

(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2009-242529

(P2009-242529A)

(43) 公開日 平成21年10月22日(2009. 10. 22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 L 101/00 (2006.01)	C O 8 L 101/00	4 F O 7 1
C O 8 L 79/06 (2006.01)	C O 8 L 79/06	4 J O O 2
C O 8 L 61/04 (2006.01)	C O 8 L 61/04	4 J O 4 3
C O 8 L 63/00 (2006.01)	C O 8 L 63/00	C
C O 8 L 65/00 (2006.01)	C O 8 L 65/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-89769 (P2008-89769)
 (22) 出願日 平成20年3月31日 (2008. 3. 31)

(71) 出願人 000000516
 曙ブレーキ工業株式会社
 東京都中央区日本橋小網町 1 9 番 5 号
 (74) 代理人 100080850
 弁理士 中村 静男
 (72) 発明者 青柳 佳宏
 東京都中央区日本橋小網町 1 9 番 5 号 曙
 ブレーキ工業株式会社内
 (72) 発明者 出井 浩
 東京都中央区日本橋小網町 1 9 番 5 号 曙
 ブレーキ工業株式会社内
 (72) 発明者 栗原 生
 東京都中央区日本橋小網町 1 9 番 5 号 曙
 ブレーキ工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱硬化性樹脂複合材料、その製造方法および摩擦材

(57) 【要約】

【課題】 熱硬化性樹脂マトリクス中に、充填材を均一に微分散させてなる耐摩耗性に優れた熱硬化性樹脂複合材料、このものを効率よく製造する方法、および上記複合材料を用いた摩擦材を提供する。

【解決手段】 (A) 熱硬化性樹脂と、(B) フラーレン粒子とを含み、かつ上記(B)成分のフルーレン粒子が、サイズ500nm以上の凝集塊を含まず、分散状態で存在している熱硬化性樹脂複合材料、熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液と、フルーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液を混合し、次いで溶媒を留去させる前記熱硬化性樹脂複合材料の製造方法、および前記熱硬化性樹脂複合材料を用いて得られた摩擦材である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 熱硬化性樹脂と、(B) フラーレン粒子とを含み、かつ上記 (B) 成分のフラーレン粒子が、サイズ 500 nm 以上の凝集塊を含まず、分散状態で存在していることを特徴とする熱硬化性樹脂複合材料。

【請求項 2】

(A) 成分の熱硬化性樹脂が、ポリベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および縮合多環芳香族炭化水素樹脂の中から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂複合材料。

【請求項 3】

(A) 成分の熱硬化性樹脂が、ポリベンゾオキサジン樹脂である請求項 2 に記載の熱硬化性樹脂複合材料。

【請求項 4】

(A) 成分 100 質量部に対して、(B) 成分 0.5～20 質量部を含む請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂複合材料。

【請求項 5】

熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液と、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液を混合し、次いで溶媒を留去させることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法。

【請求項 6】

熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液、およびフラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液における有機溶媒が、芳香族炭化水素系溶媒である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

芳香族炭化水素系溶媒が、トルエンである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の熱硬化性樹脂複合材料を用いて得られたことを特徴とする摩擦材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱硬化性樹脂複合材料、その製造方法および摩擦材に関する。さらに詳しくは、本発明は、熱硬化性樹脂マトリクス中に、フラーレン粒子を均一に微分散させてなる耐摩耗性を向上させた熱硬化性樹脂複合材料、このものを効率よく製造する方法、および上記熱硬化性樹脂複合材料を用いて得られた耐摩耗性に優れる摩擦材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

自動車等のブレーキパッドに用いられるノンアスベスト系ブレーキ用摩擦材は、例えば、スチール、銅等の金属繊維、セラミック、カーボンファイバ等の無機繊維、アラミド繊維等の強化繊維等からなる基材に、黒鉛、三硫化アンチモン、二硫化モリブデン等の潤滑材、硫酸バリウム、水酸化カルシウム等の充填材、およびカシューダスト、セラミック粉、金属粉末等の摩擦調整材を配合し、かつこれらの成分に結合材を配合して十分攪拌混合後、加熱しつつ圧縮成形を行うことにより作製されている。

