

(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
2023年6月22日(22.06.2023)



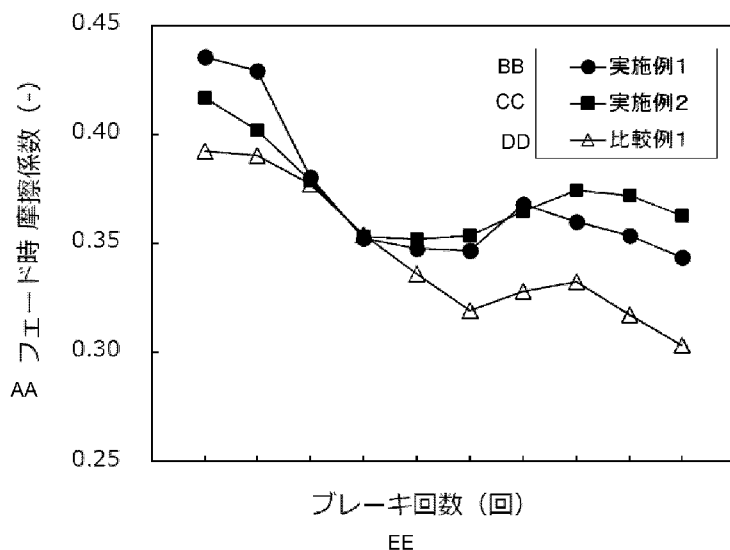
(10) 国際公開番号
WO 2023/112698 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 23/00 (2006.01) *C09K 3/14* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/044381
- (22) 国際出願日: 2022年12月1日(01.12.2022)
- (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 2021-201902 2021年12月13日(13.12.2021) JP
- (71) 出願人: 大塚化学株式会社 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5400021 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 伊東 靖仁 (ITO, Yasuhito); 〒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: 弁理士法人大阪フロント特許事務所 (OSAKA FRONT); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

(54) Title: LITHIUM POTASSIUM TITANIUM OXIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAME, FRICTION MODIFIER, FRICTION MATERIAL COMPOSITION, FRICTION MATERIAL, AND FRICTION MEMBER

(54) 発明の名称: チタン酸リチウムカリウム及びその製造方法、摩擦調整材、摩擦材組成物、摩擦材、並びに摩擦部材

【図1】



AA Friction coefficient during fading (-)
BB Example 1
CC Example 2
DD Comparative example 1
EE Number of brakes (times)

(57) Abstract: Provided is lithium potassium titanium oxide which can increase a friction coefficient in a high-load region and can improve the stability of a friction coefficient when used in a friction material. The lithium potassium titanium oxide is represented by the compositional formula: $K_{0.10 \text{ to } 0.44}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_{3.65-3.82}$, in which

LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

the half width of a peak observed in a range of diffractive angles 2θ of 10.9° to 11.6° in an X-ray diffraction measurement of the lithium potassium titanium oxide is 0.20° or more.

(57) 要約: 摩擦材に用いたときに、高負荷領域での摩擦係数を大きくすることができ、かつ摩擦係数の安定性を高めることができる、チタン酸リチウムカリウムを提供する。組成式 $K_{0.10 \sim 0.44}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_{3.65 \sim 3.82}$ で表されるチタン酸リチウムカリウムであり、前記チタン酸リチウムカリウムのX線回折測定における回折角 $2\theta = 10.9^\circ \sim 11.6^\circ$ の範囲に観察されるピークの半価幅が、 0.20° 以上である、チタン酸リチウムカリウム。

明 細 書

発明の名称：

チタン酸リチウムカリウム及びその製造方法、摩擦調整材、摩擦材組成物、摩擦材、並びに摩擦部材

技術分野

[0001] 本発明は、チタン酸リチウムカリウム、該チタン酸リチウムカリウムの製造方法、並びに該チタン酸リチウムカリウムを用いた摩擦調整材、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、摩擦係数が大きく安定し、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繊維やステンレス繊維等のスチール系繊維を、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；スチール系繊維を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；スチール系繊維を含有しないNAO（Non-Asbestos-Organic）材の3種類に分類される。ただし、スチール系繊維を微量に含有する摩擦材もNAO材に分類される。

[0003] 日本及び米国では、快適性が重視されることから、相手材攻撃性が低く、鳴き及び耐摩耗性のバランスに優れる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] 摩擦材に用いられる組成物（以下「摩擦材組成物」という）には、一般的に銅繊維や銅粉末が配合されている。銅の第一の役割としては、熱伝導率の付与が挙げられる。銅は熱伝導率が高いため、制動時に発生した熱を摩擦界面から拡散させることで、過度の温度上昇による摩擦材の摩耗を低減すると

ともに、制動中の振動を抑制することができる。銅の第二の役割としては、高温制動時における摩擦界面の保護が挙げられる。銅の展延性によって、制動時に摩擦材表面に延びて被膜を形成する。また、相手材表面に移行して凝着被膜（以下「トランスファーフィルム」という）を形成する。これらが保護膜として作用することによって、高温制動時に摩擦材の摩耗を低減するとともに、安定した摩擦係数の発現が可能となる。しかしながら、銅を含有する摩擦材は、制動時に生成され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。

[0005] そこで、NAO材においては、銅以外のトランスファーフィルムを担う成分として、チタン酸塩が注目されている。チタン酸塩には、トンネル状結晶構造のチタン酸塩（例えば6チタン酸カリウム）、層状結晶構造のチタン酸塩（例えば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）が存在し、摩擦材の用途に応じて、それぞれを単独、又は組合せて用いられている。例えば、チタン酸塩と平均粒子径が $0.1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ の硫酸バリウムとを含有する摩擦材組成物（特許文献1）が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2018/164028号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 近年、普及が著しいハイブリット車や電気自動車といった車両の制動には、回生ブレーキが搭載され、制動時の摩擦エネルギーを回収するようになっている。しかしながら、バッテリーが満充電の際にはその機構が作用せず、バッテリー搭載分の車重増のため、ブレーキにかかる負荷が増えるケースが

