

## (12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2015年3月26日(26.03.2015)

(10) 国際公開番号

WO 2015/041244 A1

- (51) 国際特許分類: *C09K 3/14* (2006.01)      *F16D 69/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074548
- (22) 国際出願日: 2014年9月17日(17.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2013-192144 2013年9月17日(17.09.2013) JP
- (71) 出願人: 曙ブレーキ工業株式会社(AKEBONO BRAKE INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1038534 東京都中央区日本橋小網町19番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 室谷 有紀(MUROYA Yuki); 〒1038534 東京都中央区日本橋小網町19番5号 曙ブレーキ工業株式会社内 Tokyo (JP). 日下 聰(KUSAKA Satoshi); 〒1038534 東京都中央区日本橋小網町19番5号 曙ブレーキ工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 濱田 百合子, 外(HAMADA Yuriko et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## 添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: FRICTION MATERIAL

(54) 発明の名称: 摩擦材

(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a friction material that does not contain a copper component and is superior with respect to wear resistance and a high coefficient of friction at high temperatures. The present invention pertains to a friction material that contains at least two types of titanate and ceramic fibers, and does not contain a copper component.

(57) 要約: 本発明は銅成分を含まない摩擦材であって、高温での高い摩擦係数と耐摩耗性に優れた摩擦材を提供することを目的とする。本発明は2種以上のチタン酸塗とセラミック繊維とを含有し、かつ銅成分を含まない摩擦材に関する。

## 明 細 書

### 発明の名称：摩擦材

### 技術分野

[0001] 本発明は、銅成分を含まない摩擦材に関し、特に自動車、鉄道車両、産業機械等のブレーキパッドまたはブレーキライニング、クラッチ等に用いられる摩擦材に関する。

### 背景技術

[0002] ディスクブレーキやドラムブレーキなどのブレーキ、或いはクラッチなどに使用される摩擦材は、補強作用をする纖維基材、摩擦作用を与え、且つ、その摩擦性能を調整する摩擦調整材、及び、これらの成分を一体化する結合材などの原材料からなっている。

昨今の車両の高性能化、高速化に伴い、ブレーキの役割は益々過酷なものとなってきており、十分に高い摩擦係数（効き）を有することが必要である。さらに高速からの制動時には高温となることから、低温低速での制動時は摩擦状態が異なり、温度変化による摩擦係数の変化が少ないと、安定した摩擦特性が求められている。

[0003] 現在、一般的な摩擦材に金属纖維を適量含有することは、摩擦材の強度補強や摩擦係数の安定化、さらには高温における摩擦係数の維持や放熱効率の向上、耐摩耗性向上等に有効であることが知られている。この金属纖維の特性に着目し、スチール纖維を5～10質量%、平均纖維長が2～3mmの銅纖維を5～10質量%、および粒径が5～75μmの亜鉛粉を2～5質量%含有した摩擦材が特許文献1に開示されている。

[0004] 特許文献1によれば、摩擦材は銅纖維を所定量の範囲で含有すると、低温での摩擦係数の向上を図ることができ、高温高速時の摩擦係数の低下を抑制することができる。これは、摩擦材と相手材（ディスクロータ）との摩擦時に、銅の展延性によって相手材表面に凝着被膜が形成し、この被膜が保護膜として作用することで、高温での高い摩擦係数を維持し、相手材の摩耗を抑

制することができるものと考えられる。

[0005] しかしながら、ディスクロータの摩耗粉やブレーキパッドの摩擦材に含まれる金属成分が摩擦材に食い込み、そこで凝集して大きな金属塊となってブレーキパッドとディスクロータの間に留まってしまう場合がある。このように凝集した金属塊は、ブレーキパッドやディスクロータを異常摩耗させることがある（特許文献2）。

現在、摩擦材に含まれる金属成分は主にスチール繊維や銅繊維といった金属繊維が多く、これらの繊維を多量に含有した場合、上述のディスクロータの異常摩耗を引き起こすおそれがある。

[0006] また、摩擦材中に含まれる銅成分は、ブレーキ制動により摩耗粉として放出されることから、自然環境への影響が指摘されている。

そこで特許文献3では、摩擦材中の銅成分の溶出を抑制する方法が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特開2010-77341号公報

特許文献2：日本国特開2007-218395号公報

特許文献3：日本国特開2010-285558号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、相手材（ディスクロータ）の異常摩耗の防止および環境低負荷を目的として、銅成分を含まない摩擦材や銅成分の溶出を抑制した摩擦材等が種々検討されている。しかしながら、銅成分を含まない摩擦材は、銅の展延性による凝着被膜（保護膜）ができず、高温での摩擦係数が低下したり、摩耗量が大きいなどの課題があった。