【0003】

そして、上記結合材として、フェノール樹脂、ポリベンゾオキサジン樹脂、エポキシ樹脂、縮合多環芳香族炭化水素樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられている。

【0004】

上記熱硬化性樹脂の中で、特にポリベンゾオキサジン樹脂は、フェノール樹脂やエポキシ樹脂と比較して優れた耐熱性を示し、かつ成形時に副生成物を発生しないなどの特性を有することから、摩擦材の結合材として近年注目されている。

10

20

30

40

50

【0005】

ところで、摩擦材においては、耐熱性、放熱性および耐摩耗性を向上させた熱硬化性樹脂材料が求められており、これまで、例えば充填材としてカーボンナノファイバーやフラーレンを、熱硬化性樹脂マトリクスに含有させることにより、上記要求特性を改善した摩擦材が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

【0006】

しかしながら、上記特許文献1においては、充填材の添加方法や分散状態についての記載はなく、特性の安定した摩擦材を得ることは困難であると思われる。

【特許文献1】特開2004-217828号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、熱硬化性樹脂マトリクス中に、充填材を均一に微分散させてなる耐摩耗性に優れた熱硬化性樹脂複合材料、このものを効率よく製造する方法、および上記複合材料を用いてなる耐摩耗性に優れた摩擦材を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、熱硬化性樹脂マトリクス中に、フラーレンをあるサイズ以上の凝集塊が存在しない状態で均一に微分散させることにより、耐摩耗性に優れた熱硬化性樹脂複合材料が得られること、そして、該複合材料は、熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液と、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液を混合し、次いで溶媒を留去させることにより得られること、さらに、上記熱硬化性樹脂複合材料を用いることにより、耐摩耗性に優れた摩擦材が得られることを見出した。

20

本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0009】

すなわち、本発明は、

(1) (A) 熱硬化性樹脂と、(B) フラーレン粒子とを含み、かつ上記(B)成分のフラーレン粒子が、サイズ500nm以上の凝集塊を含まず、分散状態で存在していることを特徴とする熱硬化性樹脂複合材料、

(2) (A)成分の熱硬化性樹脂が、ポリベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および縮合多環芳香族炭化水素樹脂の中から選ばれる少なくとも1種である上記(1)項に記載の熱硬化性樹脂複合材料、

30

(3) (A)成分の熱硬化性樹脂が、ポリベンゾオキサジン樹脂である上記(2)項に記載の熱硬化性樹脂複合材料、

(4) (A)成分100質量部に対して、(B)成分0.5～20質量部を含む上記(1)～(3)項のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂複合材料、

(5) 熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液と、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液を混合し、次いで溶媒を留去させることを特徴とする、上記(1)～(4)項のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法、

(6) 熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液、およびフラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液における有機溶媒が、芳香族炭化水素系溶媒である上記(5)項に記載の方法、

40

(7) 芳香族炭化水素系溶媒が、トルエンである上記(6)項に記載の方法、および

(8) 上記(1)～(4)項のいずれか1項に記載の熱硬化性樹脂複合材料を用いて得られたことを特徴とする摩擦材、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、熱硬化性樹脂マトリクス中にフラーレン粒子を微分散させてなる耐摩耗性を向上させた熱硬化性樹脂複合材料、このものを効率よく製造する方法、および上記

50

熱硬化性樹脂複合材料を用いて得られた耐摩耗性に優れる摩擦材を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

まず、本発明の熱硬化性樹脂複合材料について説明する。

[熱硬化性樹脂複合材料]

本発明の熱硬化性樹脂複合材料は、(A)熱硬化性樹脂と、(B)フラーレン粒子とを含み、かつ上記(B)成分のフラーレン粒子が、サイズ500nm以上の凝集塊を含まず、分散状態で存在していることを特徴とする。

((A)熱硬化性樹脂)

本発明の熱硬化性樹脂複合材料において、樹脂マトリクスとして用いられる(A)成分の熱硬化性樹脂に特に制限はなく、従来、摩擦材などにおいて結合材として使用されている公知の熱硬化性樹脂の中から任意のものを適宜選択して用いることができる。このような熱硬化性樹脂としては、例えば、ポリベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および縮合多環芳香族炭化水素樹脂などを挙げることができ、これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

