(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
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/170532 A1

(51) 国際特許分類:
C01G 49/08 (2006.01) *F16D 69/02* (2006.01)
C09K 3/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/012608

(22) 国際出願日: 2017 年 3 月 28 日(28.03.2017)

(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 2016-068035 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016) JP

(71) 出願人: 戸田工業株式会社(TODA KOGYO CORP.) [JP/JP]; 〒7320828 広島県広島市南区京橋町１－２３ Hiroshima (JP).

(72) 発明者: 丸山　伸介(MARUYAMA, Shinsuke); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 渡部　耕三(WATANABE, Kozo); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (JP). 藤井　泰彦(FUJII, Yasuhiko); 〒7390652 広島県大竹市明治新開１番４戸田工業株式会社大竹創造センター内 Hiroshima (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, 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.

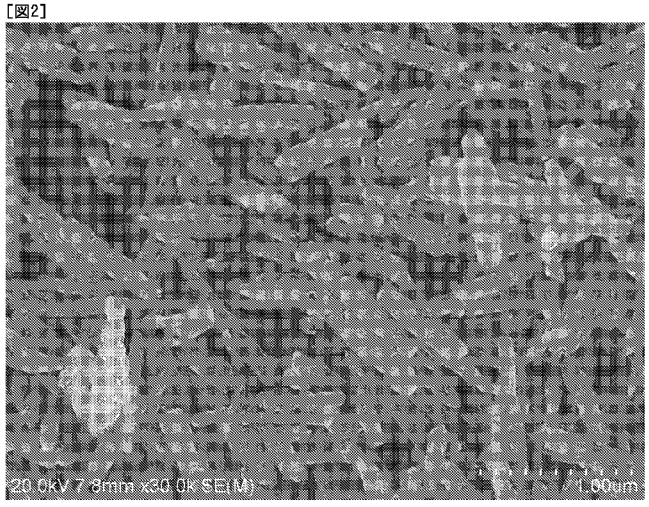
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, 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**: IRON OXIDE PARTICLE POWDER FOR FRICTION MATERIAL

(54) 発明の名称 : 摩擦材用酸化鉄粒子粉末

[図2]



(57) **Abstract**: The present invention relates to a friction material used mainly for resin type brake pads formed by resin molding, and provides an iron oxide particle powder for friction materials, the iron oxide particle powder having excellent abrasive properties, good outgassing performance, excellent mechanical strength such that improved dispersion in resin can be expected, and a large specific surface area. The iron oxide particle powder for friction materials is characterized in that a magnetite crystal phase is a major component, primary particles have a needle-like shape, agglomerated particles have an average particle size of 10 to 150 μm, and in that the iron oxide particle powder includes 0.01 to 2.0 wt% of a heterogeneous element.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/170532 A1

本発明は、主として樹脂成型によるレジンパッド型のブレーキパッドに用いる摩擦材に関するものであり、研磨性に優れるとともに、十分なガス抜け性能を有し、更には樹脂への分散性向上が期待できる機械的強度に優れ、且つ比表面積が大きな摩擦材用酸化鉄粒子粉末を提供するものである。マグネタイト結晶相が主成分であり、一次粒子の形状が針状であり、凝集粒子の平均粒径が１０～１５０μｍであり、異種元素を０．０１～２．０ｗｔ％含むことを特徴とする摩擦材用酸化鉄粒子粉末である。

明　細　書

発明の名称 ： 摩擦材用酸化鉄粒子粉末

技術分野

[0001] 本発明は、摩擦材用酸化鉄粒子粉末に関するものであり、特に普通自動車や自動二輪車等の軽負荷に用いられる摩擦材に関するものである。

背景技術

[0002] 普通自動車などの軽負荷の制動装置のブレーキパッドには樹脂成型によるレジンパッドが採用されている。該レジンパッドは摩擦材、潤滑材、繊維状基材、及びそれらを結合するための熱硬化性高分子を主成分とする結合材などからなり、各材料の混和物を、型に充填した後、加圧、加熱して結合材を硬化することにより製造される。

[0003] 前記繊維状基材には、ポリアミド繊維、アラミド繊維などの有機繊維及び、チタン酸カリウムなどのセラミック繊維、ロックウールなどの人造鉱物繊維、グラスウールなどのガラス繊維といった合成無機化合物繊維が用いられる。前記摩擦材には、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどの各種無機化合物粉末や、金属粉末などが用いられる。前記潤滑材には、グラファイト、二硫化モリブデンなどの固体潤滑剤があり、ブレーキ鳴きを抑えるカシューダストなども添加される。

[0004] 摩擦材として用いられる無機粒子粉末に要求される特性は、制動力が大きいこと、耐磨耗性を有すること、温度、圧力などの変化による制動力の変化が小さくて安定していること、挙動粒子（所謂、凝集粒子）の機械的強度が大きいことがある。ブレーキパッド使用時の発熱による有機物の分解でガスが発生し、それを閉じ込めることなく外部に放出する機能も、ガス流通性がある等として摩擦材に求められている。

[0005] 従来、摩擦材としてマグネタイト（四三酸化鉄）粒子粉末が用いられてきた（特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０００－１７８５３８号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献１には、摩擦材としてマグネタイト粒子の粒径と形状が規定されているが、凝集粒子の機械的強度やガス流通性に関して言及しているとは言い難い。そのため、凝集粒子の機械的強度に優れ、且つ適度な多孔度を有する酸化鉄粒子粉末が求められている。

