

(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
2018年10月18日(18.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/190171 A1

(51) 国際特許分類:
C09K 3/14 (2006.01) F16D 69/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/014098

(22) 国際出願日: 2018年4月2日(02.04.2018)

(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 2017-080240 2017年4月14日(14.04.2017) JP

(71) 出願人: ハリマ化成株式会社 (HARI-MA CHEMICALS, INCORPORATED) [JP/JP]; 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 Hyogo (JP). 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 (OSAKA RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒5941157 大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 大橋 康典 (OHASHI, Yasunori); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 周 霖(ZHOU, Lin); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 山本 麻衣子(YAMAMOTO, Maiko); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 谷口 勇希(TANIGUCHI, Yuki); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 高山 遼太郎 (TAKAYAMA, Ryotaro); 〒6750019 兵庫県加古川市野口町水足671番地の4 ハリマ化成株式会社内 Hyogo (JP). 木村 肇(KIMURA, Hajime); 〒5368553 大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 森ノ宮センター内 Osaka (JP). 大塚 恵子(OTSUKA, Keiko); 〒5368553 大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独

立行政法人大阪産業技術研究所 森ノ宮センター内 Osaka (JP). 松本 明博(MATSUMOTO, Akihiro); 〒5368553 大阪府大阪市城東区森之宮1丁目6番50号 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 森ノ宮センター内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之, 外(OKAMOTO, Hiroyuki et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原4丁目5番36号 セントラル新大阪ビル3F いくみ特許事務所内 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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 MATERIAL

(54) 発明の名称: 摩擦材

(57) Abstract: A friction material which contains a binder, wherein the binder comprises a reaction product obtained by reactions among a lignin having aliphatic hydroxy groups in the molecule, a phenol, and an aldehyde, the lignin having an aliphatic-hydroxy-group content of 0.5-8.5 mass% with respect to the overall amount of the lignin.

(57) 要約: 摩擦材は、バインダーを含有する摩擦材であり、バインダーが、分子中に脂肪族水酸基を有するリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類との反応生成物を含有し、リグニンの脂肪族水酸基の含有割合が、リグニンの総量に対して、0.5質量%以上8.5質量%以下である。



WO 2018/190171 A1

明 細 書

発明の名称：摩擦材

技術分野

[0001] 本発明は、摩擦材に関し、詳しくは、ブレーキパッドなどとして用いられる摩擦材に関する。

背景技術

[0002] 従来、自動車、自動二輪車、電車などのブレーキパッド、クラッチ部材などには、摩擦材が用いられている。摩擦材は、通常、金属繊維やアラミド繊維などの補強材と、充填材や潤滑材などの添加材とを、フェノール樹脂などの結合剤（バインダー）を介して一体的に成形することにより、製造されている。

[0003] このような摩擦材には、摩擦特性、機械強度などが要求されており、また、環境負荷を低減することも要求されている。そこで、結合剤（バインダー）として、リグニンフェノール樹脂を用いることが提案されている。より具体的には、例えば、リグニンとフェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下で反応させて得られる重量平均分子量5000以下のリグニンフェノール樹脂を、結合剤として含有する摩擦材が、提案されている（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-199561号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、摩擦材としては、摩擦特性、耐摩耗性、機械強度などの各種物性のさらなる向上が要求されている。

[0006] 本発明の目的は、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度に優れる摩擦材を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明 [1] は、バインダーを含有する摩擦材であり、前記バインダーが、分子中に脂肪族水酸基を有するリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類との反応生成物を含有し、前記リグニンの前記脂肪族水酸基の含有割合が、前記リグニンの総量に対して、0.5質量%以上8.5質量%以下である、摩擦材を含んでいる。

[0008] また、本発明 [2] は、前記リグニンが、前記リグニンが、クラフトリグニンである、上記 [1] に記載の摩擦材を含んでいる。

[0009] また、本発明 [3] は、前記リグニンが、酢酸により変性されたリグニンである、上記 [1] に記載の摩擦材を含んでいる。

発明の効果

[0010] 本発明の摩擦材は、脂肪族水酸基の含有割合が所定量であるリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類との反応生成物を含有するバインダーを含有するため、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度に優れる。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の摩擦材は、バインダー（結合剤）を含有している。

[0012] バインダー（結合剤）は、分子中に脂肪族水酸基（後述）を有するリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類との反応生成物を含有しており、好ましくは、分子中に脂肪族水酸基（後述）を有するリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類との反応生成物からなる。

[0013] リグニンは、グアイアシルリグニン（G型）、シリングルリグニン（S型）、*p*-ヒドロキシフェニルリグニン（H型）などの基本骨格からなる高分子フェノール性化合物である。

[0014] より具体的には、リグニンは、例えば、原料となる植物の種類によって分類され、具体的には、木本系植物由来リグニン、草本系植物由来リグニンが挙げられる。

[0015] 木本系植物由来リグニンとしては、例えば、針葉樹（例えば、スギなど）に含まれる針葉樹系リグニン、例えば、広葉樹に含まれる広葉樹系リグニン

などが挙げられる。このような木本系植物由来リグニンは、H型を基本骨格とするリグニンを含まず、例えば、針葉樹系リグニンはG型を基本骨格とし、広葉樹系リグニンは、G型およびS型を基本骨格としている。

[0016] また、草本系植物由来リグニンとしては、例えば、イネ科植物に含まれるイネ系リグニンなどが挙げられ、より具体的には、麦わらに含まれる麦わらリグニン、稲わらに含まれる稲わらリグニン、とうもろこしに含まれるとうもろこしリグニン、タケに含まれるタケリグニンなどが挙げられる。このような草本系植物由来リグニンは、H型、G型およびS型の全てを基本骨格としている。

[0017] これらのリグニンは、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0018] リグニンとして、好ましくは、草本系植物由来リグニン、より好ましくは、麦わらに由来する草本系植物由来リグニン、とうもろこしに由来する草本系植物由来リグニンが挙げられる。

[0019] また、リグニンとして、好ましくは、反応性の観点から、H型の基本骨格を3質量%以上、より好ましくは、9質量%以上、さらに好ましくは、14質量%以上の割合で含有することが挙げられる。

[0020] このようリグニンは、例えば、アルカリ法（ソーダ法）、亜硫酸法、クラフト法などの公知の方法によって、植物からパルプを製造する際、排出される廃液（黒液）中に含まれる。より具体的には、アルカリ法において排出される廃液（黒液）には、アルカリリグニン（ソーダリグニン）が含有され、亜硫酸法において排出される廃液（黒液）には、サルファイトリグニンが含有され、クラフト法において排出される廃液（黒液）には、クラフトリグニンが含有される。

[0021] また、リグニンとしては、上記の他、リグニンを酸（カルボン酸など）で変性して得られる酸変性リグニン、植物を爆砕法で処理して得られる爆砕リグニンなども挙げられる。

