

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-113595

(P2016-113595A)

(43) 公開日 平成28年6月23日(2016.6.23)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
<b>C08J</b>	<b>5/24</b>	<b>(2006.01)</b>	C08J	5/24	CFB	4F072	
<b>D21H</b>	<b>19/24</b>	<b>(2006.01)</b>	D21H	19/24	A	4F100	
<b>B32B</b>	<b>29/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B32B	29/00		4F205	
<b>B29C</b>	<b>70/06</b>	<b>(2006.01)</b>	B29C	67/14	L	4J002	
<b>C08L</b>	<b>61/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C08L	61/04		4L055	
			審査請求 未請求 請求項の数 12 O L			(全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2014-255911 (P2014-255911)  
 (22) 出願日 平成26年12月18日 (2014.12.18)

(71) 出願人 000004260  
 株式会社デンソー  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地  
 (71) 出願人 504132272  
 国立大学法人京都大学  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 (74) 代理人 110000648  
 特許業務法人あいち国際特許事務所  
 (72) 発明者 小島 和重  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内  
 (72) 発明者 加藤 和生  
 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合材料、成形体、及びこれらの製造方法

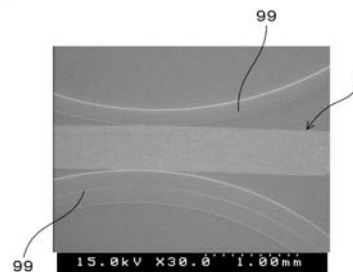
(57) 【要約】

【課題】セルロース成分の含有量を少なくしても高い弾性率を示すことができる、フェノール樹脂と植物繊維解繊物との複合材料、その成形体、及びこれらの製造方法を提供すること。

【解決手段】植物繊維解繊物とフェノール樹脂との複合材料及びその成形体1である。植物繊維解繊物は、セルロース成分とリグニン成分とを含有する。複合材料中のセルロース成分の含有量は15質量%~30質量%である。複合樹脂の製造においては、まず、フェノール樹脂を溶媒に溶解してなる樹脂溶液を植物繊維解繊物からなる多孔体に含浸させる。次いで、多孔体中の溶媒を蒸発させる。さらに成形体1の製造においては、フェノール樹脂の硬化温度以上の温度で成形を行う。

【選択図】 図1

(図1)



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

植物繊維解繊物とフェノール樹脂との複合材料であって、  
上記植物繊維解繊物は、セルロース成分とリグニン成分とを含有し、  
上記複合材料中のセルロース成分の含有量が 15 質量% ~ 30 質量%であることを特徴とする複合材料。

**【請求項 2】**

上記植物繊維解繊物中のリグニン成分の含有量が 5 質量% ~ 25 質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合材料。

**【請求項 3】**

上記フェノール樹脂は、レゾールタイプであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の複合材料。

**【請求項 4】**

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合材料からなることを特徴とする成形体 ( 1 )

**【請求項 5】**

曲げ弾性率が 12 GPa ~ 24 GPa であることを特徴とする請求項 4 に記載の成形体 ( 1 )。

**【請求項 6】**

上記フェノール樹脂が含浸された上記植物繊維解繊物からなるシート状の多孔体の積層体からなることを特徴とする請求項 4 又は 5 に記載の成形体 ( 1 )。

**【請求項 7】**

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合材料の製造方法であって、  
上記フェノール樹脂をアルコール又は水からなる溶媒に溶解してなる樹脂溶液を上記植物繊維解繊物からなる多孔体に含浸させる含浸工程と、  
上記フェノール樹脂の硬化温度未満の温度で上記多孔体中の溶媒を蒸発させる乾燥工程と、を有することを特徴とする複合材料の製造方法。

**【請求項 8】**

上記含浸工程及び / 又は上記乾燥工程は、減圧下において行うことを特徴とする請求項 7 に記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 9】**

上記多孔体は、シート状であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の複合材料の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られる複合材料を上記フェノール樹脂の硬化温度以上の温度で成形する成形工程を有することを特徴とする成形体 ( 1 ) の製造方法。

**【請求項 11】**

上記成形工程においては、シート状の上記複合材料の積層体を成形することを特徴とする請求項 10 に記載の成形体 ( 1 ) の製造方法。

**【請求項 12】**

上記成形工程においては、シート状の上記複合材料の粉碎物を成形することを特徴とする請求項 10 に記載の成形体 ( 1 ) の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、植物繊維解繊物とフェノール樹脂との複合材料、その成形体、複合材料の製造方法、及び成形体の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

