

(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
2001年12月20日 (20.12.2001)

PCT

(10)国際公開番号
WO 01/96472 A1

- (51) 国際特許分類⁷: **C08L 61/06, C09K 3/14, F16D 69/02 // (C08L 61/06, 83/04)**
- (21) 国際出願番号: **PCT/JP01/04837**
- (22) 国際出願日: **2001年6月8日 (08.06.2001)**
- (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2000-175717 2000年6月12日 (12.06.2000) JP
特願2000-232547 2000年8月1日 (01.08.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 成澤宏彰
- (NARISAWA, Hiroaki) [JP/JP]. 前田正信 (MAEDA, Masanobu) [JP/JP]. 服部 稔 (HATTORI, Minoru) [JP/JP]. 金子昌弘 (KANEKO, Masahiro) [JP/JP]; 〒457-8522 愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地 三井化学株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 苗村新一 (NAEMURA, Shinichi); 〒221-0056 神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興ビル5階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(国内): CA, CN, KR, US.
- (84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

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: PHENOLIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: フェノール系樹脂組成物

(57) Abstract: A phenolic resin composition which is stable to changes in ambient humidity and excellent in rapid-setting properties, flexibility, and heat resistance. The phenolic resin composition comprises 70 to 97 wt.% phenolic resin and 3 to 30 wt.% silicone rubber ingredient, and is characterized in that the proportion of ortho bonds to para bonds in the methylene bonds of the phenolic resin (o/p ratio) is from 2 to 9.

(57) 要約:

環境水分の変化に対して安定であり、且つ、速硬化性、柔軟性、耐熱性に優れるフェノール系樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明により、フェノール系樹脂 70 ~ 97 重量%、及びシリコーン系ゴム成分 3 ~ 30 重量%を含むフェノール系樹脂組成物であって、フェノール系樹脂中のメチレン結合におけるオルソ結合対パラ結合の比 (o / p 比) が 2 ~ 9 であることを特徴とするフェノール系樹脂組成物が提供される。

WO 01/96472 A1

- 1 -

明 細 書

フェノール系樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、フェノール系樹脂組成物に関する。詳しくは、環境水分の変化に対して安定であり、且つ、速硬化性、柔軟性、耐熱性に優れるフェノール系樹脂組成物に関する。

10 背景技術

フェノール系樹脂は、硬化性、成形性等が比較的良好であり、その硬化物は、電気特性、機械的特性に優れ、バランスのとれた材料として成形材、積層材、ディスクブレーキパッド等の摩擦材、シェルモールド、注形材、発泡材等に幅広く利用されており、工業的に価値のある材料である。

15 しかし、フェノール系樹脂は、環境水分が変化した場合には吸湿し易く、吸湿した場合は、硬化速度が速くなる等、硬化挙動が変化するため、成形時の歩留まりが悪化したり、成形品の性能がばらついたりしていた。ところがこれらに関する有効な対策は何ら提案されていないのが実状である。

また、フェノール系樹脂は、優れた機械的特性、電気特性、耐熱性及び接着性などをするバインダーとなり得る反面、その成形品は柔軟性、振動吸収性が劣るという欠点を持っている。このような諸性能を改善するため、変性フェノール系樹脂の研究が盛んに行われており、油変性フェノール樹脂、カシュー変性フェノール樹脂、シリコーン変性フェノール樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂などが検討され、一部実用に供されている。

25 例えば、特開平11-323080号公報には、針入度が10~500である付加反応型シリコーンをベースとしたシリコーンゲルをフェノール樹脂に加圧式混合機を用いて混練するフェノール樹脂組成物の製造方法が開示されている。しかし、この方法で得られる変性フェノール系樹脂組成物は、柔軟性、振動吸収性等がある程度改善されているものの、環境水分の変化に対する安定性については

- 2 -

不十分であった。

また、特開平11-071497号公報には、フェノール類とアルデヒド類との重縮合物であって、樹脂中のメチレン結合におけるパラ結合に対するオルソ結合の比（o/p比）が1.0以上、4.5未満であるフェノール樹脂とゴム成分を必須成分として含有するフェノール樹脂組成物であって、該ゴム成分として、アクリロニトリルーブタジエンゴム（NBR）、アクリル酸エステル含有エラストマーを用いるゴム変性フェノール樹脂組成物が開示されている。
5

しかし、該ゴム変性フェノール系樹脂組成物は、柔軟性、振動吸収性等がある程度改善されているものの、耐熱性及び環境水分の変化に対する安定性については不十分であった。因みに、該公報に記載されたo/p比は、赤外吸収スペクトルの800～840cm⁻¹に現れるパラ結合の吸光度に対する、730～770cm⁻¹に現れるオルソ結合の吸光度の比によって求められたものである。この測定方法により得られるo/p比の値は、本発明の実施例に記載した測定方法により得られるo/p比の値より低い値となる。具体的には、前者の測定方法によるo/p比が1.0以上、4.5未満なる範囲は、本発明の実施例に記載した測定方法によるo/p比では、およそ0.4以上、2未満の範囲に相当する。
10
15

さらに、特開2000-144106号公報には、非石綿系摩擦材のバインダーとして、ゴム変性ハイオルソフェノール樹脂を用いることが記載されていて、該ゴム成分としてNBRを用い、ハイオルソフェノール樹脂の樹脂中のメチレン結合におけるパラ結合に対するオルソ結合の比（o/p比）が1.0以上、好ましくは1.0～4.5であると開示されている。しかし、該ゴム変性フェノール系樹脂組成物は、柔軟性、振動吸収性等がある程度改善されているものの、耐熱性及び環境水分の変化に対する安定性については不十分であった。因みに、該公報記載のo/p比は、上記特開平11-071497号公報と同様の測定法である。従って、上記と同様、該公報に記載された好ましいo/p比の範囲は、本発明のo/p比より低い範囲にある。
20
25