<ポリベンゾオキサジン樹脂>

本発明の熱硬化性樹脂複合材料において、(A)成分の熱硬化性樹脂として用いることのできるポリベンゾオキサジン樹脂は、分子内にジヒドロベンゾオキサジン環を有する熱硬化性樹脂であって、例えばフェノール性水酸基を有する化合物と、1級アミン類と、ホルムアルデヒド類とを縮合反応させることにより製造することができる。

【0012】

前記フェノール性水酸基を有する化合物としては、芳香環上の水酸基のオルト位の少なくとも一方に水素原子を有する1価または2価以上の多価フェノール類を用いることができ、具体的には、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、キシレノール、p-tert-ブチルフェノール、α-ナフトール、β-ナフトール、p-フェニルフェノールなどの1価フェノール類；カテコール、レゾルシノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン(ビスフェノールF)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)などの2価フェノール類；トリスフェノール化合物、テトラフェノール化合物、フェノール樹脂などの3価以上の多価フェノール類等を挙げることができる。これらの中では、得られるポリベンゾオキサジン樹脂の性能の観点から、ビスフェノールAが好ましい。

【0013】

一方、1級アミン類としては、脂肪族アミンおよび芳香族アミンがあるが、脂肪族アミンであると、得られるポリベンゾオキサジン樹脂は、耐熱性の劣るものとなり、芳香族アミンが好ましい。この芳香族アミンとしては、例えばアニリン、トルイジン、キシリジン、アニシジンなどを挙げることができる。

【0014】

ホルムアルデヒド類としては、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサンなどを挙げることができる。

【0015】

縮合反応は、全フェノール性水酸基1モルに対し、1級アミン類を0.5~1.0モル程度、好ましくは0.6~1.0モル、前記1級アミン類1モルに対し、ホルムアルデヒド類を、好ましくは2モル以上の割合で反応させるのがよい。

【0016】

反応は、適当な溶媒、例えば水、メタノールやエタノールなどの低級アルコール、メチルエチルケトンやメチルイソブチルケトンなどのケトン類、トルエンなどの芳香族炭化水素等の溶媒中において、前記のフェノール性水酸基を有する化合物、1級アミン類およびホルムアルデヒド類を、50~120℃程度の温度で加熱処理することにより、行うことができる。反応終了後、固液分離し、乾燥することにより、あるいは減圧下で溶媒を留去

10

20

30

40

50

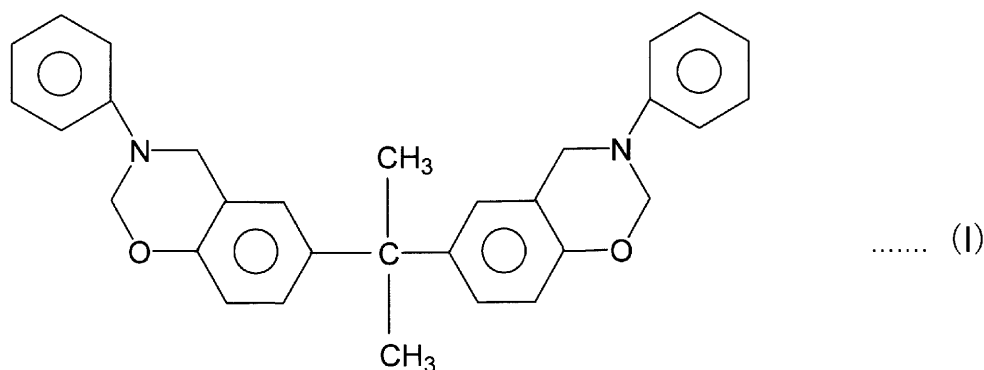
させることにより、所望のポリベンゾオキサジン樹脂が得られる。

【0017】

フェノール性水酸基を有する化合物として、ビスフェノールAを、1級アミンとしてアニリンを用いた場合、下記の式(I)

【0018】

【化1】



10

で表されるポリベンゾオキサジン樹脂を製造することができる。

【0019】

このようなポリベンゾオキサジン樹脂は、140～250℃程度の温度で加熱することにより、ジヒドロベンゾオキサジン環を開環して自己架橋するか、あるいは、架橋性化合物例えば、後述のノボラック型フェノール樹脂や、フェノール核が導入されたコブナ樹脂が存在すると、自己架橋すると共に、該架橋性化合物を架橋して硬化する。したがって硬化時に、硬化触媒に由来する揮発性副生成成分が発生しない。