[0022] リグニンとして、好ましくは、酸変性リグニンが挙げられ、より好ましくは、カルボン酸変性リグニンが挙げられる。

- [0023] カルボン酸変性リグニンにおいて、カルボン酸としては、例えば、カルボキシ基を1つ有するカルボン酸（以下、単官能カルボン酸と称する場合がある。）が挙げられ、具体的には、例えば、飽和脂肪族単官能カルボン酸、不飽和脂肪族単官能カルボン酸、芳香族単官能カルボン酸などが挙げられる。
- [0024] 飽和脂肪族単官能カルボン酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ラウリル酸などが挙げられる。
- [0025] 不飽和脂肪族単官能カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、リノール酸などが挙げられる。
- [0026] 芳香族単官能カルボン酸としては、例えば、安息香酸、2-フェノキシ安息香酸、4-メチル安息香酸などが挙げられる。
- [0027] これらカルボン酸は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0028] カルボン酸として、好ましくは、飽和脂肪族単官能カルボン酸、より好ましくは、酢酸が挙げられる（換言すれば、リグニンとして、酢酸により変性されたリグニンが用いられる。）。上記のカルボン酸を用いれば、カルボン酸変性リグニンを簡易に得ることができ、また、得られるカルボン酸変性リグニンは、後述するように、有機溶媒に対する溶解性が比較的高く、また、溶融温度が比較的低温（100～200℃程度）であるため、取扱性にも優れる。
- [0029] また、カルボン酸は、水溶液として調製することができる。そのような場合、カルボン酸水溶液の濃度は、特に制限されず、適宜設定される。
- [0030] カルボン酸変性リグニンの製造方法は、特に制限されず、公知の方法に準拠することができる。
- [0031] 具体的には、例えば、リグニンの原料となる植物材料（例えば、針葉樹、広葉樹、イネ科植物など）を、カルボン酸（好ましくは、酢酸）を用いて蒸解することによって、リグニンの脂肪族水酸基（後述）をカルボン酸で変性し、パルプ廃液としてカルボン酸変性リグニンを得ることができる。
- [0032] 蒸解方法としては、特に制限されないが、例えば、リグニンの原料となる植物材料と、カルボン酸および無機酸（例えば、塩酸、硫酸など）とを混合

し、反応させる。

[0033] カルボン酸の配合割合は、リグニンの原料となる植物材料100質量部に対して、カルボン酸（100%換算）が、例えば、500質量部以上、好ましくは、900質量部以上であり、例えば、30000質量部以下、好ましくは、15000質量部以下である。

[0034] また、無機酸の配合割合は、リグニンの原料となる植物材料100質量部に対して、無機酸（100%換算）が、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.05質量部以上であり、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下である。

[0035] また、反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、30℃以上、好ましくは、50℃以上であり、例えば、400℃以下、好ましくは、250℃以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上であり、例えば、20時間以下、好ましくは、10時間以下である。

[0036] このような蒸解によって、パルプが得られるとともに、パルプ廃液としてカルボン酸変性リグニンが得られる。

[0037] 次に、この方法では、濾過などの公知の分離方法によってパルプを分離し、濾液（パルプ廃液）を回収し、必要により、未反応のカルボン酸を、例えば、ロータリーエバポレーター、減圧蒸留などを用いた公知の方法により除去（留去）する。その後、大過剰の水を添加してカルボン酸変性リグニンを沈殿させ、濾過することによって、固形分としてカルボン酸変性リグニンを回収する。

[0038] また、カルボン酸変性リグニンを得る方法は、上記に限定されず、例えば、カルボン酸により変性されていないリグニン（例えば、上記アルカリリグニン、上記サルファイトリグニン、上記クラフトリグニンなど（以下、未変性リグニン））とカルボン酸とを反応させることにより、リグニンの脂肪族水酸基（後述）をカルボン酸で変性し、カルボン酸変性リグニンを得ることもできる。

- [0039] このような方法では、未変性リグニンとして、好ましくは、粉末状の未変性リグニンが挙げられる。
- [0040] 粉末状の未変性リグニンの平均粒子径は、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であり、例えば、 $1000\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $500\ \mu\text{m}$ 以下である。なお、本願明細書において平均粒子径とは、レーザー回折散乱法により測定した粒子径分布から求められる体積基準の累積中位径 (D_{50}) である。
- [0041] 平均粒子径が上記範囲であれば、未変性リグニンの凝集を抑制して、未変性リグニンをカルボン酸に対して良好に分散することができる。
- [0042] なお、粉末状の未変性リグニンは、塊状の未変性リグニンを公知の方法で乾燥および粉砕することにより得ることができ、また、市販品を用いることもできる。
- [0043] 未変性リグニンとカルボン酸とを反応させる方法としては、例えば、未変性リグニンと、カルボン酸および無機酸（例えば、塩酸、硫酸など）とを混合し、反応させる。
- [0044] カルボン酸の配合割合は、未変性リグニン100質量部に対して、カルボン酸（100%換算）が、例えば、300質量部以上、好ましくは、500質量部以上であり、例えば、15000質量部以下、好ましくは、10000質量部以下である。
- [0045] また、無機酸の配合割合は、未変性リグニン100質量部に対して、無機酸（100%換算）が、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、0.05質量部以上であり、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下である。
- [0046] また、反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上、好ましくは、 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上であり、例えば、 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下、好ましくは、 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上であり、例えば、20時間以下、好ましくは、10時間以下である。

- [0047] このようなカルボン酸変性リグニンは、取扱性に優れる。
- [0048] すなわち、カルボン酸により変性されていないリグニンは、有機溶媒に対する溶解性が比較的低く、また、溶融しないため、用途によっては、取扱性に劣る場合がある。
- [0049] 一方、上記のようにカルボン酸により変性されたリグニンは、有機溶媒（例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、メタノールなどの脂肪族アルコール類、例えば、フェノール、クレゾール、ビスフェノールAなどのフェノール類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、その他、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性溶媒など）に対する溶解性が比較的高く、比較的低温（100～200℃程度）において溶融可能であるため、取扱性に優れる。
- [0050] そのため、カルボン酸変性リグニンは、上記の有機溶媒の溶液として用いることもできる。そのような場合、溶液におけるカルボン酸変性リグニンの濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、30質量%以上である。
- [0051] また、カルボン酸変性リグニンの平均粒子径は、例えば、0.1 μm以上、好ましくは、5 μm以上であり、例えば、2 cm以下、好ましくは、1 cm以下である。
- [0052] また、カルボン酸変性リグニンは、上記の有機溶媒（好ましくは、酢酸エチル）により溶解可能な成分（可溶成分）と、上記の有機溶媒によって溶解

