

(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
2022年2月10日(10.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/030165 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) F16D 69/02 (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/025562
- (22) 国際出願日: 2021年7月7日(07.07.2021)
- (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 2020-132367 2020年8月4日(04.08.2020) JP
- (71) 出願人: 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪府中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 大門 恵美子 (DAIMON, Emiko); 〒7710193 徳島県徳島市川内町加賀須野463 大塚化学株式会社内 Tokushima (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所 (MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪府中央区常盤町1丁目3番8号 中央大通F Nビル Osaka (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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 ADJUSTING MATERIAL, FRICTION MATERIAL COMPOSITION, FRICTION MATERIAL, AND FRICTION MEMBER

(54) 発明の名称: 摩擦調整材、摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材

(57) Abstract: Provided is a friction adjusting material that exhibits excellent moldability when a friction material is produced, and that can suppress rusting of a rotor even when a moisture-absorbed friction material is maintained in a state in which the friction material is pressed against the rotor for a long period of time. The present invention provides a friction adjusting material composed of a titanate compound having a tunnel-like crystal structure. The friction adjusting material is characterized in that the chlorine ion elution rate of the titanate compound is 0.5-400 ppm.

(57) 要約: 摩擦材を作製する際の成形性に優れ、吸湿した摩擦材をローターに押し付けた状態で長期間維持してもローターの発錆を抑制することができる、摩擦調整材を提供する。トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物により構成される摩擦調整材であって、前記チタン酸塩化合物の塩素イオン溶出率が、0.5 ppm~400 ppmであることを特徴とする、摩擦調整材。



WO 2022/030165 A1

明 細 書

発明の名称： 摩擦調整材、摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材

技術分野

[0001] 本発明は、摩擦調整材、該摩擦調整材を用いた摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材に関する。

背景技術

[0002] 各種車両、産業機械等の制動装置を構成するディスクブレーキ、ドラムブレーキ等のブレーキ等に使用される摩擦材には、摩擦係数が高く安定し、耐摩耗性が優れていること、相手材攻撃性が低いことが求められている。このような摩擦材は、繊維基材としてのスチール系繊維を摩擦材組成物全量に対して30質量%以上60質量%未満の割合で含有するセミメタリック材；繊維基材の一部にスチール系繊維を含み、かつスチール系繊維を摩擦材組成物全量に対して10質量%以上30質量%未満の割合で含有するロースチール材；繊維基材としてのスチール繊維やステンレス繊維等のスチール系繊維を実質的に含有しないNAO（Non-Asbestos-Organic）材の3種類に分類される。

[0003] 日本及び米国で使用される摩擦材は、相手材（ローター）への攻撃性が低く、鳴き及び耐摩耗性のバランスに優れることから、NAO材が主流となっている。また、欧州では、高速制動時の摩擦係数保持の観点でロースチール材が用いられていたが、高級志向化によりブレーキの鳴きが発生しにくいNAO材が用いられることが多くなってきている。

[0004] NAO材に用いる組成物（以下「摩擦材組成物」ともいう）には、一般的に銅繊維や銅粉末が配合されている。これは、摩擦材と相手材との摩擦時に、銅の展延性によって相手材表面に凝着被膜（以下「トランスファーフィルム」ともいう）が形成され、この凝着被膜が保護膜として作用することで、高温時において高い摩擦係数を維持できると考えられているからである。しかしながら、銅を含有する摩擦材は、制動時に生成する摩耗粉に銅を含み、

河川、湖、海洋汚染等の原因になる可能性が示唆されていることから、米国のカリフォルニア州、ワシントン州では2021年以降は銅を5質量%以上、2025年以降は銅を0.5質量%以上含有する摩擦材の販売及び新車への組み付けを禁止する州法が発効されている。従って、銅を含有しない又は銅の含有量が少ない摩擦材の開発が急がれている。

[0005] 銅以外のトランスファーフィルムを担う成分としては、チタン酸カリウム、チタン酸リチウムカリウム、チタン酸マグネシウムカリウム等のチタン酸塩が注目されている。例えば、複数の凸部形状を有するチタン酸カリウムと研削材とエラストマー変性フェノール樹脂を含有する摩擦材組成物（特許文献1）、2種以上のチタン酸塩化合物とセラミック繊維とを含有する摩擦材組成物（特許文献2）、トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物と層状結晶構造のチタン酸塩化合物を含有する摩擦材組成物（特許文献3）が提案されている。

[0006] 近年、自動車のハイブリット化や電動化にともない回生協調ブレーキの普及が進んでいる。回生協調ブレーキでは、従来通りの摩擦材による摩擦抵抗だけでなく、タイヤの回転力を電力に変換する際の抵抗も制動力として利用する。このような回生協調ブレーキを用いる自動車の摩擦材においては、摩擦負荷が減るため、ブレーキ制動によってローターの錆が落とし難くなっている。さらに、摩擦材の配合材から銅を除くと、錆落とし効果が減り、錆の問題が拡大している。

[0007] また、パーキング機構付きディスクブレーキにおいてパーキングブレーキを作動させた状態で長時間放置するなど、摩擦材をローターに押し付けた状態で長期間維持した場合には、ローターと摩擦材とが錆によって固着（以下「錆固着」ともいう）することがある。錆固着の原因となる発錆を抑制する技術として、摩擦材にアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩等のpH調整材を配合する技術（特許文献4）が知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2014-122314号公報
特許文献2：特開2015-059143号公報
特許文献3：特開2015-147913号公報
特許文献4：特開2017-025286号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、従来の発錆の抑制技術では、ローターの発錆には改善の傾向があるものの、一方で熱硬化性樹脂の硬化阻害による摩擦材の成形性不良が問題となっている。

[0010] 本発明の目的は、摩擦材を作製する際の成形性に優れ、吸湿した摩擦材をローターに押し付けた状態で長期間維持してもローターの発錆を抑制することができる、摩擦調整材、該摩擦調整材を用いた摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材を提供することある。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、以下の摩擦調整材、該摩擦調整材を用いた摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材を提供する。

[0012] 項1 トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物により構成される摩擦調整材であって、前記チタン酸塩化合物の塩素イオン溶出率が、0.5ppm～400ppmであることを特徴とする、摩擦調整材。

[0013] 項2 前記チタン酸塩化合物が、 $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ 〔式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、nは2～11の数〕、及び $A_{(2+y)}Ti_{(6-x)}M_xO_{(13+y/2-(4-z)x/2)}$ 〔式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、MはLi、Mg、Zn、Ga、Ni、Cu、Fe、Al、Mnより選ばれる1種又は2種以上、zは元素Mの価数で1～3の整数、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq (4-z)x$ 〕より選ばれる少なくとも1種である、項1に記載の摩擦調整材。

