

(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2004-231850

(P2004-231850A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

C08G 59/62

C08J 5/14

C09K 3/14

F16D 69/02

// C08L 61:00

F I

C08G 59/62

C08J 5/14

C08J 5/14

C09K 3/14

C09K 3/14

C F B

C F C

520J

520M

テーマコード (参考)

3J058

4F071

4J036

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-23684 (P2003-23684)

(22) 出願日 平成15年1月31日 (2003.1.31)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下3丁目3番58号

(71) 出願人 501298133

北日本ディック株式会社

宮城県刈田郡蔵王町宮字新大除56番地

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 森 邦夫

千葉県市原市君塚5-5-15

(72) 発明者 横山 峰夫

千葉県市原市惣社4-2-15

(72) 発明者 高畑 重雄

北海道苫小牧市三光町4-4-7

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂組成物、及びこれを用いた摩擦材

(57) 【要約】

【課題】アラミド系繊維のような塗れ性の悪い繊維状基材に含浸する場合であっても、濡れ性、密着性を高め、長期にわたり耐熱性、摩擦特性が安定し、耐摩耗性が高い、耐久性の優れた、繊維基材の種類に制約されない熱硬化性樹脂組成物、これを用いた摩擦材を提供すること。

【解決手段】フェノール樹脂(A)と、エポキシ基を含有する脂肪族化合物(B)、好ましくは脂肪族ポリオールグリシジルエーテル類とを含有する熱硬化性樹脂組成物、これを繊維基材に含浸・成形した摩擦材。

【選択図】 なし。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フェノール樹脂（A）と、エポキシ基を含有する脂肪族化合物（B）とを含有する熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記エポキシ基を含有する脂肪族化合物（B）が炭素数 2 ～ 10 の脂肪族ポリオールグリシジルエーテル類である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

フェノール樹脂（A）がレゾール型フェノール樹脂である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

フェノール樹脂（A）と 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を含有する脂肪族化合物（B）の配合割合が固形分重量比で（A）／（B）＝100／2 ～ 100／30 である請求項 1 記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれか一つに記載の熱硬化性樹脂組成物を繊維状基材（C）に含浸、硬化してなることを特徴とする摩擦材。

【請求項 6】

前記繊維状基材（C）が、アラミド繊維を含有している繊維状基材である請求項 5 記載の摩擦材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、自動車、産業機械等に使用されるブレーキやクラッチ用摩擦材、自動変速機などで油中に浸漬した状態で使用される湿式クラッチなどに適用することが出来る、強靱性、耐熱性の優れた成形品、接着剤や、特に高温で使用される構造材料等に使用出来るバインダーに好適な熱硬化性樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を使用した摩擦材に関する。

【0002】

【従来の技術】

フェノール樹脂は、耐熱性、機械的特性、低価格、成形加工性などの優れた特性を有しており、従来成形材料を初めとし接着、含浸等の加工手段を用いて使用されてきた。近年、耐熱性への要求は高温で使用する材料、例えば自動車用摩擦材料等で更に高まり、使用される基材も従来のガラスの様な無機繊維から耐熱性の高いアラミド繊維を含有するものが普及してきた。また、結合剤としてのフェノール樹脂に対してもこれらの繊維に適合できるものが要求されて来た。これらの要求に応えるため、例えば、アルキルフェノールを原料の一部に用いたフェノール樹脂を改質（変性）する技術が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながらアラミド系繊維基材は結合剤のフェノール系樹脂との濡れ性が一般的に悪く、折角、耐熱性、耐摩耗性の高い基材を用いてもその性能を十分に発揮することが出来なかった。

