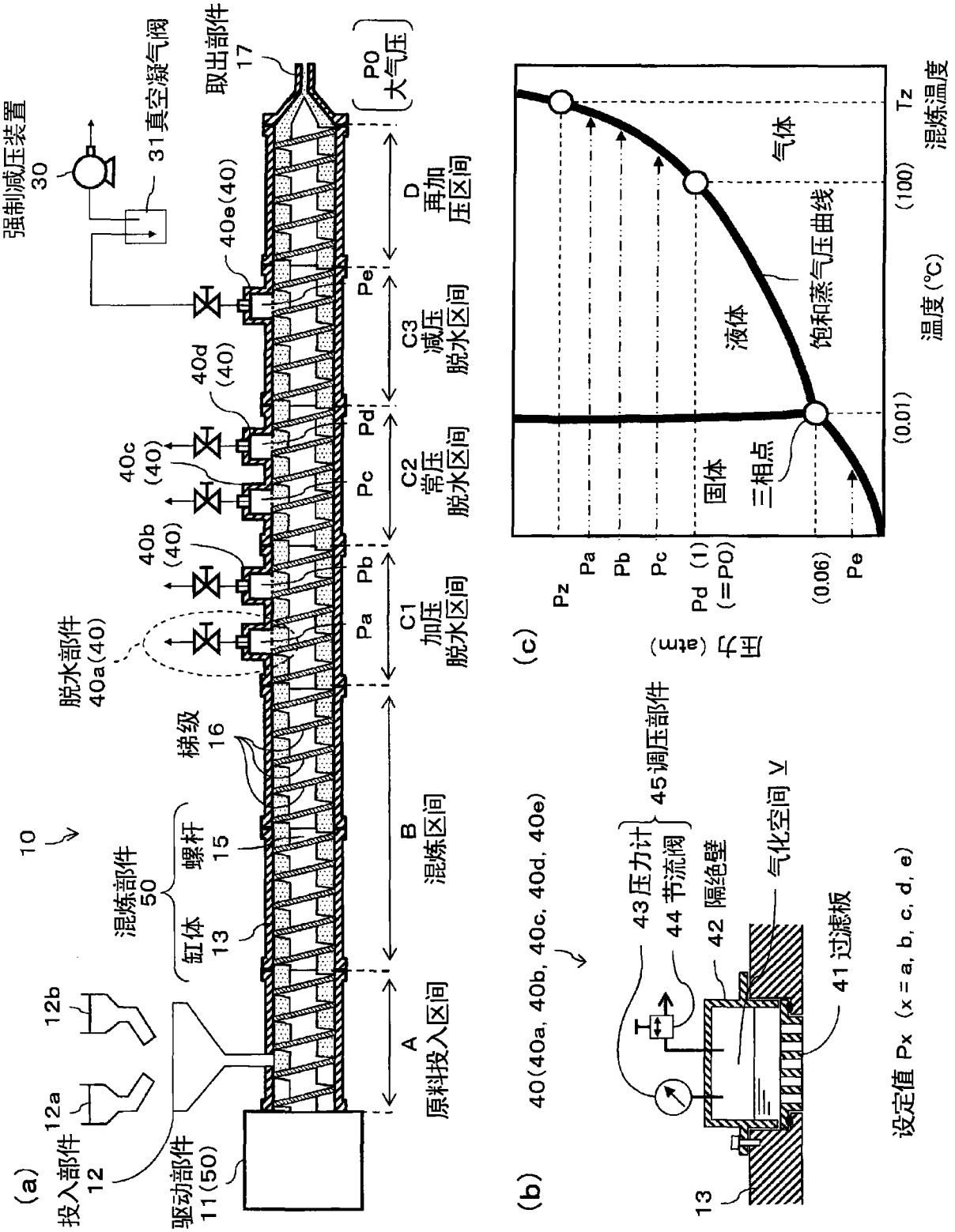

(a)
强制减压装置
30
31真空凝气阀
取出部件
17
P0
大气压
10
投入部件
12
12a
12b
混炼部件
50
螺杆
15
缸体
13
梯级
16
脱水部件
40a(40)
40b
(40)
40c
(40)
40d
(40)
40e(40)
驱动部件
11(50)
A
原料投入区间
B
混炼区间
C1
加压
脱水区间
C2
常压
脱水区间
C3
减压
脱水区间
D
再加
压区间
Pa
Pb
Pc
Pd
Pe
(b)
40(40a, 40b, 40c, 40d, 40e)
43压力计
44节流阀
45调压部件
42隔绝壁
气化空间 V
41过滤板
13
设定值 Px (x = a, b, c, d, e)
(c)
Pz
Pa
Pb
Pc
Pd (1)
(=P0)
Pe
(atm)
压力
固体
液体
气体
三相点
饱和蒸气压曲线
(0.06)
(0.01)
(100)
Tz
温度 (℃)
混炼温度