不能な成分（不溶成分）との混合物として得られる場合がある。

- [0053] このような場合、カルボン酸変性リグニンとして、可溶成分と不溶成分との混合物（粗カルボン酸変性リグニンと称する。）を用いることができる。
- [0054] また、可溶成分と不溶成分とを分離して、可溶成分のみを用いることもでき、また、不溶成分のみを用いることもできる。さらには、分離された可溶成分と不溶成分とを、混合して用いることもできる。
- [0055] カルボン酸変性リグニンとして、好ましくは、可溶成分が挙げられる。
- [0056] 可溶成分と不溶成分とを分離する方法としては、例えば、上記した有機溶媒による抽出法などが採用される。
- [0057] なお、抽出条件は、使用される有機溶媒、および、粗カルボン酸変性リグニンの物性などに応じて、適宜設定される。
- [0058] また、リグニン（未変性リグニン、カルボン酸変性リグニンなど）は、分子中に脂肪族水酸基を有する。
- [0059] 脂肪族水酸基とは、芳香環に直接結合せず、脂肪族炭化水素に直接結合する水酸基であって、芳香環に直接結合する水酸基（芳香族水酸基（フェノール性水酸基））とは区別される。
- [0060] リグニンの脂肪族水酸基の含有割合は、リグニンの総量に対して、0.5質量%以上、好ましくは、3.0質量%以上であり、8.5質量%以下、好ましくは、7.0質量%以下、より好ましくは、5.5質量%以下である。
- [0061] リグニンの脂肪族水酸基の含有割合が上記下限を下回っていると、リグニンと、フェノール類およびアルデヒド類との反応性に劣り、ノボラック型フェノール樹脂の生産性が低下する。
- [0062] また、リグニンの脂肪族水酸基の含有割合が上記上限を上回っていると、リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の反応時にゲル化が進行しやすくなるとともに、得られるノボラック型フェノール樹脂を用いた成形品は靱性に劣る（もろくなる）という欠点がある。また、リグニンの架橋密度が低いために成形品の物性が低下する。
- [0063] 一方、リグニンの脂肪族水酸基の含有割合が上記範囲であれば、リグニン

とフェノール類およびアルデヒド類との反応性に優れ、また、それらの反応時にゲル化を生じにくいいため、ノボラック型フェノール樹脂の生産性も向上し、かつ、得られるノボラック型フェノール樹脂を用いた成形品の各種特性が向上する。

[0064] なお、脂肪族水酸基の含有割合は、後述する実施例に準拠して求められる。

[0065] また、脂肪族水酸基が上記範囲で含有されるリグニンとして、好ましくは、クラフトリグニン、カルボン酸変性リグニンが挙げられる。カルボン酸変性リグニンとして、より好ましくは、草本系植物に由来するカルボン酸変性リグニンが挙げられ、さらに好ましくは、草本系植物に由来する酢酸変性リグニンが挙げられる。

[0066] フェノール類は、フェノールおよびその誘導体であって、例えば、フェノール、さらには、例えば、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-*t e r*-ブチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、*p*-クミルフェノール、*p*-ノニルフェノール、2, 4-または2, 6-キシレノール、*m*-クレゾール、レゾルシノール、3, 5-キシレノール、ビスフェノールA、ジヒドロキシジフェニルメタンなどが挙げられる。また、例えば、塩素、臭素などのハロゲンにより置換されたハロゲン化フェノール類なども挙げられる。これらフェノール類は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0067] フェノール類として、好ましくは、フェノールが挙げられる。

[0068] アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド (*n*-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド)、フルフラール、グリオキサール、ベンズアルデヒド、トリオキサン、テトラオキサンなどが挙げられる。また、アルデヒドの一部が、フルフリルアルコールなどに置換されていてもよい。これらアルデヒド類は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0069] アルデヒド類として、好ましくは、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデ

ヒドが挙げられる。

[0070] また、アルデヒド類は、例えば、水溶液として用いることができる。そのような場合において、アルデヒド類の濃度は、例えば、10質量%以上、好ましくは、20質量%以上であり、例えば、99質量%以下、好ましくは、95質量%以下である。

[0071] また、アルデヒド類とともに、ケトン類を配合することもできる。

[0072] ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノン、ジフェニルケトンなどが挙げられる。これらケトン類は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0073] ケトン類が配合される場合、ケトン類の配合割合は、固形分基準で、アルデヒド類100質量部に対して、例えば、0.01質量部以上、好ましくは、1質量部以上であり、例えば、200質量部以下、好ましくは、100質量部以下である。

[0074] そして、リグニン（分子中に脂肪族水酸基を有するリグニン）とフェノール類とアルデヒド類（および必要により配合されるケトン類（以下同様））とを反応させるには、上記の各成分（リグニン、フェノール類およびアルデヒド類）を配合し、加熱する。

[0075] この反応において、フェノール類の配合割合は、リグニン100質量部に対して、例えば、30質量部以上、好ましくは、50質量部以上、より好ましくは、100質量部以上であり、例えば、1000質量部以下、好ましくは、500質量部以下、より好ましくは、350質量部以下である。

[0076] また、アルデヒド類の配合割合が、フェノール類100質量部に対して、例えば、5質量部以上、好ましくは、10質量部以上であり、例えば、35質量部以下、好ましくは、30質量部以下である。また、アルデヒド類の配合割合は、リグニン100質量部に対して、例えば、1.5質量部以上、好ましくは、3質量部以上であり、例えば、350質量部以下、好ましくは、300質量部以下である。

[0077] 各成分の配合割合が上記範囲であれば、摩擦特性、耐摩耗性、機械強度な

どの各種物性の向上を図ることができる。

- [0078] とりわけ、摩擦特性の向上を図る観点から、フェノール類の配合割合は、リグニン100質量部に対して、好ましくは、200質量部以上、より好ましくは、250質量部以上であり、好ましくは、1000質量部以下、より好ましくは、500質量部以下である。
- [0079] また、この反応では、酸触媒が添加される。すなわち、上記の各成分は、酸触媒下において反応する。
- [0080] 酸触媒としては、例えば、有機酸、無機酸などが挙げられる。
- [0081] 有機酸としては、例えば、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、キュメンスルホン酸、ジノニルナフタレンモノスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などのスルホン酸化合物、例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチルなどの炭素数1~18のアルキル基を有するリン酸エステル類、例えば、ギ酸、酢酸、シュウ酸などが挙げられる。
- [0082] 無機酸としては、例えば、リン酸、塩酸、硫酸、硝酸などが挙げられる。
- [0083] これら酸触媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0084] 酸触媒として、好ましくは、有機酸、より好ましくは、シュウ酸が挙げられる。
- [0085] 酸触媒の配合割合は、フェノール類100質量部に対して、酸触媒が、例えば、0.1質量部以上、好ましくは、0.3質量部以上であり、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下である。
- [0086] なお、酸触媒の添加のタイミングは、特に制限されず、リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の少なくともいずれかに予め添加されていてもよく、また、リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の配合時に同時に添加されてもよく、さらに、リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の配合後に添加されてもよい。
- [0087] 反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、50℃以上、好まし