10

20

30

40

50

セルロース繊維は、全ての植物の基本骨格物質であり、地球上に一兆トンを超える蓄積がある。また、セルロース繊維は、鋼鉄の1/5の軽さであるにも関わらず、鋼鉄の5倍以上の強度、ガラスの1/50の低線熱膨張係数を有する繊維である。そこで、セルロース繊維は、樹脂等の機械的強度を向上させるためのフィラーとしての利用が期待されている。特にセルロース繊維を解繊処理したセルロースマイクロフィブリルと樹脂との複合材料は、高強度な材料として期待されている（特許文献1参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特許第3641690号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、フェノール樹脂とセルロースマイクロフィブリルとの複合材料においては、高強度化のために、65質量%～100質量%程度の多量のセルロースマイクロフィブリルの使用が必要になるという問題がある。一方、複合材料としては、高弾性の材料も望まれているが、フィラーの含有量を少なくしてより軽量化が図れると共に、高弾性の複合材料は未だ開発されていない。

【0005】

本発明は、かかる背景に鑑みてなされたものであり、セルロース成分の含有量を少なくしても高い弾性率を示すことができる、フェノール樹脂と植物繊維解繊物との複合材料、その成形体、及びこれらの製造方法を提供しようとするものである。

20

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の一態様は、植物繊維解繊物とフェノール樹脂との複合材料であって、上記植物繊維解繊物は、セルロース成分とリグニン成分とを含有し、上記複合材料中のセルロース成分の含有量が15質量%～30質量%であることを特徴とする複合材料にある。

【0007】

本発明の他の態様は、上記複合材料からなることを特徴とする成形体にある。

30

【0008】

本発明のさらに他の態様は、上記複合材料の製造方法であって、上記フェノール樹脂をアルコール又は水からなる溶媒に溶解してなる樹脂溶液を上記植物繊維解繊物からなる多孔体に含浸させる含浸工程と、上記フェノール樹脂の硬化温度未満の温度で上記多孔体中の溶媒を蒸発させる乾燥工程と、を有することを特徴とする複合材料の製造方法にある。

【0009】

本発明のさらに他の態様は、上記製造方法によって得られる複合材料を上記フェノール樹脂の硬化温度以上の温度で成形する成形工程を有することを特徴とする成形体の製造方法にある。

40

【発明の効果】

【0010】

リグニン成分とフェノール樹脂とは、互いに類似する分子構造を有するため、親和性が高い。そのため、リグニン成分とセルロース成分とを含有する植物繊維解繊物と、フェノール樹脂とは均一に混じり合い易い。そのため、複合材料中のセルロース成分の含有量が上記のごとく比較的少ない量であっても、複合材料からなる成形体は、高い弾性を発揮することが可能になる。

【0011】

従来、パルプ等を解繊してなる植物繊維解繊物においては、リグニンが原因となる変色を防止するために、亜塩素酸ナトリウムなどを用いた化学処理によりリグニンが除去され

50

ていた。そして、リグニンが除去された植物繊維解繊物は、フェノール樹脂との親和性が低い場合、フェノール樹脂の弾性率等の機械的物性を高めるためには、添加量の増大を余儀なくされていた。本発明においては、上記のようにセルロース成分だけでなくリグニン成分を含有する植物繊維解繊物が用いられている。そのため、上記複合材料においては、植物繊維解繊物とフェノール樹脂との相溶性が高く、植物繊維解繊物とフェノール樹脂とが均一に混じり合う。それ故、複合材料からなる成形体は、上述のようにセルロース成分が比較的少ないにも関わらず、高い弾性率を発揮することができる。

#### 【0012】

上記複合材料は、例えば上記含浸工程と上記乾燥工程とを行うことにより製造することができる。また、上記成形体は、例えば上記含浸工程と上記乾燥工程と上記成形工程とを行うことにより製造することができる。

10

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0013】

【図1】実施例1における成形体の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図。

【図2】比較例2における成形体の断面の走査型電子顕微鏡写真を示す図。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0014】

次に、本発明の好ましい実施形態について説明する。

複合材料は、上述のように、セルロース成分とリグニン成分とを含有する植物繊維解繊物と、フェノール樹脂とからなる。

20

#### 【0015】

(植物繊維解繊物)

