(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
2002 年2 月7 日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10069 A1

(51) 国際特許分類[7]: C01G 23/00, C09K 3/14, C08K 3/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06492

(22) 国際出願日: 2001 年7 月27 日 (27.07.2001)

(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2000-231514 2000 年7 月31 日 (31.07.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒540-0021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川 博 (OGAWA, Hiroshi) [JP/JP]. 高橋滋男 (TAKAHASHI, Shigeo) [JP/JP]. 糸井伸樹 (ITOI, Nobuki) [JP/JP]. 稲田幸輔 (INADA, Kousuke) [JP/JP]; 〒771-0193 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島工場内 Tokushima (JP).

(74) 代理人: 目次 誠, 外(METSUGI, Makoto et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, IN, JP, KR, MX, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LEPIDOCROSITE TYPE POTASSIUM MAGNESIUM TITANATE AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND FRICTION MATERIAL

(54) 発明の名称: レピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム及びその製造方法並びに摩擦材

(57) Abstract: A lepidocrosite type potassium magnesium titanate having a composition represented by the fomula: $K_{0.2-0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7-4}$; and a method for producing the lepidocrosite type potassium magnesium titanate which comprises treating a lepidocrosite type potassium magnesium titanate having a composition represented by the fomula: $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ with an acid, and then firing the resultant solids. The lepidocrosite type potassium magnesium titanate can be advantageouly used for a friction material as a friction controlling agent.

WO 02/10069 A1

[続葉有]

(57) 要約:

式$K_{0.2\sim0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4}$で表される組成を有するレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムであって、式$K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$で表される組成を有するレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムを酸で処理した後、固形分を焼成することによって製造する。

このレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムを摩擦調整剤として、摩擦材に使用することができる。

明　細　書

レピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム及びその製造方法並びに摩擦材

技術分野

本発明は、レピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム及びその製造方法並びに摩擦材に関する。

背景技術

制動部材における摩擦材としては、これまでアスベストを有機系または無機系の結合剤に分散させて結着成形してなる摩擦材が使用されて来た。しかしながら、このものは耐熱性が不十分で、高温域では摩擦係数や耐摩耗性等の摩擦摩耗特性が低下するため、制動時のフェード現象が非常に起こり易くなる。制動時には、ブレーキディスクとの高速での接触により、「鳴き」が頻繁に発生する。しかも、アスベストは発癌性が確認されておりかつ粉塵化し易いため、作業時の吸入による環境衛生上の問題からその使用が自粛される方向にあり、代替品の開発が強く要望されている。

かかる要望に対し、アスベストのような発癌性を持たないチタン酸カリウム繊維を摩擦調整剤として用いた摩擦材が提案され、主に乗用車のブレーキパッドとして広く使用されている。チタン酸カリウム繊維を含む摩擦材は摺動性に優れ、良好な制動効果を発揮するにも拘わらず、ブレーキディスクを傷付けないという非常に好ましい利点を有している。しかしながら、耐摩耗性、特に高温域での耐摩耗性が十分ではなく、減りがやや早いという欠点を示す。また、制動装置の「鳴き」も十分には

解決されていない。さらに、チタン酸カリウム繊維は繊維形状を有しているため嵩高く、流動性に劣り、摩擦材の製造時点において供給路の壁に付着して、これを閉塞させるという問題点を有する。

一方、特開平５－２２１７９５号公報には、$K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$で表わされる組成を有し、長径（長さ）５ｍｍ、短径（幅）２～３ｍｍ、厚さ０．１～０．５ｍｍの、斜方晶系の層状構造すなわちレピドクロサイト型のチタン酸カリウムマグネシウムが記載されている。また、特許第３０２７５７７号には、該レピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムが摩擦材の摩擦調整剤として有用であることも記載されている。該摩擦材は低温から高温域において安定した摩擦摩耗特性を発揮するが、ブレーキディスクとブレーキパッドとの接触温度は１０００℃以上の高温となるため、数十時間を超えるような長時間の連続使用では耐熱性が不十分になる場合があり、高温域における耐摩耗性が低下し、摩耗量が増加する恐れがある。そのため、耐熱性や摩擦摩耗特性がより一層向上した摩擦材の開発が望まれている。

発明の開示

本発明の目的は、摩擦調整剤として用いて耐熱性や摩擦摩耗特性を一層向上させることができる新規なレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム及びその製造方法並びにそれを用いた摩擦剤を提供することにある。

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、摩擦調整剤として有用な、新規なレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム及び顕著に優れた耐熱性や摩擦摩耗特性を示し、生産性も良好な摩擦材を得ることに成功し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、式　$K_{0.2\sim0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4}$で表される組

成を有するレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム、及びその製造方法、並びにそれを用いた摩擦材に係わる。

本発明の製造方法は、式 $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ で表される組成を有するレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの水性スラリーに酸を添加して該スラリーのｐＨを６～９に、好ましくは６．５～８．５に、さらに好ましくは６．５～７．５に調整した後、該スラリーから固形物を分離し、焼成することを特徴としている。

本発明の摩擦調整剤は、本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムまたは本発明の製造方法により製造されたレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムからなることを特徴としている。

本発明の摩擦材は、摩擦調整剤として、本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムまたは本発明の製造方法により製造されたレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムを１～８０重量%含有することを特徴としている。

本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム（以下特に断らない限り「ＫＴＭＯ」と略記する）は層状構造を有し、温度にかかわらず、安定な耐熱性及び摩擦摩耗特性を示す。しかも、チタン酸カリウム繊維のような繊維形状を有していないため、製造工程において供給路を閉塞するおそれがなく、吸入性繊維による労働環境の悪化が生じることがない。

本発明のＫＴＭＯを摩擦調整剤として含有する摩擦材は、低温から高温域にわたって極めて安定な耐熱性及び摩擦摩耗特性（耐摩耗性、摩擦係数等）を発揮し得る。数十時間を超えるような長時間の使用においても、その耐熱性及び摩擦摩耗特性は著しく安定している。

従って、本発明の摩擦材は、例えば、自動車、鉄道車輌、航空機、各種産業用機器類等に用いられる制動部材用材料、例えばクラッチフェー

シング用材料及びブレーキライニングやディスクパッド等のブレーキ用材料等として用いることにより、制動機能の向上、安定化、耐用寿命の改善効果が得られる。

本発明のＫＴＭＯを含む摩擦材が上記のような優れた効果を発揮する理由は明らかではないが、本発明のＫＴＭＯが組成：$K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$で表される従来のレピドクロサイト型のチタン酸カリウムマグネシウムに比し融点が高いこと、及び両者の構造上の相違点等が寄与しているものと推測される。

本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム（ＫＴＭＯ）は、通常、式

$$K_{0.2\sim0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4} \qquad (1)$$

で表わされる組成を有する、斜方晶層状構造のものである。この中でも、摩擦摩耗特性の点から、式

$$K_{0.2\sim0.5}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4} \qquad (2)$$

で表わされる、カリウムの含有量が０．２～０．５モルの範囲内であるＫＴＭＯが好ましい。本発明のＫＴＭＯは、通常、雲母、マイカ、貝殻の粉砕片等と同様の鱗片状または板状の形状を呈する。

本発明のＫＴＭＯのＸ線回折チャート（図１）と、式

$$K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4 \qquad (a)$$

で表わされる公知のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム（以下「ＫＴＭＯ－ａ」という）のＸ線回折チャート（ＩＣＤＤカード、３５－００４６、図２）がほぼ一致することから、本発明のＫＴＭＯは斜方晶層状構造を保持したまま、カリウムの一部が欠損した結晶状態にあるものと考えられる。