くは、80℃以上であり、例えば、200℃以下、好ましくは、180℃以下である。また、反応時間が、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上であり、例えば、20時間以下、好ましくは、15時間以下である。

[0088] これにより、リグニン、フェノール類およびアルデヒド類の反応生成物として、ノボラック型フェノール樹脂として、バインダー（結合剤）が得られる。

[0089] より具体的には、酸触媒下におけるフェノール類とアルデヒド類との反応によって、ノボラック型フェノール樹脂が得られ、また、そのノボラック型フェノール樹脂がリグニンにより変性される。

[0090] すなわち、リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂（以下、リグニン変性ノボラック型フェノール樹脂と称する場合がある。）（バインダー）が得られる。

[0091] このようにして得られるバインダー（結合剤）によれば、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度に優れる摩擦材を得ることができる。

[0092] また、リグニンとフェノール類とアルデヒド類との反応では、上記のように、上記各成分を一括配合して反応（一括反応）させることもできるが、上記各成分を順次配合して反応（順次反応）させることもできる。

[0093] 摩擦特性、耐摩耗性、機械強度などの各種物性の向上を図る観点から、好ましくは、上記各成分を順次配合して反応させる。

[0094] 順次反応では、具体的には、まず、リグニンとフェノール類とを反応させ、リグニンおよびフェノール類の反応生成物を含むリグニン-フェノール組成物を調製し、次いで、そのリグニン-フェノール組成物と、アルデヒド類とを反応させる。

[0095] リグニンとフェノール類との反応では、リグニンに対してフェノール類は過剰当量配合され、具体的には、フェノール類の配合割合は、リグニン100質量部に対して、例えば、30質量部以上、好ましくは、50質量部以上であり、例えば、1000質量部以下、好ましくは、500質量部以下である。

- [0096] とりわけ、摩擦特性の向上を図る観点から、フェノール類の配合割合は、リグニン100質量部に対して、好ましくは、200質量部以上、より好ましくは、250質量部以上であり、好ましくは、1000質量部以下、より好ましくは、500質量部以下である。
- [0097] また、この反応では、上記の酸触媒が添加される。
- [0098] 酸触媒の配合割合は、フェノール類100質量部に対して、例えば、0.1質量部以上、好ましくは、0.3質量部以上であり、例えば、10質量部以下、好ましくは、5質量部以下である。
- [0099] なお、酸触媒の添加のタイミングは、特に制限されず、リグニンおよびフェノール類の少なくともいずれかに予め添加されていてもよく、また、リグニンおよびフェノール類の配合時に同時に添加されてもよく、さらに、リグニンおよびフェノール類の配合後に添加されてもよい。
- [0100] 反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、60℃以上、好ましくは、80℃以上であり、例えば、250℃以下、好ましくは、200℃以下である。また、反応時間が、例えば、0.5時間以上、好ましくは、1時間以上であり、例えば、10時間以下、好ましくは、5時間以下である。
- [0101] この反応により、リグニンがフェノール類により変性される。具体的には、リグニンの分子中の脂肪族水酸基（リグニンがカルボン酸変性リグニンである場合、カルボン酸で変性されずに残存する脂肪族水酸基を含む。）および、リグニンがカルボン酸変性リグニンである場合、カルボン酸で変性された脂肪族水酸基（すなわちエステル）が、フェノール類に置換される。
- [0102] なお、上記の反応では、過剰のフェノール類が、未反応成分として残存する。そのため、上記の反応で得られるリグニン-フェノール組成物には、リグニンおよびフェノール類の反応生成物（フェノール類により変性されたリグニン）と、遊離のフェノール類とが含有される。
- [0103] 次いで、この方法では、上記により得られるリグニン-フェノール組成物（すなわち、フェノール類により変性されたリグニン、および、遊離のフェノール類を含む。）と、アルデヒド類とを反応させる。

- [0104] この反応において、アルデヒド類の配合割合は、フェノール類（上記反応において原料として用いられたフェノール類）100質量部に対して、例えば、5質量部以上、好ましくは、10質量部以上であり、例えば、35質量部以下、好ましくは、30質量部以下である。
- [0105] また、この反応では、必要に応じて、上記の酸触媒を適宜の割合で添加することもできる。
- [0106] 反応条件としては、大気圧下、反応温度が、例えば、50℃以上、好ましくは、80℃以上であり、例えば、200℃以下、好ましくは、180℃以下である。また、反応時間が、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上であり、例えば、20時間以下、好ましくは、15時間以下である。
- [0107] これにより、上記のリグニン-フェノール組成物と、アルデヒド類とが反応し、リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂（リグニン変性ノボラック型フェノール樹脂）が得られる。
- [0108] その結果、ノボラック型フェノール樹脂を含む樹脂組成物として、バインダーが得られる。
- [0109] なお、リグニン変性ノボラック型フェノール樹脂の製造では、必要により、蒸留などの公知の方法によって、未反応原料（未反応のフェノール類など）や酸触媒を除去することができる。
- [0110] このようにして得られるバインダーによれば、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度に優れる摩擦材を得ることができる。
- [0111] また、バインダー（樹脂組成物）は、必要により、フェノール樹脂硬化剤を含有することができる。
- [0112] フェノール樹脂硬化剤としては、特に制限されず、公知の硬化剤を用いることができる。具体的には、例えば、ヘキサメチレンテトラミン、メチロールメラミン、メチロール尿素、フェノールノボラックなどが挙げられる。
- [0113] これらフェノール樹脂硬化剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0114] フェノール樹脂硬化剤の配合割合は、目的および用途に応じて、適宜設定

される。

- [0115] また、バインダーは、さらに、添加剤を含有することができる。
- [0116] 添加剤としては、バインダーに添加される公知の添加剤、例えば、充填剤（木粉、パルプ、ガラス繊維など）、着色剤、可塑剤、安定剤、離型剤（ステアリン酸亜鉛などの金属石鹸など）などが挙げられる。
- [0117] これら添加剤は、単独使用または2種類以上併用することができる。添加剤の含有量は、本発明の優れた効果を阻害しない範囲において、目的および用途に応じて、適宜設定される。
- [0118] 例えば、充填剤が添加される場合には、その配合割合は、上記の反応生成物100質量部に対して、充填剤が、例えば、10質量部以上、好ましくは、20質量部以上であり、例えば、300質量部以下、好ましくは、200質量部以下である。
- [0119] なお、添加剤の添加のタイミングは、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。
- [0120] また、摩擦材は、上記のバインダーのほか、必要に応じて、その他のバインダー（上記の反応生成物を除くバインダー）を含有することができる。
- [0121] その他のバインダーとしては、例えば、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などの公知の熱硬化性樹脂などが挙げられる。
- [0122] その他のバインダーは、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0123] その他のバインダーが配合される場合、その配合割合は、本発明の効果を損なわない範囲において、適宜設定される。好ましくは、その他のバインダーが配合されない態様（すなわち、摩擦材が、バインダーとして、上記の反応生成物のみを含有する態様。）が挙げられる。
- [0124] また、摩擦材は、好ましくは、繊維基材および摩擦調整材を含有する。
- [0125] 繊維基材としては、特に制限されないが、例えば、芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）、耐炎化アクリル繊維などの有機繊維、例えば、銅繊維、真鍮繊維などの金属繊維、例えば、チタン酸カリウム繊維、 Al_2O_3-Si