想定されている。また、SUVに代表される車重の重い大型車の普及から、摩擦材には、従来以上に高負荷領域での摩擦係数が大きいことが重要となっている。さらに、一部の山岳地域では、過積載の車が急峻な道を下る際の制動力が十分ではないといった課題がある。

[0008] 高負荷領域での摩擦係数を与えるチタン酸塩としては、熱的に安定な結晶構造をもつ6チタン酸カリウムが有力であるが、環境基準以上のWHOファイバー（長径が $5\mu\text{m}$ 以上、短径が $3\mu\text{m}$ 以下、及びアスペクト比が3以上の繊維状粒子）含有の懸念から、欧州を中心に使用が控えられつつある。一方で、WHOファイバー含有の懸念がないチタン酸塩として、チタン酸リチウムカリウムが知られているが、耐摩耗性は優れるものの、高負荷領域の摩擦係数が課題となっている。

[0009] 本発明の目的は、摩擦材に用いたときに、高負荷領域での摩擦係数を大きくすることができ、しかも摩擦係数の安定性を高めることができる、チタン酸リチウムカリウム、該チタン酸リチウムカリウムの製造方法、並びに該チタン酸リチウムカリウムを用いた摩擦調整材、摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下のチタン酸リチウムカリウム、該チタン酸リチウムカリウムの製造方法、並びに該チタン酸リチウムカリウムを用いた摩擦調整材、摩擦材組成物、摩擦材、及び摩擦部材を提供する。

[0011] 項1 組成式 $\text{K}_{0.10\sim0.44}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_{3.65\sim3.82}$ で表されるチタン酸リチウムカリウムであり、前記チタン酸リチウムカリウムのX線回折測定における回折角 $2\theta = 10.9^\circ \sim 11.6^\circ$ の範囲に観察されるピークの半価幅が、 0.20° 以上である、チタン酸リチウムカリウム。

[0012] 項2 前記チタン酸リチウムカリウムが、板状粒子である、項1に記載のチタン酸リチウムカリウム。

[0013] 項3 前記チタン酸リチウムカリウムの平均粒子径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以下である、項1又は項2に記載のチタン酸リチウムカリウム。

- [0014] 項4 前記チタン酸リチウムカリウムの比表面積が、 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である、項1～項3のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウム。
- [0015] 項5 前記チタン酸リチウムカリウムのアルカリ金属イオン溶出率が、 0.01 質量%以上、 15 質量%以下である、項1～項4のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウム。
- [0016] 項6 項1～項5のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウムの製造方法であって、原料チタン酸リチウムカリウムを用意する工程と、前記原料チタン酸リチウムカリウムからカリウムの一部を溶出させてカリウムに対するチタンの酸化物換算モル比($\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$)を $8\sim35$ に調整し、焼成する工程とを備える、チタン酸リチウムカリウムの製造方法。
- [0017] 項7 項1～項5のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウムからなる、摩擦調整材。
- [0018] 項8 項1～項5のいずれか一項のチタン酸リチウムカリウムと、結合材とを含有し、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9 前記チタン酸リチウムカリウムの含有量が、前記摩擦材組成物の合計量 100 質量%に対して、 1 質量%以上、 40 質量%以下である、項8に記載の摩擦材組成物。
- [0020] 項10 前記チタン酸リチウムカリウムの前記結合材に対する質量比(チタン酸リチウムカリウム/結合材)が、 0.1 以上、 8 以下であることを特徴とする、項8又は項9に記載の摩擦材組成物。
- [0021] 項11 スチール系繊維の含有量が、前記摩擦材組成物の合計量 100 質量%に対して、 10 質量%未満である、項8～項10のいずれか一項に記載の摩擦材組成物。
- [0022] 項12 項8～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。
- [0023] 項13 項12に記載の摩擦材を備える、摩擦部材。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、摩擦材に用いたときに、高負荷領域での摩擦係数を大きくすることができ、しかも摩擦係数の安定性を高めることができる、チタン酸リチウムカリウム、該チタン酸リチウムカリウムの製造方法、並びに該チタン酸リチウムカリウムを用いた摩擦調整材、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

[0025] [図1]図1は、実施例1～2及び比較例1で得られた摩擦部材のフェード試験において、ブレーキ回数と、フェード時摩擦係数との関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0026] 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。

[0027] <1. チタン酸リチウムカリウム>

本発明のチタン酸リチウムカリウムは、組成式 $K_{0.10 \sim 0.44} Li_{0.27} Ti_{1.73} O_{3.65 \sim 3.82}$ で表される。また、上記チタン酸リチウムカリウムのX線回折測定における回折角 $2\theta = 10.9^\circ \sim 11.6^\circ$ の範囲に観察されるピークの半価幅が 0.20° 以上であることを特徴とする。

[0028] 本発明者は、組成式 $K_{0.10 \sim 0.44} Li_{0.27} Ti_{1.73} O_{3.65 \sim 3.82}$ で表されるチタン酸リチウムカリウムにおいて、上記チタン酸リチウムカリウムのX線回折測定におけるピークの半価幅を 0.20° 以上とすることにより、摩擦材に用いたときに、高負荷領域での摩擦係数を大きくすることができ、しかも摩擦係数の安定性を高められることを見出した。

[0029] 本発明のチタン酸リチウムカリウムは、従来とは異なり低結晶性の化合物である。本発明において「低結晶性」とは、X線回折測定において、特定のピークを持たないアモルファスの化合物とは異なり、また急峻なピークをもつ結晶性の化合物とも異なり、その中間的なピークを示すもののことをいうものとする。