ここでカリウムの欠損は、通常、K_2Oの形で生じるため、本発明のレピドクロサイト型のチタン酸カリウムマグネシウムの組成は理論的に

は、

$$K_xMg_{0.4}Ti_{1.6}O_{4-y}$$

（式中、X＝０．２～０．７、Y＝（０．８－X）／２）

であるものと考えられる。

もっとも、実際に製造した当該化合物について、その酸素の組成割合を厳密に定量することは困難であるため、当該技術分野においては慣用的に酸素欠損がないものとして、

$$K_xMg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$$

と標記することがあるが、両者は同一物を意味するものである。

また、熱分析（ＴＧ・ＤＴＡ、図３：本発明ＫＴＭＯ、図４：ＫＴＭＯ－ａ）によれば、本発明のＫＴＭＯは融点が約１３７５℃であるのに対し、公知物質であるＫＴＭＯ－ａの融点は約１３００℃であり、この点でＫＴＭＯとＫＴＭＯ－ａは明らかに別異の無機物質である。

本発明のＫＴＭＯの平均さしわたし径（（長径＋短径）／２）、さしわたし径比（長径／短径）及び平均厚みは広範囲に及び、用途に応じて適宜選択して使用すればよいが、これを摩擦調整剤として含有する摩擦材に良好な耐熱性や摺動特性を付与するためには、平均さしわたし径が通常０．１～１００μｍ程度、好ましくは１～３０μｍ程度、さしわたし径比が１以上５未満、好ましくは１以上３未満、及び厚みが通常５０～５０００ｎｍ、好ましくは２００～２０００ｎｍのものを使用すればよい。なお、長径、短径、及び厚みは、走査型電子顕微鏡により測定した値である。また、平均さしわたし径、さしわたし径比、及び平均厚みは、２０個程度の粒子について測定したそれぞれの値の平均値である。なお、長径は、鱗片状粒子の板状平面における最も長い径であり、短径は鱗片状粒子の板状平面における最も短い径である。

本発明のＫＴＭＯの中でも、平均さしわたし径が通常０．１～１００

μｍ程度、さしわたし径比が１以上５未満、及び厚みが通常５０～５０００ｎｍであり、かつ鱗片状のものが特に好ましい。

本発明のＫＴＭＯは、例えば、ＫＴＭＯ－ａの水性スラリーに酸を加えて混合した後、該スラリーから固形物を分離し、焼成することにより製造できる。

ＫＴＭＯ－ａは、例えば、チタン源とカリウム源とマグネシウム源を混合し、フラックスを添加し、十分混合した後、１０００～１１００℃で１～８時間焼成することにより得ることができる。

チタン源としては､酸化チタンを含有する化合物から任意に選択でき、具体的には、酸化チタン、ルチル鉱石、水酸化チタンウエットケーキ、含水チタニア等を挙げることができる。チタン源は１種を単独で使用してもよいし２種以上を併用してもよい。

カリウム源としては、加熱により酸化カリウムを生じる化合物から選択することができ、具体例としては、酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、硝酸カリウム等を挙げることができる。カリウム源は１種を単独で使用してもよいし２種以上を併用してもよい。またこの時、カリウム源と共に、他のアルカリ金属の酸化物、炭酸塩、水酸化物、硝酸塩等の１種または２種以上を少量併用してもよい。

マグネシウム源としては、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウム等を挙げることができる。マグネシウム源は１種を単独で使用してもよいし２種以上を併用してもよい。

チタン源とカリウム源とマグネシウム源の混合割合は、Ｔｉ：Ｋ：Ｍｇ＝４：２：１（モル比）の割合を基本とするが、各々５％程度であれば変化させても支障はない。前記割合を大きく外れると、板状でない副生物$K_2MgTi_7O_{16}$が析出することがあり、好ましくない。

フラックスとしては、塩化カリウム、フッ化カリウム、モリブデン酸

カリウム、タングステン酸カリウム等を例示でき、中でも塩化カリウムが好ましい。フラックスの添加割合は、前記原料とのモル比（原料：フラックス）で、３：１～３：１５、好ましくは３：３．５～３：１０の割合とするのがよい。フラックスの添加量は少ない程経済的に有利であるが、少なすぎると板状結晶が崩れるため好ましくない。

焼成は、電気炉、マッフル炉等任意の方法により行うことができるが、量産する際には、調製した原料を煉瓦状、円柱状等の形状の成形体にプレス成形した上、トンネルキルンを用いて行うのが好ましい。焼成温度は、１０００～１１００℃の間で１～２４時間保持することにより行うのが好ましい。昇温、降温速度は特に制限はないが、通常、３～７℃／分とするのが好ましい。焼成温度が高い程、大型の板状物が得られるが、１１００℃を超えると溶融により形状が損なわれるので一般に好ましくない。また、保持時間が長い程、粒子形状を大型化することができる。焼成後はジョークラッシャー、ビンミル等を用いて粗粉砕、微粉砕を行った後、水中に分散させ５～１０重量%のスラリーとして攪拌することにより、湿式解砕を行うことができる。さらに、必要に応じて分級、濾過、乾燥して板状のチタン酸カリウムマグネシウム（ＫＴＭＯ－ａ）を得る。

ＫＴＭＯ－ａの水性スラリーの濃度は特に制限はなく、広い範囲から適宜選択できるが、作業性等を考慮すると、１～３０重量%程度、好ましくは２～１５重量%程度とすればよい。

ここで使用する酸としては特に制限されず公知のものを使用でき、例えば、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸等の有機酸等を挙げることができる。酸は必要に応じて２種以上を併用してもよい。水性スラリーに対する酸の添加量は、水性スラリーのｐＨが６～９、好ましくは６．５～８．５、さらに好ましくは６．５～７．５になる量とすればよい。な

お、水性スラリーのｐＨの測定は、酸を添加し、１～５時間程度攪拌した後に行う。酸は通常水溶液の形態で使用される。酸水溶液の濃度は特に制限はなく広い範囲から適宜選択できるが、通常１～８０重量%程度とすればよい。

水性スラリーのｐＨを上記所定範囲に調整した後、固形分を該スラリーから分離するに際しては、濾過、遠心分離等の通常の分離手段を採用できる。分離された固形分は、必要に応じて、水洗される。

次いで、この固形分を焼成する。焼成は、通常４００～７００℃程度の温度で実施され、通常１～１２時間程度で終了する。焼成後、得られる粉体を粉砕したり、篩に通してほぐしてもよい。

以上のようにして、本発明のＫＴＭＯを得ることができる。

本発明では、さらにこのＫＴＭＯを摩擦調整剤とする摩擦材を提供する。本発明の摩擦材は、結合材及び摩擦調整剤を必須成分とする。

結合材としては摩擦材分野において常用されるものをいずれも使用でき、例えば、フェノール樹脂、ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ユリア樹脂等の熱硬化性樹脂、天然ゴム、ニトリルゴム、ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリイソプレンゴム、アクリルゴム、ハイスチレンゴム、スチレンプロピレンジエン共重合体等のエラストマー、ポリアミド樹脂、ポリフェニレルサルファイド樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性液晶ポリエステル樹脂等の熱可塑性樹脂等の有機質結合材、アルミナゾル、シリカゾル、シリコーン樹脂等の無機質結合材等を挙げることが出来る。結合材は、１種を単独で使用でき、場合によっては２種以上の相溶性のあるもの同士を併用してもよい。

摩擦調整剤としては、上記組成式（１）で表わされる本発明のＫＴＭ

Oを使用する。

本発明の摩擦材は、繊維状物を含んでいてもよい。繊維状物としては従来からこの分野で常用されているものをいずれも使用でき、例えば、アラミド繊維等の樹脂繊維、スチール繊維、黄銅繊維等の金属繊維、炭素繊維、ガラス繊維、セラミック繊維、ロックウール、木質パルプ等を挙げることができる。これらの繊維状物は1種を単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。また、これらの繊維状物には、分散性、結合材との密着性向上等のために、アミノシラン系、エポキシシラン系、ビニルシラン系等のシラン系カップリング剤、チタネート系カップリング剤、リン酸エステル等で表面処理を施してもよい。