[0009] そこで、銅の凝着被膜の代替効果を狙って、多量のチタン酸塩を摩擦材に使用すると、移着被膜が相手材に形成される。しかしながら、チタン酸塩単

独では、形成される移着被膜が厚くなりすぎて、制動時に被膜に亀裂が入り部分的に剥離するためにブレーキパッドとディスクロータの接触が安定せず、摩擦材の摩擦係数が不安定となり、摩耗量が大きくなるおそれがあることから、改善の余地があった。

[0010] そこで本発明では、銅成分を含まない摩擦材であって、高温での高い摩擦係数と耐摩耗性に優れた摩擦材を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、銅成分を含まない摩擦材であって、移着被膜を形成するチタン酸塩に加えて、さらに異なる種類のチタン酸塩及びセラミック繊維を組み合わせて用いることで、高温での高い摩擦係数と耐摩耗性に優れた摩擦材を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

なお本願明細書で、「銅成分を含まない」とは、銅繊維、銅粉、並びに銅を含んだ合金（真鍮又は青銅等）及び化合物のいずれも、摩擦材の原材料として配合していないことを言う。なお、環境負荷の観点から不純物として混入する銅成分は0.5質量%以下であることが好ましい。

[0012] すなわち本発明は、上記課題を解決するものであり、下記〔1〕～〔8〕に関するものである。

〔1〕 2種以上のチタン酸塩とセラミック繊維とを含有し、かつ銅成分を含まない摩擦材。

〔2〕 前記2種以上のチタン酸塩が2種以上のチタン酸アルカリ金属塩を含有する、前記〔1〕に記載の摩擦材。

〔3〕 前記2種以上のチタン酸塩がチタン酸アルカリ土類金属・アルカリ金属塩とチタン酸アルカリ金属塩とを含有する、前記〔1〕に記載の摩擦材。

〔4〕 前記2種以上のチタン酸塩がチタン酸リチウムカリウムとチタン酸カリウムとを含有する、前記〔1〕又は〔2〕に記載の摩擦材。

〔5〕 前記2種以上のチタン酸塩がチタン酸マグネシウムカリウムとチタン酸カリウムとを含有する、前記〔1〕又は〔3〕に記載の摩擦材。

[6] 前記セラミック繊維の繊維径が0.1～10μm、繊維長が1～1000μm、かつショット含有量が0.1～70質量%である、前記〔1〕～〔5〕のいずれか1に記載の摩擦材。

[7] 前記2種以上のチタン酸塩の摩擦材における含有量が合計で3～40体積%である、前記〔1〕～〔6〕のいずれか1に記載の摩擦材。

[8] 前記セラミック繊維の摩擦材における含有量が1～6体積%である、前記〔1〕～〔7〕のいずれか1に記載の摩擦材。

## 発明の効果

[0013] 本発明によれば、銅成分による凝着被膜の代わりに形成された、チタン酸塩による移着被膜の移着の程度を、異なる種類のチタン酸塩によって制御することができ、さらにセラミック繊維によって、該移着被膜を適度な厚みに研削することができる。これらにより、銅成分を含んでいなくても、高温における高い摩擦係数と耐摩耗性を有する摩擦材を得ることができる。

## 発明を実施するための形態

[0014] 本発明に係る摩擦材は、2種以上のチタン酸塩とセラミック繊維とを含有し、かつ銅成分を含まないことを特徴とする。

ここで、本明細書において“質量%”と“重量%”及び“質量部”と“重量部”とは、それぞれ同義である。

[0015] <摩擦材>

摩擦材とは一般的に、結合材、摩擦調整材、繊維基材及び潤滑材を含み、前記摩擦調整材として、有機充填材や無機充填材等の充填材、研削材、金属粉等を含有する。

本発明におけるチタン酸塩は充填材として用いられ、セラミック繊維は繊維基材として用いられる。

[0016] <チタン酸塩>

本発明に係る摩擦材は、2種以上のチタン酸塩を含有することを特徴とする。チタン酸塩としては、移着の程度を制御する目的で2種以上を使用することが好ましい。

[0017] 2種以上のチタン酸塩のうち、少なくともひとつは、チタン酸アルカリ金属塩やチタン酸アルカリ土類金属・アルカリ金属塩等が挙げられる。より具体的には、チタン酸リチウムカリウムやチタン酸マグネシウムカリウム等が好ましい。

中でも、鱗片状（層状）、柱状、板状又は扁平状と呼ばれる形状が、好ましく、これらの形状を有するチタン酸リチウムカリウム又はチタン酸マグネシウムカリウムがより好ましい。また、効力安定化の点から、形状は層状であることがさらに好ましい。