[0014] 項3 前記チタン酸塩化合物が、複数の凸部形状を有する粒子、板状粒子、柱状粒子、又は球状粒子である、項1又は項2に記載の摩擦調整材。

- [0015] 項4 前記チタン酸塩化合物のアルカリ金属イオン溶出率が、0.01質量%～15質量%である、項1～項3のいずれか一項に記載の摩擦調整材。
- [0016] 項5 前記チタン酸塩化合物の平均粒子径が、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ である、項1～項4のいずれか一項に記載の摩擦調整材。
- [0017] 項6 前記チタン酸塩化合物の比表面積が、 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ～ $12\text{m}^2/\text{g}$ である、項1～項5のいずれか一項に記載の摩擦調整材。
- [0018] 項7 項1～項6のいずれか一項に記載の摩擦調整材と、熱硬化性樹脂とを含む摩擦材組成物において、前記摩擦材組成物の合計量100質量%中における銅成分の含有量が、銅元素として0.5質量%未満である、摩擦材組成物。
- [0019] 項8 前記摩擦調整材の含有量が、前記摩擦材組成物の合計量100質量%に対して1質量%～40質量%である、項7に記載の摩擦材組成物。
- [0020] 項9 前記摩擦調整材の前記熱硬化性樹脂に対する質量比（摩擦調整材／熱硬化性樹脂）が、0.1～8である、項7又は項8に記載の摩擦材組成物。
- [0021] 項10 さらに銅及び銅合金とは異なる金属繊維を実質的に含有しない、項7～項9のいずれか一項に記載の摩擦材組成物。
- [0022] 項11 回生協調ブレーキ用摩擦材組成物である、項7～項10のいずれか一項に記載の摩擦材組成物。
- [0023] 項12 項7～項11のいずれか一項に記載の摩擦材組成物の成形体である、摩擦材。
- [0024] 項13 項12に記載の摩擦材を備える、摩擦部材。

発明の効果

- [0025] 本発明によれば、摩擦材を作製する際の成形性に優れ、吸湿した摩擦材をローターに押し付けた状態で長期間維持してもローターの発錆を抑制することができる、摩擦調整材、該摩擦調整材を用いた摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1]図1は、実施例及び比較例におけるローターの錆発生量の測定方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明を実施した好ましい形態の一例について説明する。ただし、以下の実施形態は単なる例示である。本発明は、以下の実施形態に何ら限定されない。

[0028] <摩擦調整材>

本発明の摩擦調整材は、トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物により構成されており、チタン酸塩化合物の塩素イオン溶出率が、0.5 ppm～400 ppmであることを特徴とする。

[0029] 本明細書において、塩素イオン溶出率とは、25℃の水中においてチタン酸塩化合物等の測定サンプルから水中に溶出した塩素イオンの質量割合のことをいう。なお、詳細な測定方法は、後述の実施例で説明するものとする。

[0030] 本発明では、塩素イオン溶出率を上記範囲としたトンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物を摩擦調整材として使用するので、ローターの発錆を抑制することができ、さらに摩擦材を作製する際の成形性も向上させることができる。

[0031] 従来の発錆の抑制技術では、ローターの発錆には改善の傾向があるものの、一方で熱硬化性樹脂の硬化阻害による摩擦材の成形性不良が問題となっていた。

[0032] これに対して、本発明者らは、トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物における塩素イオン溶出率に着目し、塩素イオン溶出率を特定の範囲とすることで、ローターの発錆の抑制と、摩擦材を作製する際の成形性の双方を改善し得ることを見出した。

[0033] 本発明において、チタン酸塩化合物の塩素イオン溶出率は、好ましくは0.5 ppm以上、より好ましくは0.8 ppm以上、さらに好ましくは1 ppm以上、好ましくは400 ppm以下、より好ましくは350 ppm以下、さらに好ましくは300 ppm以下である。チタン酸塩化合物の塩素イオ

ン溶出率が上記下限値以上および上記上限値以下である場合、摩擦材を作製する際の成形性をより一層向上させることができる。また、チタン酸塩化合物の塩素イオン溶出率が上記上限値以下である場合、ローターの発錆をより一層抑制することができる。

[0034] トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物としては、例えば、 $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、nは2～11の数]、 $A_{(2+y)}Ti_{(6-x)}M_xO_{(13+y/2-(4-z)x/2)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、MはLi、Mg、Zn、Ga、Ni、Cu、Fe、Al、Mnより選ばれる1種又は2種以上、zは元素Mの価数で1～3の整数、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq (4-z)x$]等を挙げることができ、好ましくは $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、nは2～11の数]、及び $A_{(2+y)}Ti_{(6-x)}M_xO_{(13+y/2-(4-z)x/2)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、MはLi、Mg、Zn、Ga、Ni、Cu、Fe、Al、Mnより選ばれる1種又は2種以上、zは元素Mの価数で1～3の整数、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq (4-z)x$]より選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくは $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、nは2～11の数]であり、さらに好ましくは $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、nは4～9の数]であり、特に好ましくは $K_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、nは4～9の数]及び $Na_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、nは4～8の数]のうち少なくとも一方である。

[0035] トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物の具体例としては、 $K_2Ti_{4.8}O_{10.6}$ (4.8チタン酸カリウム)、 $K_2Ti_6O_{13}$ (6チタン酸カリウム)、 $K_2Ti_{6.1}O_{13.2}$ (6.1チタン酸カリウム)、 $K_2Ti_{7.9}O_{16.8}$ (7.9チタン酸カリウム)、 $K_2Ti_8O_{17}$ (8チタン酸カリウム)、 $K_2Ti_{10.9}O_{22.8}$ (10.9チタン酸カリウム)、 $Na_2Ti_6O_{13}$ (6チタン酸ナトリウム)、 $Na_2Ti_8O_{17}$ (8チタン酸ナトリウム)、 $K_{2.15}Ti_{5.85}A$

$\text{K}_{0.15}\text{O}_{13.0}$ (チタン酸アルミニウムカリウム)、 $\text{K}_{2.20}\text{Ti}_{5.60}\text{Al}_{0.40}\text{O}_{12.9}$ (チタン酸アルミニウムカリウム)、 $\text{K}_{2.21}\text{Ti}_{5.90}\text{Li}_{0.10}\text{O}_{12.9}$ (チタン酸リチウムカリウム)等を挙げることができる。

[0036] チタン酸塩化合物は、作業環境の観点から非繊維状粒子であることが好ましい。非繊維状粒子とは、例えば、球状（表面に若干の凹凸があるものや、断面が楕円状等の形状が略球状のものも含む）、柱状（棒状、円柱状、角柱状、短冊状、略円柱形状、略短冊形状等の全体として形状が略柱状のものも含む）、板状、ブロック状、複数の凸部を有する形状（アメーバ状、ブーメラン状、十字状、金平糖状等）、不定形状等の粒子形状を挙げることができ、これらの中でも複数の凸部形状を有する粒子、板状粒子、柱状粒子または球状粒子が好ましく、板状粒子であることがより好ましい。また、チタン酸塩化合物は、多孔質状の粒子であってもよい。これらの各種粒子形状は、製造条件、特に原料組成、焼成条件等により任意に制御することができる。また、粒子形状は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）観察から解析することができる。

[0037] 本明細書において「非繊維状粒子」とは、粒子に外接する直方体のうち最小の体積をもつ直方体（外接直方体）の最も長い長径L、次に長い辺を短径B、最も短い辺を厚さT（ $B > T$ とする）として、 L/B が5以下の粒子のことをいう。また、「複数の凸部を有する」とは、平面への投影形状が少なくとも通常の多角形、円、楕円等とは異なり2方向以上に凸部を有する形状を取り得るものをいう。具体的には、この凸部とは、走査型電子顕微鏡（SEM）による写真（投影図）に多角形、円、楕円等（基本図形）を当てはめ、それに対して突き出した部分に対応する部分をいう。