また、本発明の摩擦材は、その好ましい特性を損なわない範囲で、従来からこの分野で常用されている摩擦調整剤を含んでいてもよい。該摩擦調整剤としては、例えば、加硫または未加硫の天然または合成ゴム粉末、カシュー樹脂粉末、レジンダスト、ゴムダスト等の有機物粉末、カーボンブラック、黒鉛粉末、二硫化モリブデン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、クレー、マイカ、タルク、ケイソウ土、アンチゴライト、セピオライト∫ モンモリロナイト、ゼオライト、三チタン酸ナトリウム、六チタン酸ナトリウム、六チタン酸カリウム、八チタン酸カリウム等の無機質粉末、銅、アルミニウム、亜鉛、鉄等の金属粉末、アルミナ、シリカ、酸化クロム、酸化チタン、酸化鉄等の酸化物粉末等を挙げることができる。これら従来の摩擦調整剤は、1種を単独で使用してもよいし、必要に応じて2種以上を用いてもよい。

さらに、本発明の摩擦材は、防錆剤、潤滑剤、研削剤等の1種または2種以上を含んでいてもよい。

本発明の摩擦材における各成分の配合割合は、使用する結合材の種類、必要に応じて配合する繊維状物、従来の摩擦調整剤、その他の添加剤等

の種類、得ようとする摩擦材に求める摺動特性や機械的特性、その用途等の種々の条件に応じて広い範囲から適宜選択できるが、通常、摩擦材全量に対し、結合材を５～６０重量％（好ましくは１０～４０重量％）、摩擦調整剤（従来の摩擦調整剤も含む）を１～８０重量％（好ましくは３～５０重量％）、繊維状物を６０重量％まで（好ましくは１～４０重量％）、その他の添加剤を６０重量％まで（好ましくは５～５０重量％）とすればよい。

本発明の摩擦材の中でも、結合材及び摩擦調整剤と共に、繊維状物を必須成分とするものが好ましい。

本発明の摩擦材は、公知の摩擦材の製造方法に従って製造できる。例えば、必要に応じて結合材中に繊維状物を分散させた後、摩擦調整剤及び任意に配合されるその他の成分を混合してまたは別々に加えて混合し、得られる混合物を金型中に注入し、加圧加熱して結着成形すればよい。

また、結合材を二軸押出機にて溶融混練し、サイドホッパーから摩擦調整剤、任意に配合される繊維状物、その他の成分を混合してまたは別々に加え、押出成形後、所望の形状に機械加工してもよい。

さらには、必要に応じて結合材中に繊維状物を分散させ、引き続き摩擦調整剤及び任意に配合されるその他の成分を加えて得られる混合物を水等に分散させ、抄き網上に抄き上げ、脱水してシート状に抄造した後、プレス機にて加圧加熱して結着成形し、得られる成形体を適宜切削、研磨加工等を施して所望の形状にすることもできる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムのＸ線回折チャートである。

図２は、公知のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの

X線回折チャートである。

図３は、本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの熱分析チャートである。

図４は、公知のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの熱分析チャートである。

図５は、ディスクパッドA～Fのディスクパッド温度と摩耗率との関係を示すグラフである。

図６は、ディスクパッドA～Fのディスクパッド温度と摩擦係数との関係を示すグラフである。

図７は、ディスクパッドA及びFのディスクパッド温度と摩耗率との関係を示すグラフである。

図８は、本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの走査型電子顕微鏡写真（倍率２０００倍）である。

図９は、公知のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの走査型電子顕微鏡写真（倍率２０００倍）である。

図１０は、本発明のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの熱分析チャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例、比較例及び試験例を挙げ、本発明を具体的に説明する。実施例において、「部」及び「%」とあるのは、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味するものとする。

（実施例１）

（１）ＫＴＭＯ－ａの合成

酸化チタン１４７３ｇ、炭酸カリウム６３８ｇ、塩化カリウム１００３ｇ及び水酸化マグネシウム２７９ｇを混合し、バインダーとして水２

００ｍｌを加えてさらに混合し、水圧プレス機（山本鉄工所製）にてプレス圧１４．７ＭＰａでブロック状に成形した。このブロックを電気炉中（アドバンテック東洋社製）にて１０５０℃で１時間焼成した後、徐冷し、得られた焼成物を粉砕し、平均さしわたし径３μｍ、平均厚み３００ｎｍ、さしわたし径比１．５の白色粉末を得た。該白色粉末は、蛍光Ｘ線分析のＦ．Ｐ．法により$K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$の組成であることを確認した。

図２は、得られた白色粉末のＸ線回折チャートである。回折ピークは、ＩＣＤＤカード、３５－００４６と一致した。また、図４は、得られた白色粉末の熱分析チャートであり、ＴＧとＤＴＡのそれぞれの曲線を示している。図４から明らかなように、融点は約１３００℃であった。

（２）本発明ＫＴＭＯの合成

上記で得られたＫＴＭＯ－ａの２％水性スラリー８０リットルを調製し、７６％硫酸水溶液５２６ｇを加えて２時間攪拌し、水性スラリーのｐＨを７．５に調整した。この水性スラリーを遠心分離機にかけ、分取したケーキ（固形分）を１１０℃で５時間乾燥し、電気炉にて６００℃で１２時間焼成した。徐冷後、得られた焼成物を２０メッシュの篩に通し、平均さしわたし径３μｍ、平均厚み３００ｎｍ、さしわたし径比１．５の白色粉末を得た。該白色粉末は、蛍光Ｘ線分析のＦ．Ｐ．法により$K_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.8}$の組成であることを確認した。

図１は、得られた白色粉末のＸ線回折チャートである。図２に示すＫＴＭＯ－ａとほぼ同様のピークを示しており、ＩＣＤＤカード、３５００－４６と一致していた。従って、本発明のＫＴＭＯもＫＴＭＯ－ａと同様に斜方晶層状構造を有していると考えられる。

図３は、得られた白色粉末の熱分析チャートである。図３から明らかなように、融点は約１３７５℃であった。

従って、本発明のＫＴＭＯは酸処理を行う前のＫＴＭＯ－ａとは別の異なる化合物であることが明らかである。

ＫＴＭＯの走査型電子顕微鏡写真を図８に、ＫＴＭＯ－ａの走査型電子顕微鏡写真を図９に示す。

（実施例２）

実施例１で得られたＫＴＭＯ（$K_{0.4}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.8}$）２０部、アラミド繊維（商品名：ケブラーパルプ、平均繊維長３ｍｍ）１０部、フェノール樹脂（結合材）２０部及び硫酸バリウム５０部を混合し、２９．４ＭＰａの圧力下に常温で１分間予備成形した後、１４．７ＭＰａの圧力及び１７０℃の温度で５分間、金型による結着成形を行い、引き続き１８０℃で３時間熱処理した。成形物を金型から取り出し、研磨加工を施してディスクパッドＡ（ＪＩＳ　Ｄ　４４１１試験片）を製造した。