O₂系セラミック繊維、生体溶解性セラミック繊維、ガラス繊維、炭素繊維などの無機繊維などが挙げられる。

[0126] これら繊維基材は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0127] 繊維基材として、好ましくは、有機繊維、金属繊維が挙げられ、より好ましくは、芳香族ポリアミド繊維（アラミド繊維）、銅繊維が挙げられ、さらに好ましくは、それらの併用が挙げられる。

[0128] また、繊維基材の長さ（繊維長）は、特に制限されないが、例えば、100 μm以上2500 μm以下である。また、繊維基材の直径は、特に制限されないが、例えば、3 μm以上600 μm以下である。

[0129] 摩擦調整材としては、特に制限されないが、例えば、研削材、充填材、固体潤滑材などが挙げられる。

[0130] 研削材としては、例えば、アルミナ、マグネシア、ジルコニアなどの公知の研削材が挙げられる。

[0131] これら研削材は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0132] 充填材としては、例えば、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化カルシウム、硫化鉄、硫化銅、酸化ケイ素、金属粉末（例えば、銅、アルミニウム、青銅、亜鉛など）、バーミキュライトなどの無機充填材、例えば、ゴム（例えば、アクリルニトリルブタジエンゴム（NBR）、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR））粉末、カシューダスト、メラミンダストなどの有機充填材などが挙げられる。

[0133] これら充填材は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0134] 充填材として、好ましくは、無機充填材、有機充填材が挙げられ、より好ましくは、硫酸バリウム、ゴム（とりわけ、スチレンブタジエンゴム（SBR））粉末、カシューダストが挙げられ、さらに好ましくは、それらの併用が挙げられる。

[0135] 固体潤滑材としては、例えば、黒鉛（グラファイト）、二硫化モリブデンなどの公知の固体潤滑材が挙げられる。

[0136] これら固体潤滑材は、単独使用または2種類以上併用することができる。

- [0137] 固体潤滑材として、好ましくは、黒鉛（グラファイト）が挙げられる。
- [0138] これら摩擦調整材は、単独使用または2種類以上併用することができる。
なお、摩擦調整材は、要求される摩擦特性、耐熱性、耐摩耗性および機械強度に応じて、適宜選択される。
- [0139] 摩擦調整材として、好ましくは、充填材、固体潤滑材が挙げられ、より好ましくは、それらの併用が挙げられる。
- [0140] また、摩擦調整材の平均粒子径は、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であり、例えば、 $500\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $250\ \mu\text{m}$ 以下である。
- [0141] そして、摩擦材は、まず、上記のバインダーと、繊維基材と、摩擦調整材とを配合および混練し、摩擦材用成形材料を製造し、次いで、得られた摩擦材用成形材料を、公知の方法で成形することにより、得ることができる。
- [0142] 摩擦材用成形材料の製造において、各成分の配合割合は、上記のバインダー100質量部に対して、繊維基材と、摩擦調整材との総量が、例えば、250質量部以上、好ましくは、400質量部以上であり、例えば、950質量部以下、好ましくは、900質量部以下である。
- [0143] より具体的には、バインダー、繊維基材および摩擦調整材の総量100質量部に対して、バインダーが、例えば、2質量部以上、好ましくは、5質量部以上であり、例えば、30質量部以下、好ましくは、20質量部以下である。
- [0144] また、バインダー、繊維基材および摩擦調整材の総量100質量部に対して、繊維基材が、例えば、1質量部以上、好ましくは、5質量部以上であり、例えば、65質量部以下、好ましくは、30質量部以下である。
- [0145] また、バインダー、繊維基材および摩擦調整材の総量100質量部に対して、摩擦調整材が、例えば、40質量部以上、好ましくは、50質量部以上であり、例えば、95質量部以下、好ましくは、85質量部以下である。
- [0146] また、摩擦調整材として、研削材が用いられる場合、その配合割合は、バインダー、繊維基材および摩擦調整材の総量100質量部に対して、研削材

が、例えば、1質量部以上、好ましくは、2質量部以上であり、例えば、30質量部以下、好ましくは、25質量部以下である。

[0147] また、摩擦調整材として、充填材が用いられる場合、その配合割合は、バインダー、繊維基材および摩擦調整材の総量100質量部に対して、充填材が、例えば、30質量部以上、好ましくは、35質量部以上であり、例えば、90質量部以下、好ましくは、85質量部以下である。

[0148] また、摩擦調整材として、固体潤滑材が用いられる場合、その配合割合は、バインダー、繊維基材および摩擦調整材の総量100質量部に対して、固体潤滑材が、例えば、1質量部以上、好ましくは、3質量部以上であり、例えば、30質量部以下、好ましくは、25質量部以下である。

[0149] 混練方法としては、特に制限されず、例えば、単軸押出機、多軸押出機、ロール混練機、ニーダー、ヘンシエルミキサー、バンバリーミキサーなどの公知の混練機を用いることができる。

[0150] 混練条件としては、混練温度が、80℃以上、好ましくは、90℃以上、より好ましくは、100℃以上であり、180℃以下、好ましくは、170℃以下、より好ましくは、160℃以下である。また、混練時間が、例えば、3分以上、好ましくは、5分以上であり、例えば、30分以下、好ましくは、20分以下である。

[0151] このような摩擦材用成形材料は、上記の反応生成物（樹脂組成物）をバインダーとして含有するため、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度に優れる摩擦材を得ることができる。

[0152] そして、上記の摩擦材用成形材料を成形する方法としては、例えば、摩擦材用成形材料を、例えば、トランスファ成形、圧縮成形などの公知の熱硬化性樹脂の成形方法によって成形する。なお、成形条件は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0153] 例えば、成形における処理条件は、特に制限されないが、温度条件が、例えば、140℃以上、好ましくは、150℃以上であり、例えば、200℃以下、好ましくは、180℃以下である。また、圧力条件が、例えば、20

MPa以上、好ましくは、30MPa以上であり、例えば、100MPa以下、好ましくは、80MPa以下である。また、処理時間が、例えば、2分以上、好ましくは、10分以上であり、例えば、60分以下、好ましくは、30分以下である。

