

(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2021-38325

(P2021-38325A)

(43) 公開日 令和3年3月11日(2021.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 61/12 (2006.01)</b>	CO8G 61/12	4J032
<b>CO9K 3/14 (2006.01)</b>	CO9K 3/14 530G	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2019-160992 (P2019-160992)</p> <p>(22) 出願日 令和1年9月4日 (2019.9.4)</p>	<p>(71) 出願人 000002141 住友ベークライト株式会社 東京都品川区東品川2丁目5番8号</p> <p>(74) 代理人 100110928 弁理士 速水 進治</p> <p>(72) 発明者 鈴木 裕司 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友 ベークライト株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 4J032 CA04 CB03 CC01 CD00 CE03 CE22 CG06 CG08</p>
---	---

(54) 【発明の名称】 湿式ペーパー摩擦材用の熱硬化性ポリマー、湿式ペーパー摩擦材用の液状樹脂組成物、および湿式ペーパー摩擦材

(57) 【要約】

【課題】柔軟性と耐久性に優れた湿式ペーパー摩擦材を得ることのできる熱硬化性ポリマー、これを含む樹脂組成物を提供する。

【解決手段】湿式ペーパー摩擦材用の熱硬化性ポリマーであって、当該熱硬化性ポリマーは、カルダノールの単独重合体である、熱硬化性ポリマー。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

湿式ペーパー摩擦材用の熱硬化性ポリマーであって、  
当該熱硬化性ポリマーは、カルダノールの単独重合体である、熱硬化性ポリマー。

**【請求項 2】**

重量平均分子量が 10,000 以上 50,000 以下である、請求項 1 に記載の熱硬化性ポリマー。

**【請求項 3】**

熱硬化性ポリマーと、  
有機溶剤と、を含み、  
前記熱硬化性ポリマーは、カルダノールの単独重合体である、  
湿式ペーパー摩擦材用の液状樹脂組成物。

10

**【請求項 4】**

前記熱硬化性ポリマーは、当該液状樹脂組成物全体に対して、20質量%以上80質量%以下の量である、請求項 3 に記載の液状樹脂組成物。

**【請求項 5】**

前記カルダノールの単独重合体の重量平均分子量が、10,000 以上 50,000 以下である、請求項 3 または 4 に記載の液状樹脂組成物。

**【請求項 6】**

前記有機溶剤が、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコールメチルエーテル、およびトルエン、から選択される少なくとも 1 つを含む、請求項 3 ~ 5 のいずれか一項に記載の液状樹脂組成物。

20

**【請求項 7】**

繊維状基材に、請求項 3 ~ 6 のいずれか一項に記載の液状樹脂組成物を含浸した含浸基材を、加熱硬化して得られる湿式ペーパー摩擦材。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、湿式ペーパー摩擦材用の熱硬化性ポリマー、湿式ペーパー摩擦材用の液状樹脂組成物、および湿式ペーパー摩擦材に関する。より詳細には、本発明は、湿式ペーパー摩擦材の製造に用いられる熱硬化性ポリマー、当該ポリマーを含む液状樹脂組成物、当該液状樹脂組成物を用いて製造される湿式ペーパー摩擦材に関する。

30

**【背景技術】****【0002】**

オートマチック自動車の変速機は、通常、金属製基板（コアプレート）の表面に湿式摩擦材を接着した複数のフリクションプレートと、金属板等の一枚板からなる摩擦相手材としてのセパレータプレートとを交互に配した多版クラッチが組み込まれ、潤滑油として使用される ATF（オートマチック・トランスミッション・フルード）の中で、これらのプレートを相互に圧接、解放することによって駆動力を伝達または遮断するように構成されている。