[0030] ところで、チタン酸リチウムカリウムでは、通常、X線回折測定における層間距離に相当する結晶面（020面）に対応するピークが、回折角 $2\theta = 10.9^\circ \sim 11.6^\circ$ の範囲において観察される。中間的なピークとは、この回折角 $2\theta = 10.9^\circ \sim 11.6^\circ$ の範囲に観察されるピークの半価幅が、 0.20° 以上であることをいう。また、X線回折測定におけるアモルファスとは、例えば、ピークの半価幅が、 5.0° 以上であり、ほぼピークが観察されずにブロードなハローが観察されるものをいう。

[0031] チタン酸リチウムカリウムにおけるピークの半価幅は、好ましくは 0.25° 以上であり、好ましくは 1.0° 以下、より好ましくは 0.8° 以下である。本発明において半価幅とは、X線回折測定によって得られたピークの $1/2$ の高さの箇所における回折角の幅を意味する。半価幅を、このような範囲に調整することにより、摩擦調整材として使用したときに摩擦係数が大きく安定した摩擦材を得ることができる。なお、チタン酸リチウムカリウムにおけるピークの半価幅は、例えば、後述する製造方法におけるカリウムに対するチタンの酸化物換算モル比（ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ）により調整することができる。

[0032] また、X線回折測定は、広角X線回折法によって行うことができ、CuK α 線（波長 $1.5418\text{ \AA}$ ）を用いることができる。X線回折測定装置としては、例えば、リガク社製、品番「Ultima IV」を用いることができる。

[0033] 本発明において、上記チタン酸リチウムカリウムは、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る。これらのなかでも、上記チタン酸リチウムカリウムは、板状粒子であることが好ましい。また、上記チタン酸リチウ

ムカリウムは、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、各種粒子形状は、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。

[0034] 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）の最も長い辺を長径 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。

[0035] 本発明において、上記チタン酸リチウムカリウムの平均粒子径は、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上、さらに好ましくは $3\ \mu\text{m}$ 以上であり、好ましくは $100\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $50\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $30\ \mu\text{m}$ 以下である。上記チタン酸リチウムカリウムの平均粒子径が上記範囲内にある場合、摩擦材を作製したときに摩擦特性をより一層向上させることができる。

[0036] 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。

[0037] 本発明において、上記チタン酸リチウムカリウムの比表面積は、好ましくは $0.1\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $0.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは $0.5\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $10\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $6\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下、さらに好ましくは $4\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下である。チタン酸リチウムカリウムの比表面積が上記範囲内にある場合、摩擦材を作製したときに摩擦

特性をより一層向上させることができる。なお、比表面積は、J I S Z 8 8 3 0 に準拠して測定することができる。

[0038] 本発明において、チタン酸リチウムカリウムのアルカリ金属イオン溶出率は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上であり、好ましくは15質量%以下であり、より好ましくは10質量%以下であり、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0039] 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、硬化剤（又は硬化促進剤）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により、ノボラック型フェノール樹脂中の水酸基と結合して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（硬化剤（又は硬化促進剤））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。一方で、制動による摩擦材の摩滅破壊により、摩擦面にチタン酸リチウムカリウムに由来するアルカリ成分が溶出すると考えられる。

[0040] 従って、アルカリ金属イオン溶出率を上記上限値以下とすることにより、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。また、アルカリ金属イオン溶出率を上記下限値以上とすることにより、本発明のチタン酸リチウムカリウムを用いた摩擦材を制動後に長期間使用せずに放置してもローターの発錆を抑制できる。すなわち、アルカリ金属イオン溶出率を上記範囲とすることにより、摩擦材の耐クラック性とローターの発錆抑制とをより一層高いレベルで両立することができる。

[0041] 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リチウムカリウム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。

[0042] 本発明においては、摩擦材組成物で用いられる結合材との密着性をより一層向上させる観点から、チタン酸リチウムカリウム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用いられ、特に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く用いられる。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。

[0043] 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。

[0044] 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。

[0045] 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。

[0046] チタン酸リチウムカリウム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、その溶液をチタン酸リチウムカリウムに噴霧する湿式法等で行うことができる。

[0047] 表面処理剤を、上記チタン酸リチウムカリウム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、チタン酸リチウムカリウム100質量部に対して表面処理剤が0.1質量部以上、20質量部以下となるように表面処理剤の溶液を噴霧すればよい。

[0048] 本発明で用いるチタン酸リチウムカリウムは、上記チタン酸リチウムカリウムを上記表面処理剤又は後述の結合材により処理して顆粒状にしたものを用いることもできる。顆粒状チタン酸リチウムカリウムの平均粒子径は、好ましくは100 μ m以上であり、好ましくは200 μ m以下である。

[0049] (チタン酸リチウムカリウムの製造方法)

本発明のチタン酸リチウムカリウムの製造方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、原料となる原料チタン酸リチウムカリウム（以下「原料KTLO」という）を用意する。次に、原料KTLOからカリウムの一部を溶出させてカリウムに対するチタンの酸化物換算モル比（ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ）を8以上、35以下（8～35）に調整し、焼成することにより得ることができる。上記カリウムに対するチタンの酸化物換算モル比（ $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ ）は、好ましくは20以下、より好ましくは16以下、さらに好ましくは10以下である。

[0050] 原料KTLOとしては、例えば、 $\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$ 、 $\text{K}_{0.5\sim0.7}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_{3.85\sim3.95}$ 等のレピドロサイト型である層状結晶構造のチタン酸リチウムカリウムを用いることができる。

[0051] また、原料KTLOは、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、酸化カリウム又は加熱により酸化カリウムを生成する化合物（これらを総称して「カリウム化合物」と略記する）と、酸化リチウム又は加熱により酸化リチ

ウムを生成する化合物（これらを総称して「リチウム化合物」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、焼成することで得ることができる。

[0052] 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、水酸化チタン等を用いることができる。チタン化合物は、1種を単独で使用してもよく2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0053] カリウム化合物としては、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。なかでも、カリウム化合物としては、好ましくは炭酸カリウム又は水酸化カリウムを用いることができる。カリウム化合物は、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。

[0054] リチウム化合物としては、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等が挙げられる。リチウム化合物としては、好ましくは水酸化リチウム又は炭酸リチウムを用いることができる。リチウム化合物は、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。