[0018] チタン酸リチウムカリウムの分子式は、 $K_xLi_yTi_zO_w$ において $x = 0.5 \sim 0.7$ 、 $y = 0.27$ 、 $z = 1.73$ 、 $w = 3.85 \sim 3.95$ などを使用することができる。

チタン酸マグネシウムカリウムの分子式は、 $K_xMg_yTi_zO_w$ において $x = 0.2 \sim 0.7$ 、 $y = 0.4$ 、 $z = 1.6$ 、 $w = 3.7 \sim 3.95$ などを使用することができる。

[0019] 移着被膜形成の程度を制御する、もう一方のチタン酸塩としては、チタン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。より具体的には、チタン酸カリウム、チタン酸リチウム、チタン酸ナトリウム等が好ましい。

中でも、纖維状、球状、粉状、不定形状又は複数の凸部形状のチタン酸塩が、前記鱗片状（層状）、柱状、板状又は扁平状のチタン酸塩と形状が異なることから好ましく、これらの形状を有するチタン酸カリウムがより好ましく用いられる。中でも、複数の凸部形状のチタン酸塩は耐摩耗性の点からより好ましい。

[0020] なお本明細書において、複数の凸部形状とは、チタン酸塩の平面への投影形状が少なくとも通常の多角形、円、橢円等とは異なり、2方向以上に凸部を有する形状を取りうるものであることを意味する。

凸部とは、光学乃至電子顕微鏡等による写真（投影図）に多角形、円、橢円等（基本図形）を当てはめ、それに対して突出した部分に対応する部分を言う。複数の凸部形状を有するチタン酸塩の具体的3次元形状としては、そ

の投影図が、ブーメラン状、十字架状、アメーバ状、種々の動植物の部分（例えば、手、角、葉等）又はその全体形状、あるいはそれらの類似形状、金平糖状等が挙げられる。

- [0021] 以上より、本発明における2種以上のチタン酸塩は、2種以上のチタン酸アルカリ金属塩を含有すること、又は、チタン酸アルカリ土類金属・アルカリ金属塩とチタン酸アルカリ金属塩とを含有することが好ましい。より具体的には、チタン酸リチウムカリウムとチタン酸カリウム、又は、チタン酸マグネシウムカリウムとチタン酸カリウムとを含有することが特に好ましい。
- [0022] 本発明における2種以上のチタン酸塩は結晶質でも非晶質でもよい。また、摩擦材の強度を向上させるという観点から、チタン酸塩の表面にシランカップリング剤等により表面処理が施されていてもよい。
- [0023] 鱗片状（層状）、柱状、板状又は扁平状のチタン酸塩の摩擦材全体における含有量は、2～30体積%であることが効力の安定化、フェードの摩擦係数の低下の防止といった、フェード特性向上の点から好ましく、2～25体積%がより好ましい。
- [0024] 繊維状、球状、粉状、不定形状又は複数の凸部形状のチタン酸塩の摩擦材全体における含有量は、1～25体積%であることが耐摩耗性の点から好ましく、1～20体積%がより好ましい。
- [0025] チタン酸塩の摩擦材における合計の含有量は、3～40体積%であることが耐摩耗性の点から好ましく、3～30体積%がより好ましい。
- [0026] <セラミック繊維>

移着被膜による凝着作用の補強効果を狙って、先述したチタン酸塩を多量に使用すると、形成される移着被膜の膜厚が厚くなりすぎる。厚すぎる被膜は亀裂やひび等が生じやすくなり、該亀裂等が引き金となって部分的に剥離しやすくなる。被膜が剥離すると、摩擦材（ブレーキパッド）と相手材（ディスクロータ）との接触が安定せず、効き（摩擦係数）が不安定となり、耐摩耗性が悪化するおそれがある。

一方、研削材が硬すぎて、移着被膜を削りすぎると、鳴き等が発生するお

それがある。そのため、本発明では移着被膜を適度な厚みに削るマイルドな研削材として、セラミック纖維を用いる。中でも、ショット（粒状物）を含むセラミック纖維がより好ましく用いられる。

[0027] 本発明において、セラミック纖維とは無機纖維の一種であり、人体内に取り込まれた場合でも短時間で分解され体外に排出される特徴を有する生体溶解性のものと、生体非溶解性のものがある。

[0028] 生体溶解性無機纖維とは、その化学組成においてアルカリ金属酸化物およびアルカリ土類金属酸化物の総量（ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、バリウムの酸化物の総量）が18質量%以上であり、かつ、呼吸による短期バイオ永続性試験において $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維の質量半減期が10日以内である若しくは気管内注入時の短期バイオ永続性試験において $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の纖維の質量半減期が40日以内である、又は腹膜内試験において過度の発癌性の証拠が無い、又は長期呼吸試験において関連の病原性や腫瘍発生が無いことを満たす無機纖維を意味する（EU指令97/69/ECのNote Q（発癌性適用除外））。