発明の開示

本発明の目的は、上記問題に鑑み、環境水分の変化に対して安定であり、且つ、

- 3 -

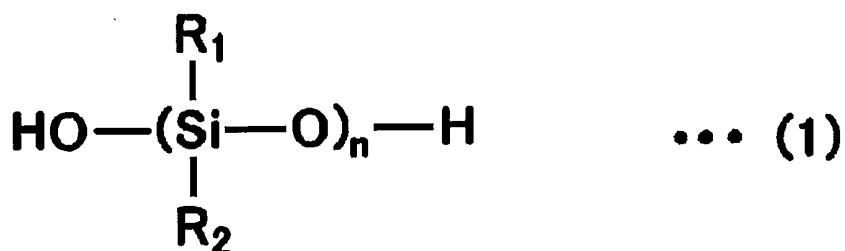
速硬化性、柔軟性、及び耐熱性に優れたフェノール系樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、銳意検討した結果、フェノール系樹脂及びゴム成分を必須成分とする樹脂組成物を調製するに際し、フェノール系樹脂中のメチレン結合におけるパラ結合に対するオルソ結合の比（o/p 比）が特定の範囲に制御された樹脂を用い、且つ、特定のゴム成分を特定量含有させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明に到った。

すなわち、本発明は、フェノール系樹脂 70～97重量%、及びシリコーン系ゴム成分 3～30重量%を含むフェノール系樹脂組成物であって、フェノール系樹脂中のメチレン結合におけるパラ結合に対するオルソ結合の比（o/p 比）が 2～9であることを特徴とするフェノール系樹脂組成物である。

本発明に係わるフェノール系樹脂組成物の好ましい態様として、シリコーン系ゴムの粘度が、50°Cにおいて 5000～20000 mm²/s である該樹脂組成物が挙げられる。更に、シリコーン系ゴムが、分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン 85～99重量%、及びシラノール縮合用架橋剤 1～15重量%との化合物であることを特徴とする該フェノール系樹脂組成物が挙げられる。

上記分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンとしては、一般式（1）



20

（式中、R₁、R₂は同種または異種の1価の炭化水素基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、γ-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化1

価炭化水素、nは4～675の整数を示す)で表されるものが挙げられる。

また、上記シラノール縮合用架橋剤としては、アルコキシ基、アシリオキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノオキシ基、及びアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を3個以上けい素原子に直結してなる多官能シラン化合物が挙げられる。

本発明に係わるフェノール系樹脂組成物は、該樹脂組成物100重量部に対し、ヘキサメチレンテトラミン3～20重量部を含んでもよい。かかる樹脂組成物は、摩擦材用結合剤として好適に用いられる。

本発明の特徴は、メチレン結合におけるパラ結合に対するオルソ結合の比(o/p比)が特定の範囲に制御されたフェノール系樹脂を用いる点、及び、シリコーン系ゴム成分を特定量含む点にある。シリコーン系ゴム成分としては、好みくは、上記一般式(1)で表される分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン、及びシラノール縮合用架橋剤との化合物が挙げられる。特定の粘度を有するシリコーン系ゴムが好ましい。

本発明のフェノール系樹脂組成物は、環境水分の変化に対して安定である。即ち、吸湿速度が遅くて、1重量%吸湿によるゲルタイム変化量が少ない。また、速硬化性、柔軟性、及び耐熱性に優れる。更に、柔軟性に優れることから、ブレーキ材等の摩擦材に使用した場合には、振動吸収性、及び鳴き(brake squeal)特性に優れる。従って、各種成形材料、摩擦材料として使用することができ、産業上極めて有用である。

尚、本発明におけるフェノール系樹脂のメチレン結合におけるパラ結合に対するオルソ結合の比(o/p比)、及び、シリコーン系ゴムの粘度は、後述する実施例に記載した方法により測定した値である。

25 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。本発明のフェノール系樹脂組成物は、フェノール系樹脂にゴム成分を添加、混合することにより製造される。本発明に用いるフェノール系樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを重縮合することにより製造される樹脂である。

フェノール系樹脂を製造するために使用するフェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、カデコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF等が挙げられる。好ましくはフェノールである。これらを単独または2種類以上組み合わせて使用してもよい。

アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。これらは単独または2種類以上を組み合わせて使用してもよい。フェノール類とアルデヒド類とを反応する際の触媒としては、酢酸亜鉛等の金属塩類、蔥酸、塩酸、硫酸、ジエチル硫酸、パラトルエンスルホン酸等の酸類を単独または2種類以上併用して使用できる。通常、触媒の使用量は、フェノール類100重量部に対して0.01～5重量部である。

フェノール系樹脂中のo/p比を高くする有効な方法としては、アルデヒド類としてパラホルムアルデヒドを使用し、マンガン、マグネシウム、亜鉛等の2価の金属塩触媒を用いて、反応系のpHを4～7とし、反応温度を100～160℃の範囲に制御する方法が挙げられる。

本発明に用いるフェノール系樹脂は、樹脂中のメチレン基におけるパラ結合に対するオルソ結合の比（以下、o/p比という）が2～9、好ましくは、o/p比が2.5～7である。o/p比が2未満であると、硬化速度が十分に速くなく、吸湿前後における硬化速度に差が生じ、成形性にばらつきが出る。場合によっては成形時の歩留まりが悪化することがある。因みに、本発明の実施例に記載した測定方法によるo/p比が2～9なる範囲は、特開平11-071497号公報に記載された赤外吸収スペクトルによる方法で求めたo/p比では、およそ4.9～2.2の範囲に相当する。

例えば、硬化剤を含むフェノール系樹脂組成物の吸湿速度が、25℃、相対湿度（RH）60%の条件において1重量%/hrを超えると、保管時等の環境水分の変化に対して硬化速度が変化する恐れがある。また、硬化剤を含むフェノール系樹脂組成物の1重量%吸湿によるゲルタイム（秒/150℃）の変化量が10秒を超えると成形品の歩留まりの悪化や成形品の性能ばらつきの原因となることが予想される。また、o/p比が9を超える樹脂を用いると、成形する際に、

