(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110382654 A
(43)申请公布日 2019.10.25

(21)申请号 201780087885.5
(22)申请日 2017.03.06
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.09.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/008849 2017.03.06
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/163256 JA 2018.09.13
(71)申请人 日立化成株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 马场一也 永吉央幸 福泽雄一
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 白丽
(51)Int.Cl.
C09K 3/14(2006.01)
F16D 69/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书14页

(54)发明名称

摩擦材料组合物、摩擦材料以及摩擦构件

(57)摘要

提供一种摩擦材料组合物、以及将该摩擦材料组合物成形而成的摩擦材料、以及使用了该摩擦材料的摩擦构件，所述摩擦材料组合物能够提供不含有铜、或者降低了铜的含量的摩擦材料，该摩擦材料能够在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良、并且抑制了鸣叫(特别是低温鸣叫)。具体而言，所述摩擦材料组合物含有粘结材料、有机填充材料、无机填充材料以及纤维基材，该摩擦材料组合物不含有铜，或者即使包含铜，该铜的含有率以铜元素计也小于0.5质量%，并且，含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为所述有机填充材料。

CN 110382654 A

1.一种摩擦材料组合物,其含有有机填充材料、无机填充材料、纤维基材以及粘结材料,

该摩擦材料组合物不含有铜,或者即使包含铜,该铜的含有率以铜元素计也小于0.5质量%,并且,含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为所述有机填充材料。

2.根据权利要求1所述的摩擦材料组合物,其中,在所述附着了有机硅树脂的腰果颗粒中有机硅树脂的附着率为0.5～45质量%。

3.根据权利要求1或2所述的摩擦材料组合物,其中,所述附着了有机硅树脂的腰果颗粒中有机硅树脂的附着率为7～30质量%。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的摩擦材料组合物,其中,所述附着了有机硅树脂的腰果颗粒的含量相对于摩擦材料组合物100质量份为0.5～15质量份。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的摩擦材料组合物,其不含有铜。

6.一种摩擦材料,其是由权利要求1～4中任一项所述的摩擦材料组合物成形而成。

7.一种摩擦构件,其是由权利要求6所述的摩擦材料配置在背衬上而成。

8.一种摩擦构件,其是由权利要求6所述的摩擦材料隔着中间层配置在背衬上而成。

摩擦材料组合物、摩擦材料以及摩擦构件

技术领域

[0001] 本发明涉及摩擦材料组合物、摩擦材料以及摩擦构件。

背景技术

[0002] 通常，作为汽车等所搭载的制动器，主要大致分为盘式制动器和鼓式制动器这两种。盘式制动器是用刹车垫夹持在行驶中与车轮一体地旋转的盘式转子、通过此时产生的摩擦力而发生制动力的装置。另外，鼓式制动器是例如在设置于车轮内侧的鼓的内部安装刹车片(也称为制动蹄)、通过使其从内侧向外侧压接而发挥制动力的装置。

[0003] 在盘式制动器的刹车垫以及鼓式制动器的刹车片上设置摩擦材料，该摩擦材料通过与盘式转子、鼓等对面材料摩擦，将汽车等的运动能量转换成热能来进行制动。

[0004] 用于刹车垫以及刹车片的摩擦材料的材料分类为：(1)半金属材料，其含有相对于摩擦材料组合物总量为30质量％以上且小于60质量％的作为纤维基材的钢纤维；(2)低碳钢材，其在纤维基材的一部分中包含钢纤维，并且含有相对于摩擦材料组合物总量为小于30质量％的该钢纤维；(3)NAO(无石棉有机物，Non-Asbestos-Organic)材料，其基本不包含作为纤维基材的钢纤维以及不锈钢纤维等钢系纤维。其中，NAO材料的摩擦系数的稳定性优良，令人不愉快的噪音以及振动等少，低噪音性优良，因此在欧洲以外的例如日本、北美、南美、亚洲等主要地域中，广泛采用使用该NAO材料形成的摩擦材料。

[0005] 然而，随着从运动能量向热能的转换，有时发生一部分向振动能量转换的情况。该情况下，振动能量产生制动时的振动或者鸣叫，因此对汽车等的使用者带来不快感，摩擦材料的商品性显著降低。因而对摩擦材料不仅要求高摩擦系数以及该摩擦系数的稳定性以及耐磨损性，还要求难以产生鸣叫以及振动等。

[0006] 通常的摩擦材料中包含粘结材料、纤维基材、金属粉、无机填充材料以及有机填充材料等，为了表现出上述特性，包含组合有各1种或2种以上的材料。作为纤维基材，可使用有机纤维、无机纤维、金属纤维等，但特别是为了使耐磨损性、经过热经历后的摩擦系数的稳定性、摩擦材料的强度、以及耐开裂性提高，作为金属纤维，使用铜纤维以及铜合金的纤维等铜的含量多的纤维。例如专利文献1公开了铜纤维的含量为10～30重量％、并且在摩擦调节材料的一部分中使用了规定量的腰果树脂的摩擦材料，该文献的比较例1等中示出，铜纤维的含量低于10重量％时，摩擦系数的稳定性降低，耐磨损性降低，进而容易产生奇怪的噪音。也就是说示出了在含有腰果树脂的摩擦材料中，从摩擦系数的稳定性、耐磨损性、以及抑制奇怪的噪音发生的观点出发，需要含有铜10～30重量％。

[0007] 但是，含有这些铜或者铜合金的摩擦材料在通过制动产生的磨损粉中大量含有铜，因此启示了其会成为河川、湖以及海洋等污染的原因，美国、特别是以加州、华盛顿作为中心，施行了对摩擦材料中的铜成分的使用量进行限制的法律。因此为了得到以美国为代表的各外国能使用的摩擦材料，需要不含有铜或者大幅降低铜的含量，专利文献1中提出的含有铜的摩擦材料目前缺乏商业的价值。