[0008] 従って、本発明は前記諸特性を満たす高強度で且つ適度な多孔度を有する酸化鉄粒子粉末を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記目的は、次の通りの本発明によって達成できる。

[0010] 即ち、本発明は、マグネタイト結晶相が主成分であり、一次粒子の形状が針状であり、凝集粒子の平均粒径が１０～１５０μｍであり、異種元素を０．０１～２．０ｗｔ％含むことを特徴とする摩擦材用酸化鉄粒子粉末である（本発明１）。

[0011] また、本発明は、前記異種元素がＣ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｂ、Ｐ、Ｃａ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｃｏから選ばれる１種以上である本発明１記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末である（本発明２）。

[0012] また、本発明は、真比重が４．５～５．４ｇ／ｃｍ^{3}である本発明１又は２記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末である（本発明３）。

[0013] また、本発明は、ＢＥＴ比表面積が３～６０ｍ^2/ｇである本発明１～３のいずれかに記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末である（本発明４）。

[0014] また、本発明は、圧壊強度が１．０～１００ＭＰａである本発明１～４のいずれかに記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末である（本発明５）。

[0015] また、本発明は、Ｓｉ，Ａｌ，Ｚｒ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｐから選ばれる一種以上の化合物又は有機系表面処理剤で被覆された本発明１～５のいずれかに記

載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末である（本発明６）。

発明の効果

[0016] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、凝集粒子の機械的強度に優れ、且つ比表面積が大きな酸化鉄粒子粉末である。そのため、適度な多孔度によりガス流通性が高いものの、機械的強度が高い性質を有しており、研磨性に優れ、摩擦材として好適である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例１で得られた摩擦材用酸化鉄粒子粉末の８００倍の走査型電子顕微鏡の写真である。

[図2]実施例１で得られた摩擦材用酸化鉄粒子粉末の３万倍の走査型電子顕微鏡の写真である。

発明を実施するための形態

[0018] 本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

[0019] 先ず、本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末について述べる。

[0020] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、マグネタイト結晶相が主成分である。

[0021] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、Ｘ線回折で定量できるように、マグネタイト結晶相が５０～１００ｗｔ％であることが好ましい。マグネタイト（Fe_3O_4）の含有量を前記範囲に制御することによって研磨性に優れたものとすることができる。より好ましくは６０～９５ｗｔ％、さらにより好ましくは７０～９４ｗｔ％である。マグネタイト以外の結晶相として、ウスタイト（ＦｅＯ）、ヘマタイト（$\alpha-Fe_2O_3$）、マグヘマイト（$\gamma-Fe_2O_3$）、ゲーサイト（$\alpha-FeOOH$）、α－鉄（α－Ｆｅ）等が挙げられる。ウスタイトを３０ｗｔ％以下含有することが好ましく、より好ましくは２０ｗｔ％以下である。さらに、ヘマタイトを１０ｗｔ％以下含有してもよい。

[0022] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は一次粒子の形状が針状である。一次粒子を針状にし、下記のような凝集粒子の平均粒径を制御することで、高

い機械的強度と適度な多孔度を有する構造が構成できる。一次粒子の大きさは０．１～１．２μｍが好ましく、０．２～０．８μｍがより好ましい。また、一次粒子の形状は針状であり、長軸／短軸比（アスペクト比）は２～１０が好ましく、３～８がより好ましい。

[0023] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は凝集粒子の平均粒径が１０～１５０μｍである。該平均粒径を前記範囲に制御することによって、研磨性に優れるとともに、樹脂への分散性向上も期待できる。好ましい凝集粒子の平均粒径は１５～１４５μｍであり、より好ましくは２０～１４０μｍである。

[0024] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は異種元素がＣ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｂ、Ｐ、Ｃａ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｃｏから選ばれる１種以上であることが好ましい。異種元素は主に焼成時の針状の一次粒子サイズの増加を抑制することができ、高温焼成により凝集粒子の強度向上と共に、適度な多孔度で十分なガス抜け機能を保持できる。摩擦材用酸化鉄粒子粉末において、異種元素は酸化鉄結晶相に固溶するもの、非晶質として存在するもの、Ｘ線回折では検出できない結晶相として存在するものに大別されるが、いずれの形態でもよい。

[0025] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は前記異種元素を０．０１～２．０ｗｔ％含んでいる。０．０１未満であれば、針状の一次粒子粒成長抑制の効果が確認できず、また、２．０ｗｔ％を超えても、該抑制効果が飽和するため必要以上に添加する意味が無い。より好ましくは０．０４～１．８ｗｔ％であり、さらにより好ましくは０．０８～１．６ｗｔ％である。

[0026] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は真比重が４．５～５．４ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましい。マグネタイトの真比重は５．２ｇ／ｃｍ^{3}であり、真比重を前記範囲に制御することによって、マグネタイト結晶相を５０～１００ｗｔ％に制御することが可能である。また、前記真比重の範囲であれば、マグネタイト固溶体としても該凝集粒子の高い機械的強度を得ることができ、研磨性に優れたものとなる。より好ましい真比重は４．６～５．３ｇ／ｃｍ^{3}であり、更により好ましくは４．７～５．２ｇ／ｃｍ^{3}である。

[0027] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末はＢＥＴ比表面積が３～６０ｍ^2／ｇであることが好ましい。ＢＥＴ比表面積値を前記範囲に制御することによって、摩擦材としてガス流通性に優れたものとなる。より好ましい比表面積値は４～４５ｍ^2／ｇであり、更により好ましくは５～４０ｍ^2／ｇである。