[0154] このようにして摩擦材用成形材料を成形することにより、摩擦材が得られる。

[0155] また、摩擦材には、必要に応じて、例えば、脱脂処理、プライマー処理などの公知の方法により処理することができ、また、成形された摩擦材を、公知の方法でアフターキュア（熱硬化処理）することができる。

[0156] アフターキュアにおける処理条件は、特に制限されないが、常圧下、温度条件が、好ましくは、上記の成形時における温度より10～100℃高く、具体的には、例えば、150℃以上、好ましくは、160℃以上であり、例えば、300℃以下、好ましくは、200℃以下である。また、処理時間が、例えば、1時間以上、好ましくは、2時間以上であり、例えば、10時間以下、好ましくは、8時間以下である。

[0157] このように摩擦材をアフターキュアすることにより、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度のさらなる向上を図ることができる。

[0158] そして、このような摩擦材は、脂肪族水酸基の含有割合が所定量であるリグニンと、フェノール類と、アルデヒド類との反応生成物を含有するバインダーを含有するため、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度に優れる。また、このような摩擦材は、優れた耐熱性を有する。

[0159] そのため、摩擦材は、例えば、自動車、自動二輪車、電車などの車両における、例えば、ブレーキパッド、クラッチ部材などの制動部材において、好適に用いられる。

[0160] とりわけ、摩擦材は、自動車のブレーキパッドとして、好適に用いられる。

[0161] 摩擦材を、自動車のブレーキパッドとして用いる場合、例えば、上記の摩擦材用成形材料と、プレッシャプレートなどの公知の部材とを、一体的に成

形することもできる。

[0162] より具体的には、例えば、プレッシャプレートなどの公知の部材と、予備成形された上記の摩擦材用成形材料とを、接着剤を介して接着するとともに、熱成形により固着する。

[0163] 熱成形における処理条件は、特に制限されないが、温度条件が、例えば、140℃以上170℃以下であり、圧力条件が、例えば、30MPa以上80MPa以下であり、処理時間が、例えば、2分以上10分以下である。

[0164] また、このような場合には、必要に応じて、予備成形された摩擦材用成形材料を公知の方法で脱脂処理およびプライマー処理することができ、また、熱成形された摩擦材を、公知の方法でアフターキュアおよび仕上げ処理することができる。

[0165] アフターキュアにおける処理条件は、特に制限されないが、常圧下、温度条件が、例えば、150℃以上300℃以下であり、処理時間が、例えば、1時間以上4時間以下である。

[0166] そして、このようにして得られたブレーキパッドは、本発明の摩擦材が用いられているため、摩擦特性、耐摩耗性および機械強度に優れる。

実施例

[0167] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。また、以下の説明において特に言及がない限り、「部」および「%」は質量基準である。なお、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的な数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0168] <<脂肪族水酸基の含有割合>>

リグニンの総量に対する脂肪族水酸基の含有割合は、以下の方法で測定し

た。

[0169] すなわち、まず、リグニン500mgに、ピリジンおよび無水酢酸それぞれ5mLずつを入れ、室温で24時間放置し、水酸基をアセチル化した。次いで、トルエンを添加しつつエバポレーターでピリジンおよび無水酢酸を除去した。

[0170] その後、アセチル化されたリグニン5mgを溶媒1gに溶かし、下記の条件でプロトンNMR測定することにより、約1.9ppmに現れるアセチル基のプロトン量を定量した。一方、アセチル化されていないリグニンについても、同じ条件でプロトンNMR測定し、アセチル基のプロトン量を定量した。

[0171] そして、アセチル化されたリグニンの約1.9ppmにおけるピーク強度から、アセチル化されていないリグニンの約1.9ppmにおけるピーク強度を差し引き、アセチル化によるピーク量を求めた。これを、脂肪族水酸基量とした。

装置：Bruker製 Ascend™ 400 NMR装置

溶媒：D₂O 37.5g + NaOD 12.5g + DSS-d₆ (3-(トリメチルシリル)-1-プロパン-1,1,2,2,3,3-d₆-スルホン酸ナトリウム、標準物質) 25mg

測定周波数：400MHz

測定温度：25℃

スキャン回数：128回

<<リグニンの製造>>

準備例1 (酢酸リグニン)

コーンストーバー100質量部を、95質量%の酢酸1000質量部および硫酸3質量部と混合し、還流下において4時間反応させた。反応後、濾過してパルプを除去し、パルプ廃液を回収した。次いで、ロータリーエバポレーターを用いてパルプ廃液中の酢酸を除去し、体積が1/10になるまで濃縮した後、その濃縮液の10倍量(質量基準)の水を添加し、濾過すること

により、固形分として酢酸変性リグニンを得た。

[0172] 酢酸変性リグニンの脂肪族水酸基含有割合は、5.1質量%であった。

[0173] 準備例2（クラフトリグニン）

クラフトリグニン（SIGMA-ALDRICH社製、木本系植物由来、脂肪族水酸基含有量4.4質量%）を用意した。

[0174] 準備例3（ソーダリグニン）

麦わらのアルカリ蒸解パルプ廃液（黒液）を中和した後、濾過することにより、ソーダリグニンを得た。ソーダリグニンとメタノールを混合したのちに濾過し、濾液を濃縮して乾固させることでソーダリグニンのメタノール可溶成分を得た。

[0175] ソーダリグニンのメタノール可溶成分における脂肪族水酸基含有割合は、8.8質量%であった。

[0176] <<ノボラック型フェノール樹脂の製造>>

合成例1（使用リグニン：酢酸変性リグニン（順次反応））

フェノール493.5質量部をフラスコに入れ、50℃程度まで加熱してフェノールを液化させ、その後、準備例1で得られた酢酸変性リグニンの可溶成分（可溶酢酸変性リグニン）150質量部を添加した。

[0177] 次いで、シュウ酸（酸触媒）7.62質量部を添加し、その後、130℃で2.5時間反応させた。これにより、酢酸変性リグニンをフェノールにより変性させた。

[0178] その後、80℃まで冷却し、パラホルムアルデヒド117.3質量部を添加し、95℃で2.5時間反応させた。次いで、0.5℃/minで110℃まで昇温し、110℃で1.5時間反応させた。次いで、0.5℃/minで120℃まで昇温し、120℃で2時間反応させた。

[0179] 反応後、2300質量部の水を添加し、強く攪拌した後に静置し、デカンテーションで水を除去することによって、シュウ酸およびフェノールを除去した。さらに、適宜、水を加えつつ150℃、0.08MPaの条件で減圧蒸留し、残留フェノールを除去した。なお、減圧蒸留はフェノール残存率が

1%以下になるまで繰り返した。

[0180] これにより、フェノール変性酢酸リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0181] 合成例2（使用リグニン：酢酸変性リグニン（一括反応））