40

**【0003】**

湿式摩擦材としては、ゴム系摩擦材や、紙や有機繊維を基材とするいわゆるペーパー摩擦材などが用いられている。ペーパー摩擦材は、一般的に、天然パルプや有機合成繊維等の基材に各種の摩擦調整剤などを配合した後、湿式抄紙法によりペーパーを得、次にこのペーパーに、フェノール樹脂などのバインダーとして作用する熱硬化性樹脂を含浸・硬化することにより製造される。このペーパー摩擦材は、高い動摩擦係数を有している。

**【0004】**

最近の自動車業界においては、省エネルギー化、軽量化の追求により、各種使用部品の軽量化及び高効率化が進められている。一方、自動車エンジンは高回転、高出力化の傾向

50

にある。自動変速機においても、自動車エンジンの高回転化、高出力化に対応すべく、湿式摩擦材に対して摩擦係数の向上や耐熱性、耐久性の更なる改善が求められている。

【0005】

すなわち、湿式摩擦材には、高温、高負荷な条件でも高い耐熱性が要求され、かつ、高い摩擦係数について更なる改善が強く求められている。

【0006】

これらの問題を改善するために、湿式ペーパー摩擦材の製造用のフェノール樹脂に対する要求特性は年々高まっており、特に、車両の小型化を目的として摩擦係数を維持したままでの高強度化への要求が高まってきている。しかしながら、一般的なフェノール樹脂の硬化物は、機械的特性に優れる反面、堅くてもろいという性質をもち、摩擦材として要求される柔軟性が不足している場合があった。

10

【0007】

上記問題点を踏まえ、種々のフェノール樹脂が検討されており、例えば、特許文献1では、ノボラック型フェノール樹脂にシリコンゲルを配合したフェノール樹脂組成物を用いることにより、柔軟性に優れ、よってトルク容量が大きい摩擦材を得る技術が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平8-86326号公報

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

自動変速機のクラッチ、ブレーキ要素において、トルクを伝達する能力をトルク容量といい、設計上の最も基本的な機能である。トルク容量は大きいほど望ましいが、トルク容量を大きくするために摩擦係数を高くした湿式ペーパー摩擦材は、クラッチ、ブレーキ要素における他の機能である耐熱性や機械的強度を損なうことが多い。特許文献1の摩擦材用フェノール樹脂においても、トルク容量と耐熱性、機械的強度の双方を満足する湿式ペーパー摩擦材を容易に製造する点において改善の余地があった。

30

【0010】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、柔軟性と耐久性に優れた湿式ペーパー摩擦材を得ることのできる熱硬化性ポリマー、これを含む樹脂組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、カルダノールの単独重合体を、摩擦材用の熱硬化性樹脂として用いることにより、優れた摩擦係数を有し、高強度であるとともに、優れた柔軟性を有するペーパー摩擦材が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

本発明によれば、湿式ペーパー摩擦材用の熱硬化性ポリマーであって、当該熱硬化性ポリマーは、カルダノールの単独重合体である、熱硬化性ポリマーが提供される。

40

【0013】

また本発明によれば、  
熱硬化性ポリマーと、  
有機溶剤と、を含み、  
前記熱硬化性ポリマーは、カルダノールの単独重合体である、湿式ペーパー摩擦材用の液状樹脂組成物が提供される。

【0014】

また本発明によれば、繊維状基材に、上記液状樹脂組成物を含浸した含浸基材を、加熱硬化して得られる湿式ペーパー摩擦材が提供される。

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によれば、優れた柔軟性と耐久性を有する湿式ペーパー摩擦材を製造するために使用できる熱硬化性ポリマー、および当該熱硬化性ポリマーを含む液状樹脂組成物が提供される。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0016】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

## 【0017】

(湿式ペーパー摩擦材用の熱硬化性ポリマー)

10

本実施形態の熱硬化性ポリマーは、湿式ペーパー摩擦材の製造において、繊維基材に含浸された後、熱処理により硬化されるバインダー樹脂として用いられる。本実施形態の熱硬化性ポリマーは、カルダノールの単独重合体である。