[0028] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末の凝集粒子の形状は、球状が好ましい。球状であるほど樹脂となじみやすく、また、流動性にも優れて成型しやすいためである。

[0029] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は黒色で無彩色であることが好ましく、色相のうちａ*は－２～＋１０が好ましく、ｂ*は－５～＋１０が好ましい。ａ*及びｂ*が前記範囲外の場合には、黒色顔料とは言い難い。より好ましくは、ａ*が－１～＋５であり、ｂ*が－４～＋５である。

[0030] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は圧壊強度１．０～１００ＭＰａであることが好ましい。該圧壊強度が１．０ＭＰａ未満、及び１００ＭＰａを超えては球状の凝集粒子を維持することが困難である。より好ましい圧壊強度は１．２～８０ＭＰａであり、更により好ましくは３～６０ＭＰａである。本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、ブレーキパッド成型時におけるバインダー量が少なくても高い強度を維持できるので、摩擦材用として好適である。本発明においては、凝集粒子の圧壊強度は、研磨・摩擦性能に影響を及ぼすので、該圧壊強度をコントロールし、研磨・摩擦性能に調整できる。

[0031] また、本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、ＢＥＴ換算粒径に対する凝集粒子の平均粒径D_{50}の比（D_{50}／ＢＥＴ換算粒径）が１００～３０００であることが好ましい。より好ましくは１５０～２５００であり、更により好ましくは２００～２２００である。ここで、ＢＥＴ換算粒径とは真球と仮定したときの粒径であり、６／（真比重×ＢＥＴ比表面積）で表わされる数値である。前記比率が高いほど凝集粒子内の空隙率が高いことを意味し、摩擦材として使用したとき、ガス抜けがしやすくなる。

[0032] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、Ｓｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ

、Ｐから選ばれる１種以上の化合物又は有機系表面処理剤を用いて粒子粉末の表面を被覆することができる。

[0033] Ｓｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｐから選ばれる１種以上の化合物としては、アルミニウム化合物として、酢酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウム等のアルミン酸アルカリ塩等が挙げられる。ケイ素化合物として、３号水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等が挙げられる。ジルコニウム化合物として、酢酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等のジルコニウム塩等が使用できる。チタン化合物として、酢酸チタニウム、硫酸チタニウム、塩化チタニウム、硝酸チタニウム等のチタニウム塩等が使用できる。亜鉛化合物として、酢酸亜鉛、硫酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛等の亜鉛塩等が使用できる。りん化合物として、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素アンモニウムナトリウム、リン酸カリウム、ポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等のリン酸塩等が使用できる。

[0034] 有機系表面処理剤としては、ステアリン酸又はその塩、並びにロジン、アルコキシシラン、フルオロアルキルシラン、シラン系カップリング剤及びオルガノポリシロキサン等の有機ケイ素化合物等が挙げられる。更には、チタネート系、アルミネート系及びジルコネート系などのカップリング剤、低分子あるいは高分子界面活性剤、リン酸化合物等も挙げられる。

[0035] 有機ケイ素化合物としては、具体的には、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン及びデシルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキ

シシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、トルフルオロプロピルトリエトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリエトキシシラン及びトリデカフルオロオクチルトリエトキシシラン等のフルオロアルキルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－メタクロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－（β－アミノエチル）－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、ポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、変性ポリシロキサン等のオルガノポリシロキサン等が挙げられる。

[0036] チタネート系カップリング剤としては、イソプロピルトリステアロイルチタネート、イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホスフェート）チタネート、イソプロピルトリ（Ｎ－アミノエチル・アミノエチル）チタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスフェイト）チタネート、テトラ（２－２－ジアリルオキシメチル－１－ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスフェイトチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート等が挙げられる。

[0037] アルミネート系カップリング剤としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムジイソプロボキシモノエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスエチルアセトアセテート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート等が挙げられる。

[0038] ジルコネート系カップリング剤としては、ジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート、ジルコニウムジブトキシビスアセチルアセトネート、ジルコニウムテトラキスエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシモノエチルアセトアセテート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート等が挙げられる。

[0039] 低分子系界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ジオクチルスルホンコハク酸塩、アルキルアミン酢酸塩、アルキル脂肪酸塩等が挙げられる。高分子系界面活性剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、カルボキシメチルセルロース、アクリル酸－マレイン酸塩コポリマー、オレフィン－マレイン酸塩コポリマー等が挙げられる。

[0040] リン酸化合物としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、酸性リン酸エステル、ホスホン酸等の有機リン化合物等が挙げられる。

[0041] 表面処理剤について種々言及したが、より好ましいものは有機系表面処理剤として挙げられたカップリング剤である。また、表面処理剤の一部が酸化物、水酸化物、炭化物に変化しても本発明で得られた粉体特性への影響は少ない。

[0042] 次に、本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末の製造方法について述べる。

[0043] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、例えば、下記のようにして製造することができる。

[0044] 一次粒子の平均粒径が０．０１～２．０μｍのマグネタイト粒子粉末、ヘマタイト粒子粉末、マグヘマイト粒子粉末、レピドクロサイト粒子粉末及びゲータイト粒子粉末から選ばれる一種以上を出発原料として用い、該出発原料のスラリー化、噴霧乾燥を経て、所定の凝集粒子の平均粒径を有する造粒物とし、得られた造粒物を低酸素分圧下の２５０～９００℃の温度範囲で焼成することにより、摩擦材用酸化鉄粒子粉末を製造する。