【0003】

【特許文献 1】

特開 2002 - 167573 号公報（第 2 - 5 頁）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の課題は、アラミド系繊維のような塗れ性の悪い繊維状基材に含浸する場合であっても、濡れ性、密着性を高め、長期にわたり耐熱性、摩擦特性が安定し、耐摩耗性が高い、耐久性の優れた、繊維基材の種類に制約されない熱硬化性樹脂組成物、これを用いた摩擦材を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の問題点を解決するために、鋭意検討の結果、以下の知見を得た。フェノール樹脂をアラミド繊維基材に含浸する際に、更にエポキシ基を含有する脂肪族化合物を添加すると、フェノール樹脂とアラミド繊維基材との濡れ性、接着性、繰り返し圧縮等の耐久性が、長期に亘り向上する。

【 0 0 0 6 】

本発明は、このような知見に基づくものである。即ち、本発明は、フェノール樹脂（Ａ）と、エポキシ基を含有する脂肪族化合物（Ｂ）とを含有する熱硬化性樹脂組成物、これを繊維状基材（Ｃ）に含浸、硬化して得られる摩擦材を提供する。

【 0 0 0 7 】

【 発明の実施の形態 】

前記フェノール樹脂（Ａ）としては、種々のレゾール型フェノール樹脂、ノボラック型フェノール樹脂が使用できる。この際、成形用に供試するためには、ノボラック型フェノール樹脂が好ましく、繊維基材に含浸するためにはレゾール樹脂溶液が好ましい。前記ノボラック型フェノール樹脂の場合は、その溶剤溶液も使用できる。

【 0 0 0 8 】

前記フェノール類としては、例えば、フェノール、ビスフェノール等のフェノール２量体、クレゾール、p - ターシュリーブチルフェノール（PTBP）等のアルキル置換フェノール類、レゾルシン等のフェノール性水酸基を２個以上含有する化合物、ヒドロキシナフタレンやジヒドロキシナフタレン等のナフトール系化合物などが挙げられる。また、前記フェノール類は２種類以上を混合して用いることも可能である。

【 0 0 0 9 】

前記ホルムアルデヒドは、ホルムアルデヒド水溶液や、パラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン水溶液、１，３ - ジオキソラン等のホルムアルデヒド供給物質が使用できる。

【 0 0 1 0 】

また、本発明で用いられるフェノール樹脂（Ａ）は、上記の原料のみから得たもの以外にも、後述する変性剤により変性されたものも使用できる。変性方法としては、フェノール樹脂（Ａ）そのものとの化学的結合を伴うものであってもよいし、単にフェノール樹脂（Ａ）と変性剤との混合物であってもよい。変性剤としては、例えば、キシレン樹脂やメシチレン樹脂等の芳香族炭化水素樹脂、桐油やカシュー油の油類、ポリビニルブチラル等の熱可塑性化合物類、ゴム類、エポキシ樹脂類、フルフラール類、メラミンやジシアンジアミド等のアミノ化合物類、ホウ酸やリン酸等の無機酸等が挙げられる。

【 0 0 1 1 】

フェノール樹脂（Ａ）としては、フェノール類と前記ホルムアルデヒド供給物質をシュウ酸や硫酸等の酸性触媒でノボラック化した後、溶剤に溶解したものや、水酸化ナトリウム、或いはアミン化合物を触媒として用いて反応しレゾール化した後、溶剤に溶解した樹脂が挙げられる。また、アンモニアや金属塩を触媒として使用して得られる固形レゾール型フェノール樹脂を溶剤に溶解したものも使用できる。

【 0 0 1 2 】

本発明中に使用されるエポキシ基を含有する脂肪族化合物（Ｂ）〔以下、化合物（Ｂ）と略記する。〕としては、脂肪族炭化水素骨格とエポキシ基を有しているものであれば特に限定されないが、例えば、不飽和炭化水素化合物の炭素 - 炭素二重結合をエポキシ化したものや脂肪族アルコールのグリシジルエーテル類が挙げられる。これらの中でも、１分子中に２個以上のエポキシ基を含有する脂肪族化合物がフェノール樹脂とアラミド繊維基材との濡れ性、接着性、繰り返し圧縮等の耐久性が、長期に亘り向上する効果が顕著であることから好ましく、更に、脂肪族ポリオールグリシジルエーテル類が好ましく、特に、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル等の炭素数２～１０の脂肪族ポリオールのポリグリシジルエーテル類が好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 3 】