（比較例１）

ＫＴＭＯとアラミド繊維の３０部に代えて、下記の繊維状物（摩擦調整剤）Ｂ～Ｅ　３０部を使用する以外は、実施例２と同様にして、ディスクパッドＢ～Ｅを製造した。

繊維状物Ｂ：六チタン酸カリウム繊維（断面径５～１０μｍ、アスペクト比５）繊維状物Ｃ：アスベスト繊維（６クラス）

繊維状物Ｄ：粗大サイズの六チタン酸カリウム繊維（断面径２０～５０μｍ、長さ１００～３００μｍ）

繊維状物Ｅ：微細針状八チタン酸カリウム繊維（断面径０．２～０．５μｍ、長さ５～１５μｍ）

（比較例２）

実施例１で得られたＫＴＭＯに代えて、ＫＴＭＯ－ａを使用する以外は、実施例２と同様にしてディスクパッドＦを製造した。

（試験例１：摩擦摩耗試験）

実施例２及び比較例１～２で得られたディスクパッドＡ～Ｆにつき、ＪＩＳ　Ｄ　４４１１「自動車用ブレーキライニング」の規定に準じて定速式摩擦摩耗試験（ディスク摩擦面：ＦＣ２５ねずみ鋳鉄、面圧：０．９８ＭＰａ、摩擦速度７ｍ／秒）を行って、摩耗率（ｃｍ^3／ｋｇｍ）及び摩擦係数（μ）を測定した。図５及び６にその測定結果を示す。

・ディスクパッドＡ（本発明の摩擦材）及びＦ

低温から高温域にわたり、ディスクパッドＣ（アスベスト繊維含有）に比べて耐摩耗性に優れていることが判る。また、摩擦係数も、温度変化に対して比較的よく安定していることが判る。

・ディスクパッドＤ（粗大サイズの六チタン酸カリウム繊維含有）

本発明の摩擦材と同様に安定した摩耗特性を有しているが、摩擦係数の熱的安定性において本発明の摩擦材に劣っている。

・ディスクパッドＥ（微細針状チタン酸カリウム繊維含有）

高い摩擦係数を有し、かつ温度による変化も少なく安定性に優れているが、温度上昇に伴って摩耗量が増大する。

（試験例２：摩擦摩耗試験）

ディスクパッドＡ及びＦにつき、試験例１と同様に、定速式摩擦摩耗試験を１００時間実施した後、各温度域における摩耗率（ｃｍ^3／ｋｇｍ）を測定した。図７に測定結果を示す。

図７から、ディスクパッドＡの方が、高温域での摩耗性が低く、耐摩耗性に優れていることが判る。

（実施例３）

本発明ＫＴＭＯの合成

実施例１の（１）で得られたＫＴＭＯ－ａの２％水性スラリー８０リットルを調製し、７６％硫酸水溶液１２６ｇを加えて２時間攪拌し、水性スラリーのｐＨを８．５に調整した。この水性スラリーを遠心分離機

にかけ、分取したケーキ（固形分）を１１０℃で５時間乾燥し、電気炉にて６００℃で１２時間焼成した。徐冷後、得られた焼成物を２０メッシュの篩に通し、平均さしわたし径３μｍ、平均厚み３００ｎｍ、さしわたし径比１．５の白色粉末を得た。該白色粉末は、蛍光Ｘ線分析のＦ．Ｐ．法により$K_{0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.95}$の組成であることを確認した。また、その融点は約１３７２℃であった。

（実施例４）

本発明ＫＴＭＯの合成

実施例１の（１）で得られたＫＴＭＯ－ａの２％水性スラリー８０リットルを調製し、７６％硫酸水溶液１８９ｇを加えて２時間攪拌し、水性スラリーのｐＨを８．０に調整した。この水性スラリーを遠心分離機にかけ、分取したケーキ（固形分）を１１０℃で５時間乾燥し、電気炉にて６００℃で１２時間焼成した。徐冷後、得られた焼成物を２０メッシュの篩に通し、平均さしわたし径３μｍ、平均厚み３００ｎｍ、さしわたし径比１．５の白色粉末を得た。該白色粉末は、蛍光Ｘ線分析のＦ．Ｐ．法により$K_{0.6}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.9}$の組成であることを確認した。

図１０は、得られた白色粉末の熱分析チャートである。図１０から明らかなように、融点は約１３７５℃であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、摩擦調整剤として有用な、新規なレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムが提供される。

本発明の摩擦剤は、上記レピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムを摩擦調整剤として含有しており、自動車、航空機、鉄道車両、産業用機器等の制動装置に用いられる制動部材用、例えばクラッチフェーシング用材料、ブレーキ用材料等として好適に用いられるものである。

請 求 の 範 囲

1． 式 $K_{0.2\sim0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4}$ で表わされる組成を有するレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム。

2． 式 $K_{0.2\sim0.5}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4}$ で表わされる組成を有する請求項1に記載のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム。

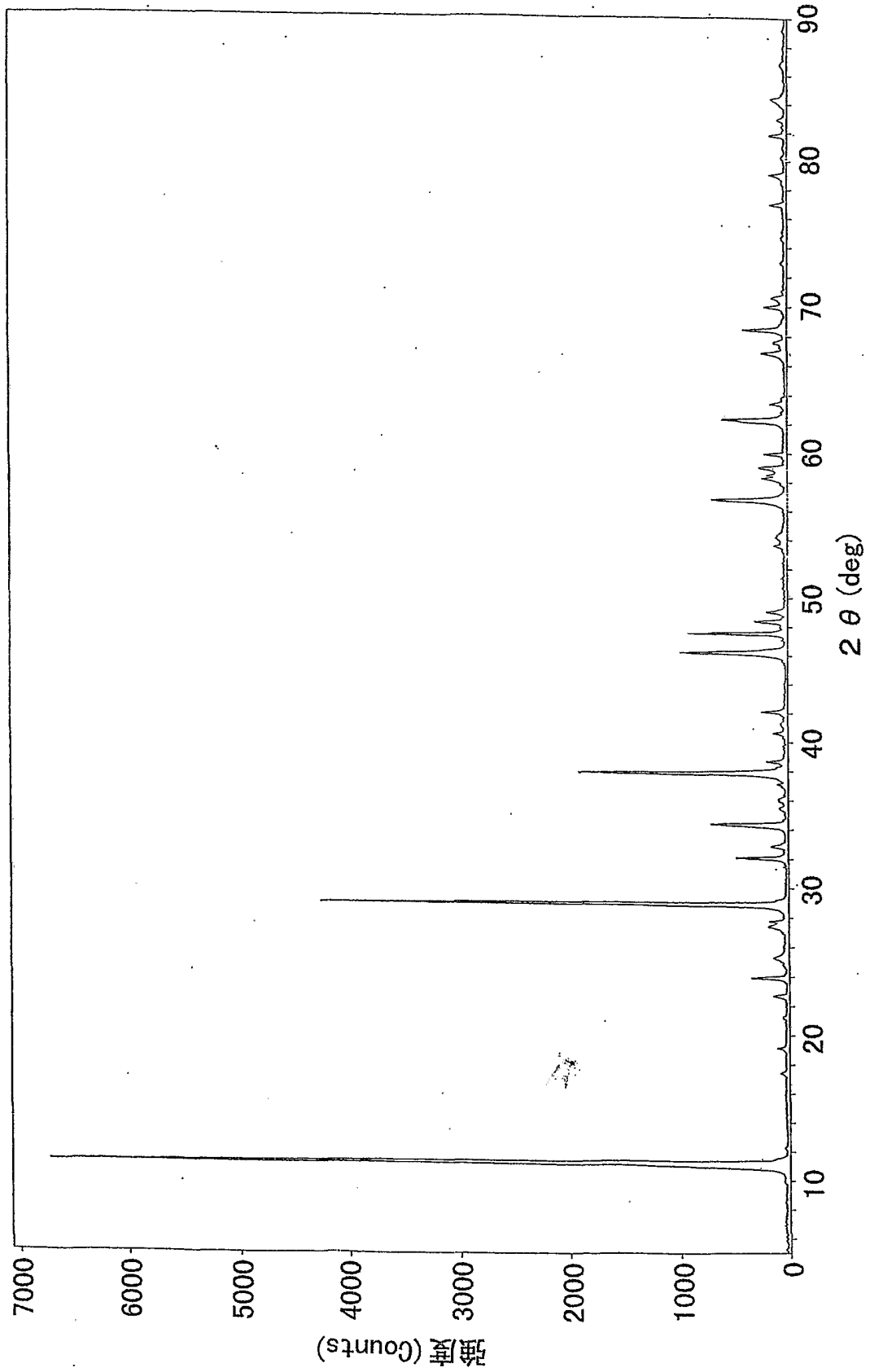
3． 平均さしわたし径0．1～100μm、さしわたし径比1以上5未満及び平均厚み50～5000nmであり、かつ鱗片状である請求項1または2に記載のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウム。