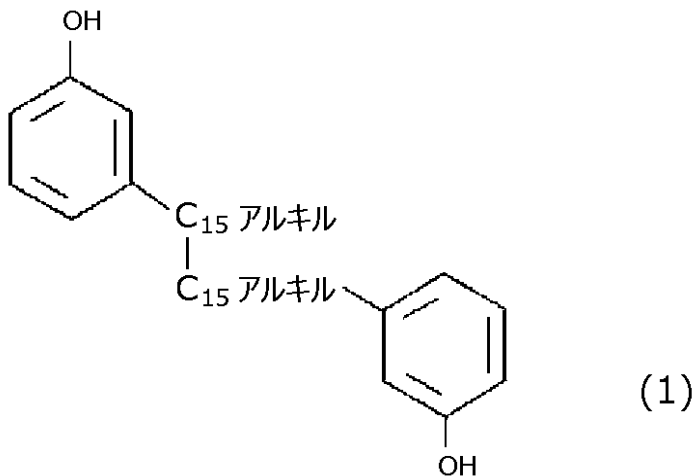
## 【0018】

カルダノールの単独重合体は、公知の物質であり、カルダノール分子が2～100個結合した化合物であり、式(1)で表される構造を基本骨格とする。具体的にはカルダノールを、例えば、酸触媒の存在下で、例えば、100～200の温度で加熱して重合することにより得られる。酸触媒としては、例えば、パラトルエンスルホン酸、および硫酸が使用される。カルダノールの単独重合体は、公知の合成方法により製造される。またはカルダノール単独重合体としては、東北化工株式会社製のCD-5Lを使用することができる。

20

## 【0019】

## 【化1】



30

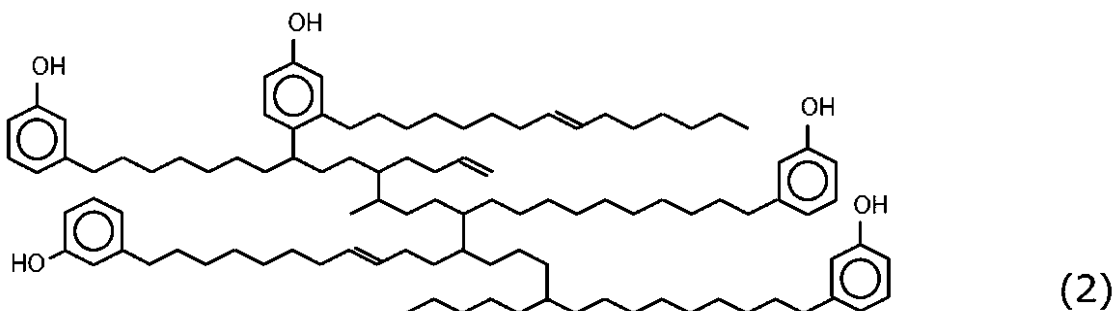
## 【0020】

式(1)で表される基本骨格を有するカルダノール単独重合体としては、例えば、以下の式(2)で表される構造を有する重合体が挙げられる。

## 【0021】

40

## 【化2】



50

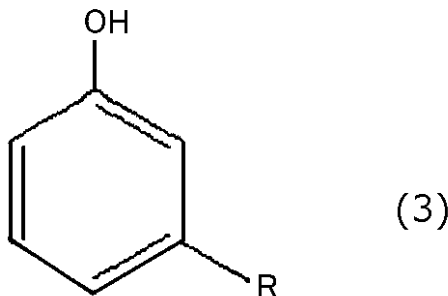
## 【 0 0 2 2 】

ここで、カルダノールは、カシューナッツの殻に含まれる成分であり、フェノール部分と炭素数15の直鎖状炭化水素部分からなる、式(3)で表される構造を有する有機化合物である。カルダノールには、その直鎖状炭化水素部分Rにおいて不飽和結合数の異なる4種類が存在し、通常、これらの4成分の混合物である。すなわち、下記式(3)に記載した、3-ペンタデシルフェノール、3-ペンタデシルフェノールモノエン、3-ペンタデシルフェノールジエン、および3-ペンタデシルフェノールトリエンの混合物である。カシューナッツ殻液から抽出および精製して得られたカルダノールを用いることができる。