[0045] 必要により、異種元素となり得るＣ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｂ、Ｐ、Ｃａ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｃｏから選ばれる１種以上を含む酸化物、水酸化物、蓚酸塩、炭酸塩等を前記出発原料として併用しても良く、該元素から選ばれる１種以上を含む酸化鉄或いは含水酸化鉄出発原料を用いても良い。

[0046] また、前記出発原料の一次粒子形態としては、針状である。該出発原料の一次粒子の平均粒径としては、０．０１～２．０μｍであることが好ましく、より好ましくは０．０２～１．８μｍの範囲である。すなわち、０．０１

μｍ未満では、スラリー粘度が高くなり噴霧乾燥する際に支障が生ずる傾向がみられ、２．０μｍを超えると、焼結体の表面粗度が大きくなり、充填率が上がらなくなるからである。

[0047] 造粒物は、常法に従って製造すればよいが、造粒物の凝集粒径制御などの点から原料を含有するスラリーの噴霧乾燥が好ましい。スラリーの固形分濃度や該乾燥装置のノズル口を調整することにより造粒物の粒径を調整することができる。該粒径は得られる摩擦材用酸化鉄粒子粉末の凝集粒径と関係が強く、凝集粒子の粒度分布をシャープにすることが可能である。

[0048] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末の製造過程において、出発原料のスラリー化する際に樹脂成分を用いてもよい。出発原料を１００重量部として、０．３～５重量部の樹脂成分を混合することが好ましい。具体的な樹脂成分としては、セルロース、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、アクリル酸、ポリアクリル酸アミド，ウレタン、でんぷん類などを用いることができる。異種元素の炭素（Ｃ）成分、及び他の異種成分（Ｓｉ、Ａｌ、Ｂ、Ｐ、Ｃａ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｃｏ）もまた、熱処理時の一次粒子成長を抑制する働きもする。灰化後、残存する好ましい元素として、摩擦材用酸化鉄粒子粉末の表面を改質させる元素が好ましい。前記スラリーの溶媒としてコストの観点から水が好ましい。

[0049] また、本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末の製造過程において、出発原料をスラリー化する際に分散剤を用いてもよい。出発原料を１００重量部として、０．１～５重量部の分散剤を混合することが好ましい。該分散剤としては、一般の界面活性剤を使用することができ、酸化鉄などの各種原料の粒子表面に有する水酸基と結合可能な官能基を有するものが好ましく、具体的には、ポリカルボン酸ナトリウム塩、アニオン性ポリカルボン酸アンモニウム塩、リグニンスルホン酸塩、メラミンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩、リン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、アミン類、ポリアクリル酸の金属塩またはアンモニウム塩等があげられる。そして、焼成後の不純物元素の残渣を考慮すると、ポリカルボン酸アンモニウム塩を用いる

ことが好ましい。

[0050] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末の製造に際しては、上記噴霧乾燥はスラリー濃度４０～８０重量％にて行うことが好ましく、より好ましくは５０～７０重量％である。すなわち、４０重量％未満では、スラリー粘度が低くなり、凝集粒子の粒度分布の調整が困難になる傾向がみられ、また８０重量％を超えると、スラリー粘度が高くなり、凝集粒子の球状の形状の確保が困難となる傾向がみられるからである。

[0051] 噴霧乾燥の条件は、特に限定されるものではなく、スラリー濃度や粘度等によって適宜選択すればよい。

[0052] さらに、本発明においては、出発原料によって異なるが、２５０～９００℃程度の温度で、１～８時間の焼成を行う。すなわち、２５０℃未満では、一次粒子が互いに融着しないため、得られる粒子粉末の凝集粒子強度が低下するので好ましくない。８５０℃を超えると、一次粒子の融着が進行し、成長する。即ち、得られる一次粒子の形状は雪だるま状となり、適度な多孔度を維持できなくなる傾向となるからである。好ましくは３２０～８２０℃である。

[0053] 焼成雰囲気は、低酸素分圧雰囲気、即ち、不活性ガス雰囲気が好ましく、窒素雰囲気が好ましく、一部、水素を混合しても良い。

[0054] 前記焼成後、得られた摩擦材酸化鉄粒子粉末は、常法によって水洗、乾燥、或いは粉砕しても良い。

[0055] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、他の摩擦材や、潤滑材、繊維状基材などともに用いて、ブレーキパッドを作製することができる。

[0056] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、該表面をＳｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｐから選ばれる１種又は２種以上の化合物によって被覆しておいてもよい。表面処理方法は、湿式あるいは乾式方法等の常法に従って行えばよい。例えば、湿式方法は湿式分散した摩擦材用酸化鉄粒子粉末のスラリーに、前記元素から選ばれる１種又は２種以上の可溶性化合物を、酸又はアルカリでｐＨ調整しながら添加・混合して被覆する方法である。また、乾式方

法はヘンシェルミキサーなどの装置中で摩擦材用酸化鉄粒子粉末に前記元素から選ばれる１種又は２種以上のカップリング剤などにより被覆処理する方法である。

[0057] 乾式方法において、混合撹拌に使用する機器としては、ブレード型混練機を用いることが好ましい。ホイール型混練機がより効果的に使用できる。前記ブレード型混練機としては、ヘンシェルミキサー、プラネタリーミキサー、ナウタミキサーがある。