4． 式 $K_{0.8}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ で表わされる組成を有するレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの水性スラリーに酸を添加して該スラリーのｐＨを6～9に調整した後、該スラリーから固形物を分離し、焼成することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの製造方法。

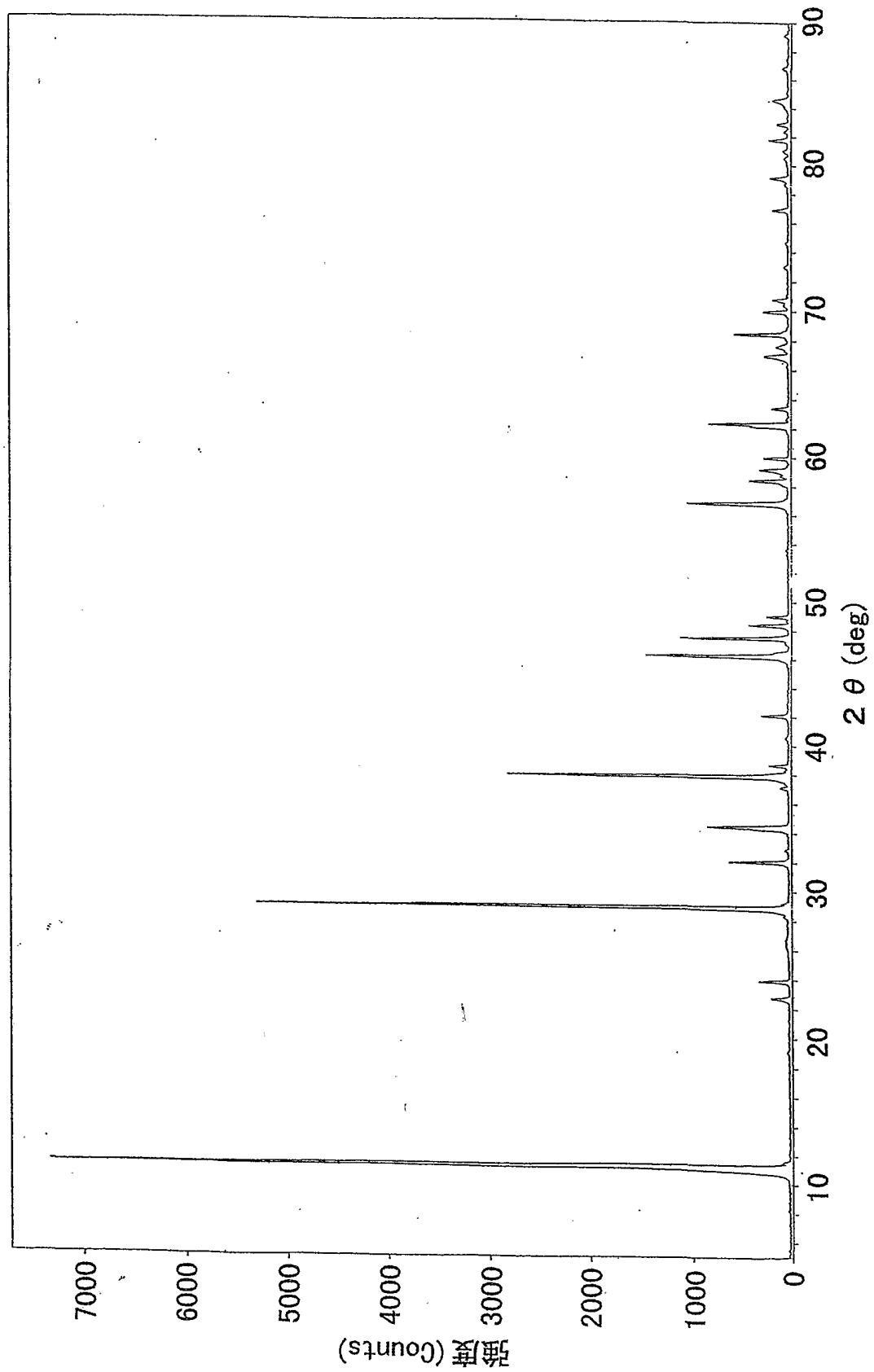
5． ｐＨを6．5～8．5に調整することを特徴とする請求項4に記載のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムの製造方法。

6． 請求項1～3のいずれか1項に記載のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムまたは請求項4もしくは5に記載の製造方法により製造されたレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムからなることを特徴とする摩擦調整剤。

7． 摩擦調整剤として、請求項1～3のいずれか1項に記載のレピドクロサイト型チタン酸カリウムマグネシウムまたは請求項4もしくは5に記載の製造方法により製造されたレピドクロサイド型チタン酸カリウムマグネシウムを1～80重量%含有することを特徴とする摩擦材。


強度 (Counts)
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2 θ (deg)

差替え用紙 (規則26)


強度 (Counts)
7000
6000
5000
4000
3000
2000
1000
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ (deg)

差替え用紙 (規則26)