20

<フェノール樹脂>

本発明の熱硬化性樹脂複合材料において、(A)成分の熱硬化性樹脂として用いることのできるフェノール樹脂としては、ノボラック型、レゾール型のいずれであってもよいが、レゾール型の場合、硬化触媒として酸触媒を必要とするため、機器の腐食などの観点から、ノボラック型が好ましい。ノボラック型フェノール樹脂の場合、硬化剤としては、通常ヘキサメチレンテトラミンが用いられるが、前記のポリベンゾオキサジン樹脂と併用する場合には、ヘキサメチレンテトラミンなどの硬化触媒を用いなくてもよい。

30

【0020】

このフェノール樹脂としては、ストレートフェノール樹脂や、ゴムなどによる各種変性フェノール樹脂など、いずれも用いることができる。

<エポキシ樹脂>

本発明の熱硬化性樹脂複合材料において、(A)成分の熱硬化性樹脂として用いることのできるエポキシ樹脂としては、得られる複合材料の性能の観点から、ビスフェノールのグリシジルエーテル型のエポキシ樹脂が好適である。

【0021】

上記ビスフェノールとしては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどが挙げられる。これらのエポキシ樹脂の場合、硬化剤としてアミン系硬化剤や、酸物水物系硬化剤などが用いられ、また硬化促進剤として、イミダゾール系硬化促進剤などが用いられる。

40

<縮合多環芳香族炭化水素樹脂>

本発明の熱硬化性樹脂複合材料において、(A)成分の熱硬化性樹脂として用いることのできる縮合多環芳香族炭化水素樹脂(通称コブナ樹脂)としては特に制限はなく、従来公知のコブナ樹脂を挙げることができる。具体的には、ナフタレン、アセナフテン、フェナントレン、アントラセン、ピレンおよびそれらのアルキル置換体などの縮合多環芳香族

50

炭化水素と、架橋剤として少なくとも2個のヒドロキシメチル基またはハロメチル基で置換された芳香族炭化水素化合物、好ましくはジヒドロキシメチルベンゼン（キシリレンジオール）、ジヒドロキシメチルキシレン、トリヒドロキシメチルベンゼン、ジヒドロキシメチルナフタレンなどのヒドロキシメチル化合物とを、酸触媒の存在下で反応させて得られる縮合多環芳香族炭化水素樹脂を挙げることができる。

【0022】

このようなコブナ樹脂は、耐摩耗性及び耐熱性に優れる硬化物を与える熱硬化性樹脂である。しかし、前記コブナ樹脂は、硬化触媒として酸触媒を用いるため、機器の腐食などの問題がある。したがって、酸触媒を用いず、ヘキサメチレンテトラミンなどを硬化触媒とするフェノール核を導入したコブナ樹脂が好ましい。フェノール核の導入は、前記の縮合多環芳香族炭化水素に、フェノール、ナフトール、レゾルシノールなどの芳香族ヒドロキシ化合物を混合して得た混合物と前記の架橋剤とを、酸触媒の存在下に反応させることにより、行うことができる。

10

【0023】

フェノール核が導入されたコブナ樹脂は、上記したように、ヘキサメチレンテトラミンなどで硬化するが、前述のポリベンゾオキサジン樹脂と併用する場合、該ポリベンゾオキサジン樹脂のジヒドロベンゾオキサジン環が開環して自己架橋する際に、当該コブナ樹脂をも架橋し硬化する。したがって、ポリベンゾオキサジン樹脂と併用する場合、ヘキサメチレンテトラミンなどの硬化触媒を必要としないため、硬化時にアンモニアなどの硬化触媒に由来するガスの発生がなく、環境負荷物質を低減させることができる。

20

【0024】

本発明の熱硬化性樹脂複合材料における（A）成分の熱硬化性樹脂は、前述したポリベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、コブナ樹脂などを1種単独で用いてもよいが、別途硬化触媒を必要とせず、かつ硬化時のガス発生量が少ない、ポリベンゾオキサジン樹脂単独、並びにこのポリベンゾオキサジン樹脂とノボラック型フェノール樹脂および／またはフェノール核を導入したコブナ樹脂との併用が好適である。