成形品表面の硬化が速すぎるためガスの抜けが悪く、ふくれが生じ易いため成形が困難である。

フェノール系樹脂の α/β 比が2～9である樹脂を用い、更に、特定のゴム成分を特定量含有させることにより、環境水分の影響を受ける前後、即ち、吸湿前5後における硬化速度の差が少なく、成形時の硬化速度も速くなり、柔軟性、振動吸収性、耐熱性に優れる成形品が得られる。これは、分子構造上、環境水分の影響を受け難くなっていることに起因するものと推定される。

本発明に用いるゴム成分は、シリコーン系ゴムである。シリコーン系ゴムとしては、分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン85～9910重量%とシラノール縮合用架橋剤1～15重量%との化合物が好ましい。シラノール縮合用架橋剤が1重量%未満である場合は、シリコーン系ゴムの架橋が不充分となり柔軟性、振動吸収性の改善効果が低下するので好ましくなく、15重量%を超える場合は、耐熱性が低下し、好ましくない。

上記の好ましいシリコーン系ゴム成分は、加熱、溶融したフェノール系樹脂に、15分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン及びシリコーン系乳化剤を添加し、次いで、シラノール縮合用架橋剤及びシラノール縮合用触媒を添加してフェノール系樹脂中で架橋反応を行うことにより調製される。分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンとしては、上記一般式(1)で表される化合物が好ましく、その数平均分子量は、1000～50000が好20ましい。

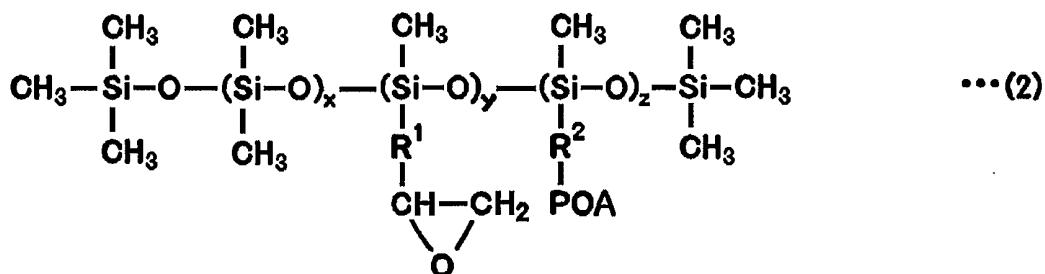
シラノール縮合用架橋剤としては、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノオキシ基及びアミノ基等から選ばれた少なくとも1種の官能基を3個以上けい素原子に直結した多官能シラン化合物が挙げられる。

25 具体的には、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-クロロ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、テトラ(*n*-プロポキシ)シラン、テトラ(*i*-プロポキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン、メチルトリス(ジメチルオキシム)シラン、メチルトリス(メチルエチルケトオキシム)シ

ラン等のケトオキシムシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン等のアシルオキシシラン、ビニルトリプロペニルオキシシラン、メチルトリイソブテニルシラン等のアルケニルオキシシラン、メチルトリス（N, N-ジアミルアミノオキシ）シラン等のアミノオキシシラン、ビニルトリス（N-ブチルアミノ）シラン等のアミノシランが挙げられる。好ましくは、テトラ（n-プロポキシ）シラン、メチルトリエトキシシランである。これらは、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

フェノール系樹脂100重量部に対し、上記分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンは2.6～42.4重量部、シラノール縮合用架橋剤は、0.03～6.4重量部添加することが好ましい。シラノール縮合用架橋剤は、1種または2種以上併用しても良い。

シリコーン系乳化剤については、特に制限はなく公知の物を1種または2種以上を組み合わせて使用できる。好ましい乳化剤としては、一般式（2）



15

（式中、R¹、R²は同種または異種のC₂～C₅の2価の炭化水素基、POAはエチレンオキシド及び／またはプロピレンオキシドの付加物よりなるポリオキシアルキレン基、xは200～990の整数、y+z=10～800、且つ、x+y+z<1000である）で表される側鎖にエポキシ基及び／またはポリオキシアルキレン基を有する変性シリコーンオイルが挙げられる。

この乳化剤として使用する変性シリコーンオイルの分子量、つまり上記一般式（2）中のx、y、zの値、あるいは、ポリオキシアルキレン基の鎖長に特に制限はないが、zの値（ポリオキシアルキレン基の数）が増し、鎖長が長くなると

フェノール系樹脂に対する分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシリコサンの相溶性が増大して樹脂中に含まれるシリコーン系ゴムの分散粒径が微小となり、また、 z の値を減らして鎖長が短くなると逆に相溶性が低下してくるという性質がある。即ち、 x 、 y 、 z の値を選択することにより、フェノール系樹脂中に分散するシリコーン系ゴムの粒子径を $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲に制御することが可能となる。

シリコーン系乳化剤の添加量は、特に制限はないが、フェノール系樹脂 100 重量部に対して $0.01 \sim 30$ 重量部とするのが好ましい。 0.01 重量部未満では、フェノール系樹脂中のシリコーン系ゴムの粒子径を $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内に制御することが困難となる。また、30 重量部を超えるとコスト高になり好ましくない。

シラノール縮合用触媒については、特に制限はなく公知の物を 1 種または 2 種以上を組み合わせて使用できる。即ち、従来からシリコーン系ゴムを生成するために使用されている有機錫化合物、有機亜鉛化合物、有機コバルト化合物等が挙げられ、好ましくは、有機錫化合物である。

具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オレイン酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物が挙げられる。好ましくはジブチル錫ジアセテートである。これらのシラノール縮合用触媒は、分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシリコサン 100 重量部に対して $0.1 \sim 5$ 重量部添加することが好ましい。

本発明に係わるフェノール系樹脂組成物は、フェノール系樹脂 70 ~ 97 重量%に対し、上記ゴム成分 $3 \sim 30$ 重量%を含む。ゴム成分の含有量が 3 重量%未満である場合は、本発明の特徴である柔軟性を有する摩擦材が得られず、30 重量%を超える場合は、流動性が低下し成形品の外観が悪化したり機械的強度が 25 低下し好ましくない。