植物繊維解繊物は、パルプを解繊することにより得られる。パルプは、木材、竹、麻、ジュート、ケナフ、綿、ビート、農産物残廃物、布等の天然植物素材、レーヨン、セロファン等の再生セルロース繊維、脱墨古紙、段ボール古紙、雑誌、コピー用紙等の紙から得られる。木材としては、例えばシトカスプルス、スギ、ヒノキ、ユーカリ、アカシア等が挙げられる。パルプは、これらのうち1種を原料としてもよいが、2種類以上を原料としてもよい。

#### 【0016】

パルプは、化学的及び/又は機械的に植物原料をパルプ化することにより得られる。具体的には、ケミカルパルプ(クラフトパルプ(KP)、亜硫酸パルプ(SP))、セミケミカルパルプ(SCP)、ケミグランドパルプ(CGP)、ケミメカニカルパルプ(CMP)、碎木パルプ(GP)、リファイナメカニカルパルプ(RMP)、サーモメカニカルパルプ(TMP)、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)等が挙げられる。好ましくは、これらのパルプを主成分とする脱墨古紙パルプ、段ボール古紙パルプ、雑誌古紙パルプがよい。これらの原料は、必要に応じて脱リグニンを行うことにより、パルプ中のリグニン量を調整することができる。さらに脱ヘミセルロースを行ってもよい。

30

#### 【0017】

これらのパルプの中でも、繊維の強度が強い針葉樹由来の各種クラフトパルプ(針葉樹未漂白クラフトパルプ(NUKP)、針葉樹酸素晒し未漂白クラフトパルプ(NOKP)、針葉樹漂白クラフトパルプ(NBKP))及びケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)が特に好ましい。リグニンやヘミセルロースが除去されていないパルプは、主にセルロース、ヘミセルロース、リグニンから構成される。リグニンの含有量は、ワイズ(wise)法により測定することができる。具体的には、例えば次のようにして測定することができる。

40

#### 【0018】

まず、秤量したパルプ(又は植物繊維解繊物)2.5gに蒸留水150mlを加え、さらに亜塩素酸ナトリウム1gと氷酢酸0.2mlとを加えた後、温度80で1時間加熱する。さらに、亜塩素酸ナトリウム1g及び氷酢酸0.2mlを追加添加し、温度80で1時間加熱するという操作を4回実施した後、溶液をろ過する。回収物(固形分)を冷

50

水 500 ml で洗浄した後、さらにアセトン 50 ml で洗浄する。その後、回収物を温度 105 で一定の重量 (X g) になるまで乾燥する。この操作による重量減少量 (2.5 g - X g) がリグニン量に相当する。また、この方法を用いて、パルプ中又は植物繊維解繊物中のリグニン量を調整することが可能である。すなわち、上記方法でリグニン総量が分かっているパルプ又は植物繊維解繊物を用い、上述のワイズ法によるリグニンの除去反応時間等を調整することにより、リグニン残存量を変化させたパルプ又は植物繊維解繊物を得ることが可能になる。

#### 【0019】

植物繊維解繊物を調製する方法としては、少なくともセルロース成分 (セルロース繊維) とリグニン成分とを含有するパルプを解繊する方法が挙げられる。解繊方法としては、例えば、リファイナー、高圧ホモジナイザー、グラインダー、一軸又は多軸混練機 (好ましくは二軸混練機)、ピーズミル等によって、パルプの水懸濁液又はスラリーを機械的に摩砕或いは叩解する方法がある。必要に応じて、上記の解繊方法を組み合わせてもよい。解繊方法としては、特開 2011-213754 号公報、特開 2011-195738 号公報に記載された方法等を採用することができる。

10

#### 【0020】

セルロース繊維長が可能な限り短くなるまで、パルプを解繊することが好ましい。これにより、繊維サイズの小さい植物繊維解繊物を得られる。植物繊維解繊物の繊維サイズの平均値 (平均繊維幅、平均繊維長) は、電子顕微鏡の視野内に存在する少なくとも 50 本以上のセルロース繊維について測定した値の算術平均により算出される。植物の細胞壁の中には、幅 4 nm 程のセルロースマイクロフィブリル (シングルセルロースナノファイバー) が最小単位として存在する。これが、植物の基本骨格物質 (基本エレメント) である。そして、このセルロースマイクロフィブリルの他に、ヘミセルロース及びリグニンが集まって、植物の骨格を形成している。