（（B）フラーレン粒子）

本発明の熱硬化性樹脂複合材料において、（B）成分として用いられるフラーレン粒子は、炭素のみからなる物質で、その構造はグラファイト構造とダイヤモンド構造との中間的なもので、炭素の6員環を中心とし、一部に5員環が存在する。フラーレンの炭素原子の一部を異元素で置換し、あるいはフラーレンに異元素を付加したものも知られている。さらにボール状のフラーレン分子の内部に金属原子等を内包させたものや、フラーレン分子間に酸素や金属等の異元素を配置したものも知られている。代表的なフラーレンはC60で、これ以外にC70、C76、C78、C82、C84、C240、C540、C720等が知られている。これらは中空のボール状のフラーレンである。本発明においては、これらのフラーレンはいずれも用いることができるが、入手性などの観点から、C60が好適である。

30

【0025】

本発明の熱硬化性樹脂複合材料においては、前述した（A）成分である熱硬化性樹脂マトリクス中に、（B）成分の上記フラーレン粒子が、サイズ500nm以上の凝集塊を含まず、分散状態で存在していることを要す。サイズ500nm以上の凝集塊を含まないフラーレン粒子が均一に微分散していれば、当該熱硬化性樹脂複合材料は、耐摩耗性の優れたものとなる。このようなフラーレン粒子の良好な分散状態は、後述の本発明の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法によって、実現することができる。

40

【0026】

また、熱硬化性樹脂マトリクス中に分散しているフラーレン粒子の平均粒径は、通常10～500nm程度、好ましくは10～100nmである。

【0027】

前記のサイズ500nm以上の凝集塊およびフラーレン粒子の平均粒子径は、熱硬化成形体中のフラーレン粒子の分散状態を、SEM（走査型電子顕微鏡）を用いて観察することにより、求めることができる。

50

【0028】

本発明の熱硬化性樹脂複合材料においては、(B)成分のフラーレン粒子の含有量は、当該複合材料の耐摩耗性やその他物性の向上、および経済性のバランスなどの観点から、(A)成分の熱硬化性樹脂100質量部に対して、0.5～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。

【0029】

本発明の熱硬化性樹脂複合材料においては、前記(A)成分および(B)成分以外に、用途に応じて、任意成分として、有機化合物で処理されたフィラー、各種繊維状物質、カシューダスト、ゴムダスト、硬化触媒などを、樹脂材料中に必要に応じて含有させることができる。

10

(有機化合物で処理されたフィラー)

この有機化合物で処理されたフィラーとしては、例えば膨潤性粘土鉱物を始め、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、シリカ、アルミニウム粉、銅粉、亜鉛粉、黒鉛あるいは二硫化モリブデン、硫化アンチモンなどの、有機化合物による処理物を挙げることができる。この有機化合物による処理によって、前記フィラーは、熱硬化性樹脂複合材料中への分散性が良好となる。

<膨潤性粘土鉱物からなるフィラーの有機化合物による処理>

膨潤性粘土鉱物は層状構造を有し、有機化合物による処理によって、層間化合物を形成すると共に、層間が拡大し、層剥離が生じやすくなり、本発明の熱硬化性樹脂複合材料中への分散性が向上する。

20

【0030】

有機化合物で処理される膨潤性粘土鉱物としては、例えばモンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロイサイトなどが挙げられ、これらは天然品であっても、合成品であってもよい。これらの中で、特にモンモリロナイトが、処理されやすく、かつフィラーとしての補強性向上効果などの観点から好適である。

【0031】

前記膨潤性粘土鉱物の処理に用いられる有機化合物としては、アミン類や4級アンモニウム塩などが挙げられる。ここで、アミン類としては、例えば炭素数1～18の脂肪族アミンや芳香族アミンなどを用いることができる。脂肪族アミンの具体例としてはジエチルアミン、アミルアミン、ドデシルアミン、ステアシルアミン、ジドデシルメチルアミンの塩酸塩や臭酸塩などが挙げられ、芳香族アミンの具体例としては、アニリン、トルイジン、キシリジン、フェニレンジアミンなどが挙げられる。これらのアミン類の中では、特にアニリンが好適である。一方、4級アンモニウム塩としては、例えばジメチルジオクタデシルアンモニウムクロリド、オレイルビス(2-ヒドロキシエチル)メチルアンモニウムクロリドなどを好ましく挙げることができる。