图 1

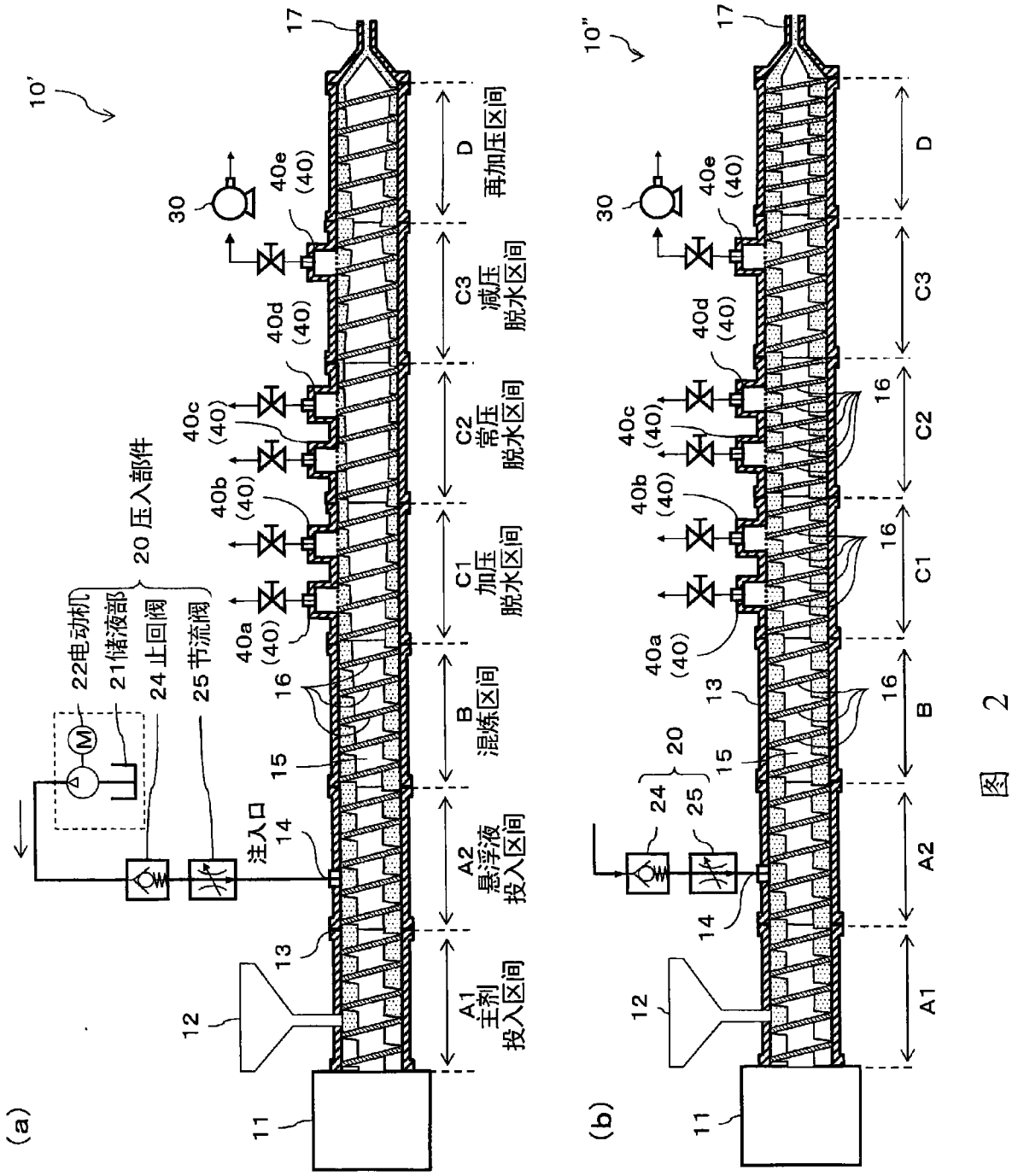

(a)
10'
17
30
40e (40)
D 再加压区间
C3 减压 脱水区间
40d (40)
40c (40)
C2 常压 脱水区间
40b (40)
C1 加压 脱水区间
40a (40)
16
B 混炼区间
15
注入口
14
A2 悬浮液 投入区间
13
A1 主剂 投入区间
12
11
20 压入部件
22电动机
21储液部
24 止回阀
25 节流阀
(b)
10"
20