実施例

[0058] 本発明の代表的な実施例は、次の通りである。尚、表１に製造条件、表２に粉体特性を示す。

[0059] 試料の一次粒径の平均粒径とアスペクト比は「走査型電子顕微鏡」（（株）日立ハイテクノロジーズ製）の画像分析により算出した。

[0060] 試料の凝集粒子の平均粒径（D_{50}）は、「レーザー回析式粒度分布計ＨＥＬＯＳ」（ＳＹＭＰＡＴＥＣ社製）により計測した値で示した。

[0061] 試料の比表面積は、「モノソーブＭＳ－１１」（カンタクロム（株）製）を用いて、ＢＥＴ法により測定した値で示した。

[0062] 試料の真比重は、「乾式自動密度計　アキュピックＩＩ－１３４０」（マイクロメリティクス製）で測定した値で示した。

[0063] 試料の異種元素の炭素の量は、「炭素・硫黄分析装置　ＥＭＩＡ－９２０Ｖ２」（ＨＯＲＩＢＡ製）で測定した値で示した。他の異種成分元素は「蛍光Ｘ線分析装置ＺＳＸ　ＰＲＩＭＵＳ　ＩＩ」（（株）リガク製）を使用し、ＪＩＳ　Ｋ０１１９の「けい光Ｘ線分析通則」に従って測定した。

[0064] 試料の結晶相の含有量は、「Ｂｒｕｋｅｒ　ＡＸＳ　Ｋ．Ｋ」（ブルカー・エイエックスエス（株）製）ＸＲＤ装置と付属のＴＯＰＡＳソフトウェアを用いて測定した。

[0065] 試料の色相（ａ*値、ｂ*値）は、試料０．５ｇとヒマシ油０．５ｍｌとをフーバー式マーラーで練ってペースト状とし、このペーストにクリアラッカー４．５ｇを加え、混練、塗料化してキャストコート紙上に１５０μｍ（６

ｍｉｌ）のアプリケーターを用いて塗布した塗布片（塗膜厚み：約３０μｍ）を作製した。塗膜片について、「色彩色差計ＣＲ－３００」（コニカミノルタセンシング株式会社製）を用いて測定を行い、ＪＩＳ　Ｚ　８７２９に定めるところに従って表色指数（ａ*値、ｂ*値）で示した。

[0066] 試料の圧壊強度は、単一粒子の圧縮試験（ＪＩＳ　Ｒ　１６３９－５）によって求めた。微小圧縮試験機（島津製作所ＭＣＴ－Ｗ）を用いて、任意の粒子２０個の単独粒子の圧縮試験を行い、破壊試験力と粒径より圧懐強度を求め、算術平均した。

[0067] 実施例１

表１記載の製造条件に従って、一次粒子の平均粒径が０．４μｍの針状ゲーサイト粒子粉末１ｋｇとポリビニルアルコール１０ｇとポリカルボン酸アンモニウム塩５ｇと水１ｋｇをボールミルで２時間混合してゲーサイト粒子粉末を含有するスラリーを得た。このスラリーをスプレードライで造粒及び乾燥を行い、複合体粒子を調整した。次に、該粒子を回転式加熱処理炉内に入れ、窒素雰囲気中、６００℃で３時間加熱した。室温まで冷却した後、取り出して摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。その特性を表２に示す。図１と図２に走査型の電子顕微鏡写真を示すように、凝集粒子の粒度は揃っており（即ち、粒度分布がシャープであり）、６２．５μｍの凝集粒子の平均粒径を有する摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。図２の写真から一次粒子の平均粒径は０．５μｍであり、アスペクト比は４であった。

[0068] 実施例２

表１記載の製造条件に従って、ゲーサイト粉末１ｋｇとポリビニルアルコール１０ｇとリグニンスルホン酸塩を５ｇと水１ｋｇをボールミルで２時間混合してゲーサイト粒子粉末を含有するスラリーを得た。このスラリーをスプレードライで造粒及び乾燥を行い、複合体粒子を調整した。次に、該粒子を回転式加熱処理炉内に入れ、窒素雰囲気中、７５０℃で３時間加熱した。室温まで冷却した後、取り出して摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。その特性を表２に示す。

[0069] 実施例３

表１記載の製造条件に従って、ゲーサイト粉末１ｋｇとポリビニルアルコール２５ｇとポリアクリル酸アンモニウムを１０ｇと水１ｋｇをボールミルで２時間混合してゲーサイト粒子粉末を含有するスラリーを得た。このスラリーをスプレードライで造粒及び乾燥を行い、平均粒径３３．５μｍの複合体粒子を調整した。次に、該粒子をプッシャ式焼成炉に入れ、窒素雰囲気中、６５０℃で１時間加熱した。室温まで冷却した後、取り出して摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。その特性を表２に示す。

[0070] 実施例４～７

出発原料の種類と配合割合、樹脂及び分散剤の添加量、焼成温度を種々変化させた以外は実施例１と同様にして、表１記載の製造条件に従って、摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。その特性を表２に示す。ここで、実施例６は異種元素として１．０ｗｔ％のＳｉとなるようＳｉＯ$_2$を、実施例７は異種元素として２．０ｗｔ％のＣａとなるようＣａＣＯ$_3$を利用した。