[0038] チタン酸塩化合物の平均粒子径は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ である。平均粒子径が上記範囲内にある場合、摩擦材の摩擦特性をより一層高めることができる。

[0039] 本明細書において、平均粒子径とは、レーザー回折法により計測される粒

度分布における体積基準累積50%時の粒子径のことをいう。この D_{50} は、体積基準で粒度分布を求め、全体積を100%とした累積曲線において、粒子サイズの小さいものから粒子数をカウントしていき、累積値が50%となる点の粒子径である。

[0040] チタン酸塩化合物の比表面積は、好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは $0.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、特に好ましくは $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積は、JIS Z8830に準拠して測定することができる。

[0041] 本発明において、チタン酸塩化合物のアルカリ金属イオン溶出率は、0.01質量%~15質量%であることが好ましく、0.05質量%~10質量%であることがより好ましく、0.1質量%~6質量%であることが更に好ましい。

[0042] ところで、摩擦材組成物に用いる熱硬化性樹脂の一例としてのノボラック型フェノール樹脂の硬化反応では、硬化促進剤としての例えばヘキサメチレンテトラミンが開環することで、ノボラック型フェノール樹脂中の水酸基と結合し硬化反応が開始される。しかしながら、この際にアルカリ金属イオンが存在すると、ノボラック型フェノール樹脂における水酸基中の水素イオンとイオン交換反応を起こし、ヘキサメチレンテトラミン（硬化促進剤）とノボラック型フェノール樹脂（熱硬化性樹脂）との結合を阻害（硬化阻害）すると考えられる。

[0043] 従って、アルカリ金属イオン溶出率を上記範囲とすることで、加熱加圧成形時に熱硬化性樹脂の硬化阻害を防ぐことができ、その結果、高温高負荷時の耐クラック性をより一層向上させることができる。

[0044] なお、本明細書において、アルカリ金属イオン溶出率とは、80℃の水中においてチタン酸塩化合物等の測定サンプルから水中に溶出したアルカリ金属イオンの質量割合のことをいう。

[0045] チタン酸塩化合物の結晶中または表面に塩素イオンが過剰に存在して

も、摩擦材製造の加熱加圧成形時に熱硬化性樹脂の硬化阻害が生じることで成形性が低下する。このことからチタン酸塩化合物の結晶中または表面に存在する塩素イオンがチタン酸塩化合物からのアルカリ金属の溶出スピードに関与しているものと推測される。

[0046] チタン酸塩化合物においては、分散性のより一層の向上、熱硬化性樹脂との密着性のより一層の向上を目的として、チタン酸塩化合物の表面に表面処理剤からなる処理層が形成されていてもよい。表面処理剤としては、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等が挙げられる。これらのなかでもシランカップリング剤が好ましく、アミノ系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、アルキル系シランカップリング剤がより好ましい。上記表面処理剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

[0047] アミノ系シランカップリング剤としては、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-エトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0048] エポキシ系シランカップリング剤としては、例えば、3-グリシジルオキシプロピル(ジメトキシ)メチルシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ジエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)メチルシラン、トリエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)シラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0049] アルキル系シランカップリング剤としては、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、

n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0050] チタン酸塩化合物の表面に表面処理剤からなる処理層を形成する方法としては、公知の表面処理方法を使用することができ、例えば、加水分解を促進する溶媒（例えば、水、アルコール又はこれらの混合溶媒）に表面処理剤を溶解して溶液として、その溶液をチタン酸塩化合物に噴霧する湿式法等でなされる。

[0051] 表面処理剤を、上記チタン酸塩化合物の表面へ処理する際の該表面処理剤の量は、特に限定されないが、湿式法の場合、例えば、チタン酸塩化合物100質量部に対して表面処理剤が0.1質量部～20質量部となるように表面処理剤の溶液を噴霧すればよい。

[0052] トンネル状結晶構造のチタン酸塩の製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、層状結晶構造のチタン酸塩を準備する工程Iと、工程Iで準備したチタン酸塩の層間の陽イオンを酸処理によりデインターカレートとしてチタン酸を準備する工程IIと、工程IIで準備したチタン酸をアルカリ金属水酸化物の水溶液中に浸漬してアルカリ金属イオンをインターカレートした後、焼成する工程IIIとを備える製造方法を挙げることができる。

[0053] 工程Iで準備する層状結晶構造のチタン酸塩としては、 $A_x M_y T i_{(2-y)} O_4$ 〔式中、Aはリチウム(Li)を除くアルカリ金属の1種又は2種以上、MはLi、Mg、Zn、Ga、Ni、Cu、Fe、Al、Mnより選ばれる1種又は2種以上、xは0.5～1.0、yは0.25～1.0の数〕が挙げられる。上記リチウムを除くアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。このなかでも経済的な有利な点から、カリウム、ナトリウムが好ましい。

[0054] 工程Iで準備する層状結晶構造のチタン酸塩の製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、酸化チタン又は加熱により酸化チタンを生成する化合物（これらを総称して「チタン化合物」と略記する）と、Liを除くア

ルカリ金属から選ばれる少なくとも1種の金属（これらを総称して「A金属」と略記する）の酸化物、加熱によりA金属の酸化物を生成する化合物又はA金属の塩（これらを総称して「A金属化合物」と略記する）と、Li、Mg、Zn、Ni、Cu、Fe、Al、Ga、Mnから選ばれる少なくとも1種の金属（これらを総称して「M金属」と略記する）の酸化物、加熱によりM金属の酸化物を生成する化合物又はM金属の塩（これらを総称して「M金属化合物」と略記する）と、必要に応じてフラックスとを混合した混合物を焼成することで得られる。

[0055] 従来のチタン酸塩化合物の製造方法では、融点よりも低い温度で結晶が生成し、結晶が成長しながら結晶構造を反映したフラットな結晶面で囲まれた自形を持つことで結晶方位の指定を容易にすることを目的に、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がフラックスとして用いられている。フラックスとして塩化カリウムを用いる場合は、ローターの発錆抑制の観点から、チタン化合物、A金属化合物およびM金属化合物の合計量100質量部に対して30質量部未満とすることが好ましい。

[0056] 原料（チタン化合物、A金属化合物、M金属化合物等）の混合割合は、目的とするチタン酸塩の組成式により適宜調整することができる。

[0057] チタン化合物としては、低次酸化チタンや、酸化チタンの含水物、酸化チタンの水和物、水酸化チタン等を使用できる。ローターの発錆抑制の観点から、チタン化合物の塩素イオン溶出率は100ppm以下が好ましく、50ppm以下がより好ましい。

[0058] A金属化合物としては、A金属の炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩等が使用できるが、これらのなかでもA金属の炭酸塩、水酸化物が好ましい。M金属化合物としては、M金属の炭酸塩、水酸化物、酸化物、硝酸塩、硫酸塩等が使用できるが、これらのなかでもM金属の炭酸塩、水酸化物が好ましい。

[0059] 工程1の焼成は、電気炉等を用いて行われ、800℃～1100℃の温度

範囲で、1時間～24時間保持することで焼成反応を完結することができ、層状結晶構造のチタン酸塩化合物の粉体を得られる。焼成後、得られた粉体を所望のサイズに粉碎したり、篩に通してほぐしてもよい。