20

#### 【0021】

植物繊維解繊物の平均繊維幅は 4 nm ~ 200 nm であることが好ましく、10 nm ~ 100 nm であることがより好ましく、20 nm ~ 50 nm であることがさらに好ましい。平均繊維幅が大きすぎると、植物繊維解繊物による上述の弾性率向上効果が小さくなるおそれがある。一方、平均繊維幅が小さすぎると、植物繊維解繊物を得るための機械的解繊処理のコストが増大する。また、平均繊維長は 1 μm ~ 100 μm であることが好ましく、5 μm ~ 50 μm であることがより好ましくは、5 μm ~ 30 μm であることがさらに好ましい。繊維長が長すぎると加工時に繊維長が変化し、物性にばらつきが発生するおそれがある。また、繊維長が短すぎると、上述の植物繊維解繊物による弾性率向上効果が小さくなるおそれがある。なお、繊維長は、繊維の長手方向の長さ (最大値) であり、繊維幅は繊維長と直交する方向の長さ (最大値) である。植物繊維解繊物は、上述のようにパルプ中のセルロース繊維を機械的解繊等によりナノサイズのレベルまで解きほぐした繊維であることが好ましい。

30

#### 【0022】

(フェノール樹脂)

フェノール樹脂としては、ノボラック樹脂、ビスフェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂、レゾール型フェノール樹脂等を用いることができる。ノボラック樹脂としては、例えばノボラック型フェノール、ノボラック型クレゾール、ノボラック型ナフトール等を構成単位とする樹脂がある。また、ビスフェノール樹脂としては、例えばビスフェノール F、ビスフェノール A 等を構成単位とする樹脂がある。フェノールアラキル樹脂としては、例えばパラキシリレン変性フェノール樹脂等がある。レゾール型フェノール樹脂としては、例えばジメチレンエーテル型レゾール、メチロール型フェノール等を構成単位とする樹脂がある。また、フェノール樹脂としては、上述の樹脂をさらにメチロール化させた樹脂を用いることができる。さらに、フェノール樹脂としては、フェノール性水酸基を 1 つ以上含むリグニン、リグニン誘導体、リグニン分解物、及びこれらの変性物から選ばれる少なくとも 1 種と、石油資源から製造されたフェノール樹脂との混合物を用いることが

40

50

できる。

これらの中でも、植物繊維解繊物との親和性が高いという観点から、フェノール樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂及びノ又はレゾール型フェノール樹脂であることが好ましい。

#### 【0023】

(複合材料)

複合材料は、必要に応じて、従来 of 熱硬化性樹脂に使用される各種添加剤を含有することができる。具体的には、例えば硬化剤(硬化触媒)、離型剤、植物繊維解繊物とフェノール樹脂との界面を強化させるためのカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、染料、無機フィラー等を含有することができる。これらの添加剤は、本発明の所望の効果を損ねない範囲において添加することができる。

10

#### 【0024】

複合材料は、例えば、フェノール樹脂を含有する樹脂溶液を植物繊維解繊物からなる多孔体に含浸させる含浸工程と、多孔体中の溶媒を蒸発させる乾燥工程とを行うことにより製造することができる。多孔体を得る方法としては、例えば、植物繊維解繊物の水スラリーをろ過することにより、シート状の多孔体を得る方法がある。ろ過する方法は、特に限定されず、ロートをを用いても良いし、紙を作るときの方法を適用してもよい。水スラリーの濃度は、抄造性、流動性の観点から、0.01質量%~10質量%であることが好ましく、0.02質量%~5質量%であることがより好ましく、0.1質量%~1質量%であることがさらに好ましい。ろ過後、熱気乾燥、真空乾燥、圧縮等により、シート状の多孔体中の水分を減少させることができる。

20

#### 【0025】

植物繊維解繊物とフェノール樹脂とを均一に混合する方法としては、上述の含浸工程のように、植物繊維解繊物からなる多孔体を、フェノール樹脂をアルコールまたは水に溶解してなる樹脂溶液に浸漬する方法がある。このとき、多孔体へのフェノール樹脂の含浸を促進するために、減圧下にて含浸を行うことが好ましい。より好ましくは、濃度5質量%~20質量%のフェノール樹脂溶液中にシート状の多孔体を浸漬し、減圧下にて徐々に多孔体中のフェノール樹脂を高濃度化する方法がよい。浸漬時間は限定されないが、1分~2日間が例示できる。アルコール又は水への溶解性や植物繊維解繊物との親和性という観点から、フェノール樹脂の数平均分子量は800~5000であることが好ましい。なお、この数平均分子量は、硬化前の分子量である。

30

#### 【0026】

また、含浸工程においては、植物繊維解繊物の水またはアルコールのスラリーと、フェノール樹脂の水溶液またはアルコール溶液とを混合してなる混合スラリーをろ過することもできる。この場合にも、フェノール樹脂が含浸された植物繊維解繊物からなるシート状の多孔体を得ることができる。