30

<膨潤性粘土鉱物以外のフィラーの有機化合物による処理>

前記の膨潤性粘土鉱物以外のフィラー、例えば炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、シリカ、アルミニウム粉、銅粉、亜鉛粉、黒鉛あるいは二硫化モリブデン、硫化アンチモンなどのフィラーの有機化合物による処理は、有機化合物として、炭素数10～35程度の脂肪族または芳香族1級アミン、あるいは末端に1級アミン基を有するシランカップリング剤などを用いて行うことが好ましい。

40

【0032】

脂肪族または芳香族1級アミンとしては、例えばn-ドデシルアミン、n-ヘキサデシルアミン、n-オクタデシルアミン、n-ノナデシルアミン、p-tert-ブチルアニリン、p-オクチルアニリン、p-ドデシルアニリンなどが挙げられ、シランカップリング剤としては、例えば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などが挙げられる。これらの中で、特にドデシルアミンが好適である。

【0033】

前記有機化合物によるフィラーの処理方法に特に制限はなく、当該有機化合物を融液の

50

状態で、そのまま用いて処理する方法、あるいは適当な有機溶媒に当該有機化合物を溶解し、溶液の状態で処理する方法などを用いることができる。

【0034】

本発明の熱硬化性樹脂複合材料においては、このようにして有機化合物により処理されたフィラーを1種含有させてもよく、2種以上含有させてもよいが、本発明の熱硬化性樹脂複合材料の用途に応じて、含有させるフィラーの種類や量を、適宜選定すればよい。

【0035】

本発明の熱硬化性樹脂複合材料に、有機化合物により処理されたフィラーを含有させる方法に特に制限はなく、前記の(A)成分及び他の任意成分と、当該成分とを溶融混練する方法を用いることができるが、分散性の観点から、例えば(A)成分としてポリベンゾオキサジン樹脂を用いる場合には、その製造過程において混入されることが好ましい。

10

<フィラー以外の他の任意成分>

本発明の熱硬化性樹脂複合材料には、その用途に応じて、前記フィラー以外の任意成分として、各種繊維状物質、カシューダスト、ゴムダスト等の中から選ばれる少なくとも1種を、適宜含有させることができる。

【0036】

前記繊維状物質としては、有機繊維および無機繊維のいずれも用いることができる。有機繊維としては、高強度の芳香族ポリアミド繊維(アラミド繊維;デュボン社製、商品名「ケブラー」など)、耐炎化アクリル繊維、ポリイミド繊維、ポリアクリレート繊維、ポリエステル繊維などを挙げることができる。一方、無機繊維としては、チタン酸カリウムウイスキーや炭化珪素ウイスキーなどの無機ウイスキー;ガラス繊維;炭素繊維;ワラストナイト、セピオライト、アタパルジャイト、ハロイサイト、モルデナイト、ロックウールなどの鉱物繊維;アルミナシリカ系繊維などのセラミック繊維;アルミニウム繊維、ステンレス繊維、銅繊維、黄銅繊維、ニッケル繊維などの金属繊維等を挙げることができる。これらの繊維状物質は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。

20

【0037】

次に、本発明の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法について説明する。

[熱硬化性樹脂複合材料の製造方法]

本発明の熱硬化性樹脂複合材料の製造方法は、熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液と、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液を混合し、次いで溶媒を留去させることを特徴とする。

30

【0038】

本発明の方法においては、熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液、およびフラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液における有機溶媒として、芳香族炭化水素系溶媒を用いることが好ましい。

【0039】

上記熱硬化性樹脂として用いられるポリベンゾオキサジン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂および縮合多環芳香族炭化水素樹脂は、いずれも、主要骨格が芳香環であることから、芳香族炭化水素系溶媒が良溶媒となる。一方、芳香族炭化水素系溶媒は、フラーレンの良溶媒であることが知られている。この芳香族炭化水素系溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンおよびこれらの混合物などを挙げることができる。