[0060] 工程ⅠⅠの酸処理によるデインターカレーションに用いる酸としては硫酸、硝酸、塩酸等の鉱酸が例示できる。酸処理は、これらの酸の水溶液中で層間の陽イオンが略完全に溶出されるまで攪拌することにより行うのが好ましく、攪拌時間は通常5時間～8時間程度かけて行うのがよい。得られたチタン酸は水洗して工程ⅠⅠⅠに供する。

[0061] 工程ⅠⅠⅠは、工程ⅠⅠで得られたチタン酸を1質量%～30質量%程度のスラリーとし、スラリー中にpHが12～13となるようにアルカリ金属水酸化物を添加し、そのまま攪拌を続けることにより行うことができ、攪拌時間は通常5時間～8時間程度かけて行うのがよい。アルカリ金属水酸化物としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウムを挙げることができる。

[0062] アルカリ金属イオンのインターカレーション完了後、ろ過、水洗、乾燥した後、電気炉等を用いて500℃～900℃の温度範囲で1時間～14時間保持することで焼成反応を完結することができる。焼成後、得られる粉体を所望のサイズに粉碎したり、篩に通してほぐしたりしてもよい。以上のようにして、本発明のトンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物を得ることができる。

[0063] トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物における塩素イオン溶出率は、原料としてのチタン化合物の塩素イオン溶出率や、フラックスの量、トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物の製造工程又は製造後における塩素を除去するための洗浄の程度などにより調整することができる。

[0064] もっとも、トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物では、結晶中の塩素が除去しにくい。原料由来の塩素を少なくし、原料混合物をメカノケミカル粉碎で反応活性を高め、不純物の少ない水で洗浄すると、得られるチタン酸塩化合物に含まれる塩素を少なくすることができるが、結晶末端の活性が高くなり熱硬化性樹脂とのなじみが悪くなり成形性が悪くなる恐れがある。チタ

ン酸塩化合物の活性の強さは、ビタミンCの黄変度合で評価することができる。具体的には、ビタミンCの黄変度合が低いと、活性が低くなり、成形性を向上させることができる。

[0065] <摩擦材組成物>

本発明の摩擦材組成物は、上述の本発明の摩擦調整材と、熱硬化性樹脂とを含有し、摩擦材組成物の合計量100質量%中において銅成分の含有量が銅元素として0.5質量%未満であることを特徴とする。必要に応じて、その他の材料を更に含有することができる。なお、本明細書において「摩擦材組成物」とは、摩擦材に用いる組成物のことをいう。

[0066] 摩擦材組成物の合計量100質量%中において、銅成分の含有量を銅元素として0.5質量%未満、好ましくは銅成分を含有しないことで、従来の摩擦材組成物と比較して環境負荷の少ないものとすることができる。なお、本明細書において、「銅成分を含有しない」とは、銅繊維、銅粉、及び銅を含んだ合金（真鍮又は青銅等）、並びに化合物のいずれをも、摩擦材組成物の原材料として配合していないことをいう。

[0067] 本発明の摩擦材組成物によれば、銅成分を含有しない又は銅成分の含有量を少なくした場合においても、摩擦材に用いたときに、摩擦係数が高く、優れた耐摩耗性を付与することができる。さらに、上述の摩擦調整材を含有していることで、ローターの発錆が抑制され、摩擦材の成形性も優れている。

[0068] 本発明の摩擦材組成物は、相手材（ローター）への低攻撃性、並びに鳴き及び耐摩耗性のバランスの観点で、さらに銅及び銅合金とは異なる金属繊維を実質的に含有しないことが好ましく、銅及び銅合金とは異なる金属繊維を含有しないことがより好ましい。なお、本明細書において「実質的に含有しない」とは摩擦材組成物の合計量100質量%において0.5質量%未満のことをいう。

[0069] （摩擦調整材）

本発明の摩擦材組成物に用いる摩擦調整材は、上述の本発明の摩擦調整材である。摩擦材組成物における本発明の摩擦調整材の含有量は、摩擦材組成

物の合計量100質量%に対して、1質量%～40質量%であることが好ましく、5質量%～35質量%であることがより好ましく、10質量%～30質量%であることが更に好ましい。本発明の摩擦調整材の含有量を上記範囲内とすることで、より一層優れた摩擦特性を得ることができる。また、ローターの発錆がより一層抑制され、摩擦材の成形性もより一層向上させることができる。

[0070] (熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂は、チタン酸塩化合物と一体化し、強度を与える結合材として用いられるものである。従って、結合材として用いられる公知の熱硬化性樹脂のなかから任意のものを適宜選択して用いることができる。

[0071] 熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール樹脂；アクリルエラストマー分散フェノール樹脂、シリコンエラストマー分散フェノール樹脂等のエラストマー分散フェノール樹脂；アクリル変性フェノール樹脂、シリコン変性フェノール樹脂、カシュー変性フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、アルキルベンゼン変性フェノール樹脂等の変性フェノール樹脂；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；ユリア樹脂等を挙げることができる。これらのうち1種を単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのなかでも、耐熱性、成形性、摩擦特性をより一層向上できる点から、フェノール樹脂（ストレートフェノール樹脂）や、変性フェノール樹脂が好ましい。

[0072] 摩擦材組成物における熱硬化性樹脂の含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、5質量%～20質量%であることが好ましい。熱硬化性樹脂の含有量を上記範囲内とすることで配合材料の隙間に適切な量の結合材が充填され、より一層優れた摩擦特性を得ることができる。

[0073] 摩擦調整材の熱硬化性樹脂に対する質量比（摩擦調整材／熱硬化性樹脂）は、好ましくは0.1以上、より好ましくは0.5以上、さらに好ましくは1以上、好ましくは8以下、より好ましくは6以下、さらに好ましくは4以下である。摩擦調整材の熱硬化性樹脂に対する質量比を上記範囲とすること

で、成形性をより一層向上できる。

[0074] (その他材料)

本発明の摩擦材組成物には上述の摩擦調整材、熱硬化性樹脂以外に、必要に応じて、その他の材料を配合することができる。その他の材料としては、例えば、以下の繊維基材、本発明の摩擦調整材以外の摩擦調整材等を挙げることができる。

[0075] 繊維基材としては、芳香族ポリアミド（アラミド）繊維、フィブリル化アラミド繊維、アクリル繊維（アクリルニトリルを主原料とした単重合体または共重合体の繊維）、フィブリル化アクリル繊維、セルロース繊維、フィブリル化セルロース繊維、フェノール樹脂繊維等の有機繊維；アルミ、鉄、亜鉛、錫、チタン、ニッケル、マグネシウム、シリコン等の金属単体又は合金形態の繊維、鋳鉄繊維などの金属を主成分とするストレート形状又はカール形状の銅及び銅合金以外の金属繊維；ガラス繊維、ロックウール、セラミック繊維、生分解性セラミック繊維、生分解性鈳物繊維、生体溶解性繊維（ $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{SrO}$ 系繊維など）、ワラストナイト繊維、シリケート繊維、鈳物繊維等の無機繊維；耐炎化繊維、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、活性炭繊維等の炭素系繊維等が挙げられる。これらのうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0076] 本発明の摩擦調整材以外の摩擦調整材としては、タイヤゴム、アクリルゴム、イソプレングム、NBR（ニトリルブタジエンゴム）、SBR（スチレンブタジエンゴム）、塩素化ブチルゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム等の未加硫又は加硫ゴム粉末；カシューダスト、メラミンダスト、ゴム被覆カシューダスト等の有機充填材；硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、水酸化カルシウム（消石灰）、バーミキュライト、クレー、マイカ、タルク、ドロマイト、クロマイト、ムライト、層状結晶構造のチタン酸リチウムカリウム、層状結晶構造のチタン酸マグネシウムカリウム等の無機粉末；アルミニウム、亜鉛、鉄、錫などの金属単体又は合金形態の銅及び銅合金以外の金属粉末等の無機充填材；シリコンカーバイト（炭化ケ