シリコーン系ゴムの粘度は、温度 50°C において、 $5000 \sim 200000 \text{ m}^2/\text{s}$ が好ましい。より好ましくは、 $10000 \sim 100000 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。粘度が $5000 \text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の場合は、シリコーン系ゴムが樹脂表面に分離析出し、流動性等に悪影響を及ぼす恐れがあり好ましくない。また、粘度が 20

0 0 0 0 mm²/s を超える場合は、耐熱劣化が速くなり、摩擦材に用いた時に鳴きが発生する等の欠点があり好ましくない。

本発明のフェノール系樹脂組成物は、フェノール系樹脂及びシリコーン系ゴムを上記比率で含有しておれば、本発明の目的を損なわない範囲において、他のゴム成分を併用してもよい。併用してもよい他のゴム成分としては、NBR、アクリルゴム、ステレン-ブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、クロロブレンゴム（CR）、アクリル酸エステル含有エラストマー、等が挙げられる。

本発明のフェノール系樹脂組成物を成形材料として用いる場合、硬化剤を添加して使用する。硬化剤としては、ヘキサメチレンテトラミン、各種の2官能以上のエポキシ化合物、イソシアネート類、トリオキサン及び環状ホルマール等が挙げられる。硬化性、耐熱性等を考慮するとヘキサメチレンテトラミンが好ましい。硬化剤としてヘキサメチレンテトラミンを用いる場合、その添加量はフェノール系樹脂組成物100重量部に対して3～20重量部、好ましくは7～15重量部である。3重量部未満では樹脂の硬化が不十分になり、また、20重量部を超えるとヘキサメチレンテトラミンの分解ガスが成形品にふくれ、亀裂などを発生させる。

上記のようにして得られる本発明のフェノール系樹脂組成物は、速硬化で柔軟性、振動吸収性、耐熱性に優れ、且つ、環境水分の変化に対して安定である。具体的には、温度25℃、相対湿度（RH）60%における吸湿速度が1重量%/hr以下である。

本発明のフェノール系樹脂組成物の用途としては、成形材料用資材、有機纖維結合剤、ゴム配合剤、研磨材用結合剤、摩擦材用結合剤、無機纖維結合剤、電子電気部品被覆剤、摺動部材結合剤、エポキシ樹脂原料及びエポキシ樹脂硬化剤などが挙げられる。摩擦材用結合剤が特に好ましい用途である。

上記の硬化剤を含むフェノール系樹脂組成物に成形用基材を混合することにより摩擦材組成物が調製される。その場合、硬化剤を含むフェノール系樹脂組成物は、成形用基材の結合剤として用いられる。成形用基材としては、ガラス纖維、アラミド纖維、炭素纖維、セラミック纖維、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、二

- 10 -

硫化モリブデン、酸化マグネシウム、アルミナ、黒鉛、有機ダストのカシューダスト等が挙げられる。これらは2種以上の混合物として用いることが一般的である。

摩擦材組成物中には、本発明に係わる硬化剤を含むフェノール系樹脂組成物15～33重量%、及び上記成形用基材67～99重量%を含む。好ましくは、前者が5～23重量%、後者が77～95重量%を含む。本発明に係わる硬化剤を含むフェノール樹脂組成物を結合剤として用いることによって得られる摩擦材組成物は、環境水分の変化に対して安定であり、且つ、速硬化性、柔軟性、耐熱性、及び鳴き(brake squeal)特性に優れる摩擦材を与える。そのため、本発明に係わる摩擦材組成物は、自動車等の摩擦材用資材として極めて有用である。

実施例

以下、実施例を示して本発明について更に詳細に説明する。しかし、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。また、実施例及び比較例に記載されている「部」及び「%」は、すべて「重量部」及び「重量%」を示す。尚、実施例に示したo/p比、及びその他の特性は、下記方法により測定した。

(1) o/p比

実施例、比較例で得られたフェノール系樹脂に関し2核体の各種異性体の量を下記条件で測定し、下記数式に基づいて算出する。（2核体とは、フェノール2個の間にメチレン基が結合した物である。）液体クロマトグラフ〔ポンプ：島津製作所（株）製、LC-10AD、検出器：日本分光（株）製、UV-970、カラム：GLサイエンス（株）製、商品名 inertsil C4 5 μm(4.6 ID×150 mm)〕を用いる。

<測定条件>

温度：37°C、サンプル濃度：0.2%、サンプル注入量：5 μl、波長：254 nm、溶媒： H_2O/CH_3CN （アセトニトリル）、流量：1 ml/min、グラジエント条件：組成比 H_2O/CH_3CN （70/30 v/o%）を12分間で（58/42 v/o%）まで、さらに35分間で（0/100 v/o%）まで組成を変化させる。その後10分間保持する。検出時間：p-p体；8.4分、o-p

体；10. 1分、o-o体；13. 7分。

<計算式>

$$[\text{o/p比}] = [(o-o)+(o-p)/2] / [(o-p)/2+(p-p)]$$

上記数式において、(o-o)、(o-p)は、それぞれオルソーオルソ結合の量、オルソーパラ結合の量を示す。

(2) 硬化剤含有フェノール樹脂組成物の調製

実施例、比較例で得られたフェノール系樹脂組成物100部にヘキサメチレンテトラミン10部を加え、粉碎機（ホソカワミクロン製、形式：バンタムミルA P-B型）で粉碎して粉末状の、硬化剤を含むフェノール系樹脂組成物110部を得る。使用する粉碎スクリーンは、ヘリンボーン型0.5mmで粒度を細かくするために2度粉碎する。

(3) 吸湿速度（重量%/hr）

前項（2）で得られた硬化剤含有フェノール系樹脂組成物を25°C・RH（相対湿度）60%の恒温恒湿槽に入れ、硬化剤含有フェノール系樹脂組成物中の水分が1重量%に達するまでの時間を測定し、吸湿速度を算出する。

(4) 吸湿によるゲルタイム変化量（秒）

前項（2）及び（3）で得られた硬化剤含有フェノール系樹脂組成物各々について、JIS K 6909に規定される方法により測定し、吸湿前のゲルタイムから吸湿後のゲルタイムを差し引いた値を吸湿によるゲルタイム変化量とする。