40

【0040】

熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液の濃度に特に制限はないが、取扱い性、両成分の混合性などの観点から、通常30~70質量%程度、好ましくは40~60質量%である。一方、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液の濃度に特に制限はないが、溶解性、取扱い性、両成分の混合性などの観点から、通常1~5質量%程度、好ましくは1~3質量%である。

【0041】

50

熱硬化性樹脂を含む有機溶媒溶液と、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液との混合温度は、通常20～50℃程度、好ましくは20～30℃である。混合後、好ましくは減圧下で脱溶媒することにより、本発明の熱硬化性樹脂複合材料が得られる。

【0042】

なお、熱硬化性樹脂として、例えばポリベンゾオキサジン樹脂を用いる場合、芳香族炭化水素系溶媒の存在下に縮合反応を行ったのち、得られた反応終了液（ポリベンゾオキサジン樹脂含有液）と、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液とを混合し、次いで脱溶媒してもよい。この際、必要に応じ、前述の有機化合物で処理されたフィラーを、フラーレンの有機溶媒溶液ないし有機溶媒分散液と共に、混合することもできる。

【0043】

このようにして得られた本発明の熱硬化性樹脂複合材料は、熱硬化性樹脂マトリクス中に、フラーレン粒子が、あるサイズ以上の凝集塊を含むことなく、均一に微分散しており、その結果、耐摩耗性に優れた熱硬化性成形体を与えることができ、例えば摩擦材、成形材料、機械部品、構造部材、構造用接着剤などの用途に好適である。

〔摩擦材〕

本発明はまた、前記熱硬化性樹脂複合材料を用いて得られたことを特徴とする摩擦材をも提供する。

【0044】

前記熱硬化性樹脂複合材料を用いて摩擦材を作製するには、例えば当該熱硬化性樹脂複合材料を金型などに充填し、常温にて5～30MPa程度の圧力で予備成形し、次いで温度130～190℃程度、圧力10～100MPa程度の条件で、5～35分間程度加熱・圧縮成形したのち、必要に応じ160～270℃程度の温度で1～10時間程度、熱処理を行うことで、所望の摩擦材を作製することができる。

【0045】

このようにして得られた摩擦材は、優れた耐摩耗性を有している。

【実施例】

【0046】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0047】

なお、諸特性の評価試験は、以下のようにして行った。

(1) フラーレンの分散性

実施例1および比較例2で得られた熱硬化性樹脂複合材料を、250℃で硬化させ、該複合材料中のフラーレンの分散状態を、走査型電子顕微鏡（SEM）〔日立ハイテク社製、機種名「S-4300」〕にて観察し、下記の基準で評価した。

【0048】

○：サイズ500nm以上の凝集塊が存在しない。

×：サイズ500nm以上の凝集塊が存在する。

(2) 温度別摩擦試験

摩擦材から、13mm×25mm×15mmのテストピースを切り出し、摩擦試験機〔アケボノエンジニアリング社製、機種名「スケールテスタ」〕を用いて、下記条件で温度別摩耗試験を行い、各温度におけるテストピース摩耗量を測定した。

【0049】

相手材：FC250

摩擦回数：500回

摩擦温度：100℃，200℃，300℃，400℃

初速度：15m/sec

実施例1

(1) 熱硬化性樹脂複合材料の調製

ビスフェノールA 480g、アニリン390g、パラホルムアルデヒド270g、トル

10

20

30

40

50

エン 480 g を 4 つ口フラスコに入れて攪拌した。40℃で1時間、50℃で1時間、80℃で4時間重縮合反応を行った後に、フラーレン (C60) 14.4 g を含むトルエン溶液 420 g を加えた。80℃で1時間攪拌混合した後、0.1 MPa で減圧して脱水・脱溶媒を行い、熱硬化性樹脂複合材料を得た。