イ素)、酸化チタン、アルミナ(酸化アルミニウム)、シリカ(二酸化ケイ素)、マグネシア(酸化マグネシウム)、ジルコニア(酸化ジルコニウム)、ケイ酸ジルコニウム、酸化クロム、酸化鉄(四酸化三鉄等)、クロマイト、石英等の研削材;合成又は天然黒鉛(グラファイト)、リン酸塩被覆黒鉛、カーボンブラック、コークス、三硫化アンチモン、二硫化モリブデン、硫化スズ、硫化鉄、硫化亜鉛、硫化ビスマス、二硫化タングステン、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)等の固体潤滑材等が挙げられる。これらのうち1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] 摩擦材組成物におけるその他材料の含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、40質量%~94質量%であることが好ましい。

[0078] (摩擦材組成物の製造方法)

本発明の摩擦材組成物は、(1)レーディゲミキサー(「レーディゲ」は登録商標)、加圧ニーダー、アイリッヒミキサー(「アイリッヒ」は登録商標)等の混合機で各成分を混合する方法;(2)所望する成分の造粒物を調製し、必要により他の成分をレーディゲミキサー、加圧ニーダー、アイリッヒミキサー等の混合機を用いて混合する方法等により製造することができる。

[0079] 本発明の摩擦材組成物の各成分の含有量は、所望する摩擦特性により適宜選択することができ、上記の製造方法により製造することができる。

[0080] また、本発明の摩擦材組成物は、特定の構成成分を高い濃度で含むマスターバッチを作製し、このマスターバッチに熱硬化性樹脂等を添加し混合することにより調製してもよい。

[0081] <摩擦材及び摩擦部材>

本発明においては、上記摩擦材組成物を、常温(20℃)にて仮成形し、得られた仮成形体を加熱加圧成形(成形圧力10MPa~40MPa、成形温度150℃~200℃)し、必要に応じて、得られた成形体を加熱炉内で熱処理(150℃~220℃、1時間~12時間保持)を施し、しかる後その成形体に機械加工、研磨加工を加えて所定の形状を有する摩擦材を製造す

ることができる。

[0082] 本発明の摩擦材は、該摩擦材を摩擦面となるように形成した摩擦部材として用いられる。摩擦材を用いて形成することができる摩擦部材としては、例えば、(1) 摩擦材のみの構成、(2) 裏金等の基材と、該基材の上に設けられ、摩擦面を与える本発明の摩擦材とを有する構成等が挙げられる。

[0083] 基材は、摩擦部材の機械的強度をより一層向上させるために用いるものであり、材質としては、金属又は繊維強化樹脂等を用いることができる。例えば、鉄、ステンレス、ガラス繊維強化樹脂、炭素繊維強化樹脂等が挙げられる。

[0084] 摩擦材には、通常、内部に微細な気孔が多数形成されており、高温時の分解生成物（ガスや液状物）の逃げ道となり摩擦特性の低下防止を図るとともに、摩擦材の剛性を下げ減衰性を向上させることで鳴きの発生を防止している。通常の摩擦材においては、気孔率が好ましくは5%～30%、より好ましくは10%～25%になるように、材料の配合、成形条件を管理している。

[0085] 本発明の摩擦部材は、上記本発明の摩擦材組成物により構成されているので、銅成分を含有しない又は銅成分の含有量を少なくした場合においても、摩擦係数が高く、耐摩耗性が優れている。さらに、塩素イオンの溶出が少なく、吸湿した摩擦材をローターに押し付けた状態で長期間維持してもローターの発錆が抑制され、摩擦材の成形性も優れている。そのため、本発明の摩擦部材は、各種車両や、産業機械等の制動装置を構成するディスクパッド、ブレーキライニング、クラッチフェーシング等のブレーキシステム全般に好適に用いることができ、特に回生協調ブレーキの摩擦部材として好適に用いることができる。

実施例

[0086] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明する。

[0087] 本発明は、以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更

しない範囲において適宜変更して実施することができる。チタン酸塩化合物の物性（化学組成、塩素イオン溶出率、アルカリ金属イオン溶出率、粒子形状、平均粒子径、比表面積、ビタミンC黄変試験および発熱ピーク温度）、並びに酸化チタンの物性（塩素イオン溶出率）は以下のように測定した。

[0088] （化学組成）

結晶構造はX線回折測定装置（リガク社製、品番「U l t i m a l V」）により確認し、組成式はICP-AES分析装置（エスアイアイ・ナノテクノロジース社製、品番「SPS5100」）により確認した。

[0089] （塩素イオン溶出率）

サンプルの質量（X）gを測定し、次いで該サンプルを超純水に加えて1質量%のスラリーを調製し、25℃で10分攪拌後、ポアサイズ0.2μmのメンブレンフィルターで固形分を除去し、抽出液を得た。得られた抽出液の塩素イオンの質量（Y）gをイオンクロマトグラフ（ダイオネクス社製、品番「ICS-1100」）にて測定した。次いで、上記質量（X）g及び（Y）gの値を用い、式 $[(Y) / (X)] \times 10^6$ に基づいて、塩素イオン溶出率（ppm）を算出した。

[0090] （アルカリ金属イオン溶出率）

サンプルの質量（X）gを測定し、次いでサンプルを超純水に加えて1質量%のスラリーを調製し、80℃で4時間攪拌後、ポアサイズ0.2μmのメンブレンフィルターで固形分を除去し、抽出液を得た。得られた抽出液のアルカリ金属イオンの質量（Y）gをイオンクロマトグラフ（ダイオネクス社製、品番「ICS-1100」）にて測定した。次いで、上記質量（X）g及び（Y）gの値を用い、式 $[(Y) / (X)] \times 100$ に基づいて、アルカリ金属イオン溶出率（質量%）を算出した。

[0091] （粒子形状）

電界放出型走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジース社製、品番「S-4800」）により確認した。

[0092] （平均粒子径）

レーザー回折式粒度分布測定装置（島津製作所社製、品番「SALD-2100」）により測定し、得られた粒度分布における体積基準累積50%時の粒子径を平均粒子径とした。

[0093] （比表面積）

自動比表面積測定装置（micromeritics社製、品番「TriStar II 3020」）により測定した。

[0094] （ビタミンC黄変試験（ Δb 値））

パルミチン酸オクチル中に、6.25%アスコルビン酸パルミテートの標準溶液を調製した（エマルジョン液）。エマルジョン液1.9mlとチタン酸塩化合物0.4gを完全に混合し、隠蔽率試験紙上に塗膜を作成し、色差計にてb値を測定した（X）。同様にきれいなパルミチン酸オクチル1.9mlとチタン酸塩化合物0.4gを完全に混合し、隠蔽率試験紙上に塗膜を作成し、色差計にてb値を測定した（Y）。上記（X）及び（Y）の値を用い、式（Y）－（X）に基づいて、 Δb 値を算出した。