前記化合物（Ｂ）の使用量は、フェノール樹脂（Ａ）の固形分１００重量部に対して、化合物（Ｂ）が２～３０重量部であることが、樹脂分と繊維基材との密着性向上、繰返し圧縮に耐える柔軟性の向上効果が顕著であることから好ましく、５～１０重量部が特に好ましい。前記化合物（Ｂ）の作用は、繊維上基材とフェノール樹脂とを含浸する際に、繊維上基材とフェノール樹脂との塗れ性を向上すると共に、フェノール樹脂の縮合反応による架橋時に、化合物（Ｂ）がフェノール樹脂とも架橋することにある。エポキシ基を２個以上含むことより、フェノール樹脂との反応にて、より高い架橋密度を得ることが出来、さらに構造的に、化合物（Ｂ）の柔軟な性質が硬い構造を有するフェノール樹脂間に導入されることで靱性及び弾性が付与され、密着性に優れ且つ強靱な硬化物を与えるものである。化合物（Ｂ）の添加方法は、フェノール樹脂を合成した後、添加するだけでも良いし、フェノール樹脂反応時に予め反応させても良く、特に限定するものではない。使用直前に配合添加することもできる。

10

【 0 0 1 4 】

本発明における繊維基材（Ｃ）としては、ポリエステル、ポリアミド繊維等の合成有機繊維類、木材パルプ、リントパルプ等のパルプ類、ガラス繊維、セラミックス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維等の無機繊維類、綿、麻のような天然繊維類が挙げられる。これらの中でも、アラミド繊維単独、またはアラミド繊維と前記のアラミド繊維以外の他の繊維を混合した物でも良い。又繊維の形状に関しては有機繊維をフィブリル化して用いられる場合もある。耐久性向上の観点から特にアラミド繊維と他の繊維との混合で用いる事が好ましい。

20

【 0 0 1 5 】

本発明の組成物を摩擦材として使用する際には、摩擦調整剤を充填剤として用いることができる。前記摩擦調整剤としては、ウオラストナイト、ケイソウ土、シリカ、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化珪素、カシューダスト、グラファイト等があげられる。またこれらは、摩擦材の強化材としての性格も持つ。これらの強化材や充填剤は特に限定するものではなく、２種類以上の混合での使用も可能であり、また、その使用量も用途、要求性能によって調整させるべきものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の組成物には、さらに必要に応じて界面活性剤、難燃剤、酸化防止剤、可塑剤、着色剤、シランカップリング剤等を加えて用いてもよい。

30

【 0 0 1 7 】

本発明の摩擦材は前記の組成物を前記繊維基材に含浸させた後、１００～３００℃で熱硬化させる。更に、いわゆる後焼成工程で樹脂を完全硬化させる方法を採用してもよい。

【 0 0 1 8 】

なお、本発明のフェノール樹脂組成物は、摩擦材を代表とする従来フェノール樹脂を利用していた分野だけでなく、さらに先端複合材料や成形材料等、耐熱性、柔軟性、耐久性が要求される分野においても使用することが期待できるものである。

【 0 0 1 9 】

【 実施例 】

40

以下に実施例をあげて本発明を説明する。なお例中の部および％はすべて重量基準とする。

【 0 0 2 0 】

合成例 1

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えた４つ口３リットルフラスコに、フェノール 94.0 g 及び、37%ホルムアルデヒド水溶液 105.4 g、触媒として48%苛性ソーダ液 18.8 g を加え、80℃まで昇温し、4時間反応させた後、減圧し釜内温度が95℃になる迄脱水を続けた。次いで滴下ロートよりメタノールを加え、不揮発分が50%になるように濃度を調整してアルコール可溶性レゾール型フェノール樹脂溶液を得た。