[0055] チタン化合物とカリウム化合物とリチウム化合物との混合割合は、目的とする原料K T L Oの組成式により適宜調整することができる。例えば、 $K_{0.8}Li_{0.27}Ti_{1.73}O_4$ を製造する場合は、 $Ti : K : Li = 1.73 : 0.8 : 0.27$ （モル比）とすればよい。

[0056] フラックスとしては、融点よりも低い温度で結晶を生成し、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として、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好適に用いることができる。

[0057] 原料K T L Oの製造における焼成は、電気炉等を用いて行うことができる。また、 $800^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$ 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。

[0058] 原料K T L Oからのカリウムの溶出は、原料K T L Oを水中に分散させた水性スラリーに酸を混合することにより行うことができる。水性スラリーの濃度は、特に限定されず、広い範囲から適宜選択することができる。水性スラリーの濃度は、作業性等を考慮すると、1質量%～30質量%程度とすればよい。水性スラリーを調製した後、濾過、遠心分離などにより固形分を該スラリーから分離する。分離された固形分は、必要に応じて、水洗、乾燥することができる。

[0059] ここで使用する酸としては、特に限定されず、公知のものを使用することができる。酸としては、例えば、硫酸、塩酸、硝酸等の無機酸、酢酸等の有機酸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、目的とするカリウムに対するチタンの酸化物換算モル比($\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$)により適宜調整することができる。上記カリウム溶出によりチタン酸リチウムカリウムを低結晶性にすることができる。

[0060] カリウム溶出後の焼成は、電気炉等を用いて行うことができる。また、100℃～600℃、好ましくは400℃～600℃の温度範囲で、1時間～12時間保持することが好ましく、1時間～10時間保持することがより好ましい。上記焼成温度及び焼成時間によりチタン酸リチウムカリウムにおけるアルカリ金属イオンの溶出量を調整することができる。

[0061] 焼成後、得られる粉体を所望のサイズに粉砕したり、篩に通してほぐしたりしてもよい。以上のようにして、本発明のチタン酸リチウムカリウムを得ることができる。

[0062] <2. 摩擦材組成物>

本発明の摩擦材組成物は、本発明のチタン酸リチウムカリウムと、結合材とを含有し、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、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。上記摩擦材組成物において、本発明のチタン酸リチウムカリウムは、摩擦調整材として用いることができる。また、本発明の摩擦材組成物は、必要に応じて、その他材

料を更に含有することもできる。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。

[0063] 本発明の摩擦材組成物は、摩擦調整材として本発明のチタン酸リチウムカリウムを含有するので、摩擦材における高負荷領域での摩擦係数を大きくすることができ、しかも摩擦係数の安定性を高めることができる。

[0064] また、摩擦材組成物の合計量 100 質量%に対して、銅成分の含有量が銅元素として 0.5 質量%未満、好ましくは銅成分を含有しないことにより、従来の摩擦材組成物と比較して環境負荷を低減することができる。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、並びに銅を含んだ合金（真鍮、青銅等）及び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。

[0065] 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、優れた摩擦特性を得ることができる。

[0066] また、本発明の摩擦材組成物は、スチール繊維、ステンレス繊維等のスチール系繊維の含有量が、摩擦材組成物の合計量 100 質量%に対して、10 質量%未満である NAO 材であることが好ましい。この場合、相手材表面にトランスファーフィルムを形成しやすく、優れた摩擦摩耗特性を得ることができる。

[0067] (2-1. 結合材)

結合材は、摩擦材組成物に含まれるチタン酸リチウムカリウムなどの摩擦調整材等を一体化し、強度を与えるものである。本発明の摩擦材組成物に用いる結合材としては、特に制限されず、通常、摩擦材の結合材として用いられる熱硬化性樹脂を使用することができる。

[0068] 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、シリコー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、シリコー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種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。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させる観点から、熱硬化性樹脂としては、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。フェノール樹脂としては、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のいずれも使用できるが、製造の安定性及びコストの観点からノボラック型フェノール樹脂が好ましい。また、ノボラック型フェノール樹脂には必要に応じて硬化剤、硬化促進剤等の添加剤（例えばヘキサメチレンテトラミン等）が含まれていてもよい。

[0069] 摩擦材組成物における結合材の含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、好ましくは5質量%以上、より好ましくは8質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。結合材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。

[0070] （2-2. チタン酸リチウムカリウム）

本発明の摩擦材組成物に用いるチタン酸リチウムカリウムは、上述の本発明のチタン酸リチウムカリウムである。摩擦材組成物におけるチタン酸リチウムカリウムの含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、好ましくは40質量%以下、より好ましくは35質量%以下、さらに好ましくは30質量%以下である。チタン酸リチウムカリウム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。

[0071] チタン酸リチウムカリウムの結合材に対する質量比（チタン酸リチウムカリウム／結合材）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1.1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。チタン酸リチウムカリウムの結合材に対す

る質量比を上記範囲とすることにより、摩擦材の成形性を一層向上させることができ、また適切なトランスファーフィルムを形成することができる。

[0072] (2-3. その他材料)

本発明の摩擦材組成物には、結合材、本発明のチタン酸リチウムカリウムの他に、必要に応じて、通常摩擦材組成物に用いられるその他材料（繊維基材、有機系摩擦調整材、無機系摩擦調整材、潤滑材、pH調整材、充填材など）を配合することができる。

[0073] 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、好ましくは30質量%以上であり、好ましくは94質量%以下である。

[0074] (2-3-1. 繊維基材)

繊維基材は、摩擦材において補強性を示すものである。繊維基材としては、無機繊維、金属繊維、有機繊維、炭素系繊維などを挙げることができる。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。

[0075] 無機繊維としては、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、生分解性鈣物繊維、生体溶解性繊維（ $\text{SiO}_2\text{-CaO-SrO}$ 系繊維など）、ワラストナイト繊維、シリケート繊維、鈣物繊維などを挙げることができ、これらのなかでもロックウールが好ましい。

