(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 194 981**

(51) Int. CI.:

***C10M 103/06*** (2006.01)
***F16D 69/02*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA TRAS OPOSICIÓN T5

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.1996 E 96909915 (9)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **13.01.2016 EP 0826022**

(54) Título: **Mezclas de guarnición de fricción y guarniciones de fricción**

(30) Prioridad:

**17.05.1995 AT 83895**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente modificada:
**22.02.2016**

(73) Titular/es:

**TRIBOTECC GMBH (100.0%)**
**Kärntner Strasse 7**
**1010 Wien, AT**

(72) Inventor/es:

**GERINGER, MICHAEL**

(74) Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 194 981 T5**

## DESCRIPCIÓN

Mezclas de guarnición de fricción y guarniciones de fricción

La invención se refiere a una mezcla de guarnición de fricción para guarniciones de freno o de embrague que colaboran con una parte opuesta de fricción, que está compuesta de metales, que pueden estar presentes en forma de fibras o de polvo, de substancias de relleno, de lubricantes, de aglutinantes y de componentes orgánicos. Además, la invención se refiere a guarniciones de freno y de embrague, que están constituidas por una mezcla de guarnición de fricción unida de este tipo. La guarnición está especialmente unida con resina. La invención se representa en las reivindicaciones 1 a 5. Por ejemplo, $MoS_2$ como sulfuro es un lubricante sólido conocido desde hace mucho tiempo para la configuración de una película de lubricante sólido entre superficies, que deben deslizarse relativamente entre sí. $MoS_2$ y otros sulfuros metálicos son utilizados también como componentes de composiciones de deslizamiento, que están constituidas, por ejemplo, principalmente por PFFE, por lo tanto, por ejemplo, cáscaras de cojinetes de fricción o casquillos de fricción, para reducir la fricción superficial.

Así, por ejemplo, el documento US 4 261 741 A describe una aleación anti-fricción, que contiene hierro, molibdeno y azufre, como material de deslizamiento superficial y se compara con $MoS_2$, en cambio la aleación debe presentar propiedades de deslizamiento mejoradas. El documento US 3 851 045 A se refiere a lantánido ternario / calcogenuros de metales de transición, que se pueden utilizar como lubricantes sólidos con propiedades de deslizamiento a alta temperatura, por ejemplo como superficies de deslizamiento. Se comparan en el efecto de lubricación con $MoS_2$ y grafito.

Algunos sulfuros metálicos conocidos como lubricantes sólidos se emplean también ya en un campo técnico totalmente diferente, a saber, en la fabricación de elementos de fricción, como pastillas de freno, mordazas de freno, guarniciones de freno y de embrague, cuya finalidad no es evitar la fricción, sino la generación de fricción.

Por lo tanto, es evidente que en el caso de aplicación de lubricantes sólidos en guarniciones de fricción, la finalidad no es o puede ser la reducción de la fricción. En su lugar, es más bien la estabilización del desarrollo de la fricción, con lo que se consigue una disminución de los procesos abrasivos, lo que repercute de forma positiva sobre el comportamiento de desgaste y de vibración. En el caso de aplicación de determinados lubricantes sólidos, se muestra como efecto secundario altamente deseable una estabilización significativa del coeficiente de fricción, es decir, la dependencia perturbadora del coeficiente de fricción y, por lo tanto, del efecto de frenado respecto de la temperatura. Se suprimen en gran medida la presión y la velocidad. A partir del hecho de que se conoce una substancia como lubricante sólido, no se puede deducir nada sobre su idoneidad en guarniciones de fricción.

Entre las substancias lubricantes sólidas especiales, utilizadas también en guarniciones de fricción, se conocen mejor grafito y disulfuro de molibdeno, pero existen todavía una serie de otros sulfuros metálicos, que encuentran aplicación casi solamente en guarniciones de fricción y se diferencian claramente de los mencionados anteriormente, sobre todo en lo que se refiere a la estabilización del valor de la fricción.

La invención se refiere a una mezcla de guarnición de fricción para guarniciones de freno y de embrague que colaboran con una parte opuesta de fricción, que está compuesta de metales, que pueden estar presentes en forma de fibras o de polvo, de substancias de relleno, de lubricantes, de aglutinantes y de componentes orgánicos.