[0029] このような生体溶解性無機纖維は、化学組成として、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 及び $\text{SrO}$ からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものが好ましく、具体的には $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系纖維、 $\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 系纖維、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系纖維、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{SrO}$ 系纖維等の生体溶解性セラミック纖維や $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系纖維等の生体溶解性ロックウール等が挙げられる。

[0030] 本発明において使用するセラミック纖維は、アルミナシリカ纖維と同等の優れた耐熱性を有し、さらに優れた生体溶解性及び耐水性を有する点で、生体溶解性セラミック纖維である $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{SrO}$ 系纖維が好ましい。また、これらの生体溶解性無機纖維は、無機纖維の原料を一般に使用される溶融紡糸法等により纖維化して製造される。

[0031]  $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}$ 系纖維、 $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系纖維、 $\text{SiO}_2-\text{MgO}-\text{SrO}$ 系纖維等の生体溶解性ロックウールや生体溶

解性セラミック繊維としては、市販のRB220-Roux 1000（ラピナス社製）、ファインフレックス-E バルクファイバー（ニチアス社製）、BIOSTARバルクファイバー（ITM社製）等が使用可能である。

[0032] 生体非溶解性セラミック繊維としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系繊維、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>系繊維、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系繊維、ムライト系繊維等が挙げられる。

[0033] セラミック繊維は繊維径0.1～10μm、繊維長1～1000μmであることが好ましく、繊維径0.2～6μm、繊維長10～850μmであることが更に好ましい。この範囲であれば、本発明の効果を有効に発揮することができる。

繊維径及び繊維長は、それぞれJIS A9504により測定することができる。

[0034] また、本発明で用いることのできるセラミック繊維は一般に、製造過程で繊維にならなかったショット（粒状物）が繊維中に含まれている。これらのショット含有量は繊維基材中0.1～70質量%であることが好ましい。ショット含有量が上記範囲よりも多いと、相手材への攻撃性が増大する。一方ショット含有量が上記範囲よりも少ないと相手材のクリーニング効果が期待できなくなる。

なお、セラミック繊維とショットを製造過程で分離し、任意の比率で配合して使用することも可能である。また、セラミック繊維は、その表面にシランカップリング剤等により表面処理が施されていてもよい。

[0035] 本発明において、セラミック繊維はロータ攻撃性の点から摩擦材全体中、通常、1～6体積%、好ましくは1～3体積%用いられる。

[0036] <その他の成分>

本発明に係る摩擦材に含まれるその他の成分として、結合材、摩擦調整材（充填材、研削材、金属粉）、繊維基材及び潤滑材について以下に述べる。

[0037] (結合材)

結合材としては通常用いられる結合材が含まれていればよい。

具体的には、フェノール樹脂（ストレートフェノール樹脂、各種変性フェノール樹脂を含む）、エラストマー変性フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の熱硬化性樹脂を挙げることができる。なお、各種変性フェノール樹脂には炭化水素樹脂変性フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂等が挙げられる。

[0038] エラストマー変性フェノール樹脂において、フェノール樹脂を変性させるエラストマーはフェノール樹脂に可塑性を与えるものであればよく、架橋した天然ゴムや合成ゴムが例示される。

フェノール樹脂を変性させるエラストマーとしては、アクリルゴム、シリコーンゴム等が好ましく用いられる。

[0039] エラストマー変性フェノール樹脂は摩擦材全体中に10～30体積%含有することが好ましく、10～25体積%含有することが更に好ましい。この範囲であれば、金属成分由来の凝着被膜が無くても、低温での摩擦係数の安定化を図ることができる。

なお、本発明において、結合材は摩擦材全体中、通常は10～30体積%、好ましくは10～25体積%用いられる。

[0040] (摩擦調整材：充填材)

充填材として有機充填材やチタン酸塩以外の無機充填材を含むことができる。有機充填材としては、例えば、アクリルニトリルブタジエンゴム（NBR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）等からなる各種ゴムやタイヤトレッド、ゴムダスト、カシューダストなどの有機物ダスト等が挙げられる。

[0041] チタン酸塩以外の無機充填材としては、例えば、バーミキュライト、マイカ、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

[0042] 有機充填材の含有量は、摩擦材中1～20体積%であることが好ましい。無機充填材の含有量はチタン酸塩を含めて、摩擦材中1～70体積%であることが好ましい。

[0043] (摩擦調整材：研削材)