#### 【0027】

フェノール樹脂が含浸された多孔体の乾燥方法としては、減圧乾燥、熱気乾燥、真空乾燥がある。乾燥温度は、フェノール樹脂の硬化が進む温度(硬化温度)未満であることが好ましい。複合材料としては、例えば、上述のフェノール樹脂が含浸された多孔体、該多孔体の裁断物、粉碎物等がある。複合材料の形状としては、例えばシート状、ペレット状、粉末状等がある。

40

#### 【0028】

(成形体)

上述の複合材料からなる成形体は、複合材料を成形して該複合材料中のフェノール樹脂を硬化させることにより得られる。成形体を製造する方法としては、フェノール樹脂が含浸されたシート状の多孔体からなる複合材料を加熱圧縮する方法がある(圧縮成形)。シート状の複合材料の積層体を成形に用いることもできる。例えば、圧縮成形を行う場合には、好ましくは1MPa~200MPa、より好ましくは10MPa~100MPaの圧縮条件下で成形を行うことが好ましい。また、圧縮成形を行う場合には、好ましくは12

50

0 ~ 200、より好ましくは140 ~ 180の加熱温度で成形を行うことが好ましい。加熱圧縮時間は特に限定されず、例えば1分~48時間、好ましくは0.1時間~24時間、より好ましくは0.1時間~10時間であることがよい。

#### 【0029】

加熱圧縮の際には、多孔体のさらに内部までフェノール樹脂を含浸させるため、一旦、フェノール樹脂の粘度が低下する温度で多孔体を圧縮した状態で保持した後に、フェノール樹脂が硬化する温度まで加熱温度を上昇させてフェノール樹脂を硬化させることが好ましい。フェノール樹脂の粘度を低下させる加熱温度は、例えば50 ~ 140であり、好ましくは70 ~ 120であることがよい。この温度での保持時間は、例えば10秒~10時間であり、好ましくは30秒~5時間であることがよく、より好ましくは1分~2時間であることがよい。フェノール樹脂を硬化させる温度は、例えば160を超える温度である。これらの加熱温度は、フェノール樹脂の種類に応じて適宜調整することができる。

10

#### 【0030】

フェノール樹脂が含浸された微細繊維のシートを細かく裁断し、その裁断物を樹脂の成形において汎用されるペレットと同じように成形を行うことにより成形体を得ることもできる。

#### 【0031】

複合材料は、所望の形状に成形されて成形体を得られる。複合材料の形状としては、上述のように、例えばシート、ペレット、粉末等が挙げられ、複合材料の成形方法としては、上述の圧縮成形の他に、例えば射出成形、押出成形、中空成形、発泡成形等が挙げられる。成形条件は、一般的なフェノール樹脂の成形条件に基づいて適宜調整することが可能である。

20

#### 【0032】

複合材料の成形体においては、リグニン成分を含有するパルプから得られた植物繊維解繊物がフェノール樹脂と均一混合しており、上述のように高い弾性率を示す。そのため、成形体は、高い弾性率が要求される用途に好適である。具体的には、例えば、自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材；パソコン、テレビ、電話、時計、携帯電話、携帯音楽再生機器、映像再生機器、印刷機器、複写機器等の電化製品等の筐体、構造材、内部部品；スポーツ用品等の筐体、構造材、内部部品；文具等の事務用品；建築材；容器；コンテナ等として有効に使用することができる。

30

#### 【実施例】

#### 【0033】

##### (実施例1)

次に、本発明の実施例について説明する。まず、以下のようにして複合材料及びその成形体を製造した。具体的には、まず、パルプを機械的に解繊することにより、リグニンの含有量が22質量%、ヘミセルロースの含有量が25質量%、セルロースの含有量が53質量%であり、平均繊維長が30 $\mu$ m、平均繊維幅が50nmの植物繊維解繊物を得た。次いで、植物繊維解繊物を水に分散させて、植物繊維解繊物の含有量が0.2質量%の水スラリーを作製した。次に、保留粒子径サイズが4A(JIS P3801規格)である紙フィルターを配置したブフナーロート(直径150mm)を用いて水スラリー1Lをろ過することにより、植物繊維解繊物からなるシート状の多孔体を作製した。その後、多孔体を温度80で24時間真空乾燥させた。