(5) シリコーン系ゴムの粘度（mm²/s : 50°C）

実施例、比較例で得られたフェノール系樹脂組成物を4倍重量のアセトンに溶解し、遠心分離器（国産遠心器（株）製、型式：H-200）で回転数166.7 S⁻¹で遠心分離を10分間行い、不溶分としてシリコーン系ゴムを分離する。この操作を繰り返し4回行う。分離したシリコーン系ゴムは、温度80°Cの真空乾燥器に入れて0.67 kPa以下の圧力において1時間乾燥させアセトンを除去する。乾燥させたシリコーン系ゴムをコーンプレート粘度計（東亜工業（株）製、形式：CV-1S）を用いて、50°Cにおける粘度を測定する。

(6) 耐熱性試験（重量変化率）（%）

前項（2）で得られた硬化剤含有フェノール系樹脂組成物4.5gをキュラス

- 12 -

トメーターV型〔(株)オリエンテック製〕試験機のダイスの上に投入する。2分間放置し樹脂全体が溶融したのを確認してから扉を閉めてダイスを閉じ各々後項

(9)で求めた最高硬度到達時間硬化させ、気泡の混入していない約3gの樹脂形品を得る。その樹脂成形品を220°Cのオーブン中で1時間焼成し計量する。

- 5 得られた焼成後樹脂成形品を温度300°Cで100時間熱処理を行い計量する。熱処理後の重量変化率を下記計算式より算出する。

<樹脂成形品作製のキュラストメーター条件>

温度: 150°C、ダイス: P-200、振幅角度: $\pm \pi / 180$ rad、時間: 各々後項(9)で求めた最高硬度到達時間。

- 10 <計算式>

$$Wr = [(W_1 - W_2) / W_2] \times 100$$

ここで; Wr: 热処理後の重量変化率(%)、W1: 温度300°Cで100時間热処理後の重量(g)、W2: 220°Cで1時間焼成後の重量(g)。

(7) 動的弾性率(Pa)

- 15 前項(2)で得られた硬化剤含有フェノール系樹脂組成物を乳酸エチルに溶かし、濃度50重量%の溶液を調製する。この溶液を鉄板に塗布して180°Cで5時間硬化させ、厚み約60μmのフィルムを作成する。このフィルムを所定の大きさに切断後、自動動的粘弾性測定器〔(株)エー・アンド・ディ製、商品名 レオバイブロン、形式 DDV-II-E〕を用いて下記条件で測定する。

- 20 <測定条件>

温度: -100~300°C、昇温速度: 2°C/min、測定間隔: 2°C、初期張力: 7.5g、荷重検出レンジ: 10db、励振駆動周波数: 110Hz、正弦波の片振幅値: 0.016cm。

(8) 摩擦材の配合及び予備成形

- 25 前項(2)で得られた硬化剤含有フェノール系樹脂組成物: 15重量部、ガラス繊維: 10重量部、炭酸カルシウム: 50重量部、アラミド繊維: 5重量部、黒鉛: 10重量部、カシューダスト: 10重量部。これらの配合物200gをヘンシェルミキサーにおいて2800回転で3分間混合する。その混合物を、長さ: 95mm、幅: 95mm、の金型に投入し、室温で、圧力4.9MPaにおいて

予備成形し形を整える。

(9) 最高硬度到達時間 (分)

前項 (8) で得られた予備成形品を、長さ：100mm、幅：100mm、の金型に投入し、温度150°C、圧力19.6 MPaにおいて本成形する。時間は
5 1、3、5、7、9、11、13、15分と変え合計8点成形する。所定時間成形した直後に成形品を取り出し、熱時のロックウェル硬度(HRR)をJIS K 7202に規定される方法により各々測定する。成形時間と硬度のグラフを作成し、硬度が上昇し最高に達した時間をグラフから読み取り最高硬度到達時間とする。

10 (10) 摩擦材の成形及びロックウェル硬度 (HRS)

前項 (8) で得られた予備成形品を用いて、成形条件、温度150°C、圧力19.6 MPaにおいて、各々前項 (9) で求めた最高硬度到達時間、本成形する。その後、オーブン中において180°Cで5時間焼成して成形品のロックウェル硬度をJIS K 7202に規定される方法により測定する。

15 (11) 摩擦材の外観

[吸湿していないもの]

吸湿していない硬化剤含有フェノール樹脂組成物を用いて、前項 (8) で得られた予備成形品を前項 (10) の本成形条件で各々成形する。

[吸湿したもの]

20 前項 (3) で1重量%吸湿させた硬化剤含有フェノール樹脂組成物を用いて、前項 (8) と同様に予備成形品を作成し、前項 (10) と同様に各々本成形する。次に、各々オーブン中において180°Cで5時間焼成後、室温に冷却した後、外観を観察する。

25 [評価基準] 評価基準は次の通り。○：ひび、膨れ、亀裂がないもの、△：ひびが発生したもの、×：膨れ、亀裂ができる成形できないもの。

実施例 1

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を備えた反応装置にフェノール100部、80重量%パラホルムアルデヒド28部及び酢酸亜鉛0.20部を仕込み後、徐々に昇温して温度が100°Cに達してから60分間還流反応を行った。内温が16

0°Cに達するまで徐々に昇温しながら第2反応及び常圧脱水を4時間かけて行い、次いで真空脱水を行った。内容物を反応器より取り出して常温で固形のフェノール系樹脂100部を得た。次に、得られたフェノール系樹脂100部を170°Cの温度で加熱、溶融させた。次に、これを搅拌しながら上記一般式(1)で表され、R₁、R₂がメチル基である数平均分子量33000の分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、商品名BY16-873)10部を添加し、1時間搅拌した。次に、上記一般式(2)で表され、エポキシ基とPOA基の両方を持ち25°Cにおける粘度が3500mm²/sの変性シリコーンオイル(東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製、商品名SF8421)を1.0部加え30分間搅拌を行った。この反応液中の水分をカールフイツシャー式水分計で測定したところ、0.02重量%であった。反応液中の水分が0.2重量%になるようにイオン交換水を加えた後、シラノール縮合用架橋剤としてテトラ(n-プロポキシ)シラン0.4部とシラノール縮合用触媒としてジ-n-ブチル錫ジアセテート0.1部の混合物を加えてそのまま170°Cの温度で30分搅拌した。