[0076] 摩擦材組成物にロックウールを含有する場合、その含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、好ましくは1質量%以上、好ましくは10質量%以下、より好ましくは7質量%以下である。ロックウールの含有量が上記範囲内であれば、高負荷制動時に摩擦係数をより大きくすることができる。

[0077] 金属繊維としては、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（スチール繊維、ステンレス繊維など）、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レル形状の金属繊維を挙げることができる。

[0078] 有機繊維としては、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（アラミドパルプ）、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を挙げることができる。

[0079] 摩擦材に適度な吸水性が付与され、大気中の水分が摩擦材の内部に吸収されやすくなり、チタン酸塩のアルカリ成分が溶出しやすくなり、ローターの防錆効果を期待できることから、上記有機繊維はアラミド繊維であることが好ましい。また、摩擦材の成形性をより一層向上させ、フィラーの保持性をより一層向上させる観点から、上記有機繊維は、フィブリル化アラミド繊維（アラミドパルプともいう）であることが好ましい。フィブリル化アラミド繊維の比表面積は、好ましくは $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、好ましくは $25 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。フィブリル化アラミド繊維の繊維長は、好ましくは 0.5 mm 以上であり、好ましくは 1.2 mm 以下である。

[0080] 摩擦材組成物にフィブリル化アラミド繊維を含有する場合、その含有量は、摩擦材組成物の合計量 100 質量％に対して、好ましくは 1 質量％以上、好ましくは 10 質量％以下、より好ましくは 8 質量％以下、さらに好ましくは 6 質量％以下である。フィブリル化アラミド繊維の含有量が上記下限値以上であれば、耐クラック性および耐摩耗性がより良好となる。また、フィブリル化アラミド繊維の含有量が上記上限値以下であれば、フィブリル化アラミド繊維と他材料との偏在による耐クラック性および耐摩耗性の悪化をより確実に防ぐことができる。

[0081] 炭素系繊維としては、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を挙げることができる。

[0082] （2-3-2. 有機系摩擦調整材）

有機系摩擦調整材は、摩擦材の音振性能や耐摩耗性などをより一層向上させる目的で配合される摩擦調整材である。有機系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、シリコンゴム等の未加硫又は加硫ゴム粉末；カシューダスト；ゴム被覆カシューダスト；メラミンダスト等を挙げることができる。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。

[0083] 摩擦材組成物に有機系摩擦調整材を含有する場合、その含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは10質量%以下、特に好ましくは6質量%以下である。

[0084] (2-3-3. 無機系摩擦調整材)

無機系摩擦調整材（上記チタン酸リチウムカリウムは除く）は、摩擦材の耐熱性の悪化を避けることを目的として、あるいは耐摩耗性を向上させるため、摩擦係数をより一層向上させることを目的として配合される摩擦調整材である。無機系摩擦調整材としては、研削材、金属粉、その他無機充填材等が挙げられる。

[0085] 研削材は、相手材であるローターの材質により研削材として作用し摩擦係数が向上するものを適宜選択することができ、相手材のモース硬度を基準に選択することができる。研削材による摩擦係数をより効果的に発現する観点から、研削材のモース硬度は、好ましくは6以上であり、好ましくは8以下である。

[0086] 研削材としては、例えば、シリコンカーバイト（炭化ケイ素）、酸化チタン、 α アルミナ、 γ アルミナ、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）、ジルコン（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、硫化鉄等が挙げられる。これらのなかでもジルコニア（酸化ジルコニウム）、ジルコン（ケイ酸ジルコニウム）であることが好ましい。ジルコニア（酸化ジルコニウム）の平均粒子径は $1\mu\text{m}\sim 14\mu\text{m}$ であることが好ましい。ジルコン（ケイ酸ジルコニウム）の平均粒子径は $0.2\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ であるこ

とが好ましい。

[0087] 摩擦材組成物に研削材を含有する場合、その含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは5質量%以上であり、好ましくは30質量%以下、より好ましくは25質量%以下、さらに好ましくは18質量%以下である。

[0088] 金属粉としては、アルミニウム、亜鉛、鉄、錫などの金属単体又は合金形態の粉末を挙げることができる。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。

[0089] その他無機充填材としては、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、ケイ酸カルシウム、上記チタン酸リチウムカリウムを除くチタン酸塩（以下「その他チタン酸塩」という）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。

[0090] その他チタン酸塩としては、大塚化学社製のTERRACESS JSL、TERRACESS JSL-R、TERRACESS DP-R、TERRACESS DP-A、TERRACESS DP-AS、クボタ社製のTXAX-MA、TXAX-A、東邦チタニウム社製のTOFIX-S、TOFIX-SNR等の6チタン酸カリウム；大塚化学社製のTERRACESS DSR等の6チタン酸ナトリウム；大塚化学社製のTERRACESS TF-SS、TERRACESS TF-S、TERRACESS TF-L、TERRACESS JP等の8チタン酸カリウム；大塚化学社製のTERRACESS PM、TERRACESS PS等のチタン酸マグネシウムカリウム；大塚化学社製のTERRACESS L、TERRACESS L-SS、TERRACESS JSM-M等のチタン酸リチウムカリウム等を使用することができる。その他チタン酸塩としては、好ましくは6チタン酸ナトリウム、8チタン酸カリウム、チタン酸マグネシウムカリウム、チタン酸リチウムカリウムである。

[0091] 摩擦材組成物にその他チタン酸塩を含有する場合、その他チタン酸塩の本

発明のチタン酸リチウムカリウムに対する質量比（その他チタン酸塩／本発明のチタン酸リチウムカリウム）は、高負荷領域の摩擦係数の観点から、好ましくは0.1以上であり、好ましくは3以下である。

[0092] (2-3-4. 潤滑材)