研削材の粒径は小さいほどマイルドな研削材となるが、小さすぎると研削材としての役目を果たさなくなる。一方、粒径が大きいほど相手材を研削して摩擦係数を向上させるが、大きすぎると相手材を過剰に研削する。研削材の種類や形状、モース硬度に応じて、粒径や含有量を調整することが必要である。

[0044] 研削材としては例えば、アルミナ、シリカ、シリコンカーバイド、ムライト、酸化ジルコニウム、珪酸ジルコニウム、四三酸化鉄、マグネシア、クロマイト等を挙げることができる。

研削材全体の含有量は、摩擦材中通常1～9体積%である。

[0045] (摩擦調整材：金属粉)

金属粉としては、亜鉛、鉄、スズ、アルミニウム、Fe-Al金属間化合物等の銅以外の金属を使用することができる。金属粉の含有量は合計で、摩擦材中通常0.5～3体積%である。

[0046] (纖維基材)

纖維基材としては、有機纖維として、芳香族ポリアミド（アラミド）纖維、セルロース纖維、ポリアクryル系纖維等が挙げられる。

また、セラミック纖維以外の無機纖維としては、ガラス纖維、炭素纖維、ロックウール等が挙げられる。

金属纖維としては、スチール、アルミニウム、亜鉛、錫および錫合金、ステンレス等の纖維が挙げられる。

セラミック纖維も含んだ纖維基材全体の含有量は、摩擦材中通常1～35体積%であり、好ましくは5～30体積%である。

[0047] (潤滑材)

潤滑材としては、黒鉛、リン酸塩被覆黒鉛、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、硫化スズ、二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化亜鉛、三硫化アンチモン等が挙げられる。潤滑材全体の含有量は摩擦材中通常15体積%以下が好ましい。

- [0048] リン酸塩被覆黒鉛は、固体潤滑材として用いられる黒鉛をリン酸塩で被覆したものである。リン酸塩で黒鉛を被覆することにより、高温時のロータへの移着を高め、ロータ摩耗量を低減することができる。
- [0049] 黒鉛を被覆するリン酸塩としては、その塩を構成する金属が、周期表（長周期型）の1族、2族、12族または13族に属する金属であることが好ましい。具体的には1族に属するNa、K；2族に属するMg；12族に属するZn；13族に属するAl；などを好ましく挙げることができる。具体的には、リン酸アルミニウム類、リン酸マグネシウム類、リン酸カルシウム類、リン酸カリウム類、リン酸ナトリウム類およびリン酸亜鉛類からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましい。これらのリン酸塩は、水溶性やpHなどの観点から、リン酸水素塩が好ましい。
- [0050] リン酸塩を用いて黒鉛を被覆する方法については、例えば日本国特開2011-102381号公報に記載の公知の方法を用いることができる。
- [0051] 摩擦材におけるリン酸塩被覆黒鉛の含有量は適切な移着層の厚みを得る観点から1～9体積%であることが好ましく、1～6体積%がより好ましい。潤滑材全体の含有量は摩擦材中通常1～15体積%である。
- [0052] 上記に摩擦材に含まれていてもよい各種成分を例示したが、成分各々において、1種を用いても、複数を組み合わせて用いてもよい。
- [0053] <摩擦材の製造方法>
- 本発明に係る摩擦材を製造するには、上記各成分を配合し、その配合物を通常の製法に従って予備成形し、熱成形、加熱、研磨等の処理を施すことにより製造することができる。上記摩擦材を備えたブレーキパッドは、以下の工程（1）～（4）により製造することができる。
- （1）鋼板（プレッシャープレート）を板金プレスにより所定の形状に成形する工程。
- （2）所定の形状に成形された鋼板に脱脂処理、化成処理及びプライマー処理を施し、接着剤を塗布する工程。
- （3）上記（1）および（2）の工程を経たプレッシャープレートと、上記摩

擦材の予備成形体とを、熱成形工程において所定の温度及び圧力で熱成形して両部材を一体に固着する工程。

(4) その後アフタキュアを行い、最終的に研磨や表面焼き、塗装等の仕上げ処理を施す工程。

## 実施例

[0054] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

<実施例 1～8 および比較例 1～4>

摩擦材の配合材料を表 1 に示す配合組成（体積%）に従って混合機にて均一に混合し、摩擦材混合物を得た。続いて摩擦材混合物を常温、圧力 20 MPa で 10 秒間予備成形した。成形後の予備成形品を熱成形型に投入し、予め接着剤を塗布した金属板（プレッシャープレート：P/P）を重ね、温度 150°C、成形面圧 40 MPa で 5 分間加熱圧縮成形を行った。この加熱圧縮成形体に対し、温度 150～300°C で 1～4 時間熱処理し、所定の厚みに研磨・塗装することで、実施例 1～8 及び比較例 1～4 に係る摩擦材を含むブレーキパッドを得た。