図 3

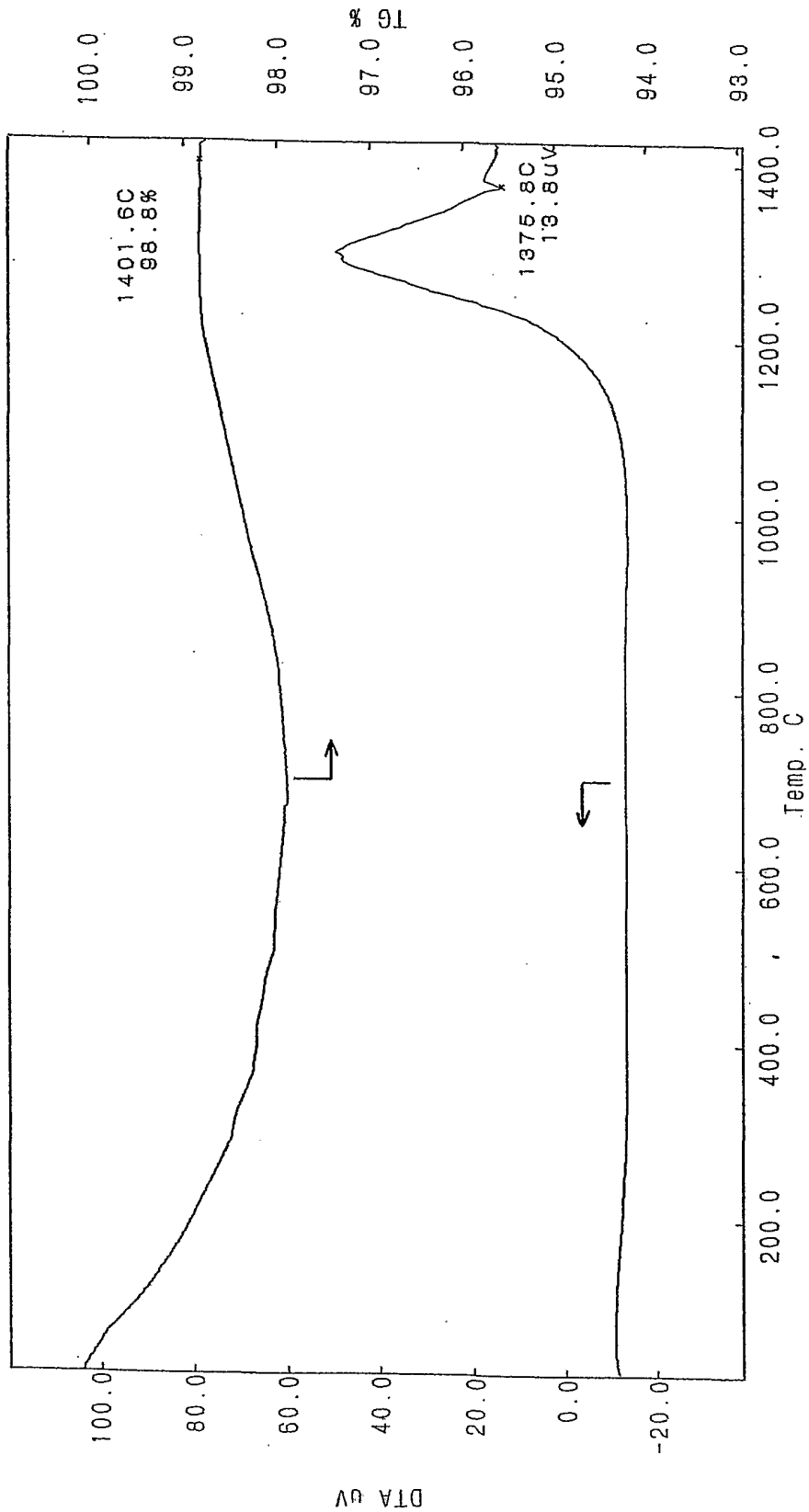

TG %
100.0
99.0
98.0
97.0
96.0
95.0
94.0
93.0
1401.6C
98.8%
1375.8C
13.8uV
1400.0
1200.0
1000.0
800.0
600.0
400.0
200.0
Temp. C
DTA uV
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
-20.0

図 4

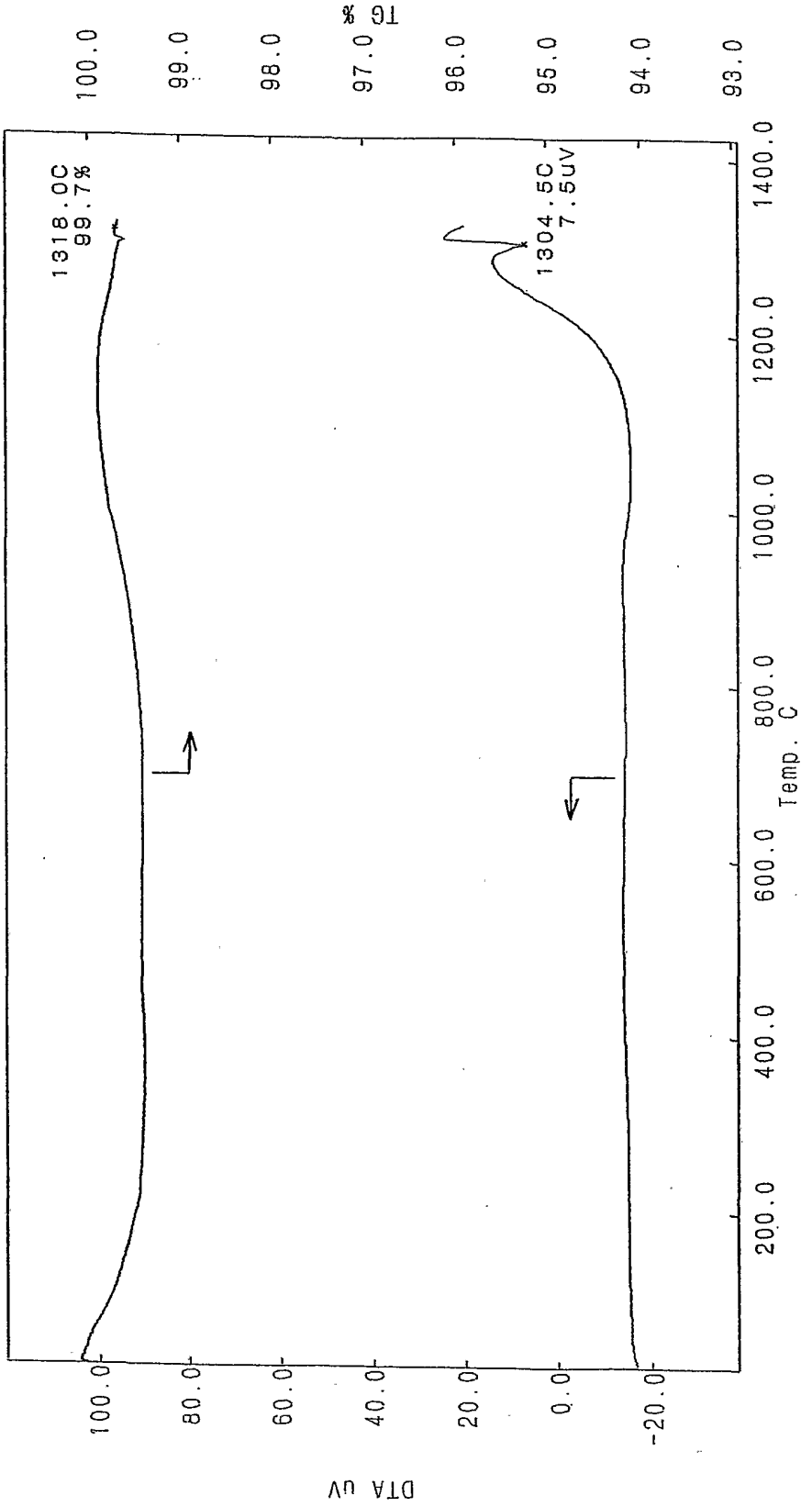

TG %
100.0
99.0
98.0
97.0
96.0
95.0
94.0
93.0
1318.0C
99.7%
1304.5C
7.5uV
1400.0
1200.0
1000.0
800.0
600.0
400.0
200.0
Temp. C
DTA uV
100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
-20.0