(2) 摩擦材の作製

上記 (1) で得た熱硬化性樹脂複合材料 8 質量部、ゴムダスト 8 質量部、硫酸バリウム 36.5 質量部、ジルコニア 2 質量部、リン状黒鉛 5.5 質量部、アラミドパルプ 4 質量部、チタン酸カリウム 23 質量部および銅繊維 13 質量部からなる配合物をミキサーで混合後、常温、30 MPa で予備成形した。次いで予備成形体を熱プレスに投入し、加熱圧縮成形 (180℃、30 MPa、10 分間) した。得られた熱成形体を 250℃で3時間熱処理し、摩擦材を得た。

10

(3) 評価

上記 (1) の熱硬化性樹脂複合材料および上記 (2) の摩擦材を用い、分散性評価および温度別摩耗量の測定を行った。

【0050】

その結果を表 1 に示す。

比較例 1

(1) 熱硬化性樹脂の調製

ビスフェノール A 480 g、アニリン 390 g、パラホルムアルデヒド 270 g、トルエン 480 g を 4 つ口フラスコに入れて攪拌した。均一混合後、40℃で1時間、50℃で1時間、80℃で4時間重縮合反応を行った。80℃で1時間攪拌混合した後、0.1 MPa で減圧して脱水・脱溶媒を行い、熱硬化性樹脂複合材料を得た。

20

(2) 摩擦材の作製

実施例 1 (2) において、熱硬化性樹脂複合材料の代わりに、上記 (1) の熱硬化性樹脂を用いた以外は、実施例 1 (2) と同様にして摩擦材を作製した。

(3) 評価

上記 (2) の摩擦材を用い、温度別摩耗量の測定を行った。その結果を表 1 に示す。

比較例 2

(1) 熱硬化性樹脂複合材料の調製

ビスフェノール A 480 g、アニリン 390 g、パラホルムアルデヒド 270 g、トルエン 480 g を 4 つ口フラスコに入れて攪拌した。均一混合後、40℃で1時間、50℃で1時間、80℃で4時間重縮合反応を行った。80℃で1時間攪拌混合した後、0.1 MPa で減圧して脱水・脱溶媒を行い、熱硬化性樹脂複合材料を得た。

30

【0051】

この熱硬化性樹脂に、フラーレン (C60) 14.4 g を乾式混合し、熱硬化性樹脂複合材料を調製した。

(2) 摩擦材の作製

実施例 1 (2) において、熱硬化性樹脂複合材料として、上記 (1) で得られたものを用いた以外は、実施例 1 (2) と同様にして摩擦材を作製した。

(3) 評価

上記 (1) の熱硬化性樹脂複合材料および (2) の摩擦材を用い、分散性評価および温度別摩耗量の測定を行った。

40

その結果を表 1 に示す。

【0052】

【表 1】

表1

		実施例1	比較例1	比較例1
分散性		○	—	×
温度別摩耗量 (1/10スケール テスター:mm)	100℃	0.03	0.03	0.04
	200℃	0.06	0.06	0.07
	300℃	0.09	0.11	0.10
	400℃	0.36	0.43	0.40

表1から分かるように、実施例1は、フラーレンを乾式混合した比較例2に比べて、フラーレンの分散性が良好（サイズ500nm以上の凝集塊が存在しない）であって、温度別摩耗量が小さい。また、フラーレンを加えていない比較例1は、高温における摩耗量が大きい。

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明の熱硬化性樹脂複合材料は、耐摩耗性に優れる硬化成形体を与えることができ、例えば摩擦材、成形材料、機械部品、構造部材、構造用接着剤などの用途に好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 K 3/04 (2006.01)	C 0 8 K 3/04	
C 0 8 G 73/06 (2006.01)	C 0 8 G 73/06	
C 0 8 J 5/14 (2006.01)	C 0 8 J 5/14	C E Z
C 0 9 K 3/14 (2006.01)	C 0 9 K 3/14	5 3 0 F
	C 0 9 K 3/14	5 3 0 G
	C 0 9 K 3/14	5 2 0 F

F ターム (参考) 4F071 AA41 AA42 AA58 AA69 AB03 AC02 AD02 AE13 AF22 AF28
AH18 DA01
4J002 CC031 CD001 CD051 CE001 CM021 DA016 FA086 GJ01 GM00 GT00
4J043 PA02 PB23 QA08 RA51 SA05 SB01 TA03 TB01 UA121 UA132
UB022 XA03 ZA13 ZB60