【 0 0 2 1 】

50

合成例 2

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えた4つ口3リットルフラスコに、フェノール940 g及び、37%ホルムアルデヒド水溶液1054 g、触媒として48%苛性ソーダ液18.8 gを加え、80℃まで昇温し、4時間反応させた後冷却し、水を加え、不揮発分が50%の水溶性レゾール型フェノール樹脂溶液を得た。

【0022】

合成例 3

ノボラック型フェノール樹脂（大日本インキ化学工業製：フェノライト467B）100重量部及び硬化剤としてヘキサメチレンテトラミン10重量部とをメタノールに溶解させて不揮発分50%となるように濃度を調整してノボラック型フェノール樹脂溶液を得た。

10

【0023】

合成例 4

攪拌機、コンデンサー、温度計を備えた4つ口3リットルフラスコに、フェノール940 g、37%ホルムアルデヒド水溶液1054 g、触媒として48%苛性ソーダ液18 g、及び、ソルビトールポリグリシジルエーテル（大日本インキ化学工業製CR5L）94 gを加え、80℃迄昇温し、4時間反応させた後、減圧し釜内温度が95℃になる迄脱水を続けた。次いで滴下口よりメタノールを加え、不揮発分が50%になるように濃度を調整してアルコール可溶性脂肪族エポキシ化合物含有レゾール型フェノール樹脂溶液を得た。

【0024】

20

実施例 1

合成例1で調製したレゾール型フェノール樹脂溶液100部にソルビトールポリグリシジルエーテル（大日本インキ化学工業製CR5L）5部を、常温下で混合して得られた混合物（I）をm-アラミド繊維の不織布に繊維/樹脂=5/5（固形分重量比）になるように含浸し、120℃で20分間予備乾燥した物を10枚重ね、150℃で10分間プレスした後、200℃×3時間アフターキュアーを行い厚み2.5mmのアラミド積層板を作成した。得られた積層板を幅10mmに、切り出し、25℃、及び200℃熱間での曲げ強度を測定して得られた結果を表1に示す。次いで、前記混合物を下記表2に示す構成の抄紙体基材にディッピング法にて含浸し、常温で溶剤を揮発させ、更に230℃で10分間硬化させペーパー摩擦材を得た。この際、抄紙基材と樹脂の比率は70対30（重量比）になるように調整した。得られたペーパー摩擦材を所定のサイズに加工した物を金属コ

30

ア板に接着して試験片を作成した。これを用いてSAE（アメリカ自動車技術協会）#2摩擦試験機で試験を実施し、得られた結果を表3に示す。なお、試験項目は次の通りである。

試験サイクル数：▲1▼500サイクル耐久試験、▲2▼5000サイクル耐久試験

試験条件は、イナーシャ；0.035kgm・sec²、面圧8kg/cm²、ダイナミック回転数3600rpm、スタティック回転数0.7rpm、使用試料油温度100℃、使用試料油トヨタオートフルードD-II（トヨタ自動車（株）の純正オートマチックオイル）とした。

【0025】

40

実施例 2

実施例1で用いた混合物（I）の代わりに、合成例2で調製したレゾール型フェノール樹脂溶液100部にソルビトールポリグリシジルエーテル（大日本インキ化学工業製CR5L）5部を、常温下で混合して得られた混合物を使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

【0026】

実施例 3

実施例1で用いた混合物（I）の代わりに、合成例3で調製したノボラック型フェノール樹脂溶液100部にソルビトールポリグリシジルエーテル（大日本インキ化学工業製CR

50

5 L) 5部を、常温下で混合して得られた混合物を使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

【0027】

実施例4

実施例1で用いた混合物(I)の代わりに、合成例4で調製したレゾール型フェノール樹脂溶液(ソルビトールポリグリシジルエーテルをフェノール樹脂合成時に反応させたもの)を使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