Además, la invención se refiere a guarniciones de freno y de embrague, que están constituidas por una mezcla de guarnición de fricción unida de este tipo.

La guarnición está unida especialmente con resina.

La invención se representa en las reivindicaciones de patente 1 a 5.

En este contexto, merece la pena mencionar tales como EP 497 751 así como A 399 162, que se ocupan de diferentes sulfuros metálicos o bien de combinaciones de ellos.

Un lubricante sólido conocido y extendido para guarniciones de fricción es sulfuro de plomo que, en virtud de la sensibilización ecológica creciente contra los metales pesados, está disponible para aplicaciones futuras, pero en una medida cada vez más reducida. Sin embargo, las propiedades buenas y estimadas de este material han prácticamente imposible, según el estado actual de la técnica, una sustitución por sulfuro de plomo sin mermas de la calidad en la guarnición de fricción.

Desde hace muchos años se están realizando esfuerzos para producir a través de la combinación de los más diferentes lubricantes sólidos, sobre la base de grafitos, sulfuros, fluoruros, fosfatos, etc., mezclas sinérgicas con efectos extraordinarios, ver a este respecto los documentos DE 25 14 575, DE 35 13 031 o EP 328 514. Sin

embargo, hasta ahora no se ha conseguido todavía obtener con estas o similares combinaciones efectos satisfactorios en ningún aspecto.

También las combinaciones descritas en el documento A 399 162, sobre la base de sulfuros de cobre, con las de zinc, antimonio, molibdeno, estaño, volframio y titanio dejan todavía mucho que desear con respecto a su efecto, a pesar de sus propiedades generalmente favorables. Sulfuros todavía menos extendidos, como los de bismuto, no representan una solución satisfactoria.

Ahora se ha encontrado de una manera sorprendente que una serie de sulfuros bimetálicos y trimetálicos proporcionan resultados excelentes en su aplicación como lubricante sólido, especialmente en guarniciones de fricción, entre otros, resultados esencialmente más favorables que las mezclas similares en cuanto a la composición de sulfuros de un metal.

De acuerdo con ello, se propone, según la invención, sobre todo un lubricante sólido, especialmente para guarniciones de fricción, con preferencia unidas con resina, a base de sulfuros metálicos, con la característica de que contiene o está constituido por al menos una composición de la fórmula

$$M1_lM2_mM3_mS_x$$

en la que M, M2 y M3 representan, respectivamente, un metal de la serie Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, W, Sb, Sn y Bi, S designa azufre, y los índices comprenden los intervalos l = 1-5, m = 1-5, n = 0-5 y x = 2-8.

Con preferencia, el lubricante sólido es una mezcla polifásica de sulfuro, especialmente una combinación de al menos un compuesto de la fórmula

$$M1_lM2_mM3_mS_x$$

con uno o varios sulfuros de Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, W, Sb, Sn y Bi.

Además, se proponen mezclas de guarnición de fricción y guarniciones de fricción, que contienen tales lubricantes sólidos.

Se conocen por la literatura sulfuros bimetálicos y trimetálicos del grupo indicado anteriormente y existen también como minerales; solamente como ejemplos se mencionan (los minerales correspondientes entre paréntesis) $Cu_2FeSnS_4$ (estannito), $Cu_2FeSn_3S_8$ (rodoestannito), $Cu_2SnS_4$ (kurmanito), $Mn_2SnS_4$, $SnFe_2S_4$, $Cu_2TiS_4$.

Los sulfuros bimetálicos y trimetálicos propuestos según la invención como lubricantes sólidos se pueden producir según los procedimientos usuales respectivos para la producción de sulfuros, es decir, a través de sulfuración (calentamiento de polvos metálicos con azufre o polisulfuros) o haciendo reaccionar hidróxidos u óxidos con sulfuro de amonio o H2S por vía química húmeda o vía seca.