[0008] 因此，以提供在不含有铜或者铜合金等的同时、摩擦系数、耐磨损性以及耐转子磨

损性良好的摩擦材料为目的，提出了在摩擦材料中含有45～80体积％的氧化镁和石墨、并使氧化镁与石墨之比为1/1～4/1的方法(参考专利文献2)。

[0009] 另外，在限制这样的铜的使用量的行动中，根据专利文献3，作为改善不含有铜的组成下的强度以及耐磨损性的方法，提出了含有具有多个凸形状的钛酸钾和生物体溶解性无机纤维的摩擦材料。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1：日本特开平06-017030号公报

[0013] 专利文献2：日本特开2002-138273号公报

[0014] 专利文献3：日本特开2013-076058号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 例如汽车的使用环境有从温暖的地域到寒冷的地域各种各样，作为汽车部件，要求即使具有这样的使用环境的变化也发挥同等的特性。关于能用于汽车的制动的摩擦材料也同样，但在用粘结材料将有机填充材料、无机填充材料以及纤维基材粘结而成的摩擦材料中，如果在寒冷地区放置，则有机填充材料以及粘结材料变硬，在寒冷环境下的放置后发挥作用时，有时发生摩擦系数的急剧变动，或者产生鸣叫(所谓的低温鸣叫)。

[0017] 最近，从利用山道启动协助等自动控制的便利性的提高、利用驻车制动杠杆的开关化的车内空间的有效活用等优点出发，电动停车制动器(EPB)正快速普及。如果车辆的静止时由于在摩擦界面上产生的锈而使摩擦材料与摩擦对面材料发生固定，则在车辆的发车时所固定的摩擦材料与摩擦对面材料发生剥离时，容易发生奇怪的噪音，或者发生摩擦材料的表面剥离(锈剥离)，因此对该EPB用的刹车垫要求低锈固定性。

[0018] 这样的状况下，根据专利文献2以及3所述的摩擦材料，难以得到在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良、并且抑制了鸣叫(特别是低温鸣叫)的摩擦材料。另外，如上所述，不含有铜或者降低了铜的含量的摩擦材料本身摩擦系数的稳定性以及耐磨损性就会降低，并且倾向于容易发生奇怪的噪音，进而具有锈固定性也降低的倾向。因此不含有铜是难以得到在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良、并且抑制了鸣叫(特别是低温鸣叫)的摩擦材料的。

[0019] 因此本发明的课题在于提供一种摩擦材料组合物，其能够提供不含有铜、或者即使含有铜该铜的含有率以铜元素计也小于0.5质量％的摩擦材料、且该摩擦材料在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良、并且抑制了鸣叫(特别是低温鸣叫)，本发明的课题还在于提供将该摩擦材料组合物成形而成的摩擦材料、以及使用了该摩擦材料的摩擦构件。

[0020] 用于解决课题的手段

[0021] 本发明人们为了解决上述课题进行了深入的研究，结果发现，如果是不含有铜、或者铜的含量以铜元素计小于0.5质量％、含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为有机填充材料的摩擦材料组合物，则能够解决上述课题，从而完成了本发明。本发明是基于这样的见解而完成的。

[0022] 本发明涉及下述[1]～[8]。

[0023] [1]一种摩擦材料组合物，其含有有机填充材料、无机填充材料、纤维基材以及粘结材料，

[0024] 该摩擦材料组合物不含有铜，或者即使含有铜，该铜的含有率以铜元素计也小于0.5质量％，

[0025] 并且，含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为上述有机填充材料。

[0026] [2]根据上述[1]所述的摩擦材料组合物，其中，在所述附着了有机硅树脂的腰果颗粒中有机硅树脂的附着率为0.5～45质量％。

[0027] [3]根据上述[1]或[2]所述的摩擦材料组合物，其中，在所述附着了有机硅树脂的腰果颗粒中有机硅树脂的附着率为7～30质量％。

[0028] [4]根据上述[1]～[3]中任一项所述的摩擦材料组合物，其中，所述附着了有机硅树脂的腰果颗粒的含量相对于摩擦材料组合物100质量份为0.5～15质量份。

[0029] [5]根据上述[1]～[4]中任一项所述的摩擦材料组合物，其不含有铜。

[0030] [6]一种摩擦材料，其是由上述[1]～[5]中任一项所述的摩擦材料组合物成形而成。

[0031] [7]一种摩擦构件，其是由上述[6]所述的摩擦材料配置在背衬上而成。

[0032] [8]一种摩擦构件，其是由上述[6]所述的摩擦材料隔着中间层配置在背衬上而成。

[0033] 发明效果

[0034] 能够提供一种摩擦材料组合物、以及将该摩擦材料组合物成形而成的摩擦材料、以及使用了该摩擦材料的摩擦构件，所述摩擦材料组合物能够提供不含有铜、或者铜的含量以铜元素计小于0.5质量％的摩擦材料、且该摩擦材料在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良、并且抑制了鸣叫(特别是低温鸣叫)。

具体实施方式

[0035] 以下，对本发明详细地进行说明。但是，在以下的实施方式中，其构成要素除了特别明示的情况以外并不是必须的。关于数值以及其范围也是同样的，并不限制本发明。

[0036] 另外，本说明书中，使用“～”示出的数值范围中，在“～”前后记载的数值分别作为最小值以及最大值并包括在内。本说明书中阶段性记载的数值范围中，一个数值范围中记载的上限值或者下限值也可以替换成其它阶段性记载的数值范围的上限值或者下限值。另外，本说明书中记载的数值范围中，其数值范围的上限值或者下限值也可以替换成实施例中示出的值。另外，本说明书中，摩擦材料组合物中的各成分的含有率在与各成分相当的物质存在多种的情况下，只要没有特别说明，则是指在摩擦材料组合物中存在的该多种物质的合计含有率。

[0037] [摩擦材料组合物]

[0038] 本发明为一种摩擦材料组合物，其含有有机填充材料、无机填充材料、纤维基材以及粘结材料，该摩擦材料组合物不含有铜，或者即使含有铜，该铜的含有率以铜元素计也小于0.5质量％，并且，含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为上述有机填充材料。