潤滑材としては、固体潤滑材であることが好ましく、例えば、炭素系潤滑材、金属硫化物系潤滑材、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等を挙げることができ、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。潤滑材は、好ましくは、炭素系潤滑材および金属硫化物系潤滑材からなる群から選ばれる1種又は2種以上である。

[0093] 摩擦材組成物に潤滑材を含有する場合、その含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上、より好ましくは1質量%以上であり、好ましくは20質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0094] 上記炭素系潤滑材としては、合成又は天然黒鉛（グラファイト）、鱗片状黒鉛、リン酸塩被覆黒鉛、カーボンブラック、コークス、活性炭、弾性黒鉛化カーボン等を挙げることができ、熱伝導性をより確実に付与できる観点から好ましくは合成黒鉛、天然黒鉛である。上記金属硫化物系固体潤滑材としては、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等を挙げることができ、人体への有害性が少ないという観点から好ましくは硫化スズ、二硫化モリブデンである。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。

[0095] (2-3-5. pH調整材)

pH調整材としては、水酸化カルシウム（消石灰）、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸水素二カリウム等の無機塩基や、イミダゾール、ヒスチジン、ヘキサメチレンジアミン等の有機塩基等を挙げることができる。pH調

整材は、コストや吸湿性の観点から、無機塩基であることが好ましい。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。pH調整材は、摩擦材と相手材（ローター）との錆固着を防止するために用いられることもある。

[0096] 摩擦材組成物にpH調整材を含有する場合、その含有量は、摩擦材組成物の合計量100質量%に対して、好ましくは0.1質量%以上、好ましくは8質量%以下である。

[0097] (2-3-6. 充填材)

充填材としては、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどを挙げることができる。充填材としては、好ましくは硫酸バリウムを用いることができる。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。

[0098] 硫酸バリウムには、重晶石と呼ばれる鉱物を粉砕して脱鉄洗浄、水簸して得られる簸性硫酸バリウム（バライト粉）と、人工的に合成する沈降性硫酸バリウムがある。沈降性硫酸バリウムは合成時の条件により粒子の大きさを制御することができ、目的とする粗大粒子の含有量が少ない、微細な硫酸バリウムを製造することができる。不純物をより一層少なくし、硫酸バリウム粒子の粒度分布をより一層均一にする観点から、沈降性硫酸バリウムを用いることが好ましい。

[0099] (2-4. 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。

[0100] 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。

[0101] 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。

[0102] <3. 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、得られた成形体に加熱炉内で熱処理（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、研磨加工を加えることにより、所定の形状を有する摩擦材を製造することができる。

[0103] 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。

[0104] 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る。基材の材質としては、金属又は繊維強化樹脂等が挙げられる。金属又は繊維強化樹脂としては、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。

[0105] 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、この気孔が高温時の分解生成物（ガスや液状物）の逃げ道となって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により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。

[0106] 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、優れた摩擦特性を得ることができる。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

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] <チタン酸リチウムカリウムの製造>

(合成例1) チタン酸塩1の製造

チタン酸リチウムカリウム ($\text{K}_{0.8}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$) の20質量% 水性スラリーを調整し、該スラリーにチタン酸リチウムカリウムのカリウムに対して0.25当量の硫酸を混合し、常温(20℃)で2時間攪拌した。この水性スラリーを吸引ろ過し、脱イオン水で洗浄して分取したケーキ(固形分)を110℃で12時間乾燥し、電気炉にて500℃で1時間焼成した後、徐冷し、得られた焼成物を20メッシュの篩に通して目的とするチタン酸塩1を得た。

[0110] (合成例2) チタン酸塩2の製造

硫酸の当量を0.20当量に変更した以外は、合成例1と同様の方法でチタン酸塩2を得た。

[0111] (合成例3) チタン酸塩3の製造

チタン酸リチウムカリウム(大塚化学社製、商品名: TERRACESS L)をそのままチタン酸塩3とした。

[0112] <チタン酸塩の物性測定>

チタン酸塩1～チタン酸塩3の物性は、以下のように測定し、結果を表1に示した。

[0113] (組成式)

結晶構造は、X線回折測定装置(リガク社製、品番「Ultima IV」

）により確認した。また、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。

[0114] （半価幅）

X線回折測定装置（リガク社製、品番「Ultima IV」）により、X線回折パターンを測定し、回折角 $2\theta = 10.9^\circ \sim 11.6^\circ$ に現れるピークの半価幅を、付属の積分強度計算ソフトにより計算した。

[0115] （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-2300」）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。

[0116] （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。

[0117] （粒子形状）

電界放出型走査電子顕微鏡（日立ハイテック社製、品番「S-4800」）により確認した。

[0118] （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0.2 μm 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。

[0119] [表1]

	組成式	半価幅 [$^\circ$]	平均粒子径 [μm]	比表面積 [m^2/g]	粒子形状	アルカリ金属イオン溶出率 [質量%]
チタン酸塩1	$\text{K}_{0.35}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_{3.77}$	0.65	15.7	2.07	板状	1.48
チタン酸塩2	$\text{K}_{0.43}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_{3.81}$	0.27	16.1	1.51	板状	1.62
チタン酸塩3	$\text{K}_{0.7}\text{Li}_{0.27}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_{3.95}$	0.12	16.4	0.81	板状	2.10

[0120] <摩擦部材の製造>

(実施例 1 ~ 2 及び比較例 1)

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 分間混合を行なった。得られた混合物を常温 (20℃) にて 15 MPa 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 10 MPa ~ 40 MPa 圧力で 300 秒間加圧した。加圧開始から計測して 5 秒から 70 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。なお、表 2 中のチタン酸塩以外の材料は以下のものを用いた。

[0121] (結合材)

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

[0122] (その他材料)