[0055] チタン酸リチウムカリウムは層状・鱗片状の TERRACESS L-S (大塚化学株式会社製) を用いた。チタン酸マグネシウムカリウムは層状・鱗片状の TERRACESS P-SS (大塚化学株式会社製) を用いた。チタン酸カリウムは纖維状の TISMO D (大塚化学株式会社製) と複数の凸部形状の TERRACESS JP (大塚化学株式会社製) とをそれぞれ用いた。

[0056] セラミック繊維は、ショット含有量 60% の SiO<sub>2</sub>-MgO-SrO 系の生体溶解性繊維（株式会社 ITM 社製、Biostar 200/50）を用いた。

[0057] リン酸塩被覆黒鉛は以下の手順により得た。

リン酸二水素アルミニウムを純水に溶解し、濃度 1 質量% の水溶液を調製した。この水溶液 100 質量部に対し、人造黒鉛（東海カーボン社製、G 1

52A（商品名）、平均粒径 $700\mu\text{m}$ ）42質量部を加え、回転翼式攪拌機（アズワン社製、PM-203（機種名））により、温度 $50^{\circ}\text{C}$ にて1時間攪拌した。

得られた混合物を大気中で24時間乾燥後、解碎したのち、真空中で $80^{\circ}\text{C}$ にて3時間熱処理を行った。熱処理後、乳鉢にて粉碎し、粒子表面がリン酸二水素アルミニウムで被覆された黒鉛粉末（リン酸塩被覆黒鉛）を得た。

[0058] 得られたブレーキパッドの摩擦特性評価方法を以下に示す。

JASO C427（温度別摩耗試験）に準拠し、1/7スケールテスターを用いて摩擦特性の評価を行った。初速度を $50\text{ km/h}$ 、減速度を $2.94\text{ m/s}^2$ に固定し、200回すり合わせた後、 $300^{\circ}\text{C}$ で500回制動、 $400^{\circ}\text{C}$ で500回制動、 $500^{\circ}\text{C}$ で500回制動を行った。 $400^{\circ}\text{C}$ 及び $500^{\circ}\text{C}$ での制動後の摩耗量、並びに $500^{\circ}\text{C}$ での制動後の摩擦係数 $\mu$ の平均を求めた。なお、摩耗量は1000回制動相当に換算した。結果を表1に表す。ディスクロータ材にはFC250相当を用いた。

[0059] なお表1中、「 $500^{\circ}\text{C}$ 摩耗評価」とは、 $500^{\circ}\text{C}$ におけるパッド摩耗量について、比較例1の結果を基準とし、 $-30\%$ 以下：○、 $-30\%$ より大きく $-10\%$ 以下：○、 $-10\%$ より大きく $+10\%$ 未満：△、 $+10\%$ 以上：×としている。

「 $500^{\circ}\text{C}$ 性能評価」とは、 $500^{\circ}\text{C}$ での摩擦係数 $\mu$ の平均が0.4以上である場合を○、0.4未満である場合を×と表記している。

[0060]

[表1]

		実施例								比較例			
		(体積%)				1				2		3	
充填材 配合組成	結合材	ストレートフェノール樹脂	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0	18.0
	ゴムダスト	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	カジューダスト	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	硫酸バリウム	17.5	15.5	12.5	30.5	3.5	15.5	15.5	9.5	15.5	15.5	15.5	15.5
	水酸化カルシウム	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	マイカ	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	チタン酸リチウムカリウム	12.0	12.0	12.0	2.0	20.0	6.0	0	12.0	0	0	0	18.0
	チタン酸マグネシウムカリウム	0	0	0	0	0	0	0	12.0	0	0	0	0
	チタン酸カリウム(繊維状)	0	0	0	0	0	0	0	0	6.0	0	0	0
研削材	チタン酸カリウム(複数凸部形状)	6.0	6.0	1.0	10.0	12.0	6.0	0	0	18.0	18.0	18.0	0
	ケイ酸ジルコニアム	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	四三酸化鉄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
	黒鉛	0	6.0	8.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	9.0	9.0	0	6.0
	リン酸塩被覆黒鉛	9.0	3.0	1.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	0	0	9.0	3.0
潤滑材	PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	アラミドペルブ	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	セラミック繊維	1.0	3.0	6.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	金属性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
金属粉	銅粉	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
摩擦性能	パッド摩耗(mm)@400°C	0.37	0.35	0.44	0.41	0.36	0.31	0.38	0.37	0.44	0.47	0.47	0.25
	パッド摩耗(mm)@500°C	0.42	0.40	0.64	0.70	0.41	0.55	0.53	0.42	0.78	1.23	1.05	0.35
	ロータ摩耗(μm)@400°C	0.33	0.50	2.00	1.50	0.50	2.50	1.50	1.00	1.00	1.67	1.50	1.00
	ロータ摩耗(μm)@500°C	0.75	1.33	2.50	1.67	1.33	1.67	1.67	1.50	1.00	1.50	0.67	1.67
	摩擦係数μ @500°C	0.40	0.42	0.47	0.45	0.40	0.42	0.40	0.43	0.47	0.44	0.42	0.37
500°C摩擦評価	◎	◎	○	○	○	○	○	○	◎	◎	—	x	◎
	500°C性能評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x