40

#### 【0034】

次に、数平均分子量3000のレゾール型のフェノール樹脂のメタノール溶液に、多孔体を浸漬させた。メタノール溶液中のフェノール樹脂の濃度は10質量%である。次いで、多孔体を浸漬したフェノール樹脂のメタノール溶液を減圧下において24時間静置させることにより、シート状の多孔体中へのフェノール樹脂の含浸を進行させた。減圧は、アスピレータを用いた連続吸引によって行った。次いで、フェノール樹脂が含浸されたシート状の多孔体をフェノール樹脂の硬化温度未満の温度で乾燥させた。これにより、複合材

50

料として、フェノール樹脂が含浸されたシート状の多孔体を得た。質量の増加分より求められるフェノール樹脂の含浸量は51質量%であり、シート状の多孔体中のセルロースの含有量は26重量%であった。

【0035】

次いで、シート状の複合材料を直径50mmの円形シート状に分断し、金型内に5枚の複合材料(円形シート)を積層し、圧力100MPa、温度160の条件で30分間圧縮成形を行った。圧縮方向は積層方向である。これにより、フェノール樹脂が硬化し、植物繊維解繊物とフェノール樹脂との硬化物からなる成形体を得た。成形体の厚みは0.5mmであった。

【0036】

次に、成形体を幅8mmの短冊状に分断し、温度180で1時間エージング処理を行った。その後、温度23、相対湿度50%の条件で、三点支持中央集中荷重方式による測定法に基づいて曲げ弾性率を測定した(JIS K6911(1995年))。その結果を後述の表1に示す。また、成形体の断面を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。倍率30倍のSEM写真を図1に示す。

【0037】

(実施例2)

本例においては、シート状の多孔体中のセルロースの含有量を18質量%に変更した点を除いては、実施例1と同様に複合材料及び成形体を作製した。本例の成形体についても、実施例1と同様にして曲げ弾性率を測定した。その結果を表1に示す。

【0038】

(実施例3)

本例においては、シート状の多孔体中のセルロースの含有量を15質量%に変更した点を除いては、実施例1と同様に複合材料を作製した。また、圧縮成形時に、圧力100MPa、温度90の条件で30分間圧縮を行った後、圧力100MPa、温度160の条件で30分間さらに圧縮を行った点を除いては、実施例1と同様にして成形体を作製した。本例の成形体についても、実施例1と同様にして曲げ弾性率を測定した。その結果を表1に示す。

【0039】

(実施例4)

本例においては、シート状の多孔体中のセルロースの含有量を15質量%に変更した点を除いては、実施例1と同様にシート状の複合材料を作製した。次いで、シート状の複合材料を10mm×10mmのサイズに粉碎し、この粉碎物を用いた点を除いては、実施例1と同様にして行った。本例の成形体についても、実施例1と同様にして曲げ弾性率を測定した。その結果を表1に示す。

【0040】

(実施例5)

本例においては、シート状の多孔体中のセルロースの含有量を15質量%に変更した点を除いては、実施例1と同様に複合材料を作製した。また、圧縮成形時に、圧力36MPa、温度90の条件で30分間圧縮を行った後、圧力36MPa、温度160の条件で30分間さらに圧縮を行った点を除いては、実施例1と同様にして成形体を作製した。本例の成形体についても、実施例1と同様にして曲げ弾性率を測定した。その結果を表1に示す。

【0041】

(実施例6)

本例においては、リグニンの含有量が5質量%、ヘミセルロースの含有量が31質量%、セルロースの含有量が64質量%の植物繊維解繊物を用いた点を除いては、実施例1と同様にして複合材料及び成形体を作製した。本例の成形体についても、実施例1と同様にして曲げ弾性率を測定した。その結果を表1に示す。

【0042】

10

20

30

40

50



## (比較例 1)

本例においては、植物繊維解繊物を用いずに、フェノール樹脂を用いて実施例 1 と同様に圧縮成形を行うことにより、フェノール樹脂からなる成形体を作製した。本例の成形体についても、実施例 1 と同様に曲げ弾性率を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 3 】

## (比較例 2)

本例においては、リグニンとヘミセルロースを含まないセルロース 100 質量%のシート状の多孔体を用い、多孔体中のセルロースの含有量を 70 質量%に変更した点を除いては、実施例 1 と同様に複合材料及び成形体を作製した。本例の成形体についても、実施例 1 と同様に曲げ弾性率を測定した。その結果を表 1 に示す。また、実施例 1 と同様に、本例の成形体の断面を SEM により観察し、倍率 30 倍の SEM 写真を図 2 に示す。