[0071] 実施例８

表１記載の製造条件に従って、前記実施例１で得られた酸化鉄粒子粉末１ｋｇに、表面処理剤としてシランカップリング剤（メチルトリエトキシシラン）を１５ｇ用い、混合装置ヘンシェルミキサーを用いて表面処理を行った。得られた粉体特性を表２に示す。

[0072] 実施例９～１０

表１記載の製造条件に従って、前記実施例１で得られた酸化鉄粒子粉末に種々の表面処理剤（アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、及びジルコニウムテトラキスアセチルアセトネート）を乾式混合して、摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。その特性を表２に示す。

[0073] 比較例１

実施例１で使用したゲーサイト粉末１ｋｇとポリビニルアルコール１０ｇとポリカルボン酸アンモニウム塩１０ｇと水１ｋｇをボールミルで２時間混合したこのスラリーをスプレードライで造粒及び乾燥を行い、未焼成のまま

複合体粒子とした。得られた複合体粒子の諸特性を表２に示す。

[0074] 比較例２、３

酸化鉄原料の配合割合、樹脂及び分散剤の添加量を変化させた以外は比較例１と同様にして、摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。このときの製造条件を表１に、得られた摩擦材用酸化鉄粒子粉末の諸特性を表２に示す。

[0075] 比較例４

酸化鉄原料の配合割合、樹脂及び分散剤の添加量、焼成温度、焼成雰囲気を変化させた以外は実施例１と同様にして、摩擦材用酸化鉄粒子粉末を得た。このときの製造条件を表１に、得られた摩擦材用酸化鉄粒子粉末の諸特性を表２に示す。

[0076] [表1]

	酸化鉄出発原料(wt%)					添加物重量部(%)		焼成温度	焼成	表面処理	
	球状 Fe_3O_4	針状 Fe_2O_3	不定形 $\alpha-Fe_2O_3$	針状 $\alpha-Fe_2O_3$	針状 $\alpha-FeOOH$	樹脂	分散剤	[℃]	雰囲気	種類	wt%
比較例１					100.0	1.0	1.0	−	−	なし	0.0
比較例２			100.0			0.5	0.5	−	−	なし	0.0
比較例３	100.0					2.0	0.5	−	−	なし	0.0
比較例４	100.0					3.0	1.0	850	大気	なし	0.0
実施例１					100.0	1.0	0.5	600	窒素	なし	0.0
実施例２					100.0	1.0	0.5	750	窒素	なし	0.0
実施例３					100.0	2.5	1.0	650	窒素	なし	0.0
実施例４				100.0		0.5	0.2	700	窒素	なし	0.0
実施例５		100.0				1.5	0.5	775	窒素	なし	0.0
実施例６		50.0			50.0	1.0	0.5	500	窒素	なし	0.0
実施例７				50.0	50.0	2.0	1.0	400	窒素	なし	0.0
実施例８					100.0	1.0	0.5	600	窒素	Si	1.5
実施例９					100.0	1.0	0.5	600	窒素	Al	1.0
実施例10					100.0	1.0	0.5	600	窒素	Zr	0.5

[0077] [表2]

	結晶相重量%(wt%)				色相		一次粒子形状	BET (m^2/g)	凝集粒子平均粒子径D_{50} (μm)	真比重 (g/cm^3)	カーボン量 (wt%)	圧壊強度 (MPa)	D_{50}／BET換算粒径
	Fe_3O_4	$\alpha-Fe_2O_3$	$\alpha-FeOOH$	FeO	a*	b*							
比較例１			100.0		11.4	53.1	針状	7.1	85.1	3.8	1.6	1.2	379
比較例２		100.0			23.7	18.5	不定形	5.1	92.1	4.8	0.7	0.6	375
比較例３	100.0				0.8	0.4	球形	5.2	50.3	4.3	1.6	0.8	190
比較例４		100.0			12.6	7.4	不定形	1.0	34.2	5.1	0.2	0.7	29
実施例１	100.0				0.4	0.7	針状	10.7	62.5	5.0	0.2	5.7	557
実施例２	83.5			16.5	0.2	0.5	針状	5.0	43.3	5.1	0.1	37.1	184
実施例３	92.8			7.2	0.4	0.6	針状	10.2	26.0	5.0	0.2	6.6	221
実施例４	96.3	3.7			0.6	0.8	針状	6.7	55.4	5.1	0.1	23.0	316
実施例５	78.4			21.6	0.1	0.4	針状	4.2	97.0	5.2	0.03	58.2	353
実施例６	100.0				0.5	0.7	針状	18.0	58.3	4.6	0.3	3.2	840
実施例７	87.3	12.7			1.6	1.8	針状	26.4	103.3	4.7	0.4	1.5	2136
実施例８	100.0				0.4	0.7	針状	8.6	62.5	5.0	0.5	7.1	448
実施例９	100.0				0.4	0.7	針状	9.1	62.5	5.0	0.4	6.5	474
実施例10	100.0				0.4	0.7	針状	9.7	62.5	5.0	0.3	6.3	505

[0078] 得られた摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、ＢＥＴ換算粒径に対する凝集粒子の平均粒径D_{50}の比（D_{50}／ＢＥＴ換算粒径）が１００～３０００であり、適度な多孔度を有しており、摩擦材として使用した時にガス抜けに優れていることが推定できた。