[0039] 本发明的摩擦材料组合物中优选不含有铜，但含有铜的情况下，摩擦材料组合物

中的铜的含有率以铜元素计小于0.5质量%，由此，即使作为磨损粉末向环境中释放，也能够不引起河川等的污染。需要说明的是，铜的含有率表示纤维状或粉末状等的铜、铜合金以及铜化合物中包含的铜元素(Cu)在总摩擦材料组合物中的含有率。

[0040] 需要说明的是，本发明的摩擦材料组合物被分类为NAO(无石棉有机物，Non-Asbestos-Organic)材料，即是所谓的无石棉摩擦材料组合物(不含有石棉的摩擦材料组合物、或者即使含有的情况下石棉的含量也极微量的摩擦材料组合物)。本发明的摩擦材料组合物中，石棉的含量为0.2质量%以下，实质上为0质量%。

[0041] 首先，本发明人们对于在寒冷环境下放置汽车后使其发动的情况下产生的摩擦材料的摩擦系数的急剧变化以及低温鸣叫的原因反复进行了深入的研究，推测如下。制动时在盘式转子表面上摩擦材料组合物移动附着而形成的转换膜与盘式转子表面的界面上产生锈，进而在上述转换膜中分散的摩擦材料或者来自盘式转子的磨损粉的铁成分等上产生锈，在寒冷环境下放置后进行制动时，由于在盘式转子表面与转换膜的界面上产生的锈而发生断裂，转换膜脱落，推测这可能是原因。即，大量包含铜的以往的摩擦材料中，由于在转换膜中大量含有铜，因此盘式转子表面被转换膜中的铜包覆，并且转换膜中的铁成分也被铜包覆，由此即使在寒冷环境下放置，盘式转子表面与转换膜的界面上也难以产生锈。但是，在不含有铜或者即使含有铜该铜的含有率也小于0.5质量%的微量的情况下，推测转换膜的主成分会成为钛酸盐、粘结材料以及有机填充材料的分解产物，但在转换膜中分散的摩擦材料的铁成分容易生锈，并且，在转换膜薄的部分处在盘式转子表面容易生锈，因此由于锈而发生上述转换膜的脱落。

[0042] 因此本发明人们对于抑制该锈的发生的方法继续进行了深入的研究，结果，通过含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为有机填充材料，转换膜的防水性提高，其结果是，即使在寒冷环境下放置后，也抑制了在盘式转子的表面与转换膜的界面上生锈。另外还获知，对于作为电动停车制动器(EPB)使用时的锈固定也能够得到抑制，从而完成了本发明。

[0043] 需要说明的是，本发明中，在基于SAE J2521的试验中，关于75dB以上的声音定义为“鸣叫”。

[0044] 以下，对于摩擦材料组合物的各成分依次进行说明。

[0045] (有机填充材料)

[0046] 本发明的摩擦材料组合物含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为有机填充材料。本发明的摩擦材料组合物也可以与附着了有机硅树脂的腰果颗粒一起含有其它有机填充材料(包括没有附着有机硅树脂的腰果颗粒)。但是，对于不含有铜、或者铜的含量以铜元素计小于0.5质量%的摩擦材料，从使在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性变良好的观点以及抑制鸣叫(特别是低温鸣叫)的观点(以下仅称为本发明效果的观点)出发，附着了有机硅树脂的腰果颗粒的含量相对于腰果颗粒总量优选为40质量%以上，更优选为55质量%以上，进一步优选为80质量%以上，特别优选为90质量%以上，最优选实质上为100质量%。

[0047] 有机填充材料能够表现出作为用于使摩擦材料的音振性以及耐磨损性等提高的摩擦调节剂的功能。此处，本发明中，该有机填充材料不包含纤维形状的材料(例如后述的有机纤维)。

[0048] 特别是本发明中，通过含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒作为有机填充材料，对

于不含有铜、或者铜的含量以铜元素计小于0.5质量％的摩擦材料，可得到在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良、并且抑制鸣叫(特别是低温鸣叫)的效果。

[0049] 作为摩擦材料组合物所含有的有机填充材料，除了腰果颗粒之外，还可以列举出橡胶成分、三聚氰胺粉尘等。作为橡胶成分，可以列举出天然橡胶、合成橡胶。作为合成橡胶，可以列举出例如丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)、丙烯酸橡胶、异戊二烯橡胶、聚丁二烯橡胶(BR)、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、有机硅橡胶、轮胎面橡胶的粉碎粉末等。这些中，从耐热性、柔软性以及制造成本的均衡的观点出发，优选丙烯腈-丁二烯橡胶(NBR)。

[0050] 另外，作为有机填充材料，可以将腰果颗粒与橡胶成分并用，也可以使用将腰果颗粒用橡胶成分包覆而成的材料。

[0051] 有机填充材料可以单独使用一种，也可以并用两种以上。

[0052] <附着了有机硅树脂的腰果颗粒>

[0053] 腰果颗粒是将腰果壳油固化后进行粉碎而得到的，通常有时也称为腰果粉。

[0054] 腰果颗粒通常根据用于固化反应的固化剂的种类而分类为棕系、棕黑系、黑系等。腰果颗粒通过调节分子量等而能够容易地控制耐热性及音振性、以及对作为对手材料的转子的被膜形成性等。作为腰果颗粒，可以使用市售品，作为市售品，例如作为棕系，可以列举出Cashew Co.,Ltd.制的H-101、东北化工株式会社制的FF1043等。作为棕黑系，可以列举出Cashew Co.,Ltd.制的H-9047、东北化工株式会社制的FF1058、Palmer International公司制的6010等。作为黑系，可以列举出Cashew Co.,Ltd.制的H-201、东北化工株式会社制的FF1080、FF1090、Palmer International公司制的6025等。