## 【 0 0 2 3 】

10

## 【化3】



20

R:  $-(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$

$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

$-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

## 【 0 0 2 4 】

カルダノール単独重合体は、カルダノールが有する直鎖状炭化水素部分Rに含まれる不飽和結合部分と、他のカルダノールの直鎖状炭化水素部分Rの不飽和結合部分との重合反応により得られる。

30

## 【 0 0 2 5 】

なお、本実施形態において、カルダノール単独重合体は、カシュー変性フェノール樹脂とは構造上区別される。カシュー変性フェノール樹脂は、フェノール類としてのカルダノールと、アルデヒド類とを、酸触媒の存在下反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂である。カシュー変性フェノール樹脂は、カルダノールのフェノール部分同士がアルデヒド類由来のメチレン鎖により連結されるとともに、カルダノールのフェノール部分同士がカルダノールの炭素数15の直鎖状炭化水素部分由来の炭化水素鎖により連結された構造を有する。カルダノール変性フェノール樹脂は、アルデヒド類由来のメチレン鎖を有する点で、カルダノール単独重合体と構造上異なる。

40

## 【 0 0 2 6 】

本実施形態の熱硬化性ポリマーとして使用されるカルダノール単独重合体は、その重量平均分子量が、例えば、10,000以上50,000以下であり、好ましくは、15,000以上40,000以下である。上記範囲の重量平均分子量を有するカルダノール単独重合体は、これを含む樹脂組成物を、ペーパーに含浸させた際、柔軟性に優れた含浸ペーパーが得られるため好ましい。カルダノール単独重合体の重合度および分子量は、カルダノールの重合反応の条件を変更することにより、適宜調整することができる。

## 【 0 0 2 7 】

(湿式ペーパー摩擦材用の液状樹脂組成物)

本実施形態の、湿式ペーパー摩擦材用の液状樹脂組成物は、熱硬化性ポリマーと、有機

50

溶剤とを含む。本実施形態の樹脂組成物は、液体として提供されることにより、湿式ペーパー摩擦材を製造するための含浸用樹脂として好適に用いることができる。

【0028】

本実施形態の液状樹脂組成物に用いられる熱硬化性ポリマーは、上記のカルダノール単独重合体である。

【0029】

本実施形態の液状樹脂組成物に用いられる有機溶剤としては、カルダノール単独重合体が溶解または分散され得る溶剤であれば特に限定されない。用いることができる有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系有機溶剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系有機溶剤；プロピレングリコールメチルエーテル等のエーテル系有機溶剤；およびトルエン等の芳香族炭化水素溶剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【0030】

本実施形態の液状樹脂組成物において、熱硬化性ポリマーとして配合されるカルダノール単独重合体は、当該液状樹脂組成物全体に対して、例えば、20質量%以上80質量%以下、好ましくは、25質量%以上75質量%以下、より好ましくは、30質量%以上70質量%以下の量で配合される。上記範囲内の量でカルダノール単独重合体が配合されることにより、得られる液状樹脂組成物は、適度な粘度を有し、これを湿式摩擦材用のペーパーに含浸する際の作業性に優れる。

【0031】

本実施形態の液状樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、さらに他の添加剤を含み得る。他の添加剤としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂、エラストマー、界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤、着色剤等が挙げられる。

【0032】

本実施形態の液状樹脂組成物は、上述の成分を、公知の方法により混合することにより得られる。

【0033】

(湿式ペーパー摩擦材)