フェノール493.5質量部をフラスコに入れ、50℃程度まで加熱してフェノールを液化させ、その後、準備例1で得られた酢酸変性リグニンの可溶成分（可溶酢酸変性リグニン）150質量部を添加した。

[0182] 次いで、シュウ酸（酸触媒）7.62質量部とパラホルムアルデヒド117.3質量部を添加し、95℃で2.5時間反応させた。次いで、0.5℃/minで110℃まで昇温し、110℃で1.5時間反応させた。次いで、0.5℃/minで120℃まで昇温し、120℃で2時間反応させた。

[0183] 反応後、2300質量部の水を添加し、強く攪拌した後に静置し、デカンテーションで水を除去することによって、シュウ酸およびフェノールを除去した。さらに、適宜、水を加えつつ150℃、0.08MPaの条件で減圧蒸留し、残留フェノールを除去した。なお、減圧蒸留はフェノール残存率が1%以下になるまで繰り返した。

[0184] これにより、酢酸変性リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0185] 合成例3（使用リグニン：酢酸変性リグニン（順次反応））

表1に示す処方に変更した以外は、合成例1と同様にして、フェノール変性酢酸リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0186] 合成例4（使用リグニン：酢酸変性リグニン（一括反応））

表1に示す処方に変更した以外は、合成例2と同様にして、酢酸リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0187] 合成例5（使用リグニン：酢酸変性リグニン（順次反応））

表1に示す処方に変更した以外は、合成例1と同様にして、フェノール変性酢酸リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0188] 合成例6（使用リグニン：酢酸変性リグニン（一括反応））

表 1 に示す処方に変更した以外は、合成例 2 と同様にして、酢酸リグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0189] 合成例 7 (使用リグニン: クラフトリグニン (順次反応))

酢酸変性リグニンに代えて、準備例 2 のクラフトリグニン 150 質量部を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、クラフトリグニンをフェノールにより変性させ、そのフェノール変性クラフトリグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0190] 合成例 8 (使用リグニン: クラフトリグニン (一括反応))

酢酸変性リグニンに代えて、準備例 2 のクラフトリグニン 150 質量部を用いた以外は、合成例 2 と同様にして、クラフトリグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0191] 合成例 9 (使用リグニン: ソーダリグニン (順次反応))

酢酸変性リグニンに代えて、準備例 3 のソーダリグニンのメタノール可溶成分 150 質量部を用いた以外は、合成例 1 と同様にして、ソーダリグニンをフェノールにより変性させ、そのフェノール変性ソーダリグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0192] 合成例 10 (使用リグニン: ソーダリグニン (一括反応))

酢酸変性リグニンに代えて、準備例 3 のソーダリグニンのメタノール可溶成分 150 質量部を用いた以外は、合成例 2 と同様にして、ソーダリグニンにより変性されたノボラック型フェノール樹脂を得た。

[0193] <<摩擦材の製造>>

実施例 1

合成例 1 で得られたノボラック型フェノール樹脂 100 部 (450 g) と、フェノール樹脂硬化剤としてのヘキサメチレンテトラミン (リグナイト製) 12 部 (54 g) と、離型剤としてのステアリン酸亜鉛 (和光純薬工業製) 1 部 (4.5 g) とを順次配合し、2 本の熱ロールにて 100℃ で 5 分間混練して、樹脂組成物を得た。

[0194] 次に、得られた樹脂組成物 20 部とアラミド繊維 (東レ・デュポン製

Kevlar (R) パルプ 1 F 5 3 8) 5 部、銅繊維 (日本スチールウール製 CCW-208) 5 部、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) JSR 製 PN30A) 5 部、カシューダスト (東北化工製 カシューパーティクル FF-1500) 10 部、硫酸バリウム (堺化学製 簾性硫酸バリウム BA) 45 部、グラファイト (SECカーボン製 SGP-100) 10 部をミキサーにて混合し、摩擦材用成形材料を得た。

[0195] その後、得られた摩擦材用成形材料を、170℃において15分間圧縮成形し、摩擦材として、100mmφの円盤形試験片を得た。また、得られた摩擦材を、180℃において4時間熱硬化 (アフターキュア) させた。

[0196] 実施例 2~8 および比較例 1~2

表 2 に示す配合処方に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、摩擦材を得た。また、得られた摩擦材を、180℃において4時間熱硬化 (アフターキュア) させた。

[0197] <<評価>>

各実施例および各比較例において得られた摩擦材を、下記の方法により評価した。その結果を、表 2 に示す。

(1) 摩擦係数

ASTM D1894 に準拠して、表面性試験機 (新東科学 HEIDON-14S/D) を用いて摩擦係数 (静摩擦係数および動摩擦係数) を求めた。摩擦係数を求めるための各種条件および用いた試験片の寸法を以下に示す。

試験片 : 直径 100mm、厚さ約 3mm の円板試験片

相手材 : 直径 19mm 円筒

相手材の材質 : S45C

試験速度 : 100mm/分

(2) 摩耗試験 (テーバー型)

JIS-K7204 (1999年版) に準拠して摩耗量を測定し、摩耗量を最初のサンプルの質量からどれだけ質量が減少したかを質量%で計算した

。摩耗試験の条件および用いた試験片の寸法を以下に示す。

(摩耗試験条件)

荷重 : 10 N
回転速度 : 60 rpm
摩耗輪 : H-18
回転数 : 1000回転

(試験片)

直径100mm、厚さ約3mmの円板試験片

(3) 曲げ強度

JIS K6911 (1995年版) に準拠して、クロスヘッド速度1.5mm/分、スパン50mmにて曲げ強度を測定した。

[0198]

[表1]

表1

No.		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	
(質量部) 配合処方	フェノール	493.5	493.5	493.5	493.5	
	リグニン	酢酸変性リグニン (脂肪族水酸基5.1%)	150	150	300	300
		クラフトリグニン (脂肪族水酸基4.4%)	-	-	-	-
		ソーダリグニン (脂肪族水酸基8.8%)	-	-	-	-
	シュウ酸(酸触媒)	7.62	7.62	7.62	7.62	
	パラホルムアルデヒド	117.3	117.3	117.3	117.3	
フェノール:リグニン(質量比)		100:30	100:30	100:60	100:60	
リグニンの フェノール変性		あり (順次)	なし (一括)	あり (順次)	なし (一括)	
No.		合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	
(質量部) 配合処方	フェノール	493.5	493.5	493.5	493.5	
	リグニン	酢酸変性リグニン (脂肪族水酸基5.1%)	375	375	-	-
		クラフトリグニン (脂肪族水酸基4.4%)	-	-	150	150
		ソーダリグニン (脂肪族水酸基8.8%)	-	-	-	-
	シュウ酸(酸触媒)	7.62	7.62	7.62	7.62	
	パラホルムアルデヒド	121.1	121.1	117.3	117.3	
フェノール:リグニン(質量比)		100:75	100:75	100:30	100:30	
リグニンの フェノール変性		あり (順次)	なし (一括)	あり (順次)	なし (一括)	
No.		合成例9	合成例10			
(質量部) 配合処方	フェノール	493.5	493.5			
	リグニン	酢酸変性リグニン (脂肪族水酸基5.1%)	-	-		
		クラフトリグニン (脂肪族水酸基4.4%)	-	-		
		ソーダリグニン (脂肪族水酸基8.8%)	150	150		
	シュウ酸(酸触媒)	7.62	7.62			
	パラホルムアルデヒド	117.3	117.3			
フェノール:リグニン(質量比)		100:30	100:30			
リグニンの フェノール変性		あり (順次)	なし (一括)			