産業上の利用可能性

[0079] 本発明に係る摩擦材用酸化鉄粒子粉末は、圧壊強度が高く、比表面積も高いため、研磨性に優れると共に十分なガス抜け性能を有し、摩擦材用酸化鉄粒子粉末として好適である。また、凝集粒子の平均粒径が大きく、該粒度分布がシャープであるため樹脂への分散性向上も期待できる。尚、本発明は摩擦材用途に限定するものではなく、研磨材として用いても構わない。

請求の範囲

[請求項1] マグネタイト結晶相が主成分であり、一次粒子の形状が針状であり、凝集粒子の平均粒径が１０～１５０μｍであり、異種元素を０．０１～２．０ｗｔ％含むことを特徴とする摩擦材用酸化鉄粒子粉末。

[請求項2] 前記異種元素がＣ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｂ、Ｐ、Ｃａ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｓｉ、Ｍｇ、Ｚｎ、Ｎｉ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｃｏから選ばれる１種以上である請求項１記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末。

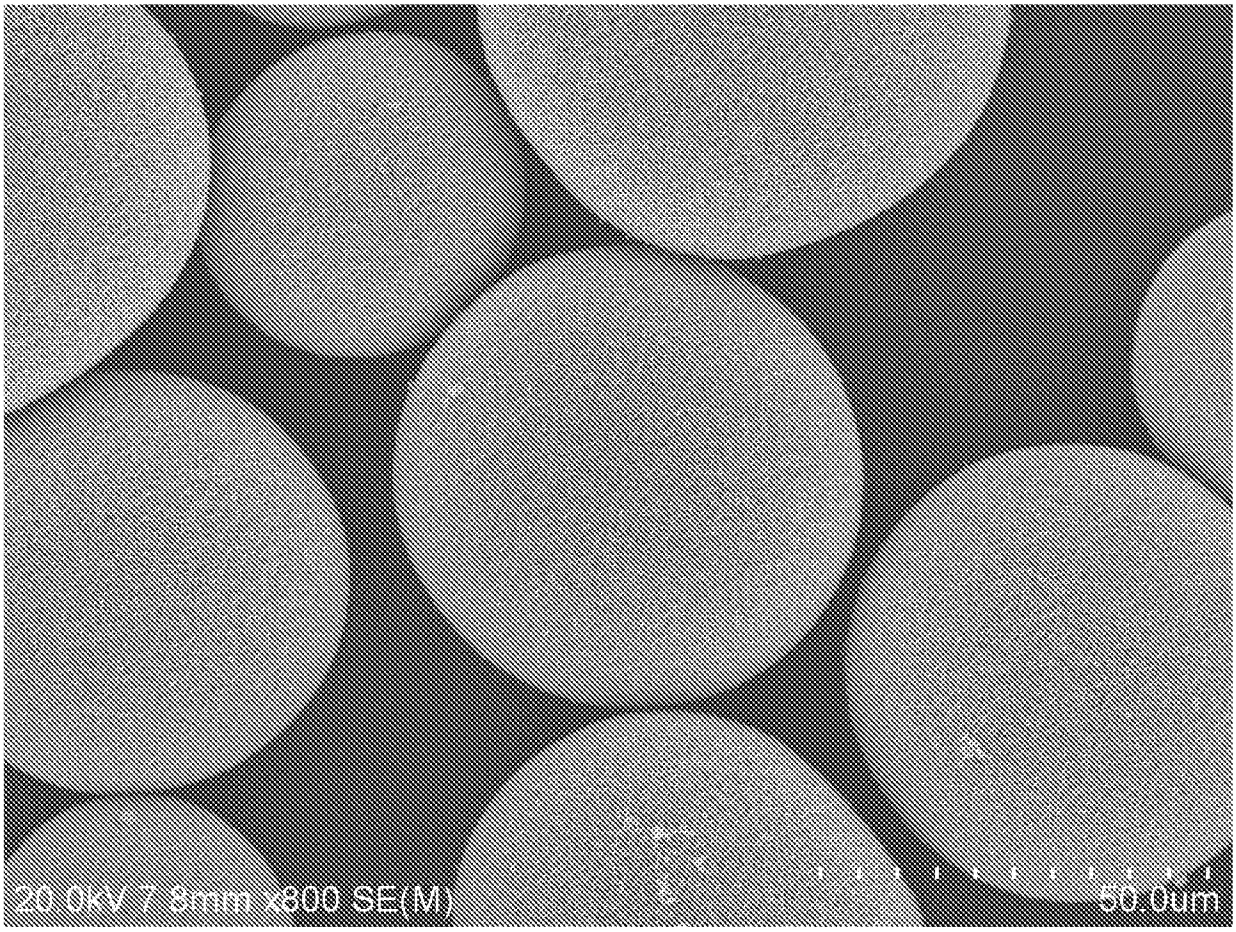
[請求項3] 真比重が４．５～５．４ｇ／ｃｍ^{3}である請求項１又は２記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末。

[請求項4] ＢＥＴ比表面積が３～６０ｍ^2／ｇである請求項１～３のいずれかに記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末。