[0055] 腰果颗粒可以单独使用一种，也可以并用两种以上。

[0056] 本发明中，使用附着了有机硅树脂的腰果颗粒。关于通过使用该腰果颗粒得到本发明的效果的机理，推测如下。首先，有机硅树脂在具有防水性的同时因分解温度高而具有耐热性高的特性。通过使有机硅树脂附着在腰果颗粒上，能够使摩擦材料中的腰果颗粒与有机硅树脂的存在位置接近。通过制动时的摩擦热而热分解后的腰果颗粒移动附着于盘式转子表面上并延展而形成转换膜时，通过与热分解后的腰果颗粒一起、有机硅树脂也移动附着于盘式转子表面上并延展，由此具有防水性的有机硅树脂不会发生热分解，在转换膜中大致均匀地分散，对转换膜赋予防水性。因此可有效地抑制生锈。其结果是推测，尽管是不含有铜、或者铜的含量以铜元素计小于0.5质量％的摩擦材料，但在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性也优良，仅而还可抑制鸣叫(特别是低温鸣叫)。

[0057] 需要说明的是，附着了有机硅树脂的腰果颗粒也可以是将腰果颗粒用上述橡胶成分包覆后再使有机硅树脂进一步附着而成的颗粒。

[0058] 使用附着了有机硅树脂的腰果颗粒的方法与使摩擦材料中含有氢氧化钙以提高摩擦材料的pH从而抑制生锈的方法不同，由于不会产生摩擦材料中含有的某种芳族聚酰胺纤维的分解，因此具有不会发生摩擦材料的强度降低以及耐磨损性的降低的优点。

[0059] 为了得到上述效果，摩擦材料中的有机硅树脂的存在位置与腰果颗粒的存在位置越近越优选，更优选实质上在相同的位置上存在。由此，作为附着了有机硅树脂的腰果颗粒的方式，优选腰果颗粒被有机硅树脂“包覆”的方式。形成腰果颗粒的表面完全被有机硅树

脂包覆而不会露出的状态是优选的，但也可以是不完全的一部分包覆。

[0060] 作为在腰果颗粒上附着的有机硅树脂，可以使用通常的有机硅树脂。从腰果颗粒的包覆容易性的观点出发，作为有机硅树脂，运动粘度为5000～100000cS左右的液状类型时，作业性变良好，从而优选。从同样的观点出发，有机硅树脂的运动粘度更优选为7000～50000，进一步优选为7000～30000，特别优选为7000～20000，最优选为8000～15000。作为有机硅树脂，可以列举出例如东丽道康宁株式会社制的SH200 FLUID系列、例如SH200 FLUID 10000CS等。

[0061] 不特别限制将有机硅树脂附着于腰果颗粒上的方法，可以使用例如加压式捏合机等将腰果颗粒与有机硅树脂进行混炼，由此包覆有机硅树脂。另外，也可以直接使用用有机硅树脂包覆后的腰果颗粒的市售品。作为用有机硅树脂包覆后的腰果颗粒的市售品，可以列举出例如东北化工株式会社制的FF5290、CD337、Cashew Co.,Ltd.制的H9594、Palmer International公司制的PH0001等。

[0062] 上述附着了有机硅树脂的腰果颗粒中，有机硅树脂的附着率优选为0.5～45质量％，更优选为0.5～30质量％，进一步优选为3～25质量％，特别是优选为7～25质量％，最优选为7～20质量％，也优选7～30质量％的方式。通过将腰果颗粒中的有机硅树脂的附着率设定为上述范围，在充分地表现出本发明效果的同时，具有防止摩擦材料组合物中的腰果颗粒的偏析以及音振性降低的倾向。

[0063] 上述附着了有机硅树脂的腰果颗粒的含量相对于摩擦材料组合物100质量份优选为0.5～15质量份，更优选为2～10质量份，进一步优选为3～8质量份。通过设为0.5质量份以上，可改善摩擦材料和转子表面的防水性，充分得到本发明的效果，进而能够对摩擦材料赋予适度的柔软性，因此具有能够改善音振性的倾向。通过设为15质量份以下，具有防止耐热性以及耐开裂性降低的倾向。

[0064] 本发明的摩擦材料组合物中的有机填充材料的合计含量相对于摩擦材料组合物100质量份优选为2～20质量份，更优选为3～15质量份，进一步优选为4～12质量份，特别优选为7～10质量份。通过将有机填充材料的合计含量设定为上述范围，能够避免摩擦材料变硬从而鸣叫等音振性能变差，另外，具有能够避免耐热性的变差以及由热经历引起的强度降低的倾向。

[0065] 需要说明的是，本发明的摩擦材料组合物同时含有腰果粉(其中包括附着了有机硅树脂的腰果粉和没有附着有机硅树脂的腰果粉这二者)和橡胶成分的情况下，该腰果粉与该橡胶成分的含有质量比(腰果粉/橡胶成分)，从柔软性以及耐热性的观点出发，优选为1/4～10/1，更优选为1/3～9/1，进一步优选为1/2～8/1，最优选为1/2～5/1。

[0066] (无机填充材料)

[0067] 无机填充材料能够表现出作为用于避免摩擦材料的耐热性、耐磨损性、摩擦系数的稳定性等变差的摩擦调节材料的功能。此处，本发明中，该无机填充材料不包括纤维形状的无机纤维(例如后述的无机纤维)。

[0068] 作为该无机填充材料，只要是通常用于摩擦材料的无机填充材料，则没有特别限制。作为无机填充材料，可以列举出例如三硫化锑、硫化锡、二硫化钼、硫化铋、硫化锌等金属硫化物；钛酸钾、钛酸锂钾、钛酸钠、钛酸镁钾等钛酸盐；云母、石墨、焦炭、氢氧化钙、氧化钙、碳酸钠、碳酸钙、碳酸镁、硫酸钡、白云石、焦炭、云母、蛭石、硫酸钙、粒状钛酸钾、板状钛