[0095] （発熱ピーク温度）

サンプルとフェノール樹脂（ヘキサメチレンテトラミン配合ノボラック型フェノール樹脂粉末）を、サンプル75質量%：フェノール樹脂25質量%の割合で混合し、混合物の窒素雰囲気下の発熱ピーク温度を示差走査熱量計（セイコー電子工業社製、品番「DSC 6220」）で測定した。

[0096] （製造例1）

酸化チタン（塩素イオン溶出率：20ppm）542.0g、炭酸カリウム216.8g、炭酸リチウム41.2gを常法により混合し、原料混合物を振動ミルに充填し、振動数1200rpm、振幅6.0mmの条件で30分間摩砕処理した。摩砕混合物に水48mlを加えて混合し、この摩砕混合物の15gを油圧プレス機にて圧力10MPaでペレット形状に成形した。このペレットを電気炉中にて1000℃で4時間焼成した後、徐冷し、得られた焼成物を粉碎し粉末を得た。得られた粉末の組成式は $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ であった。

[0097] 得られた $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ の全量と70%硫酸297gを水12リットルに溶解させた溶液に分散させ、5質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により約5時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、乾燥してチタン酸($H_2Ti_2O_5$)を得た。

[0098] 得られたチタン酸の全量を、85%水酸化カリウム59gを水4リットルに溶解させた溶液に分散させ、10質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により5時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、110℃で2時間乾燥した。次いで、このものを電気炉により500℃にて3時間焼成し、目的とするチタン酸塩化合物を得た。

[0099] 得られたチタン酸塩化合物の化学組成、塩素イオン溶出率、アルカリ金属イオン溶出率、粒子形状、平均粒子径、比表面積、ビタミンC黄変試験および発熱ピーク温度を表1に示した。

[0100] (製造例2)

酸化チタン(塩素イオン溶出率:20ppm)542.0g、炭酸カリウム216.8g、炭酸リチウム41.2g、及びフラックスとして塩化カリウム162g(他の原料全量100質量部に対して20質量部)に水48mlを加えて混合し、この摩砕混合物の15gを油圧プレス機にて圧力10MPaでペレット形状に成形した。このペレットを電気炉中にて1000℃で4時間焼成した後、徐冷し、得られた焼成物を粉砕し粉末を得た。得られた粉末の組成式は $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ であった。

[0101] 得られた $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ の全量と70%硫酸297gを水12リットルに溶解させた溶液に分散させ、5%質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により約5時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、乾燥してチタン酸($H_2Ti_2O_5$)を得た。

[0102] 得られたチタン酸の全量を、85%水酸化カリウム59gを水4リットルに溶解させた溶液に分散させ、10質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により5時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、110℃で2時間乾燥した。次いで、このものを電気炉により500℃にて3時間焼成し、目的とするチタン

酸塩化合物を得た。

[0103] 得られたチタン酸塩化合物の化学組成、塩素イオン溶出率、アルカリ金属イオン溶出率、粒子形状、平均粒子径、比表面積、ビタミンC黄変試験および発熱ピーク温度を表1に示した。

[0104] (製造例3)

酸化チタン(塩素イオン溶出率: 5 ppm) 542.0 g、炭酸カリウム 216.8 g、炭酸リチウム 41.2 g を常法により混合し、原料混合物を振動ミルに充填し、振動数 1200 cpm、振幅 6.0 mm の条件で30分間摩砕処理した。摩砕混合物に水 48 ml を加えて混合し、この摩砕混合物の 15 g を油圧プレス機にて圧力 10 MPa でペレット形状に成形した。このペレットを電気炉中にて 1000°C で4時間焼成した後、徐冷し、得られた焼成物を粉碎し粉末を得た。得られた粉末の組成式は $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ であった。

[0105] 得られた $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ の全量と 70%硫酸 297 g を水 12 リットルに溶解させた溶液に分散させ、5 質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により約 5 時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、乾燥してチタン酸 ($H_2Ti_2O_5$) を得た。

[0106] 得られたチタン酸の全量を、85%水酸化カリウム 59 g を水 4 リットルに溶解させた溶液に分散させ、10 質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により 5 時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、110°C で 2 時間乾燥した。次いで、このものを電気炉により 500°C にて 3 時間焼成し、目的とするチタン酸塩化合物を得た。

[0107] 得られたチタン酸塩化合物の化学組成、塩素イオン溶出率、アルカリ金属イオン溶出率、粒子形状、平均粒子径、比表面積、ビタミンC黄変試験および発熱ピーク温度を表1に示した。

[0108] (比較製造例1)

酸化チタン(塩素イオン溶出率: 20 ppm) 418.94 g 及び炭酸カリウム 377.05 g をヘンシェルミキサーで混合し、得られた混合物を振

動数1200rpm、振幅6.0mmの条件で45分間摩砕処理した。

[0109] 以上のようにして得られた粉碎混合物50gをルツボに充填し、電気炉にて750℃で4時間焼成した。得られた生成物の組成式は $K_2Ti_2O_5$ であった。

[0110] 得られた2チタン酸カリウム($K_2Ti_2O_5$)を用いて、15重量%スラリー500mlを調製し、これに96質量%硫酸9.0gを加えて1時間攪拌し、pH8に調整した。このスラリーを炉別、乾燥し、電気炉にて500℃で1時間焼成した。

[0111] さらに得られた粉末の15質量%水性スラリー200mlを調製し、ディスパミルにて15分間分散させ、この水性スラリーを吸引濾過した。さらに「分取したケーキ(固形分)を200mlの純水に分散させ、ディスパミルによる分散、及び吸引濾過」の作業を10回くり返し、110℃で1時間乾燥し、目的とするチタン酸塩化合物を得た。

[0112] 得られたチタン酸塩化合物の化学組成、塩素イオン溶出率、アルカリ金属イオン溶出率、粒子形状、平均粒子径、比表面積、ビタミンC黄変試験および発熱ピーク温度を表1に示した。

[0113] (比較製造例2)

酸化チタン(塩素イオン溶出率:20ppm)542.0g、炭酸カリウム216.8g、炭酸リチウム41.2g、及びフラックスとして塩化カリウム324g(他の原料全量100質量部に対して41質量部)に水48mlを加えて混合し、この摩砕混合物の15gを油圧プレス機にて圧力10MPaでペレット形状に成形した。このペレットを電気炉中にて1000℃で4時間焼成した後、徐冷し、得られた焼成物を粉碎し粉末を得た。得られた粉末の組成式は $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ であった。

[0114] 得られた $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ の全量を、70%硫酸297gを水12リットルに溶解させた溶液に分散させ、5%質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により約5時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、乾燥してチタン酸($H_2Ti_2O_5$)を得た。

[0115] 得られたチタン酸の全量を、85%水酸化カリウム59gを水4リットルに溶解させた溶液に分散させ、10質量%水性スラリーとした。攪拌羽根により5時間攪拌を続けた後、ろ過、水洗、110℃で2時間乾燥した。次いで、このものを電気炉により500℃にて3時間焼成し、目的とするチタン酸塩化合物を得た。