次に、この反応液にイオン交換水をフェノール系樹脂組成物100部に対し、2.4部/h^r加え、発生する縮合物を系外に留出させながら170°Cにおいて2時間のシリコーンの架橋反応を行った後、系内に残る水分を1.34kPaの圧力において吸引除去し、水分量が0.05重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

実施例2

実施例1と同様の反応装置にフェノール100部、80重量%パラホルムアルデヒド29部及び塩化亜鉛0.20部を仕込んだ後、徐々に昇温して温度が100°Cに達してから60分間還流反応を行った。内温が160°Cに達するまで徐々に昇温しながら第2反応及び常圧脱水を4時間かけて行い、次いで真空脱水を行った。内容物を反応器より取り出して常温で固形のフェノール系樹脂を得た。次に、得られたフェノール系樹脂から実施例1と同様にゴム成分を含有する、水分量が0.05重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

実施例3

シラノール縮合用架橋剤とシラノール縮合用触媒の混合物を添加後、イオン交換水を加えるまでの時間を2時間攪拌した以外は、実施例1と同様にゴム成分を含有する、水分量が0.05重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

実施例4

5 シラノール縮合用架橋剤とシラノール縮合用触媒の混合物を添加後、イオン交換水を加えるまでの時間を5時間攪拌した以外は、実施例1と同様にゴム成分を含有する、水分量が0.05重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

比較例1

10 フェノールノボラック樹脂（三井化学（株）製、ノボラック#2000）を使用した以外は、実施例1と同様にゴム成分を含有する、水分量が0.05重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

比較例2

15 実施例2で得られたフェノール系樹脂に、シリコーン系ゴム含有量が1重量%になるように数平均分子量33000の分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン1部を添加し、上記一般式(2)で表され、エポキシ基とPOA基の両方を持ち25°Cにおける粘度が3500mm²/sの変性シリコーンオイルを0.05部加え、シラノール縮合用架橋剤としてテトラ(n-プロポキシ)シラン0.05部とシラノール縮合用触媒としてジーn-ブチル錫ジアセテート0.01部の混合物を加えた以外は、実施例1と同様にして、水分量が0.05重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

比較例3

20 実施例1と同様の反応装置にフェノール100部、80%パラホルムアルデヒド28部及び酢酸亜鉛0.25部を仕込み、徐々に昇温して温度が110°Cに達してから60分間還流反応を行った。内温が160°Cに達するまで4時間かけて、系内にある水分を39.9kPaの圧力において吸引除去しながら昇温して第2反応を行った。次いで真空脱水を行い、内容物を反応器より取り出して常温で固形のフェノール系樹脂を得た。次に、得られたフェノール系樹脂から実施例1と同様にゴム成分を含有する、水分量が0.05重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

比較例 4

実施例 2 で得られたフェノール系樹脂に、シリコーン系ゴム含有量が 3 6 重量%になるように数平均分子量 3 3 0 0 0 の分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン 5 0 部を添加し、上記一般式（2）で表され、エポキシ基と P O A 基の両方を持ち 2 5 °C における粘度が 3 5 0 0 mm²/s の変性シリコーンオイルを 3. 0 部加え、シラノール縮合用架橋剤としてテトラ（n-プロポキシ）シラン 2. 5 部とシラノール縮合用触媒としてジ-n-ブチル錫ジアセテート 0. 5 部の混合物を加えた以外は、実施例 1 と同様にして、水分量が 0. 0 5 重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

10 比較例 5

ステンレス製重合反応器にアクリロニトリル 3 0 部、1, 3-ブタジエン 7 0 部、脂肪酸石ケン 2. 4 部、アゾビスイソブチロニトリル 0. 3 部、t-ドデシルメルカプタン 0. 5 部、及び水 2 0 0 部を装入して、窒素雰囲気下において、攪拌下、4 5 °C で 2 0 時間重合反応を行い、転化率 9 0 重量%で重合を終了した。未反応の単量体を減圧ストリッピングにより除き、固形分濃度約 3 0 重量%のアクリロニトリル-ブタジエンゴム（N B R）ラテックスを得た。また、ラテックスより固形分を回収し、乾燥後、元素分析によりゴム中の 1, 3-ブタジエン単位及びアクリロニトリル単位の含有量を求めたところ、1, 3-ブタジエン単位が 7 1 %、アクリロニトリル単位が 2 9 %であった。

20 次に、実施例 1 と同様に、反応装置にフェノール 1 0 0 部、8 0 重量%パラホルムアルデヒド 2 8 部及び酢酸亜鉛 0. 2 0 部を仕込んだ後、徐々に昇温して温度が 1 0 0 °C に達してから 6 0 分間還流反応を行った。この反応液に、上記記載のアクリロニトリル-ブタジエンゴム（N B R）ラテックス 2 6. 7 部と 4 7 重量%ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム水溶液（日本乳化剤（株）製、商品名：Newco 1-271 S）0. 3 部を充分混合したものを 1 時間かけて加えながら、内温が 1 6 0 °C に達するまで徐々に昇温しつつ、同時に常圧脱水を 4 時間かけて行い、次いで真空脱水を行った。系内に残る水分を 1. 3 4 kPa の圧力において吸引除去し、水分量が 0. 0 5 重量%以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

比較例 6

実施例 1 と同様の反応装置を用い、先ず、酢酸エチル 50 部を仕込み、次に、
ブチルアクリレート 75 部、アクリロニトリル 20 部、グリシジルメタアクリレート
2 部、ブチルメタアクリレート 3 部、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレノニトリル) 1 部、酢酸エチル 50 部よりなる混合物を常圧、窒素雰囲
5 気下、酢酸エチルを還流させながら、8 時間逐次滴下して重合した。引き続き、
酢酸エチルの還流下で 2 時間後重合を行い、アクリルゴムの酢酸エチル溶液を得
た。このゴム溶液の固形分は、49 重量% であった。この溶液の一部を乾燥して
得られた重合体の 5 重量% 酢酸エチル溶液の粘度は、25 °C で 1.5 mPa · s
10 であった。