图 2

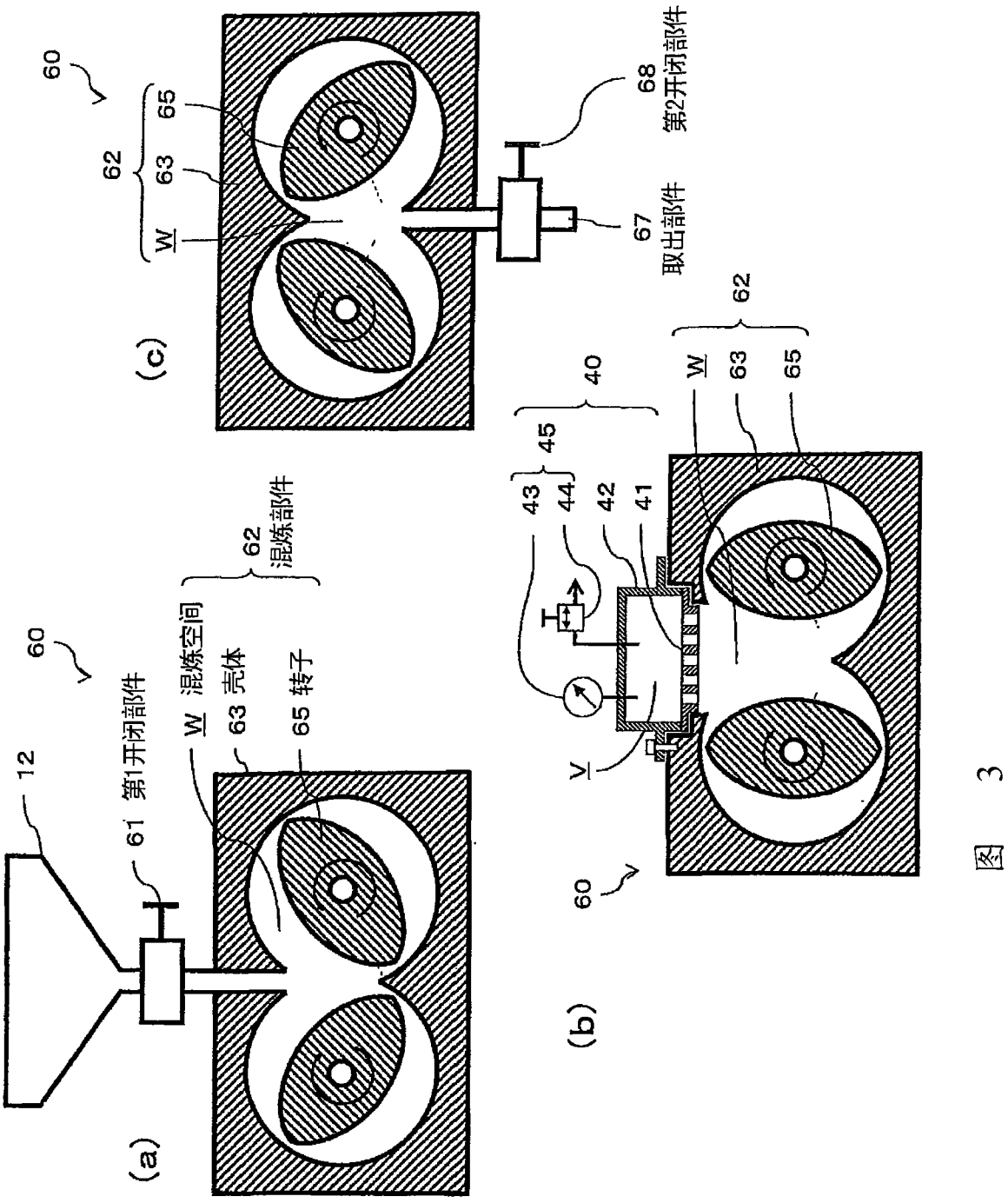

(a)
(b)
(c)
60
12
61 第1开闭部件
W 混炼空间
63 壳体
65 转子
62 混炼部件
40
45
43
44
42
41
V
62
W
63
65
68 第2开闭部件
67 取出部件

图 3