[0116] 得られたチタン酸塩化合物の化学組成、塩素イオン溶出率、アルカリ金属イオン溶出率、粒子形状、平均粒子径、比表面積、ビタミンC黄変試験および発熱ピーク温度を表1に示した。

[0117]

[表1]

	製造例 1	製造例 2	製造例 3	比較製造例 1	比較製造例 2
化学組成	87%酸加ワム K ₂ Ti ₈ O ₁₇	87%酸加ワム K ₂ Ti ₈ O ₁₇	87%酸加ワム K ₂ Ti ₈ O ₁₇	87%酸加ワム K ₂ Ti ₈ O ₁₇	87%酸加ワム K ₂ Ti ₈ O ₁₇
塩素イオン溶出率(ppm)	8.1	255.4	1.5	0.1	425.3
アルカリ金属イオン溶出率(質量%)	0.5	0.5	0.5	0.7	0.5
粒子形状	板状	板状	板状	不定形	板状
平均粒子径(μm)	6	6	6	6	6
比表面積 (m ² /g)	3.2	2.5	3.0	20.3	2.1
ヒタシC黄変試験/Δb値	11	13	12	43	8
発熱ピーク温度 (°C)	159	160	159	162	161

[0118] (実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 2)

<摩擦部材の製造>

表2に記載の配合比率に従って各材料を配合し、アイリッヒミキサーを用いて3分間混合を行った。得られた混合物を、常温(20℃)にて15MPaの圧力で5秒間加圧し、仮成形体を作製した。150℃に温めた加熱成形用金型のキャビティー部に、上記の仮成形体をはめ込み、その上にバックプレート(材質:鋼)を載せたまま、成形体の気孔率が15%となるように15MPa~40MPaの圧力で300秒間加圧した。加圧開始から計測し60秒~90秒の間に、5回のガス抜き処理を行った。得られた成形体を220℃に熱した恒温乾燥機に入れて2時間保持し、完全硬化を行うことにより、摩擦部材を得た。

[0119] なお、表2中の「フェノール樹脂」はヘキサメチレンテトラミン配合ノボラック型フェノール樹脂粉末であり、「酸化ジルコニウム」は平均粒子径5 μ mの酸化ジルコニウムであり、「硫酸バリウム」は平均粒子径1.6 μ mの硫酸バリウム(堺化学工業社製、「硫酸バリウムBMH-100」)であり、「ロックウール」は平均繊維長125 μ mのロックウールである。また、表2には、銅元素としての銅含有量や、摩擦調整材(チタン酸塩化合物)の熱硬化性樹脂(フェノール樹脂)に対する質量比(チタン酸塩化合物/フェノール樹脂)を併せて示している。

[0120] <摩擦部材の評価>

上記で作製した摩擦部材の気孔率、ロックウェル硬度およびローターの発錆量は以下のように評価し、結果を表2に記載した。なお、比較例1の摩擦部材は、成形時にクラックが生じたためローターの発錆量の評価を行うことができなかった。

[0121] (気孔率)

摩擦部材のバックプレートを剥離したものを測定サンプルとし、JIS D4418の方法に従い測定した。

[0122] (ロックウェル硬度)

摩擦部材の表面のロックウェル硬度をJIS D4421の方法に従い測定した。硬さのスケールはSスケールを用いた。

[0123] (ローターの発錆量)

摩擦部材のバックプレートを剥離したものを15mm×20mm×厚み9mmの試験片に切削し、脱イオン水20ml中に1時間浸漬させた後、予め15mm×20mmにカットしたローター試験片を重ね合わせ、サンプル対とした。該サンプル対を2.0MPaに加圧し、25℃、湿度50%の環境下で72時間静置した。試験後、図1に示すように、パッド試験片に接触していたローター試験片1の表面1aにおける錆が発生した面積（図1に斜線で示す部分）を下記指標にて判定した。

- [0124] A : 錆が発生した面積が5%未満
B : 錆が発生した面積が5%以上30%未満
C : 錆が発生した面積が30%以上

[0125]

[表2]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
配合 (質量%)	フェノール樹脂	9.1	9.1	9.1	9.1	9.1
	製造例 1	17.9				
	製造例 2		17.9			
	製造例 3			17.9		
	チタン酸塩化合物				17.9	
	比較製造例 1					17.9
	比較製造例 2					17.9
	硫酸バリウム	30.2	30.2	30.2	30.2	30.2
	マイカ	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9
	カシューダスト	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
酸化鉄	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	
酸化ジルコニウム	10.2	10.2	10.2	10.2	10.2	
硫化スズ	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	
黒鉛	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
75ミド [®] 繊維	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
消石灰	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
ロックウール	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	
銅元素としての銅含有量 (質量%)	0	0	0	0	0	
チタン酸塩化合物のフェノール樹脂に対する質量比 (チタン酸塩化合物/フェノール樹脂)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
摩擦部材の気孔率(%)	15	15	15	15	15	
摩擦部材のロックウエル硬度	75	75	75	55	72	
ローターの発錆	A	A	A	-	B	

[0126] 表 2 より、塩素イオン溶出率が小さいチタン酸塩化合物を使用した実施例 1 ~ 3 の摩擦部材はローターの発錆が抑制されていることがわかる。

[0127] また、表 2 より、塩素イオン溶出率が特定の範囲に制御されたチタン酸塩

化合物を使用した実施例 1～3 の摩擦部材は、比較例 1～2 の摩擦部材と比較し、摩擦部材の気孔率が同じでありながらロックウェル硬度が大きいことから、熱硬化性樹脂の硬化反応の阻害が小さいことがわかる。このことから、摩擦部材の成形時間を短く、または成形温度を低くできるなどの成形条件に幅をもたせることが可能であるため、成形性が優れていることがわかる。また、熱硬化性樹脂の硬化反応の阻害が小さいことから、摩擦部材の耐摩耗性が向上することが期待できる。

[0128] 上記で作製した実施例 1 の摩擦部材について、摩擦部材の表面を 1.0 mm 研磨し、JASO C406 に基づいてブレーキ効力試験を行い、平均摩擦係数、パッド摩耗量（摩擦材摩耗量）及びローター摩耗量（相手材摩耗量）を求めた。なお、ローターは ASTM 規格における A 型に属する鋳鉄ローターを用いた。

[0129] また、上記で作製した実施例 1 の摩擦部材について、摩擦部材の表面を 1.0 mm 研磨し、摩耗粉塵捕集装置を設置したスケールダイナモを用いて摩耗粉塵量を測定した。摩耗粉塵捕集装置には東京ダイレック社製、MC1 サンプラー（PM10-2.5 及び PM2.5 を捕集するフィルター設置）と TSI 社製、CPC3772（PN 計測器）を取り付けた。予め 65 km/h、 3.5 m/s^2 、500 回の制動条件で摺合せを行った摩擦部材とローター（ASTM 規格における A 型に属する鋳鉄ローター）を用いて、表 3 の摩擦条件にて摩耗粉塵計測試験を 2 回実施し、粒子状物質の質量（PM10-2.5 及び PM2.5）はフィルター捕集量の平均値、PN（粒子個数）はトータル個数濃度の平均値として算出した。