硫酸バリウム: 平均粒子径 1.6 μm

天然マイカ: 平均粒子径 180 μm

カシューダスト: 平均粒子径 200 μm

酸化鉄: 平均粒子径 0.3 μm、モース硬度 6

ケイ酸ジルコニウム: 平均粒子径 1.1 μm、モース硬度 7.5

三硫化アンチモン: 平均粒子径 1.5 μm

合成黒鉛: 平均粒子径 730 μm

アラミド繊維: フィブリル化したパラ型アラミド繊維 (アラミドパルプ)、繊維長 0.89 mm、比表面積 9.8 m²/g

消石灰: 平均粒子径 0.2 μm

ロックウール: 平均繊維長 125 μm、最大ショット含有量 (125 μm 以上) 5.0%

[0123] <摩擦部材の評価>

上記で作製した摩擦部材のロックウェル硬度およびフェード試験は以下のよう

に評価した。

[0124] (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 J I S D 4 4 2 1 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。結果を下記の表 2 に示す。

[0125] (フェード試験)

摩擦部材の表面 (摩擦面) を 1 . 0 m m 研磨し、J A S O C 4 0 6 に基づいてブレーキ効力試験を行った。ただし、第 1 フェード試験条件を、高負荷を想定した速度 1 6 0 k m / h に条件変更し、ブレーキ効力試験を行った。なお、ローターは A S T M 規格における規格番号 A 4 8 / A 4 8 M に属する鋳鉄ローターを用いた。

[0126] 図 1 は、実施例 1 ~ 2 及び比較例 1 で得られた摩擦部材のフェード試験において、ブレーキ回数と、フェード時摩擦係数との関係を示す図である。

[0127] 図 1 より、上記半価幅が 0 . 2 0 ° 以上であるチタン酸リチウムカリウムを用いた実施例 1 ~ 2 では、上記半価幅が 0 . 2 0 ° 未満であるチタン酸リチウムカリウムを用いた比較例 1 と比較して、高負荷領域の摩擦係数が大きく、しかも摩擦係数の安定性にも優れていることがわかる。

[0128] また、試験結果から、第 1 フェード試験結果の 1 0 回ブレーキの平均値 (平均 μ) と、第 1 フェード時の最大 μ と最小 μ の差分から $\Delta \mu$ (最大 - 最小) を求めた。結果を下記の表 2 に示す。

[0129]

[表2]

			実施例1	実施例2	比較例1
摩擦材の配合 [質量%]	結合材	フェノール樹脂	9.4	9.4	9.4
	チタン酸塩	チタン酸塩1	18.5		
		チタン酸塩2		18.5	
		チタン酸塩3			18.5
	その他材料	硫酸バリウム	31.3	31.3	31.3
		天然マイカ	5.1	5.1	5.1
		カシューダスト	5.4	5.4	5.4
		酸化鉄	9.3	9.3	9.3
		ケイ酸ジルコニウム	8.5	8.5	8.5
		三硫化アンチモン	1.8	1.8	1.8
		合成黒鉛	1.5	1.5	1.5
		アラミド繊維	2.5	2.5	2.5
		消石灰	1.6	1.6	1.6
ロックウール	5.1	5.1	5.1		
銅元素としての銅含有量(質量%)			0	0	0
チタン酸塩の結合材に対する質量比(チタン酸塩/結合材)			2.0	2.0	2.0
摩擦部材の評価	ロックウェル硬度		68	63	71
	フェード試験	平均μ	0.371	0.377	0.345
		Δμ(最大－最小)	0.08	0.06	0.09

請求の範囲

- [請求項1] 組成式 $K_{0.10 \sim 0.44} Li_{0.27} Ti_{1.73} O_{3.65 \sim 3.82}$ で表されるチタン酸リチウムカリウムであり、前記チタン酸リチウムカリウムのX線回折測定における回折角 $2\theta = 10.9^\circ \sim 11.6^\circ$ の範囲に観察されるピークの半価幅が、 0.20° 以上である、チタン酸リチウムカリウム。
- [請求項2] 前記チタン酸リチウムカリウムが、板状粒子である、請求項1に記載のチタン酸リチウムカリウム。
- [請求項3] 前記チタン酸リチウムカリウムの平均粒子径が、 $0.1 \mu m$ 以上、 $100 \mu m$ 以下である、請求項1又は請求項2に記載のチタン酸リチウムカリウム。
- [請求項4] 前記チタン酸リチウムカリウムの比表面積が、 $0.1 m^2/g$ 以上、 $10 m^2/g$ 以下である、請求項1～請求項3のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウム。
- [請求項5] 前記チタン酸リチウムカリウムのアルカリ金属イオン溶出率が、 0.01 質量%以上、 15 質量%以下である、請求項1～請求項4のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウム。
- [請求項6] 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウムの製造方法であって、
原料チタン酸リチウムカリウムを用意する工程と、
前記原料チタン酸リチウムカリウムからカリウムの一部を溶出させてカリウムに対するチタンの酸化物換算モル比 (TiO_2/K_2O) を $8 \sim 35$ に調整し、焼成する工程とを備える、チタン酸リチウムカリウムの製造方法。
- [請求項7] 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載のチタン酸リチウムカリウムからなる、摩擦調整材。
- [請求項8] 請求項1～請求項5のいずれか一項のチタン酸リチウムカリウムと、結合材とを含有し、

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。

[請求項9] 前記チタン酸リチウムカリウムの含有量が、前記摩擦材組成物の合計量 100 質量%に対して、1 質量%以上、40 質量%以下である、請求項 8 に記載の摩擦材組成物。