本実施形態の湿式ペーパー摩擦材は、上記液状樹脂組成物を用いて製造することができる。具体的には、湿式ペーパー摩擦材は、上記液状組成物を繊維基材に含浸し、次いでこれを熱処理により硬化することにより製造することができる。繊維基材としては、天然繊維、金属繊維、炭素繊維、化学繊維などの繊維類を用いることができる。具体的には、天然パルプ繊維、リントパルプ等の天然繊維；ガラス繊維等の無機繊維；ポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等の炭素繊維；アラミド繊維、フェノール繊維等の化学繊維などを使用することができる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせて用いてもよい。繊維の形態としては、特に限定されるものではないが、不織布、織布などを用いることができる。

【0034】

本実施形態の液状樹脂組成物を用いて得られた湿式ペーパー摩擦材は、耐熱性や耐久性に優れるとともに、良好な柔軟性を有する。

【0035】

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0037】

(カルダノールポリマー1の調製)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた反応装置に、カルダノール1000質量部

10

20

30

40

50

、パラトルエンスルホン酸 20 質量部を添加し、140 に加熱昇温させ 4 時間攪拌しながら反応させた。これにメチルエチルケトン 300 質量部を加えて溶解、冷却した。こうすることで、不揮発分 45 % のカルダノールポリマー 1 を 1300 質量部得た。得られたカルダノールポリマー 1 の重量平均分子量 (Mw) は 30,000 であった。

**【0038】**

(カルダノールポリマー 2 の調製)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた反応装置に、カルダノール 1000 質量部、パラトルエンスルホン酸 20 質量部を添加し、140 に加熱昇温させ 3.5 時間攪拌しながら反応させた。これにメチルエチルケトン 300 質量部を加えて溶解、冷却した。こうすることで、不揮発分 45 % のカルダノールポリマー 2 を 1300 質量部得た。得られたカルダノールポリマー 2 の重量平均分子量 (Mw) は 24,000 であった。

10

**【0039】**

(カルダノールポリマー 3 の調製)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた反応装置に、カルダノール 1000 質量部、パラトルエンスルホン酸 20 質量部を添加し、140 に加熱昇温させ 3 時間攪拌しながら反応させた。これにメチルエチルケトン 300 質量部を加えて溶解、冷却した。こうすることで、不揮発分 45 % のカルダノールポリマー 3 を 1300 質量部得た。得られたカルダノールポリマー 3 の重量平均分子量 (Mw) は 21,000 であった。

**【0040】**

(カシュー変性フェノール樹脂 A の調製)

攪拌装置、還流冷却器および温度計を備えた反応装置に、カルダノール 1000 質量部、パラトルエンスルホン酸 15 質量部を添加し、140 に加熱昇温させ 1 時間攪拌しながら反応させた。これにトリエチルアミン 5 質量部を加えて中和した後、フェノール 300 質量部、37 % ホルマリン水溶液 535 質量部 (カルダノール反応物及びフェノールの合計に対するモル比 1.0)、トリエチルアミン 24 質量部を添加し、90 に加熱昇温させて 2 時間攪拌しながら反応させた。その後、91 kPa の減圧化で脱水を行いながら、系内の温度が 65 に達したところでトルエン 280 質量部、メタノール 630 質量部を加えて溶解、冷却した。こうすることで、不揮発分 45 % の液状のカシュー変性レゾール型フェノール樹脂 A を 2100 質量部得た。得られたカシュー変性レゾール型フェノール樹脂 A の重量平均分子量 (Mw) は 1000 であり、分散度 (Mw/Mn) は 3.0 であった。

20

30

**【0041】**

(未変性フェノール樹脂 B の調製)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置中に、1000 質量部のフェノールと、上記フェノールとのモル比が 1 となるように、740 質量部のホルマリン水溶液 (ホルマリン含有量: 37 質量%) と、20 質量部のトリエチルアミンとを添加し、100 で 30 分間攪拌しながら反応させた。次に、91 kPa の減圧下、脱水を行いながら、系内の温度が 65 に達したところで、1000 質量部のメチルエチルケトン (MEK) を加えて反応物を溶解させてから冷却した。こうすることで、2100 質量部の液状の未変性レゾール型フェノール樹脂 B (不揮発分 (固形分) 含有量: 45 質量%) を得た。