[0199]

[表2]

表2

No.	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
合成例	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10
リグニンの種類	リグニンの種類									
樹脂組成物処方 (質量部)	フェノール:リグニン	100:30	100:30	100:60	100:60	100:75	100:30	100:30	100:30	100:30
	/ポリアック型フェノール樹脂	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ヘキサメチレントラン	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	ステアリン酸亜鉛	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	樹脂組成物	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	アラミド繊維	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	銅繊維	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	NBR	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	カシューダスト	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	硫酸バリウム	45	45	45	45	45	45	45	45	45
摩擦材用 成形材料処方 (質量部)	グラファイト	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	静摩擦係数	0.30	0.34	0.31	0.31	0.26	0.29	0.26	0.20	0.22
	動摩擦係数	0.23	0.24	0.22	0.24	0.22	0.27	0.25	0.15	0.18
	テーパー摩耗1000回 (減少質量%)	0.5	0.5	0.9	0.9	1.0	0.9	0.5	0.9	1.1
	曲げ強度(MPa)	44	47	44	44	44	40	44	38	40
	クアトロリグニン (脂肪族水酸基4.4%)	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30
	クアトロリグニン (脂肪族水酸基8.8%)	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30	100:30
	クアトロリグニン (脂肪族水酸基5.1%)	100:30	100:30	100:60	100:60	100:75	100:75	100:30	100:30	100:30
	クアトロリグニン (脂肪族水酸基4.4%)	100:30	100:30	100:60	100:60	100:75	100:75	100:30	100:30	100:30
	クアトロリグニン (脂肪族水酸基8.8%)	100:30	100:30	100:60	100:60	100:75	100:75	100:30	100:30	100:30

[0200] なお、表中において、ソーダリグニンは、ソーダリグニンのメタノール可溶成分を示す。

[0201] なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単

なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0202] 本発明の摩擦材は、自動車、自動二輪車、電車などの車両の、ブレーキパッド、クラッチ部材などの制動部材において、好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] バインダーを含有する摩擦材であり、
 前記バインダーが、
 分子中に脂肪族水酸基を有するリグニンと、
 フェノール類と、
 アルデヒド類と
 の反応生成物を含有し、
 前記リグニンの前記脂肪族水酸基の含有割合が、前記リグニンの総
 量に対して、0.5
 質量%以上8.5質量%以下である
 ことを特徴とする、摩擦材。
- [請求項2] 前記リグニンが、クラフトリグニンである、請求項1に記載の摩擦
 材。
- [請求項3] 前記リグニンが、酢酸により変性されたりグニンである、請求項1
 に記載の摩擦材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09K3/14 (2006.01) i, F16D69/02 (2006.01) i

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.Cl. 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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 51-129451 A (THE BENDIX CORP.) 11 November 1976, claims, page 4, upper right column, line 6 to page 11, upper right column, tables 1-6 & GB 1529091 A, claims, page 3, upper right column, line 55 to page 10, tables 1-6 & DE 2617421 A1 & FR 2308655 A1 & ES 447194 A1 & CA 1085980 A	1, 2
X	US 5260405 A (RUTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT AG) 09 November 1993, claims, column 2, lines 51-61, examples, etc. & EP 540836 A2 & DE 4226329 A1 & ES 2040678 T1 & AT 136317 T & GR 93300052 T1	1, 3

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
25 June 2018 (25.06.2018)

Date of mailing of the international search report
03 July 2018 (03.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/014098

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 2014-502500 A (NESTE OIL OYJ) 03 February 2014, paragraphs [0005] & US 2012/0159840 A1, paragraph [0006] & WO 2012/085346 A1 & EP 2468857 A1 & AU 2011347063 A1 & CA 2822330 A1 & CN 103348013 A	1, 3
A	JP 2011-141490A (SHARP CORP.) 21 July 2011, paragraph [0027] (Family: none)	1, 3
P, A	JP 2017-179260 A (HARIMA CHEMICALS, INC.) 05 October 2017 (Family: none)	1-3
A	JP 2017-505287 A (UPM-KYMMENE CORPORATION) 16 February 2017 & US 2016/0229880 A1 & WO 2015/079106 A1 & EP 3083651 A1 & FI 20136177 A & CA 2926315 A1 & CN 105764912 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. C09K3/14(2006.01)i, F16D69/02(2006.01)i		
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.Cl. 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 1971-2018年 日本国実用新案登録公報 1996-2018年 日本国登録実用新案公報 1994-2018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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)		
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
X	JP 51-129451 A (ザ・ベンディクス・コーポレーション) 1976. 11. 11, 特許請求の名称、4頁右上6行-11頁右上。表1-6 & GB 1529091 A claims, pp.3 Upper right column 1.55-pp.10 Table1-6 & DE 2617421 A1 & FR 2308655 A1 & ES 447194 A1 & CA 1085980 A	1, 2
X	US 5260405 A (RUTGERSWERKE AKTIENGESELLSCHAFT AG) 1993. 11. 09, Claims、2カラム51-61行、実施例等 & EP 540836 A2 & DE 4226329 A1 & ES 2040678 T1 & AT 136317 T & GR 93300052 T1	1, 3
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input 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 25.06.2018	国際調査報告の発送日 03.07.2018	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 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） 古妻 泰一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3408

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 請求項の番号
A	JP 2014-502500 A (ネステ オイル オサケ ユキチュア ユルキ ネン) 2014.02.03, 【0005】 & US 2012/0159840 A1 [0006] & WO 2012/085346 A1 & EP 2468857 A1 & AU 2011347063 A1 & CA 2822330 A1 & CN 103348013 A	1, 3
A	JP 2011-141490 A (シャープ株式会社) 2011.07.21, 【0027】 (フ ァミリーなし)	1, 3
P, A	JP 2017-179260 A (ハリマ化成株式会社) 2017.10.05, (ファミリー なし)	1-3
A	JP 2017-505287 A (ユー ピー エム キュンメネ コーポレーシ ョン) 2017.02.16, & US 2016/0229880 A1 & WO 2015/079106 A1 & EP 3083651 A1 & FI 20136177 A & CA 2926315 A1 & CN 105764912 A	1-3