Típicamente, los sulfuros polimetálicos se pueden producir también a través de una fase de fusión, por ejemplo a través de fusión conjunta de sulfuros puros binarios con exclusión de aire, resultando con frecuencia mezclas de varias fases diferentes. Igualmente se conoce por la literatura la precipitación química húmeda de sulfuros polimetálicos. Se ha mostrado que también en el caso de la sulfuración de aleaciones metálicas y de mezclas de polvos metálicos se producen, en parte, sulfuros polimetálicos, lo que se puede constatar a través de difracción radiológica o a través del microscopio de electrones con la ayuda de la microsonda.

A continuación se explica en detalle la invención con la ayuda de ejemplos no limitativos.

**Ejemplos:**

Para la comparación de los sulfuros según la invención con lubricantes sólidos conocidos se ha utilizado una receta típica que es interesante para los frenos de disco. La receta sin sulfuros se mezcla en una mezcladora de reja de arado con cabezal de cuchillas. Para la producción de probeta se incorporaron a la premezcla posteriormente los lubricantes sólidos comparativos en porciones constantes, se prensaron en una prensa de laboratorio regulada en la presión y en la temperatura para formar guarniciones de frenos de disco usuales para vehículos y se sometieron a ensayo en un banco de pruebas Krauss.

La receta de ensayo presentaba la siguiente composición:

| | |
|---|---|
| Lana de acero | 10 % en peso |
| Polvo metálico | 15 % |
| Fibras | 9 % |
| Porciones orgánicas | 11 % |
| Substancias de fricción | 9 % |
| Substancias de relleno | 25 % |
| Grafitos | 13 % |
| Sulfuros | 8 % |

En programas de ensayo se prestó una atención especial a la estabilidad del coeficiente de fricción y a las propiedades de desgaste con cargas altas, porque en estas condiciones se tienen especialmente en cuenta las propiedades favorables de los sulfuros. Se seleccionó el programa de ensayo siguiente:

1.) Fase inicial con 100 Stopps para el acondicionamiento de las superficies:

2.) Ensayo-v: 6 ciclos con 5 Stopps respectivos en serie, comenzando cada ciclo a 100 ºC, a continuación 7 ciclos con 10 Stopps respectivos en serie, a una velocidad que corresponde a 140 km/h y una presión de 20 bares;

3.) Ensayo-p: de una manera similar al ensayo-v a una velocidad que corresponde a 60 km/h y una presión de 50 bares.

Se elevó la temperatura durante los ciclos de 10 Stopps aproximadamente a 550 ºC, con lo que durante el desarrollo del ensayo se cubrió un perfil de temperatura de 100 – 550 1C. Como magnitudes características se determinaron la modificación del coeficiente de fricción dentro de este perfil de la temperatura así como el desgaste total de las guarniciones durante el ensayo, separados en cada caso para el ensayo v y en ensayo p.

Los resultados de las series de ensayos se deducen de las tablas siguientes. En este caso, PW-v y PW-p significan los desgaste de la guarnición en el ensayo v y en el ensayo p, evaluados en cada caso como reducción del peso en gramos por guarnición, dMy-v y dMy-p significan la oscilación del coeficiente de fricción dentro de un ciclo de ensayo de 100 a 550 º, donde los resultados positivos aluden a una disminución del coeficiente de fricción a altas temperaturas.

| **Lubricante sólido** | **dMy-v** | **dMy-p** | **PW-v** | **PW-p** |
|---|---|---|---|---|
| Productos comparativos | | | | |
| PbS | -0,12 | -0,02 | 6,9 | 6,2 |
| $Cu_2S$ | -0,02 | 0,12 | 5,0 | 9,2 |
| $MoS_2$ | 0,11 | 0,08 | 13,5 | 12,5 |
| FeS | 0,05 | 0,05 | 6,5 | 8,7 |

**Ejemplo 1:**

Para la ilustración de las diferencias de las mezclas y de las combinaciones según la invención se comparó una mezcla de $Cu_2S$ (56 %) y ZnS (44 %) (mezcla 1) con la combinación 1. Ésta se obtuvo a través de sulfuración de

polvo de latón (Cu/Zn 60:40). La combinación 1 y la mezcla 1 contenían los mismos porcentajes de Cu, Zn y S, sin embargo se diferenciaban claramente en sus difractogramas radiológicos.

| **Lubricante sólido** | **dMy-v** | **dMy-p** | **PW-v** | **PW-p** |
|---|---|---|---|---|
| Mezcla 1 | 0,03 | 0,18 | 13,7 | 15,2 |
| Combinación 1 | 0,02 | 0,14 | 12,5 | 11,8 |

Se reconocen mejoras claras en las propiedades de la guarnición a alta temperatura, lo que repercute en una menor caída del coeficiente de fricción y en un desgaste reducido frente a la mezcla de los sulfuros binarios.