次に、実施例 1 と同様の反応装置に実施例 1 で得られたフェノール樹脂 100
部、上記のアクリルゴムの酢酸エチル溶液 20 部を仕込んだ後、160 °C の温度
で留出する酢酸エチルを抜き出しながら 60 分間加熱攪拌した。更に、系内に残
る酢酸エチル、水分等を 1.34 kPa の圧力において吸引除去し、水分量が 0.
15 05 重量% 以下のフェノール系樹脂組成物を得た。

<特性評価>

実施例、及び比較例記載のフェノール系樹脂の o/p 比、シリコーン系ゴムの
粘度、硬化剤含有フェノール系樹脂組成物の吸湿速度及び吸湿によるゲルタイム
の変化量を測定した。又、硬化剤含有フェノール系樹脂組成物の耐熱性試験とし
て熱処理後の重量変化率、柔軟性評価として動的粘弾性を測定した。結果を表 1
20 に示す。

<摩擦材の調製及び評価>

実施例、及び比較例で得られたフェノール系樹脂組成物をそれぞれ用いて、前
項(8)記載の配合割合の摩擦材を調製した。速硬化性の評価として最高硬度到
25 達時間の測定、及び、摩擦材の柔軟性評価として、ロックウェル硬度を測定した。
得られた結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
o/p 比	6. 0	2. 5	6. 0	6. 0
ゴム含有量 (重量%)	9. 4	9. 4	9. 4	9. 4
吸湿速度 (重量% / h r)	0. 60	0. 86	0. 63	0. 70
ゲルタイム (150°C・秒)	45	56	46	48
1重量%吸湿後の ゲルタイム(秒)	41	50	41	42
1重量%吸湿による ゲルタイム変化量 (150°C・秒)	4. 0	6. 0	5. 0	6. 0
シリコーン系ゴム の粘度 (mm²/s)	2. 0万	1. 8万	7. 0万	10万
耐熱性試験 重量変化率 (%)	-23	-22	-25	-29
最高硬度到達時間 (分)	5	7	5	5
吸湿ないものの 摩擦材外観	○	○	○	○
1重量%吸湿したも のの摩擦材外観	○	○	○	○
ロックウェル硬度 (HRS)	91	90	92	93
動的粘性率 (Pa)				
100°C (E')	2.59×10^9	2.54×10^9	2.62×10^9	2.67×10^9
200°C (E')	2.16×10^9	2.00×10^9	2.16×10^9	2.19×10^9
300°C (E')	1.57×10^9	1.31×10^9	1.60×10^9	1.60×10^9

(注) ゴム含有量(重量%) = [(A+B)/(A+B+C)] × 100

ここで、A:分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン量(g)、

B : シラノール縮合用架橋剤量 (g) 、 C : フェノール系樹脂量 (g) 。

5 但し、比較例5及び6において、A及びBは、NBR又はアクリルゴムの固形分重量 (g) であり、比較例3、5~6の「-」は、測定不能を意味する。

- 19 -

表1 (続き)

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
o/p 比	0.4	2.5	9.6	2.5
ゴム含有量 (重量%)	9.4	1.0	9.4	34.4
吸湿速度 (重量% / hr)	5.00	1.00	0.50	0.95
ゲルタイム (150°C・秒)	106	58	33	62
1重量%吸湿後の ゲルタイム(秒)	91	50	31	55
1重量%吸湿による ゲルタイム変化量 (150°C・秒)	15.0	8.0	2.0	7.0
シリコーン系ゴム の粘度 (mm ² /s)	5.0万	2.0万	3.0万	3.0万
耐熱性試験 重量変化率 (%)	-25	-33	-27	-30
最高硬度到達時間 (分)	10	7	-	7
吸湿ないものの 摩擦材外観	○	○	×	△
1重量%吸湿したも のの摩擦材外観	△	○	×	△
ロックウェル硬度 (HRS)	92	108	-	79
動的粘性率 (Pa)				
100°C (E')	2.67×10^9	3.91×10^9	2.61×10^9	2.02×10^9
200°C (E')	2.05×10^9	3.08×10^9	1.98×10^9	1.33×10^9
300°C (E')	1.68×10^9	2.67×10^9	1.40×10^9	8.07×10^8

表1 (続き)

	比較例 5	比較例 6
o / p 比	6. 0	6. 0
ゴム含有量 (重量%)	7. 4	8. 9
吸湿速度 (wt% / hr)	0. 75	0. 72
ゲルタイム (150°C・秒)	4.8	4.7
1重量%吸湿後の ゲルタイム(秒)	3.6	3.7
1重量%吸湿による ゲルタイム変化量 (150°C・秒)	12.0	10.0
シリコーン系ゴム の粘度 (mm ² /s)	—	—
耐熱性試験 重量変化率 (%)	-3.9	-3.4
最高硬度到達時間 (分)	5	5
吸湿ないものの 摩擦材外観	○	○
1重量%吸湿したも のの擦材外観	△	○
ロックウェル硬度 (HRS)	82	102
動的弾性率 (Pa)		
100°C (E')	2.19×10^9	3.17×10^9
200°C (E')	1.75×10^9	2.41×10^9
300°C (E')	1.54×10^9	2.05×10^9

<実施例の考察>

表1の記載より明らかにように、o / p 比が適度に高く、特定のゴム成分を定量含む実施例1～4で得られたフェノール系樹脂組成物は、ロックウェル硬度及び動的弾性率 (E') の値が低いことから柔軟性に優れ、熱処理後の重量変化