[0130]

[表3]

項目	制動初速度 (km/h)	制動減速度 (m/s ²)	制動回数 [回]	繰り返し回数
市街地モード	15	1.0	4	10
	35	1.0	4	
	50	1.0	4	
高速モード	35	1.0	1	
	70	1.0		
	120	1.0		

[0131] 実施例1の摩擦部材の平均摩擦係数は0.40、パッド摩耗量0.40mm、ローター摩耗量は0.13gであった。また、実施例1の摩擦部材の摩耗粉塵は、PM10-2.5が383 μ g、PM2.5が189 μ g、PNが1,035,772個/cm³であった。即ち、摩擦部材は、本発明の摩擦調整材（チタン酸塩化合物）を配合することで摩擦係数が高く安定し、耐摩耗性に優れ、さらに微細な摩耗粉塵も低減されていることを確認した。

符号の説明

[0132] 1…ローター試験片

1a…表面

請求の範囲

- [請求項1] トンネル状結晶構造のチタン酸塩化合物により構成される摩擦調整材であって、
前記チタン酸塩化合物の塩素イオン溶出率が、 $0.5 \text{ ppm} \sim 400 \text{ ppm}$ であることを特徴とする、摩擦調整材。
- [請求項2] 前記チタン酸塩化合物が、 $A_2Ti_nO_{(2n+1)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、nは2～11の数]、及び $A_{(2+y)}Ti_{(6-x)}M_xO_{(13+y/2-(4-z)x/2)}$ [式中、AはLiを除くアルカリ金属の1種又は2種以上、MはLi、Mg、Zn、Ga、Ni、Cu、Fe、Al、Mnより選ばれる1種又は2種以上、zは元素Mの価数で1～3の整数、 $0.05 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq (4-z)x$]より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の摩擦調整材。
- [請求項3] 前記チタン酸塩化合物が、複数の凸部形状を有する粒子、板状粒子、柱状粒子、又は球状粒子である、請求項1又は請求項2に記載の摩擦調整材。
- [請求項4] 前記チタン酸塩化合物のアルカリ金属イオン溶出率が、 $0.01 \text{ 質量}\% \sim 15 \text{ 質量}\%$ である、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載の摩擦調整材。
- [請求項5] 前記チタン酸塩化合物の平均粒子径が、 $0.1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ である、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載の摩擦調整材。
- [請求項6] 前記チタン酸塩化合物の比表面積が、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 12 \text{ m}^2/\text{g}$ である、請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の摩擦調整材。
- [請求項7] 請求項1～請求項6のいずれか一項に記載の摩擦調整材と、熱硬化性樹脂とを含む摩擦材組成物において、
前記摩擦材組成物の合計量100質量%中における銅成分の含有量が、銅元素として $0.5 \text{ 質量}\%$ 未満である、摩擦材組成物。
- [請求項8] 前記摩擦調整材の含有量が、前記摩擦材組成物の合計量100質量

%に対して1質量%～40質量%である、請求項7に記載の摩擦材組成物。

[請求項9] 前記摩擦調整材の前記熱硬化性樹脂に対する質量比（摩擦調整材／熱硬化性樹脂）が、0.1～8である、請求項7又は請求項8に記載の摩擦材組成物。

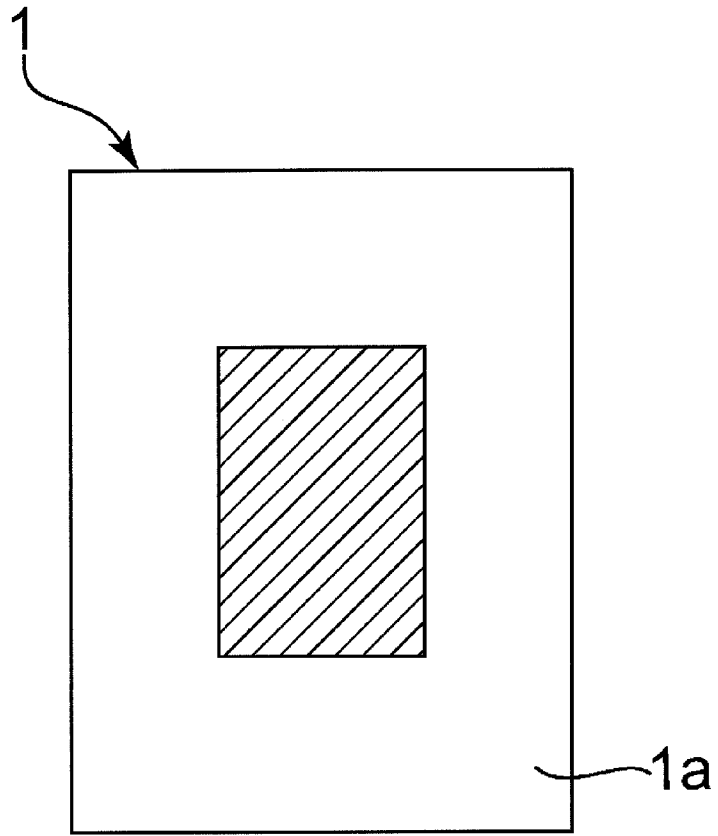
[請求項10] さらに銅及び銅合金とは異なる金属繊維を実質的に含有しない、請求項7～請求項9のいずれか一項に記載の摩擦材組成物。

[請求項11] 回生協調ブレーキ用摩擦材組成物である、請求項7～請求項10のいずれか一項に記載の摩擦材組成物。

[請求項12] 請求項7～請求項11のいずれか一項に記載の摩擦材組成物の成形体である、摩擦材。

[請求項13] 請求項12に記載の摩擦材を備える、摩擦部材。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/025562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C01G 23/00</i> (2006.01)i; <i>C09K 3/14</i> (2006.01)i; <i>F16D 69/02</i> (2006.01)i FI: C09K3/14 520C; C09K3/14 520L; C09K3/14 530F; F16D69/02 C; C01G23/00 B		
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) C01G23/00; C09K3/14; F16D69/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
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.
A	JP 2020-94115 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18) claims, examples	1-13
A	JP 2015-147913 A (JAPAN BRAKE INDUSTRIAL CO., LTD.) 20 August 2015 (2015-08-20) claims, examples	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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 28 September 2021		Date of mailing of the international search report 12 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/025562

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-94115 A	18 June 2020	(Family: none)	
JP 2015-147913 A	20 August 2015	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 23/00(2006.01)i; C09K 3/14(2006.01)i; F16D 69/02(2006.01)i FI: C09K3/14 520C; C09K3/14 520L; C09K3/14 530F; F16D69/02 C; C01G23/00 B		
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）） C01G23/00; 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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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
A	JP 2020-94115 A（大塚化学株式会社）18.06.2020（2020 - 06 - 18） 特許請求の範囲、実施例	1-13
A	JP 2015-147913 A（日本ブレーキ工業株式会社）20.08.2015（2015 - 08 - 20） 特許請求の範囲、実施例	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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 28.09.2021	国際調査報告の発送日 12.10.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 青鹿 喜芳 4V 4040 電話番号 03-3581-1101 内線 3480	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/025562

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-94115 A	18.06.2020	(ファミリーなし)	
JP 2015-147913 A	20.08.2015	(ファミリーなし)	