酸钾、滑石、粘土、沸石、硅酸锆、氧化锆、莫来石、铬铁矿、氧化钛、氧化镁、二氧化硅、四氧化三铁、氧化锌、石榴石、α-氧化铝、γ-氧化铝、碳化硅;铁粉末、铸铁粉末、铝粉末、镍粉末、锡粉末、锌粉末、以及含有上述金属中的至少一种金属的合金粉末等金属粉末等。这些中,优选选自金属硫化物、钛酸盐、云母、石墨、氢氧化钙、硫酸钡以及氧化锆中的至少一种,也优选并用金属硫化物、钛酸盐、云母、石墨、氢氧化钙、硫酸钡以及氧化锆。

[0069] 无机填充材料可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0070] 需要说明的是,上述无机填充材料中,从抑制摩擦材料生锈的观点出发,优选氢氧化钙、碳酸钙以及氧化锌。但是,由于氢氧化钙使摩擦材料的pH增加,具有芳族聚酰胺纤维容易分解的倾向,因此优选在使用时要注意使用量以使pH不会变得过高,例如在作为无机填充材料含有氢氧化钙的情况下,氢氧化钙的含量相对于摩擦材料组合物100质量份优选为0.5～10质量份,更优选为1～8质量份,进一步优选为2～6质量份。

[0071] 本发明的摩擦材料组合物中的无机填充材料的含量相对于摩擦材料组合物100质量份优选为30～80质量份,更优选为40～78质量份,进一步优选为50～75质量份,特别优选为60～75质量份。通过将无机填充材料的含量设定为上述范围,具有能够避免耐热性变差的倾向。

[0072] (纤维基材)

[0073] 纤维基材在摩擦材料中显示出增强作用。作为纤维基材,可以列举出无机纤维、有机纤维等。

[0074] 纤维基材可以单独使用一种,也可以并用两种以上。另外,优选将无机纤维与有机纤维并用。

[0075] 作为上述无机纤维,可以列举出金属纤维、矿物纤维、碳纤维、陶瓷纤维、生物降解性陶瓷纤维、玻璃纤维、岩棉、钛酸钾纤维、硅酸盐纤维、阻燃化纤维、硅酸钙纤维等。作为上述硅酸钙纤维,可以列举出纤维状的硅灰石、纤维状的金蛭石等。

[0076] 无机纤维可以单独使用一种,也可以并用两种以上。作为无机纤维,优选金属纤维、矿物纤维,更优选矿物纤维。

[0077] 作为上述金属纤维,可以列举出以铝、铁、锌、锡、钛、镍、镁等金属单质或者合金形式的纤维、铸铁等金属作为主成分的纤维等。作为合金形式的纤维(合金纤维),可以列举出铁合金纤维、铝合金纤维等。金属纤维可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0078] 从提高耐开裂性以及耐磨损性的观点出发,通常优选铜纤维或者铜合金纤维,但在含有铜或者铜合金的纤维的情况下,由于具有如上所述的环境污染的问题,因此在本发明中该摩擦材料组合物中的铜的含量以铜元素计小于0.5质量%,优选为0.3质量%以下,更优选为0.1质量%以下,进一步优选实质上不含有铜的方式。需要说明的是,作为铜合金纤维,可以列举出铜纤维、黄铜纤维、青铜纤维等。

[0079] 上述矿物纤维是以渣棉等高炉炉渣、玄武岩纤维等玄武岩、其它天然岩石等作为主成分进行熔融纺丝后得到的人造无机纤维。作为矿物纤维,可以列举出例如含有SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO、FeO、Na_2O等的矿物纤维、或者含有1种或者2种以上这些化合物的矿物纤维等。作为矿物纤维,优选含有铝元素的矿物纤维,更优选含有Al_2O_3的矿物纤维,进一步优选含有Al_2O_3和SiO_2的矿物纤维。

[0080] 摩擦材料组合物中包含的矿物纤维的平均纤维长越大,则具有胶粘强度越降低的

倾向。因此矿物纤维的平均纤维长优选为500μm以下，更优选为100～400μm，进一步优选为120～340μm。此处，该平均纤维长是随机选择50个作为摩擦材料组合物原料使用的矿物纤维、用光学显微镜测定纤维长、并由这些纤维长求出的平均值。

[0081] 另外，对矿物纤维的平均纤维径(直径)没有特别限制，通常为1～20μm，也可以为2～15μm。

[0082] 从人体有害性的观点出发，矿物纤维优选为生物体溶解性的。此处所谓的生物体溶解性的矿物纤维是具有即使在进入人体内的情况下也可在短时间内发生部分分解而排出到体外的特征的矿物纤维。具体地示出下述纤维：关于化学组成，碱氧化物以及碱土类氧化物的总量(钠、钾、钙、镁以及钡的氧化物的总量)为18质量％以上，并且其满足如下条件：在利用呼吸的短期生物持久性试验中，20μm以上的纤维的质量半衰期在40日以内，或者在腹膜内试验中没有过度致癌性的证据，或者在长期呼吸试验中不产生关联的病原性和肿瘤(EU指令97/69/EC的Nota Q(致癌性应用除外))。作为这样的生物体分解性矿物纤维，可以列举出SiO_2-Al_2O_3-CaO-MgO-FeO(-K_2O-Na_2O)系纤维等，可以列举出以任意的组合含有选自SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO、FeO、K_2O以及Na_2O等中的至少两种的矿物纤维。作为市售品，可以列举出LAPINUS FIBERS B.V制的Roxul系列等。“Roxul”包含SiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO、FeO等，也有时还进一步包含选自K_2O以及Na_2O中的至少一种。

[0083] 作为上述碳纤维，可以列举出阻燃化纤维、沥青系碳纤维、PAN系碳纤维、活性碳纤维等。碳纤维可以单独使用一种，也可以并用两种以上。

[0084] 另外，作为上述有机纤维，可以列举出麻、木棉、芳族聚酰胺纤维、纤维素纤维、丙烯酸纤维、酚醛树脂纤维(具有交联结构)等。有机纤维可以单独使用一种，也可以并用两种以上。作为有机纤维，从耐热性的观点出发，优选芳族聚酰胺纤维。另外，有机纤维从提高摩擦材料的强度的观点出发，可以是原纤化后的有机纤维，也优选使用原纤化芳族聚酰胺纤维。