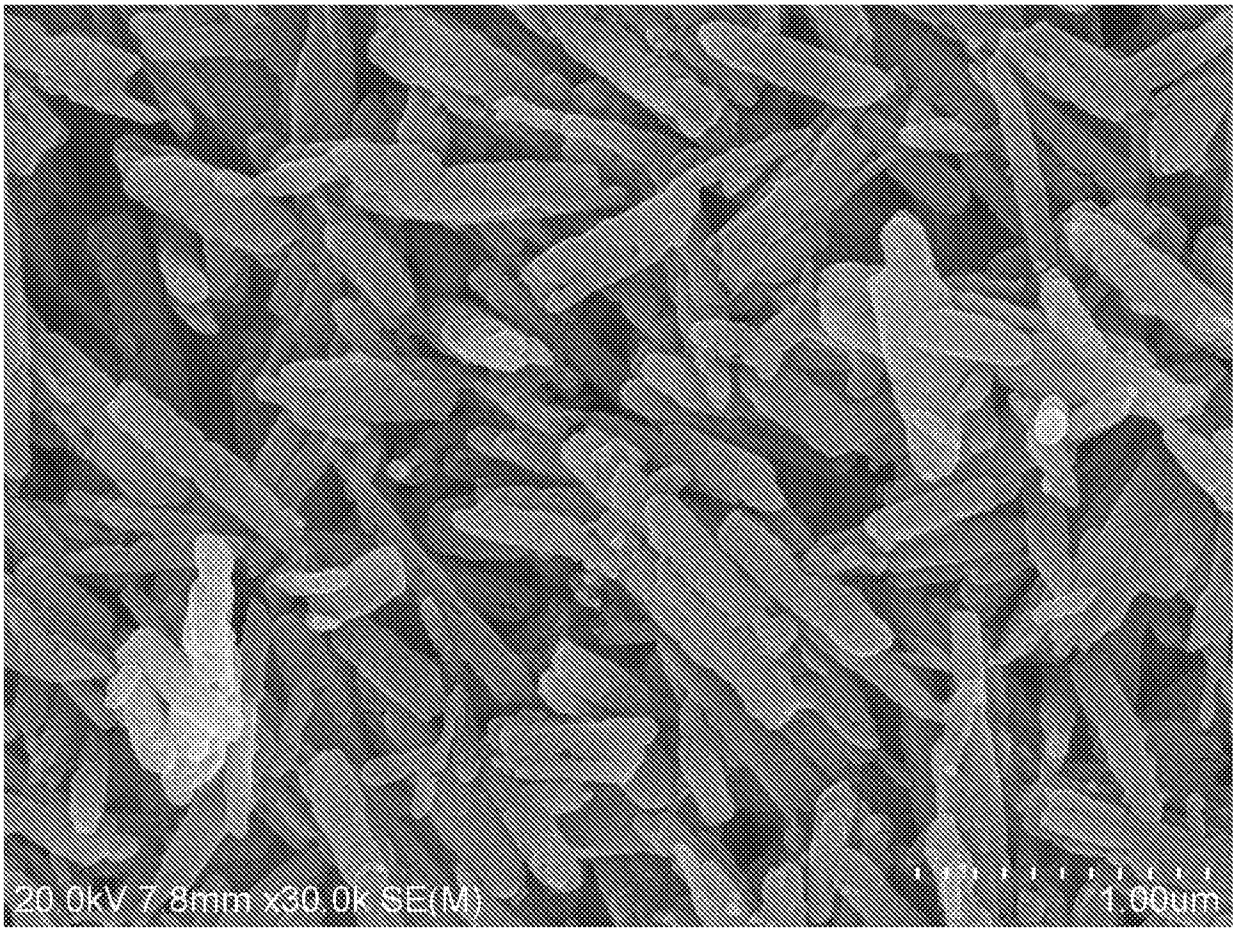
[請求項5] 圧壊強度が１．０～１００ＭＰａである請求項１～４のいずれかに記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末。

[請求項6] Ｓｉ，Ａｌ，Ｚｒ，Ｔｉ，Ｚｎ，Ｐから選ばれる一種以上の化合物又は有機系表面処理剤で被覆された請求項１～５のいずれかに記載の摩擦材用酸化鉄粒子粉末。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/012608

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C01G49/08(2006.01)i, *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)
C01G49/08, C09K3/14, F16D69/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-211054 A (Toda Kogyo Corp.), 01 November 2012 (01.11.2012), claims; paragraphs [0001], [0021], [0037] & US 2014/0051020 A1 claims; paragraphs [0001], [0054], [0072] & WO 2012/133645 A1 & EP 2692692 A1 & CN 103459320 A	1-6
Y	JP 2000-178538 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 June 2000 (27.06.2000), paragraph [0007] (Family: none)	1-6
P,X	WO 2016/175284 A1 (Toda Kogyo Corp.), 03 November 2016 (03.11.2016), claims; examples; paragraph [0031] (Family: none)	1-6

☐ 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	Date of mailing of the international search report
01 June 2017 (01.06.17)	13 June 2017 (13.06.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０１２６０８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C01G49/08(2006.01)i, 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.　C01G49/08, 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	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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 (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (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
Y	JP 2012-211054 A (戸田工業株式会社) 2012.11.01, 特許請求の範囲、［０００１］、［００２１］、［００３７］ & US 2014/0051020 A1, Claims, [0001], [0054], [0072] & WO 2012/133645 A1 & EP 2692692 A1 & CN 103459320 A	1-6
Y	JP 2000-178538 A (日立化成工業株式会社) 2000.06.27, ［０００７］ (ファミリーなし)	1-6

☑　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 ０１．０６．２０１７	国際調査報告の発送日 １３．０６．２０１７
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）　４Ｇ　４０３５ 小野　久子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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
P,X	WO 2016/175284 A1 (戸田工業株式会社) 2016.11.03, 特許請求の範囲、実施例、［００３１］（ファミリーなし）	1-6