10

## 【 0 0 4 4 】

## (比較例 3)

本例においては、リグニンとヘミセルロースを含まないセルロース 100 質量%のシート状の多孔体を用い、多孔体中のセルロースの含有量を 50 質量%に変更した点を除いては、実施例 1 と同様に複合材料及び成形体を作製した。本例の成形体についても、実施例 1 と同様に曲げ弾性率を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【 0 0 4 5 】

【表 1】

実施例No.及び比較例No.	植物繊維物中のリグニンの含有量(質量%)	複合材料中のセルロース成分の含有量(質量%)	成形前の複合材料の形態	圧縮成形条件	曲げ弾性率(GPa)
実施例1	22	26	シート	100MPa、160°C、30min	24
実施例2	22	18	シート	100MPa、160°C、30min	16
実施例3	22	15	シート	100MPa、90°C、30min →100MPa、160°C、30min	15
実施例4	22	15	シート粉砕物	100MPa、160°C、30min	14
実施例5	22	15	シート	36MPa、90°C、30min →36MPa、160°C、30min	14
実施例6	5	26	シート	100MPa、160°C、30min	20
比較例1	-	-	-	100MPa、160°C、30min	4.5
比較例2	0	70	シート	100MPa、160°C、30min	10
比較例3	0	50	シート	100MPa、160°C、30min	8

(表1)

10

20

30

40

50

## 【0046】

表1より知られるように、実施例1～実施例6のように、セルロース成分とリグニン成分とを含有する植物繊維解繊物と、フェノール樹脂との複合樹脂は、例えば15質量%～30質量%程度の少ないセルロース成分の含有量であっても、曲げ弾性率の高い成形体の製造を可能にする。これらの実施例の成形体は、フェノール樹脂からなる比較例1の成形体に比べて3倍を超える高い曲げ弾性率を示した。一方、リグニンを含有していない植物

繊維解織物を用いた比較例 2 及び 3 においては、複合材料中のセルロース成分を増大させることにより、比較例 1 に比べると成形体の曲げ弾性率の向上は可能であるが、リグニンを含有する植物繊維解織物を用いた実施例程の大きな向上効果は認められない。

#### 【0047】

リグニンを含有する植物繊維解織物を用いて作製された複合材料の成形体の代表例として、実施例 1 の成形体の断面が図 1 に示されている。また、リグニンを含有していない植物繊維解織物を用いて作製された複合材料の成形体の代表例として、比較例 2 の成形体の断面が図 2 に示されている。図 1 より知られるように、実施例 1 の成形体 1 においては、植物繊維解織物からなるシート状の多孔体間の界面が明確ではなく、多孔体間に明確なフェノール樹脂の単独層は観察されなかった。即ち、リグニンを含有する植物繊維解織物とフェノール樹脂とが均一に混合されていた。この均一な混合状態は、成形体 1 の全体が均一なうすい灰色で表されていることからわかる。一方、図 2 に示すごとく、比較例 2 の成形体 9 においては、植物繊維解織物からなるシート状の多孔体 9 1 間の界面が明確であり、多孔体 9 1 間にフェノール樹脂の単独層 9 2 が明確に観察された。即ち、多孔体 9 1 を表す薄い灰色の層同士の間、フェノール樹脂の単独層 9 2 を表す濃い灰色の層が存在している。また、比較例 2 の成形体 9 においては、リグニンを含有していない植物繊維解織物とフェノール樹脂との親和性が悪いため、気泡が存在していた。気泡は、図 2 において、白い部分として表わされている。なお、図 1 及び図 2 においては、成形体 1、9 を挟む治具 9 9 が表されているが、この治具 9 9 は成形体 1、9 を固定するためのものに過ぎない。

10

20

#### 【0048】

実施例 1 ~ 実施例 6 の複合材料においては、植物繊維解織物中のセルロース成分の表面に存在するリグニン成分がフェノール樹脂と類似構造を有するため、植物繊維解織物とフェノール樹脂との相溶性が高い。また、リグニンはフェノール樹脂と共重合を形成することができるため、複合材料の成形体においては植物繊維解織物とフェノール樹脂との界面の接着強度の向上が可能になる。その結果、植物繊維解織物による補強効果を十分に得ることができ、上述のように成形体の弾性率を向上できると考えられる。

#### 【0049】

また、実施例 1 ~ 実施例 6 のように、植物繊維解織物中のリグニン成分の含有量は、5 ~ 30 質量%であることが好ましく、5 質量% ~ 25 質量%であることがより好ましい。この場合には、複合材料中のセルロース成分が少なくても、より弾性率の高い複合材料を得ることができる。また、リグニン量を上記範囲に調整することにより、植物繊維解織物からなる多孔体中へのフェノール樹脂の含浸が容易になる。