10

【0028】

実施例5

実施例1で用いた混合物(I)の代わりに、合成例1で調製したレゾール型フェノール樹脂溶液100部にポリグリセロールポリグリシジルエーテル(ナガセ化成工業製ディナコールEX-512)5部を常温下で加え得られた混合物を使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

【0029】

実施例6

実施例1で用いた混合物(I)の代わりに、合成例1で調製したレゾール型フェノール樹脂溶液100部にソルビトールポリグリシジルエーテル(大日本インキ化学工業製CR5L)10部を常温下で加え得られた混合物を使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

20

【0030】

比較例1

実施例1で用いた混合物(I)の代わりに、合成例1で調整したレゾール型フェノール樹脂溶液をそのまま使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

30

【0031】

比較例2

実施例1で用いた混合物(I)の代わりに、合成例2で調製したレゾール型フェノール樹脂溶液をそのまま使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

【0032】

比較例3

実施例1で用いた混合物(I)の代わりに、合成例3で調製したノボラック型フェノール樹脂溶液をそのまま使用した以外は、実施例1と同様にして積層板を作成し、その曲げ強度を測定した。更に実施例1と同様に摩擦材を作成し実施例1と同様の摩擦材の試験を行った。得られた結果を表1及び3に示す。

40

【0033】

【表1】

表 1	試片密度	曲げ強度①	曲げ強度②	②／①
		25℃	200℃	(%)
実施例 1	1.32	140	118	84.3
実施例 2	1.34	137	111	81.0
実施例 3	1.35	131	108	82.4
実施例 4	1.33	136	115	84.6
実施例 5	1.34	135	114	84.4
実施例 6	1.33	132	108	81.8
比較例 1	1.33	120	87	72.5
比較例 2	1.33	112	80	71.4
比較例 3	1.35	105	75	71.4
曲げ強度の単位 (MPa)				

10

20

【 0 0 3 4 】

【 表 2 】

表 2	抄紙基材構成	
基材	内容	組成 (部)
繊維	天然パルプ繊維	35
	アラミド繊維	15
充填剤	珪藻土	35
摩擦調整剤	カシュー樹脂	10
	カーボン	5

30

40

【 0 0 3 5 】

【 表 3 】

表 3				
試料	実施例 1	比較例 1	実施例 1	比較例 1
試験サイクル数	500		5000	
μ 1800	0.134	0.130	0.132	0.124
μ 0	0.135	0.130	0.134	0.128
μ S	0.135	0.132	0.134	0.130
μ 0/ μ 1800	1.01	1.00	1.02	1.03
摩耗量(μ m)	10	13	12	16
測定項目				
μ 1800	1 8 0 0 r p m の動摩擦係数			
μ 0、	止まり際の動摩擦係数			
μ S	0 . 7 r p m の静摩擦係数			

10

20

【 0 0 3 6 】

これらの結果から本発明の化合物で変性したフェノール樹脂は従来のフェノール樹脂に比較して耐熱性や、フェノール樹脂との密着性に乏しい繊維（例えば、アラミド繊維類）との密着性が優れている事は明らかである。

【 発明の効果 】

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、フェノール樹脂と繊維状基材との密着性を高め、長期間にわたり耐熱性、摩擦特性が安定し、耐摩耗性が高い、耐久性の優れた樹脂組成物、これを用いた摩擦材を提供する。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L 63:00	C 0 9 K 3/14	5 3 0 G
	F 1 6 D 69/02	A
	C 0 8 L 61:00	
	C 0 8 L 63:00	A

F ターム(参考) 3J058 BA32 BA46 BA73 FA01 FA11 FA31 FA35 GA05 GA06 GA07
GA12 GA20 GA26 GA35 GA37 GA55 GA73 GA86 GA92
4F071 AA41 AA42 AA56 AD01 AH07 AH17 DA04 DA05 DA11
4J036 AB03 FB08 FB13 JA15