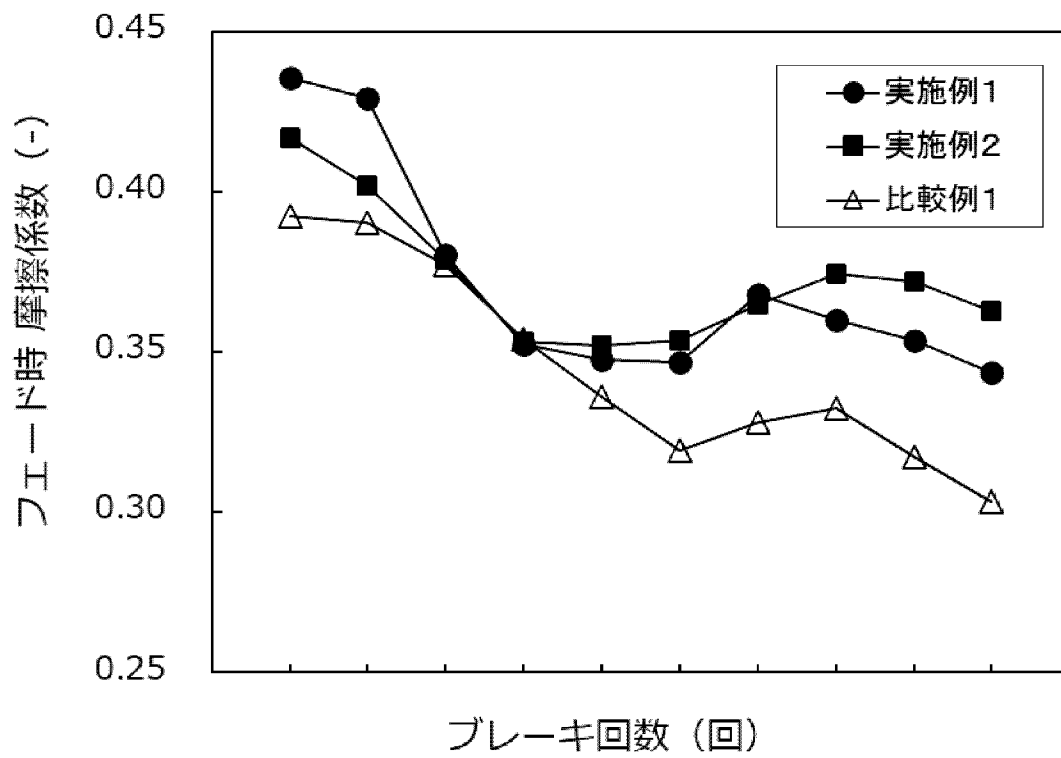
[請求項10] 前記チタン酸リチウムカリウムの前記結合材に対する質量比（チタン酸リチウムカリウム／結合材）が、0.1 以上、8 以下であることを特徴とする、請求項 8 又は請求項 9 に記載の摩擦材組成物。

[請求項11] スチール系繊維の含有量が、前記摩擦材組成物の合計量 100 質量%に対して、10 質量%未満である、請求項 8～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 8～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/JP2022/044381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C01G 23/00**(2006.01)i; **C09K 3/14**(2006.01)i

FI: C01G23/00 B; C09K3/14 520C; C09K3/14 520L; C09K3/14 520M; C09K3/14 530

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

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FUSE, Y. et al. Bulletin of the Chemical Society of Japan. 11 June 2008, vol. 81, pp. 767-772, <DOI:10.1246/bcsj.81.767> abstract, p. 767, left column, 4th paragraph to right column, 2th paragraph, p. 768, right column, 2th paragraph to p. 770, right column, 2th paragraph, p. 771, left column, 3th paragraph, table 1, fig. 6	1-13
A	WO 2017/183155 A1 (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 26 October 2017 (2017-10-26) entire text, all drawings	1-13
A	WO 2014/156654 A1 (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 02 October 2014 (2014-10-02) entire text	1-13
A	JP 2000-265157 A (OTSUKA CHEMICAL CO., LTD.) 26 September 2000 (2000-09-26) entire text	1-13

☐ 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 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

09 February 2023

Date of mailing of the international search report

21 February 2023

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/JP2022/044381

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2017/183155	A1	26 October 2017	US	2018/0106321	A1
				entire text, all drawings		
				EP	3321338	A1
				KR	10-2017-0140152	A
				MX	2017016591	A
				KR	10-2019-0017068	A
WO	2014/156654	A1	02 October 2014	US	2016/0046772	A1
				entire text		
				JP	2014-189612	A
				EP	2980155	A1
				CA	2904237	A
				CN	105189644	A
JP	2000-265157	A	26 September 2000	US	6677041	B1
				entire text		
				WO	2000/055093	A1
				EP	1170257	A1
				AU	3193000	A

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 FI: C01G23/00 B; C09K3/14 520C; C09K3/14 520L; C09K3/14 520M; C09K3/14 530										
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										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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） CAplus/REGISTRY (STN)										
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	FUSE, Y. et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2008.06.11, Vol.81, pp.767-772, <DOI:10.1246/bcsj.81.767> Abstract, 第767頁左欄第4段落-右欄第2段落, 第768頁右欄第2段落-第770頁右欄第2段落, 第771頁左欄第3段落, 表1, 図6	1-13								
A	WO 2017/183155 A1 (日立化成株式会社) 26.10.2017 (2017 - 10 - 26) 全文, 全図	1-13								
A	WO 2014/156654 A1 (大塚化学株式会社) 02.10.2014 (2014 - 10 - 02) 全文	1-13								
A	JP 2000-265157 A (大塚化学株式会社) 26.09.2000 (2000 - 09 - 26) 全文	1-13								
☐ 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、一般的技术水準を示すもの “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 09.02.2023	国際調査報告の発送日 21.02.2023									
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） 佐藤 慶明 4G 1189 電話番号 03-3581-1101 内線 3416									

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/JP2022/044381

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2017/183155	A1	26.10.2017	US	2018/0106321	A1	
				全文, 全図			
				EP	3321338	A1	
				KR	10-2017-0140152	A	
				MX	2017016591	A	
				KR	10-2019-0017068	A	
WO	2014/156654	A1	02.10.2014	US	2016/0046772	A1	
				全文			
				JP	2014-189612	A	
				EP	2980155	A1	
				CA	2904237	A	
				CN	105189644	A	
JP	2000-265157	A	26.09.2000	US	6677041	B1	
				全文			
				WO	2000/055093	A1	
				EP	1170257	A1	
				AU	3193000	A	