図 5

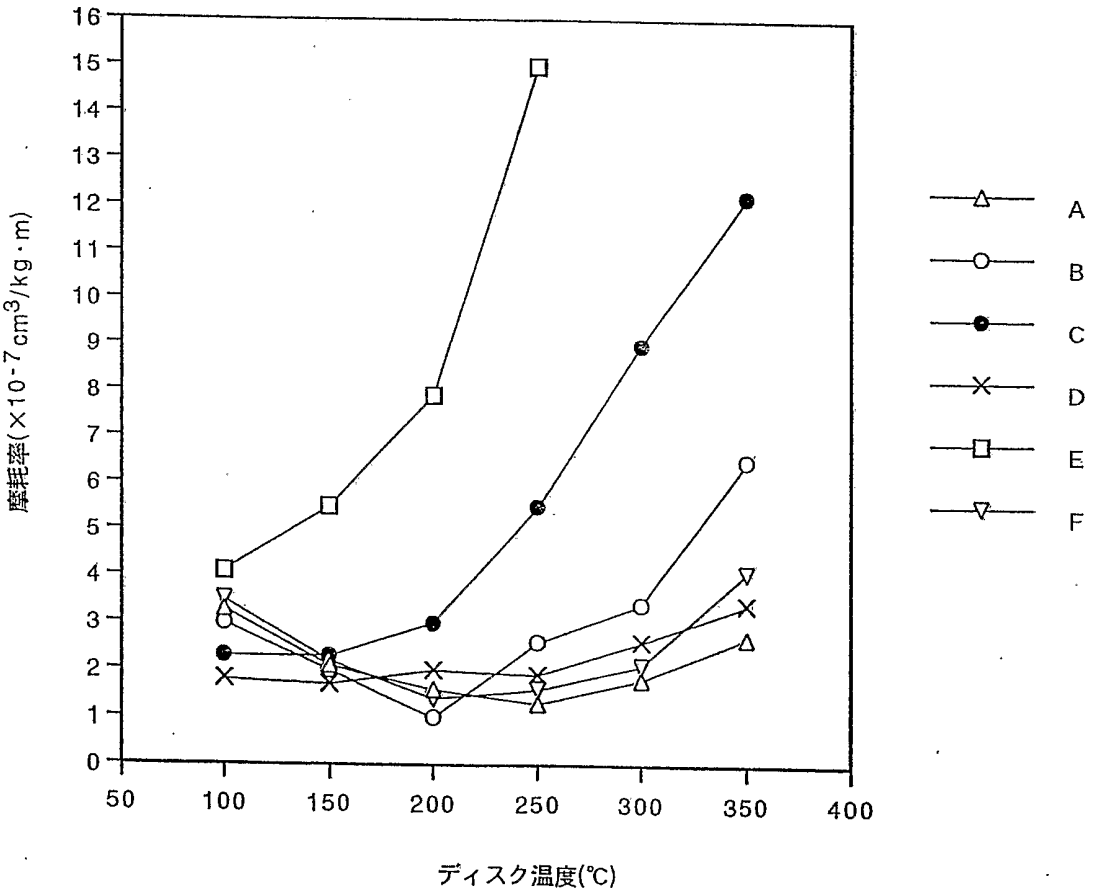

摩耗率(×10-7cm3/kg・m)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
50
100
150
200
250
300
350
400
ディスク温度(℃)
A
B
C
D
E
F

図 6

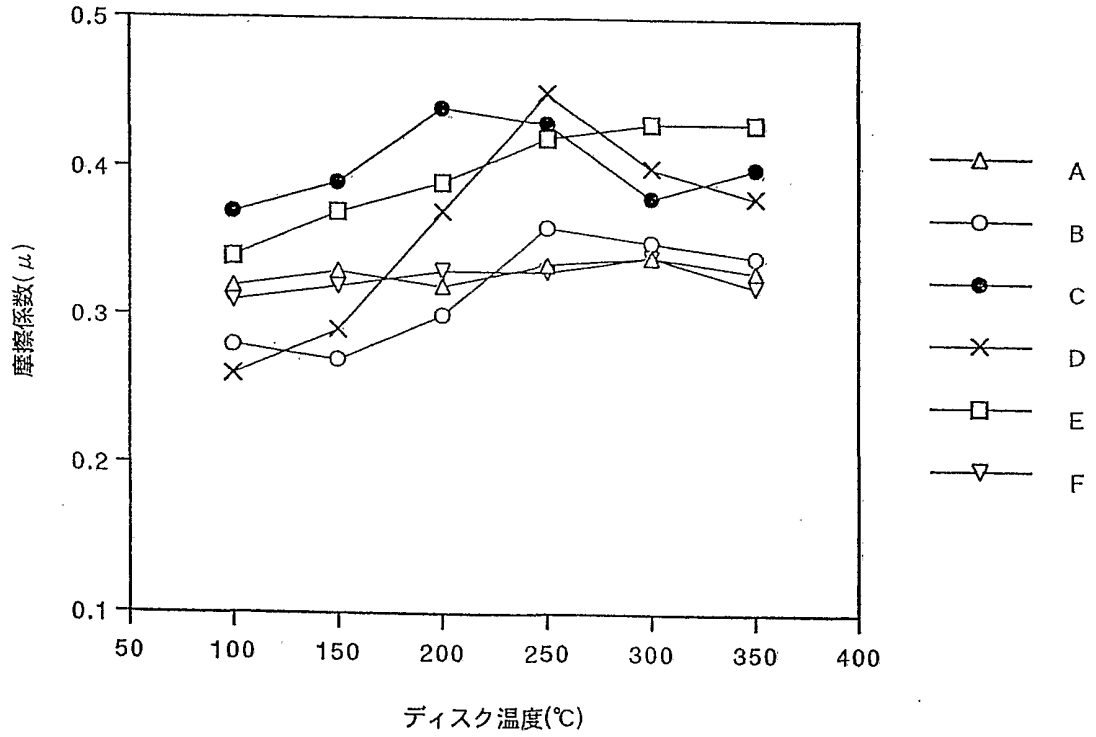

0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
摩擦係数(μ)
50
100
150
200
250
300
350
400
ディスク温度(℃)
A
B
C
D
E
F

図 7

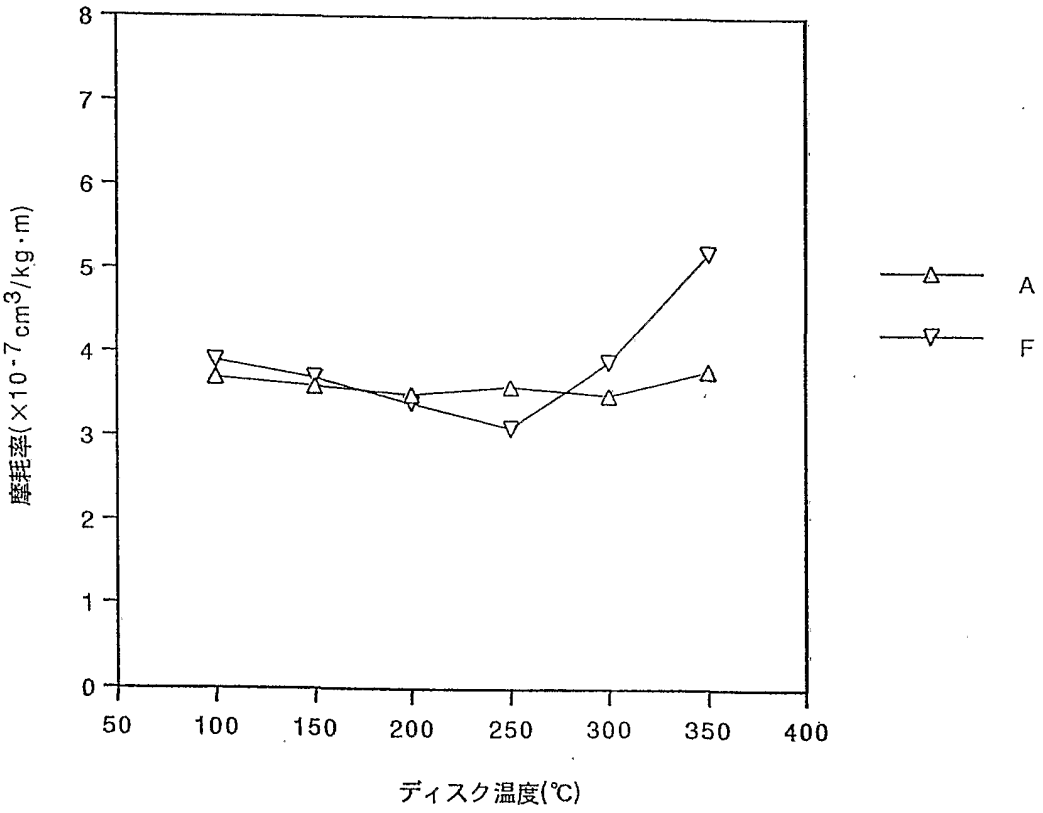

8
7
6
5
4
3
2
1
0
50
100
150
200
250
300
350
400
摩耗率(×10-7cm3/kg・m)
ディスク温度(℃)
A
F