[0085] 本发明的摩擦材料组合物中的纤维基材的含量相对于摩擦材料组合物100质量份优选为5～40质量份，更优选为5～20质量份，进一步优选为5～15质量份。通过将纤维基材的含量设定为上述范围，具有下述倾向：可得到作为摩擦材料的最佳的气孔率，可以防止鸣叫，得到适当的材料强度，提高耐磨损性，进而能够使成形性提高。

[0086] (粘结材料)

[0087] 粘结材料具有将摩擦材料组合物中包含的有机填充材料、无机填充材料以及纤维基材等粘结进行一体化、赋予规定的形状和强度的功能。对本发明的摩擦材料组合物中包含的粘结材料没有特别限制，可以使用作为摩擦材料的粘结材料通常应用的热固化性树脂。

[0088] 作为该热固化性树脂，可以列举出例如酚醛树脂、改性酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂、三聚氰胺树脂等。此处，作为改性酚醛树脂，可以列举出丙烯酸改性酚醛树脂、有机硅改性酚醛树脂、腰果改性酚醛树脂、环氧改性酚醛树脂以及烷基苯改性酚醛树脂等。特别是为了赋予良好的耐热性、成形性以及摩擦系数，优选使用酚醛树脂、丙烯酸改性酚醛树脂、硅改性酚醛树脂、烷基苯改性酚醛树脂。

[0089] 热固化性树脂可以单独使用一种，也可以并用两种以上。

[0090] 本发明的摩擦材料组合物中的粘结材料的含量相对于摩擦材料组合物100质量份

优选为5～20质量份，更优选为5～14质量份，进一步优选为5～10质量份。通过将粘结材料的含量设定为上述范围，能够进一步抑制摩擦材料的强度降低，而且能够进一步抑制由摩擦材料的气孔率减少、摩擦材料变硬、振动衰减性降低而引起的鸣叫等音振性变差。

[0091] (其它材料)

[0092] 本发明的摩擦材料组合物除了上述有机填充材料、无机填充材料、纤维基材以及粘结材料以外，根据需要可以配合其它材料。

[0093] 作为其它材料，从例如耐磨损性的观点出发，可以配合聚四氟乙烯(PTFE)等氟系聚合物等有机添加剂。

[0094] 本发明的摩擦材料组合物含有上述其它材料的情况下，作为其含量，相对于有机填充材料、无机填充材料、纤维基材以及粘结材料的总量100质量份，优选为20质量份以下，更优选为10质量份以下，进一步优选为5质量份以下，也可以不含有其它材料。

[0095] [摩擦材料]

[0096] 本发明的摩擦材料是将上述摩擦材料组合物成形而成的，更具体而言，是将上述摩擦材料组合物进行热成形以及热固化而得到的，是将有机填充材料、无机填充材料以及纤维基材用粘结材料粘结而成的摩擦材料，且不含有铜、或者铜的含有率以铜元素计小于0.5质量％。本发明的摩擦材料可以作为汽车等的盘式刹车垫的摩擦材料、汽车等的刹车片的摩擦材料进行使用。另外，通过将本发明的摩擦材料组合物成形为目标形状并实施加工、粘贴等工序，也可以作为离合器衬片、电磁制动器、保持制动器等的摩擦材料进行使用。

[0097] 本发明的摩擦材料具有如下效果：在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良，并且可抑制鸣叫(特别是低温鸣叫)，从而特别是适合作为汽车用的摩擦材料。

[0098] 本发明的摩擦材料可以将本发明的摩擦材料组合物通过通常使用的方法进行成形来制造，优选进行加热加压成形来制造。详细而言，将本发明的摩擦材料组合物使用Loedig混合机、加压捏合机、EIRICH混合机等混合机进行混合，将所得到的混合物用成形模具进行预成形，接着将所得到的预成形物在例如成形温度为140～160℃、成形压力为15～50MPa的条件下成形4～10分钟，将所得到的成形物在例如180～250℃下进行2～10小时热处理，由此制造摩擦材料。另外，根据需要还可以进行涂饰、焦化处理、研磨处理。

[0099] [摩擦构件]

[0100] 另外，本发明提供一种摩擦构件，其是通过使用上述摩擦材料、使该摩擦材料成为摩擦面的方式形成的。具体而言，作为本发明的摩擦构件，可以列举出：(1)仅由摩擦材料构成的摩擦构件；(2)将上述摩擦材料配置在背衬上而得到的摩擦构件；以及(3)将上述摩擦材料隔着底漆层以及粘接层等中间层配置在背衬上而得到的摩擦构件等。

[0101] 上述背衬是为了提高摩擦构件的机械强度而通常作为摩擦构件使用的，作为材质，可以使用金属或纤维强化塑料等。作为背衬，可以列举出例如铁、不锈钢、无机纤维强化塑料、碳纤维强化塑料等。作为底漆层以及粘接层，只要是通常用于制动蹄等摩擦构件的底漆层以及粘接层即可。

[0102] 本发明的摩擦材料组合物以及摩擦材料由于在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性优良，并且可抑制鸣叫(特别是低温鸣叫)，因此作为摩擦构件的“饰面材料”是有用的，另外，由于作为摩擦材料具有高耐开裂性，因此也可以作为摩

擦构件的“衬底材料”进行成形而使用。

[0103] 此处,“饰面材料”是成为摩擦构件的摩擦面的摩擦材料,“衬底材料”是介于成为摩擦构件的摩擦面的摩擦材料与背衬之间存在的、用于提高摩擦材料与背衬的粘接部附近的剪切强度、耐开裂性的层。