[0061] 比較例1に係る摩擦材を含むブレーキパッドは銅繊維を含有しており、配合組成はNAO (Non-Asbestos Organic) 材の摩擦材

として従来一般的に用いられる配合組成に相当するものである。銅繊維を配合しない比較例2に係る摩擦材を含むブレーキパッドでは、500°Cにおけるパッド摩耗量が、比較例1と比べて+58%（表中、×と記載。）と著しく増大する。これは、相手材に銅による凝着被膜が形成されないためであると考えられる。また、比較例3において、相手材に移着被膜を形成すると考えられるリン酸塩被覆黒鉛のみを添加しても、比較例1と比べると500°C摩耗量が+35%（表中、×と記載。）と、依然として大きい。

- [0062] しかしながら、実施例7において、チタン酸カリウムに加えて、チタン酸マグネシウムカリウムを添加することにより、500°Cにおける摩耗量が、比較例1に対して-32%（表中、◎と記載。）と、大幅に改善されたことが分かった。さらに、実施例1～6及び8より、チタン酸カリウムに加えてチタン酸リチウムカリウムを添加することによっても、500°Cにおけるパッド摩耗量が、比較例1に比べて大幅に改善される。このとき、実施例1～3に示すように、潤滑材である黒鉛とリン酸塩被覆黒鉛の配合割合及びセラミック繊維の含有量を変えても、良好な摩擦係数及び摩耗特性が得られた。
- [0063] さらに、実施例2及び4～8の結果より、2種類の異なるチタン酸塩が含まれていれば、チタン酸塩の種類、摩擦材全体における配合量や、2種のチタン酸塩の配合割合に関わらず、本発明の効果が得られることが分かった。
- [0064] 以上より、摩擦材は、2種以上の異なるチタン酸塩とセラミック繊維とを含むことにより、銅成分による凝着被膜が形成されなくても、高温における摩擦係数の低下を防ぎ、良好な耐摩耗性が得られることが分かった。これは、2種以上の異なるチタン酸塩によって相手材に移着被膜が形成されることで良好な摩擦係数を得ることができ、また、該移着被膜がセラミック繊維によって適度に研削されることで適度な厚さとなり、良好な耐摩耗性が得られるようになるものと考えられる。そのため、本発明によれば、銅成分を含む従来の摩擦材と同等またはそれ以上の性能を示す、優れた摩擦材が得られることが分かった。
- [0065] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神

と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができるることは当業者にとって明らかである。本出願は2013年9月17日出願の日本特許出願（特願2013-192144）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

## 産業上の利用可能性

[0066] 本発明に係る摩擦材は、銅成分を含まないことから環境低負荷な摩擦材である。また、銅成分を含まないにも関わらず、2種以上の異なるチタン酸塗及びセラミック繊維を含有することにより、高温において、従来と同等かそれ以上の良好な摩擦係数及び耐摩耗性に優れた摩擦材となる。したがって、本発明に係る摩擦材は、自動車、鉄道車両、産業機械等に使用されるブレーキパッドやブレーキライニング、クラッチ等へ適用することは特に有用であり、その技術的意義は極めて大きなものである。

## 請求の範囲

- [請求項1] 2種以上のチタン酸塩とセラミック繊維とを含有し、かつ銅成分を含まない摩擦材。
- [請求項2] 前記2種以上のチタン酸塩が2種以上のチタン酸アルカリ金属塩を含有する、請求項1に記載の摩擦材。
- [請求項3] 前記2種以上のチタン酸塩がチタン酸アルカリ土類金属・アルカリ金属塩とチタン酸アルカリ金属塩とを含有する、請求項1に記載の摩擦材。
- [請求項4] 前記2種以上のチタン酸塩がチタン酸リチウムカリウムとチタン酸カリウムとを含有する、請求項1又は2に記載の摩擦材。
- [請求項5] 前記2種以上のチタン酸塩がチタン酸マグネシウムカリウムとチタン酸カリウムとを含有する、請求項1又は3に記載の摩擦材。
- [請求項6] 前記セラミック繊維の繊維径が0.1～10μm、繊維長が1～1000μm、かつショット含有量が0.1～70質量%である、請求項1～5のいずれか1項に記載の摩擦材。
- [請求項7] 前記2種以上のチタン酸塩の摩擦材における含有量が合計で3～40体積%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の摩擦材。
- [請求項8] 前記セラミック繊維の摩擦材における含有量が1～6体積%である、請求項1～7のいずれか1項に記載の摩擦材。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074548