図 8

図 9

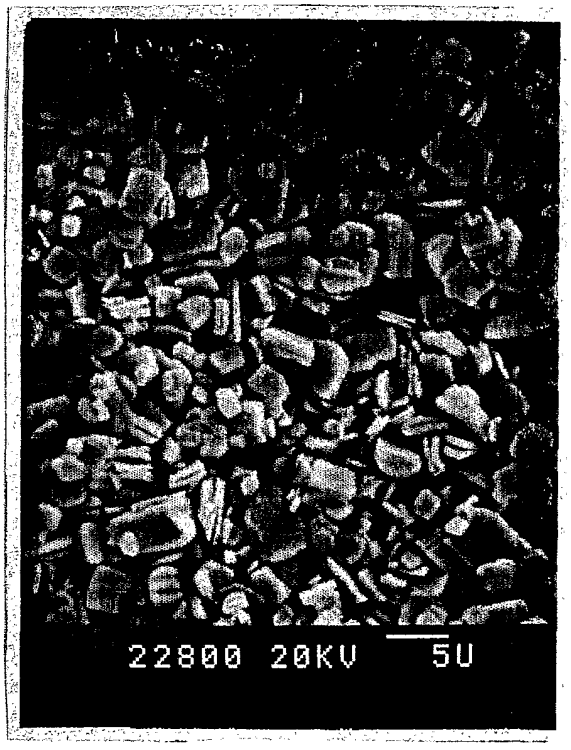
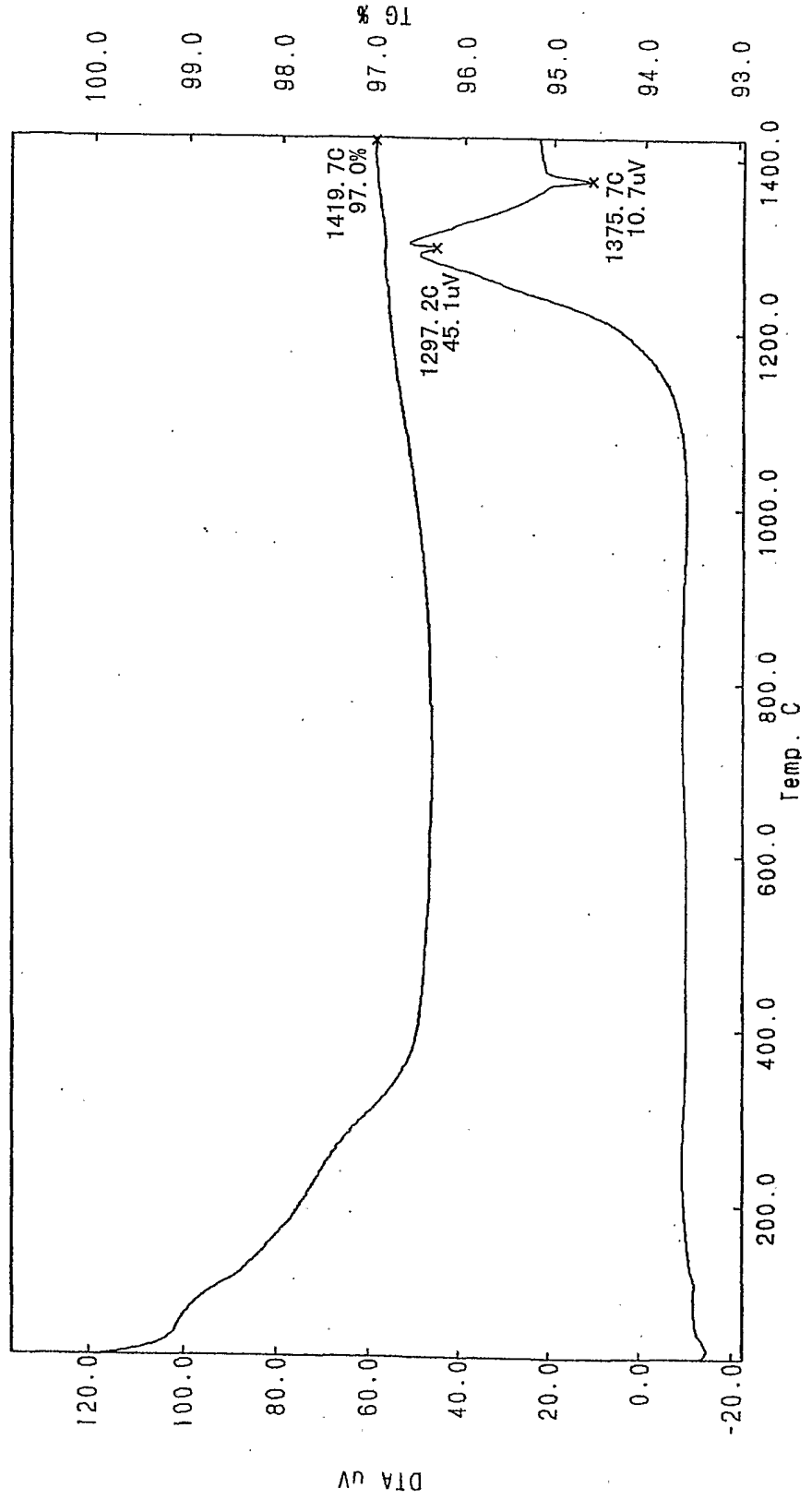


図１０



差替え用紙 (規則26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/06492

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C01G23/00, C09K 3/14, C08K 3/22

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)
Int.Cl[7] C01G23/00, C09K 3/14, C08K 3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS $K_{0.2\sim0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4}$

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Chemical Abstracts, Vol.107, No.18, 02 November, 1987 (02.11.87), abstract No.167598r	1 2-7
Y	JP 5-229900 A (Natl. Inst. for Res. in Inorg. Mater.), 07 September, 1993 (07.09.93) (Family: none) Claim 1; column 2, lines 18 to 41	1-7
Y	JP 3027577 B (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 28 January, 2000 (28.01.00), & WO 00/47689 A & EP 1070751 A & AU 2327900 A	6,7
A	JP 5-221795 A (Natl. Inst. for Res. in Inorg. Mater.), 31 August, 1993 (31.08.93) (Family: none) Claim 1; column 4, lines 3 to 33	1-7

☐ 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
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"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)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 October, 2001 (12.10.01)	23 October, 2001 (23.10.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０６４９２

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｃ０１Ｇ２３／００
Ｃ０９Ｋ　３／１４
Ｃ０８Ｋ　３／２２

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．Ｃｌ⁷　Ｃ０１Ｇ２３／００
Ｃ０９Ｋ　３／１４
Ｃ０８Ｋ　３／２２

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　１９２６－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２００１年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２００１年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２００１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）
ＣＡＳ　$K_{0.2\sim0.7}Mg_{0.4}Ti_{1.6}O_{3.7\sim4}$

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	関連する請求の範囲の番号
X Y	Chemical Abstracts, vol.107, no.18, 2.11月.1987(02.11.87), abstract no.167598r	1 2-7
Y	JP 5-229900 A (科学技術庁無機材質研究所長) 7.9月.1993 (07.09.93) ファミリーなし (請求項1、第2欄第18～41行)	1-7
Y	JP 3027577 B (大塚化学株式会社) 28. 1月.2000 (28.01.00) & WO 00/47689 A & EP 1070751 A & AU 2327900 A	6,7

☒ 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」国際出願日前で、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	国際調査報告の発送日
１２．１０．０１	23.10.01

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）		
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	井上　雅博	４Ｇ	８５１６
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０６４９２

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 5-221795 A（科学技術庁無機材質研究所長）31.8月.1993（31.08.93）ファミリーなし（請求項1、第4欄第3～33行）	1-7