30

#### 【0050】

また、実施例 1 ~ 実施例 6 のように、フェノール樹脂は、レゾールタイプであることが好ましい。この場合には、フェノール樹脂と植物繊維解織物との親和性がより向上し、複合材料の弾性率がより向上する。

#### 【0051】

成形体の曲げ弾性率は 12 GPa ~ 24 GPa であることが好ましい。この場合には、成形体は、特に高い弾性率が要求される自動車、電車、船舶、飛行機等の輸送機器の内装材、外装材、構造材等の用途に特に好適になる。

40

#### 【0052】

実施例の複合材料は、フェノール樹脂を溶媒に溶解してなる樹脂溶液を植物繊維解織物からなる多孔体に含浸させる含浸工程と、フェノール樹脂の硬化温度未満の温度で多孔体中の溶媒を蒸発させる乾燥工程とを行うことにより製造される。この製造方法において、含浸工程及び/又は上記乾燥工程は、減圧下において行うことが好ましい。含浸工程を減圧条件下で行うと、多孔体中にフェノール樹脂が含浸し易くなる。また、乾燥工程を減圧下において行うと、溶媒の除去が容易になる。

#### 【0053】

また、実施例の成形体は、複合材料をフェノール樹脂の硬化温度以上の温度で成形する

50

成形工程を行うことにより製造される。成形工程においては、実施例 1 ~ 実施例 3、実施例 5、及び実施例 6 のように、シート状の複合材料の積層体を成形することができる。この場合には、厚みを大きくすることができるため、成形体の弾性率をより向上させることができる。

また、成形工程においては、実施例 4 のように、シート状の複合材料の粉砕物を成形することができる。この場合には、粉砕物をトランスファー成形又は射出成形に供することができるため、成形体の生産性の向上が可能になる。

【 0 0 5 4 】

以上、本発明の実施例について詳細に説明したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を損なわない範囲内で種々の変更が可能である。

10

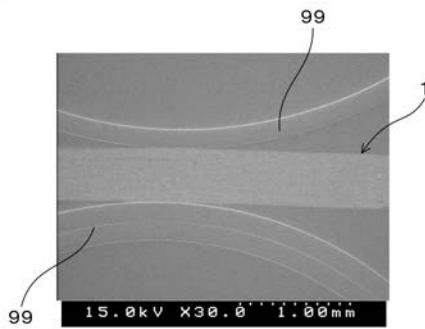
【符号の説明】

【 0 0 5 5 】

1 成形体

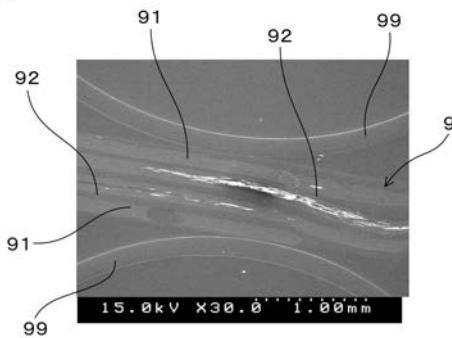
【 図 1 】

(図1)



【 図 2 】

(図2)



## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 8 L</b>	<b>1/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 1/02
<b>C 0 8 L</b>	<b>97/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 L 97/00
<b>B 2 9 K</b>	<b>61/04</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 K 61:04
<b>B 2 9 K</b>	<b>105/12</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 K 105:12
<b>B 2 9 L</b>	<b>9/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B 2 9 L 9:00

(72)発明者 漆原 勝  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

(72)発明者 後藤 伸哉  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

(72)発明者 矢野 浩之  
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内

Fターム(参考) 4F072 AA02 AA08 AA09 AB03 AD13 AD14 AD15 AD16 AG03 AH18  
AH31 AJ04 AJ11 AJ22 AK05 AK14 AL02 AL04 AL09 AL12  
AL17  
4F100 AJ02A AJ02B AJ04A AJ04B AK33A AK33B AK34A AK34B BA02 BA08  
DG10A DG10B EJ82A EJ82B EJ86A EJ86B JB12A JB12B JK07  
4F205 AA37 AB25 AC05 AD16 AG03 HA06 HA33 HA36 HB01 HB11  
HC08 HC12 HM02  
4J002 AB01W AH00X CC031 CC041 CC051 CC061 FA04W FA04X GC00 GG01  
GL00 GN00 GQ00  
4L055 AA01 AA05 AF09 AG79 AH36 BE10 FA13