[0104] 实施例

[0105] 以下,通过实施例对本发明更加详细地进行说明,但本发明不受这些例子任何限制。

[0106] 关于实施例以及比较例的各摩擦材料试样,按照以下的评价方法进行评价。

[0107] [评价方法]

[0108] (1)在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性的评价

[0109] 摩擦系数根据基于汽车技术会标准“JASO C406”的效力试验进行测定,但为了进一步评价在寒冷环境下放置前与放置后的摩擦系数的稳定性,在第2效力试验结束后实施下述表1所示的条件的制动试验。

[0110] 表1

[0111]

试验顺序	试验项目	制动初速度 (km/h)	制动终速度 (km/h)	制动前转子温度 (℃)	制动液压 (MPa)	制动次数	环境条件		积载条件
							温度 (℃)	相对湿度 (%)	
1	放置前的效力(基线)	10	0.5	15	1	5	5	40	定积
2	寒冷环境下放置3小时	–	–	–	–	–	-5	–	定积
3	放置后的效力	10	0.5	–	1	5	-5	–	定积

[0112] 摩擦系数的稳定性由在寒冷环境下放置前以及放置后的、通过各5个制动得到的摩擦系数的平均值的变化率(=放置后的平均效力/放置前的平均效力)计算出,按照下述评价基准进行评价。

[0113] A:变化率100%±5%以内,极其良好。

[0114] B:变化率100%±10%以内,良好。

[0115] C:变化率100%±11%以上,不适合。

[0116] (2)耐磨损性的评价

[0117] 耐磨损性根据汽车技术会标准“JASO C427”进行测定,测定制动器温度为100℃以及300℃的相当于制动1000次的摩擦材料的磨损量(单位:mm)。

[0118] (3)锈固定性的评价

[0119] 基于JIS D4414(锈固定试验方法)进行锈固定试验,按照下述基准评价锈固定力。锈固定力的评价为A时,锈固定性最优良,B其次。

[0120] A:锈固定力小于50N,极其良好。

[0121] B:锈固定力为50N以上并且小于100N,良好。

[0122] C:锈固定力为100N以上,不适合。

[0123] 另外,上述锈固定试验后,确认是否摩擦材料的表面剥离而转移到转子表面,作为

锈剥离进行评价，将未产生锈剥离的情况评价为a，将产生了锈剥离的情况评价为b，合格分设为a。锈剥离的评价为a时，锈固定性优良。

[0124] (4)鸣叫性能的评价

[0125] 鸣叫性能的评价基于SAE J2521(Disc brake Dynamometer Squeal Noise Matrix，盘式制动器功率计尖叫噪声矩阵)实施试验，并按照下述评价基准进行评价。需要说明的是，本试验中，将75dB以上的音定义为鸣叫。

[0126] A:鸣叫发生率小于5％，鸣叫性能极其良好，低温鸣叫也减少。

[0127] B:鸣叫发生率为5％以上并且小于10％，鸣叫性能良好。

[0128] C:鸣叫发生率为10％以上，也未能抑制低温鸣叫。

[0129] 需要说明的是，利用上述JASO C406基准的摩擦系数的稳定性的评价、利用JASO C427基准的耐磨损性的测定、利用SAE J2521基准的鸣叫性能的评价均使用测力计、在惯性为75kgf·m^2下进行评价。另外，使用通风式盘式转子(株式会社KIRIU制、材质FC190)、通常的销滑动式的夹套型的卡尺来实施。

[0130] [盘式刹车垫的制作]

[0131] 制作盘式刹车垫时，准备下述的摩擦材料组合物的成分。表2以及3所述的各成分与以下成分相同。

[0132] (粘结材料)

[0133] ●酚醛树脂:日立化成株式会社制(商品名:PR-1950W)

[0134] (有机填充)

[0135] ●腰果颗粒:东北化工株式会社制(商品名:FF5290:有机硅附着量为5质量％)

[0136] ●腰果颗粒:东北化工株式会社制(商品名:CD337:有机硅附着量为10质量％)

[0137] ●腰果颗粒:样品A(将FF1058用SH200包覆处理:有机硅附着量为1质量％)

[0138] ●腰果颗粒:样品B(将FF1058用SH200包覆处理:有机硅附着量为29质量％)

[0139] ●腰果颗粒:样品C(将FF1058用SH200包覆处理:有机硅附着量为35质量％)

[0140] ●腰果颗粒:东北化工株式会社制(商品名:FF1058:有机硅附着量为0质量％)

[0141] ●液状有机硅树脂:东丽道康宁株式会制(商品名:SH200 FLUID 10000CS)

[0142] ●NBR粉:Bayer公司制(商品名:Baymod NXL 38.20、平均粒径为70μm)

[0143] (无机填充剂)

[0144] ●硫酸钡:竹原化学工业株式会社制(商品名:W-10)

[0145] ●云母:IMERYS SPECIALITIES JAPAN株式会社制(商品名:Suzorite200-S)

[0146] ●石墨:TIMCAL公司制(商品名:KS15)

[0147] ●硫化锡:TRIBOTECC公司制(商品名:Stannolube)

[0148] ●三硫化锑:TRIBOTECC公司制(商品名:DBPC 2004)

[0149] ●钛酸钾:东邦材料株式会社制(商品名:TOFIX-S)

[0150] ■氧化锆:第一希元素化学工业株式会社制(商品名:BR-QZ)

[0151] ●氢氧化钙:秩父石灰工业株式会社制(商品名:SA149)

[0152] (纤维基材)

[0153] ●芳族聚酰胺纤维(有机纤维):东丽杜邦株式会社制(商品名:Kevlar1F538)、原纤化芳族聚酰胺纤维

[0154] ●铁纤维(金属纤维):GMT公司制(商品名:#0)

[0155] ●铜纤维(金属纤维):Sunny Metal公司制(商品名:SCA-1070)

[0156] ●矿物纤维(无机纤维):LAPINUS FIBERS B.V公司制(商品名:RB220ELS Roxul 1000)、平均纤维长为230±50μm

[0157] [实施例1～9、参考例1以及比较例1～2]