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*C09K3/14(2006.01)i, F16D69/02(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*C09K3/14, F16D69/02*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1922–1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996–2014  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971–2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994–2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2013/039183 A1 (Akebono Brake Industry Co., Ltd.), 21 March 2013 (21.03.2013), claims; paragraphs [0016] to [0024]; examples & JP 2013-76058 A & CN 103797085 A & EP 2757137 A1	1, 2, 6–8 3–5
Y	JP 2010-235730 A (Kubota Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraphs [0010], [0012], [0013], [0024], [0025], [0032]; examples (Family: none)	3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
*09 October, 2014 (09.10.14)*

Date of mailing of the international search report  
*21 October, 2014 (21.10.14)*

Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2014/074548

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-230168 A (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 22 August 2000 (22.08.2000), claims; paragraphs [0007], [0016]; examples; paragraphs [0030], [0031] & JP 3027577 B & US 6432187 B1 & EP 1070751 B1 & WO 2000/047689 A1 & DE 60006746 D & FR 1070751 T & AU 2327900 A & CN 1155676 C & KR 10-0401956 B1	4, 5
Y	WO 2012/169545 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraph [0017]; examples & JP 2012-255051 A & JP 2012-255053 A & US 2014/202805 A1	4, 5
Y	WO 2012/169546 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 13 December 2012 (13.12.2012), claims; paragraph [0017]; examples & JP 2012-255052 A	4, 5
Y	WO 02/10069 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 07 February 2002 (07.02.2002), claims; page 3, line 15 to page 4, line 3; page 9, lines 2 to 6; examples & JP 4673541 B2 & US 7307047 B2 & EP 1329421 B1 & DE 60117599 D & BR 112812 B1 & KR 10-0732278 B1 & MX PA03000411 A & AT 318793 T & DK 1329421 T & ES 2259043 T & CN 1300000 C	5
A	JP 2007-277418 A (Advics Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; examples (Family: none)	1-8
P, X	WO 2014/098215 A1 (Akebono Brake Industry Co., Ltd.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; examples & JP 2012-280238 A & JP 2013-040022 A	1-8

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, F16D69/02(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C09K3/14, F16D69/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014年

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2013/039183 A1 (曙ブレーキ工業株式会社) 2013.03.21, 特許請求の範囲, 【0016】-【0024】, 実施例 & JP 2013-76058 A & CN 103797085 A & EP 2757137 A1	1, 2, 6-8
Y	JP 2010-235730 A (株式会社クボタ) 2010.10.21, 特許請求の範囲, 【0010】 , 【0012】 , 【0013】 , 【0024】 , 【0025】 , 【0032】 , 実施例 (アミリーなし)	3-5
Y		3

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願目前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

09. 10. 2014

## 国際調査報告の発送日

21. 10. 2014

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

服部 美美

4V

4769

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-230168 A (大塚化学株式会社) 2000.08.22, 特許請求の範囲, 【0007】 , 【0016】 , 実施例, 【0030】 , 【0031】 & JP 3027577 B & US 6432187 B1 & EP 1070751 B1 & WO 2000/047689 A1 & DE 60006746 D & FR 1070751 T & AU 2327900 A & CN 1155676 C & KR 10-0401956 B1	4, 5
Y	WO 2012/169545 A1 (日立化成工業株式会社) 2012.12.13, 特許請求の範囲, 【0017】 , 実施例 & JP 2012-255051 A & JP 2012-255053 A & US 2014/202805 A1	4, 5
Y	WO 2012/169546 A1 (日立化成工業株式会社) 2012.12.13, 特許請求の範囲, 【0017】 , 実施例 & JP 2012-255052 A	4, 5
Y	WO 02/10069 A1 (大塚化学株式会社) 2002.02.07, 特許請求の範囲, 3 頁 15 行-4 頁 3 行, 9 頁 2-6 行, 実施例 & JP 4673541 B2 & US 7307047 B2 & EP 1329421 B1 & DE 60117599 D & BR 112812 B1 & KR 10-0732278 B1 & MX PA03000411 A & AT 318793 T & DK 1329421 T & ES 2259043 T & CN 1300000 C	5
A	JP 2007-277418 A (株式会社アドヴィックス) 2007.10.25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
P, X	WO 2014/098215 A1 (曙ブレーキ工業株式会社) 2014.06.26, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2012-280238 A & JP 2013-040022 A	1-8