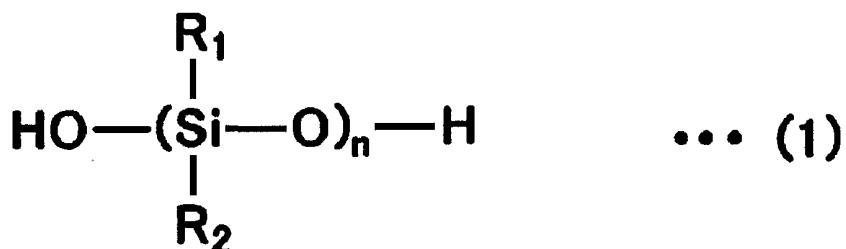
率が低いことから耐熱性に優れる。また、ゲルタイムが短く、熱時のロックウェル硬度の最高硬度到達時間が短いことから、速硬化性に優れる。更に、吸湿速度が小さく、1重量%吸湿によるゲルタイム変化量が少ないと環境水分の変化に対して安定である。

- 5 これらに対して、 o/p 比が本発明の範囲より低い比較例1で得られたフェノール系樹脂組成物は、ゴム成分を含有し、柔軟性、耐熱性は良いものの、吸湿速度が大きく、1重量%吸湿によるゲルタイム変化量も大きく、環境水分に対して不安定である他、吸湿した樹脂組成物を用いて成形した摩擦材にひびが発生した。
ゴム成分が本発明の範囲より少ない比較例2は、ロックウェル硬度、及び動的弾
10 性率が高く、柔軟性に欠けている他、熱処理による重量変化率が大きいことから、
耐熱性に劣る。 o/p 比が本発明の範囲より高い比較例3は、成形時にガスぶくれを生じ、得られる摩擦材の外観が劣っている。ゴム成分が本発明の範囲より多い比較例4は、得られる摩擦材にひびが発生した。シリコーン系ゴム以外のゴム
15 成分を用いた比較例5及び比較例6は、熱処理による重量変化率が大きいことから、耐熱性に劣る。また、1重量%吸湿によるゲルタイム変化量も大きく、環境水分の変化に対して不安定である。

- 22 -

請求の範囲

1. フェノール系樹脂 70～97重量%、及びシリコーン系ゴム成分3～30重量%を含むフェノール系樹脂組成物であつて、フェノール系樹脂のメチレン結合におけるパラ結合に対するオルソ結合の比 (o/p 比) が2～9であることを特徴とするフェノール系樹脂組成物。
2. シリコーン系ゴムの粘度が、50°Cにおいて5000～200000 mm²/s であることを特徴とする請求項1記載のフェノール系樹脂組成物。
3. シリコーン系ゴムが、分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサン 85～99重量%、及びシラノール縮合用架橋剤 1～15重量%との化合物であることを特徴とする請求項1記載のフェノール系樹脂組成物。
4. 分子の両末端にシラノール基を有するオルガノポリシロキサンが、一般式 (1)



- (式中、R₁、R₂は同種または異種の1価の炭化水素基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、フェニル基、キシリル基等のアリール基、γ-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基等のハロゲン化1価炭化水素、nは4～675の整数を示す) で表されることを特徴とする請求項3記載のフェノール系樹脂組成物。
5. シラノール縮合用架橋剤が、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトオキシム基、アルケニルオキシ基、アミノオキシ基、及びアミノ基からなる群から選ばれた少なくとも1種の官能基を3個以上けい素原子に直結してなる多官能シラン化合物である請求項3記載のフェノール系樹脂組成物。

- 23 -

6. 請求項 1 記載のフェノール系樹脂組成物 100 重量部及びヘキサメチレンテトラミン 3～20 重量部を含むフェノール系樹脂組成物。
7. 25 °C、相対湿度 60 %における吸湿速度が 1 重量%/hr 以下である請求項 6 記載のフェノール系樹脂組成物。
5 8. 1 重量%吸湿によるゲルタイムの変化量が 10 秒以下である請求項 6 記載のフェノール系樹脂組成物。
9. 請求項 6 記載のフェノール系樹脂組成物 1～33 重量%、及び、成形用基材 67～99 重量%を含む摩擦材組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04837

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl ⁷ C08L 61/06, C09K 3/14, F16D 69/02 // (C08L 61/06, C08L 83:04)

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.Cl⁷ C08L 61/04-61/16, C09K 3/14, C08L 83/00-83/16, F16D 69/02

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-251452 A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 18 October, 1988 (18.10.88), Claims (Family: none)	1-9
A	JP 8-86326 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 02 April, 1996 (02.04.96), Claims 1 to 2 (Family: none)	1-9
A	JP 11-71497 A (Sumitomo Durez Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-9
A	JP 10-25400 A (Fudoo K.K., Arai Pump Mfg. Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-9
A	JP 11-246680 A (NSK Warner K.K.), 14 September, 1999 (14.09.99), Claims 1 to 6 (Family: none)	1-9

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
 06 September, 2001 (06.09.01)

Date of mailing of the international search report
 18 September, 2001 (18.09.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04837

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-144106 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 26 May, 2000 (26.05.00), Claims 1 to 6; Par. No. [0020] & EP 982513 A1 & JP 2000-143827 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁷ C08L 61/06, C09K 3/14, F16D 69/02,
//(C08L 61/06, C08L 83:04)

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 C08L 61/04- 61/16, C09K 3/14,
C08L 83/00- 83/16, F16D 69/02,

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 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2001年
日本国実用新案登録公報 1996-2001年
日本国登録実用新案公報 1994-2001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）

WPI/L

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
A	JP 63-251452 A(三井東圧化学株式会社) 18.10月.1988(18.10.88) 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-9
A	JP 8-86326 A(住友デュレズ株式会社) 2.4月.1996(02.04.96)請求項1-2(ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-71497 A(住友デュレズ株式会社) 16.3月.1999(16.03.99)請求項1-4(ファミリーなし)	1-9

 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

06.09.01

国際調査報告の発送日

18.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 孝泰



4 J

9456

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 10-25400 A(フドー株式会社、株式会社荒井製作所) 27.1月.1998(27.01.98)請求項1-6(ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-246680 A(エヌエスケー・ワーナー株式会社) 14.9月.1999(14.09.99)請求項1-6(ファミリーなし)	1-9
A	JP 2000-144106 A(日清紡績株式会社) 26.5月.2000(26.05.00)請求項1-6、段落[0020] &EP 982513 A1 & JP 2000-143827 A	1-9