40

得られた液状の未変性レゾール型フェノール樹脂 B の重量平均分子量 (Mw) は 200 であり、分散度 (Mw/Mn) は 2.5 であった。

**【0042】**

(未変性フェノール樹脂 C の調製)

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置中に、1000 質量部のフェノールと、上記フェノールとのモル比が 2 となるように、1480 質量部のホルマリン水溶液 (ホルマリン含有量: 37 質量%) と、20 質量部のトリエチルアミンとを添加し、100 で 30 分間攪拌しながら反応させた。次に、91 kPa の減圧下、脱水を行いながら、系内の温度が 65 に達したところで、1000 質量部のメタノールを加えて反応物を溶解させてから冷却した。こうすることで、2100 質量部の高架橋密度な液状の未変性レ

50

ゾール型フェノール樹脂 C (不揮発分 (固形分) 含有量 : 45 質量%) を得た。

得られた液状の未変性レゾール型フェノール樹脂 C の重量平均分子量 (Mw) は 230 であり、分散度 (Mw / Mn) は 2.5 であった。

【0043】

(樹脂組成物の作製)

各実施例および各比較例について、以下の表 1 に示す配合量に従って各成分を配合して、ワニス状の樹脂組成物を得た。

【0044】

(湿式ペーパー摩擦材の作製)

上記の樹脂組成物を、120 mm × 10 mm × 厚さ 1 mm のアラミド繊維基材に含浸させてから、200 のオープンで 30 分間乾燥硬化させることで、湿式摩擦材 (含浸紙) を試験片として得た。

【0045】

得られた湿式摩擦材の試験片を、以下の項目について評価した。結果を以下の表 1 に、上述の配合量と併せて示す。

【0046】

<含浸性>

上記の作成した湿式ペーパー摩擦材の外観にまだら模様等の不均一な外観がなく、均一な外観で得られたものを含浸性良好 ( ) とした。

<引張り破断伸び (熱処理前)>

得られた湿式摩擦材の試験片の引張り破断伸びを、JIS P 8113 に準拠した方法で測定した。なお、単位は % である。また、測定条件は、精密万能試験機 AG-IS 5 kN (島津製作所社製) を用いて、常温常圧下、1 mm / min の試験速度とした。引張り破断伸びの数値は、高い値であればあるほど柔軟性に優れた試験片であることを示す。

<引張り破断伸び (熱処理後)>

得られた湿式摩擦材の試験片を 220 のオープンで 30 分間加熱処理した後、引張り破断伸び (熱処理前) と同様の方法で測定した。引張り破断伸び (熱処理後) の数値は、高い値であればあるほど耐熱柔軟性に優れた試験片であることを示す。

【0047】

10

20

30

【 表 1 】

表1

樹脂組成物の組成		単位	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
熱硬化性ポリマー	カルダノールポリマー1	質量部	67	—	—	—	—	—
	カルダノールポリマー2	質量部	—	67	—	—	—	—
	カルダノールポリマー3	質量部	—	—	67	—	—	—
	カシュー変性フェノール樹脂A	質量部	—	—	—	67	—	—
	未変性フェノール樹脂B	質量部	—	—	—	—	67	—
	未変性フェノール樹脂C	質量部	—	—	—	—	—	67
溶剤	メチルエチルケトン	質量部	30	30	30	30	30	30
評価	含浸性		○	○	○	○	○	○
	引っ張り破断伸び	熱処理前	4.3	4.0	3.8	1.9	0.6	0.9
		熱処理後	2.8	2.8	2.5	1.4	0.5	0.7

【 0 0 4 8 】

実施例の樹脂組成物は、繊維基材に対する含浸性が良好であった。また、実施例の湿式ペーパー摩擦材は、柔軟性に優れるとともに、耐熱柔軟性においても優れていた。

10

20

30

40