[0158] 以如表2或者3所述的使用量(单位:质量份)将各成分进行混合,由此得到摩擦材料组合物。将该摩擦材料组合物用Loedige混合机(株式会社MATSUBO制、商品名:Loedige Mixer M20)进行混合,将所得到的混合物利用成形压制机"50ton press"(王子机械工业株式会社制)进行预成形,将所得到的预成形物在成形温度为145℃、成形压力为30MPa的条件下使用成形压制机(三起精工株式会社制)与背衬一起进行加热加压成形5分钟,将所得到的成形品在200℃下进行5小时热处理,使用旋转研磨机进行研磨,在520℃下进行5分钟的焦化处理,得到具有摩擦材料和背衬的盘式刹车垫(摩擦材料的厚度为11mm、摩擦材料投影面积为52cm^2)。关于所得到的盘式刹车垫的摩擦材料,按照上述评价方法进行各评价。将结果一并记载于表2以及表3。

[0159] 表2

[0160]

				实施例					
				1	2	3	4	5	6
摩擦材料组合物（质量份）	粘结材料	酚醛树脂		8	8	8	8	8	8
	有机填充材料	腰果颗粒	FF5290（有机硅树脂附着率：5质量%）	6	-	-	-	-	-
			CD337（有机硅树脂附着率：10质量%）	-	6	-	-	-	2.5
			样品A（有机硅树脂附着率：1质量%）	-	-	6	-	-	-
			样品B（有机硅树脂附着率：29质量%）	-	-	-	6	-	-
			样品C（有机硅树脂附着率：35质量%）	-	-	-	-	6	-
			FF1058（有机硅树脂附着率：0质量%）	-	-	-	-	-	-
		NBR粉		2	2	2	2	2	5
	无机填充材料	硫酸钡		18	18	18	18	18	18.5
		云母		4	4	4	4	4	4
		石墨		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
		硫化锡		2	2	2	2	2	2
		三硫化锑		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		钛酸钾		20	20	20	20	20	20
		氧化锆		20	20	20	20	20	20
		氢氧化钙		4	4	4	4	4	4
	纤维基材	芳族聚酰胺纤维		3	3	3	3	3	3
		铜纤维		-	-	-	-	-	-
		铁纤维		-	-	-	-	-	-
		矿物纤维		7	7	7	7	7	7
铜的含量（质量%）				0	0	0	0	0	0
(1)摩擦系数的稳定性				B	A	A	A	B	A
(2)耐磨损性（mm）			100℃	0.07	0.10	0.12	0.13	0.16	0.16
			300℃	0.90	0.75	0.87	0.80	0.71	0.80
(3)锈固定性		锈固定力		A	A	B	A	A	B
		锈剥离		a	a	b	a	a	b
(4)鸣叫性能				B	A	A	A	A	A

[0161] 表3

[0162]

				实施例			参考例	比较例	
				7	8	9	1	1	2
摩擦材料组合物（质量份）	粘结材料	酚醛树脂		8	8	8	8	8	8
	有机填充材料	腰果颗粒	FF5290（有机硅树脂附着率：5质量%）	-	-	-	-	-	-
			CD337（有机硅树脂附着率：10质量%）	9	1	12	-	-	-
			样品A（有机硅树脂附着率：1质量%）	-	-	-	-	-	-
			样品B（有机硅树脂附着率：29质量%）	-	-	-	-	-	-
			样品C（有机硅树脂附着率：35质量%）	-	-	-	-	-	-
			FF1058（有机硅树脂附着率：0质量%）	-	-	-	6	6	6
		NBR粉		1	5	1	2	2	2
	无机填充材料	硫酸钡		16	20	13	8	8	18
		云母		4	4	4	4	4	4
		石墨		4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
		硫化锡		2	2	2	2	2	2
		三硫化锑		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		钛酸钾		20	20	20	20	20	20
		氧化锆		20	20	20	20	20	20
		氢氧化钙		4	4	4	4	4	4
	纤维基材	芳族聚酰胺纤维		3	3	3	3	3	3
		铜纤维		-	-	-	10	-	-
		铁纤维		-	-	-	-	10	-
		矿物纤维		7	7	7	7	7	7
铜的含量（质量%）				0	0	0	10	0	0
(1)摩擦系数的稳定性				A	A	B	B	C	C
(2)耐磨损性（mm）			100℃	0.11	0.17	0.13	0.13	0.33	0.12
			300℃	0.98	0.90	1.08	0.85	2.11	0.90
(3)锈固定性		锈固定力		A	B	A	B	C	C
		锈剥离		a	b	a	b	b	b
(4)鸣叫性能				A	B	B	B	C	C

[0163] 参考例1的摩擦材料是含有10质量%铜的现有的摩擦材料。相对于此，实施例1～9的摩擦材料尽管不含有铜，也显示出与参考例1的摩擦材料同等以上的特性。

[0164] 另一方面，虽然是不含有铜的摩擦材料、但不含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒的比较例1以及比较例2的摩擦材料的摩擦系数不稳定，发生低温鸣叫，并且还发生了锈固定。由这些结果确认到，含有附着了有机硅树脂的腰果颗粒摩擦材料在不含有铜的同时，在寒冷环境下放置后的摩擦系数的稳定性、耐磨损性以及低锈固定性也优良，并且可抑制鸣叫(特别是低温鸣叫)。

[0165] 产业上的可利用性

[0166] 本发明的摩擦材料组合物以及摩擦材料由于在制动时生成的磨损粉中不含有铜、或者即使含有也是极微量，因此环境污染少，在寒冷环境下放置后也可维持摩擦系数的稳定性，并且抑制了鸣叫(特别是低温鸣叫)，在作为电动停车制动器(EPB)使用时还抑制了锈固定，因此能够对应温暖区域到寒冷区域的广泛环境，适合作为汽车用摩擦材料。