**Ejemplo 2:**

Aquí se compararon mezclas de sulfuros binarios con combinaciones, que presentaban las mismas relaciones de los elementos, pero se produjeron a través de sulfuración de mezclas de polvos metálicos, pudiendo configurarse las fases ternarias y cuaternarias según la invención. Se sometieron a ensayo las siguientes composiciones.

| **Composición** | **$Cu_2S$** | **$TiS_2$** | **MnS** | **SnS** | **FeS** | **$Bi_2S_3$** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Mezcla 2 | 80 | 20 | | | | |
| Mezcla 3 | 45 | | 50 | 5 | | |
| Mezcla 4 | 50 | | | 40 | 10 | |
| Mezcla 5 | 50 | | | | 20 | 30 |
| Mezcla 6 | 30 | | | 40 | | 30 |

La diferencia en la composición molecular entre las mezclas 2 – 6 y las combinaciones 2 – 6 se manifiesta en la aparición de fases sulfuro ternario y cuaternario en las combinaciones. A través de difracción radiológica se pueden verificar las siguientes fases ternaria y cuaternaria:

Combinación 2: $CuTi_{2.05}S_4$

Combinación 3: $Mn_2SnS_4$

Combinación 4: $Cu_3SnS_4$, $Cu_3Sn_2S_7$, $Cu_2FeSnS_4$, $Cu_2FeSn_3S_2$

Combinación 5: $CuFe_2S_3$, $Cu_2FeS_3$, $CuBiS_2$

Combinación 6: $Cu_2SnS_3$, $Cu_3SnS_4$, $CuBiS_2$.

Cuando se emplean las mezclas y combinaciones descritas en el ciclo de ensayo descrito al principio se obtienen los siguientes valores:

| **Lubricante sólido** | **dMy-v** | **dMy-p** | **PW-v** | **PW-p** |
|---|---|---|---|---|
| Mezcla 2 | -0,02 | 0,10 | 5,3 | 8,4 |
| Mezcla 3 | 0,0 | 0,10 | 7,5 | 15,7 |
| Mezcla 4 | 0,0 | 0,0 | 6,0 | 6,3 |
| Mezcla 5 | -0,05 | 0,01 | 5,2 | 6,1 |
| Mezcla 6 | -0,08 | -0,01 | 62 | 6,8 |

| Productos según la invención | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Combinación 2 | -0,02 | 0,06 | 5,5 | 5,8 |
| Combinación 3 | -0,04 | 0,06 | 6,7 | 13,5 |
| Combinación 4 | -0,04 | 0,0 | 4,8 | 5,1 |
| Combinación 5 | -0,12 | -0,03 | 4,2 | 5,2 |
| Combinación 6 | -0,15 | -0,03 | 5,7 | 6,1 |

Los ejemplos indicados muestran las mejoras de las combinaciones según la invención frente a las mezclas binarias, donde tanto los valores de desgaste como también la estabilidad del coeficiente de fricción pueden ser influenciados de manera favorable.

En las substancias puras mostradas al principio como ejemplos comparativos llama la atención especialmente el enorme potencial de estabilización del sulfuro de plomo, que conduce, especialmente bajo carga de velocidad, a un coeficiente de fricción que se eleva con la temperatura y, por lo tanto, a una sobreestabilización. También bajo carga de presión existe una sobreestabilización, aunque más reducida, del coeficiente de fricción. Los otros sulfuros binarios listados muestran irrupciones claras del coeficiente de fricción y en parte valores de desgaste esencialmente más elevados. A través de la mezcla adecuada de diferentes sulfuros se pueden compensar en parte las debilidades de los sulfuros individuales, sin que por ello se consiga, sin embargo, la calidad del sulfuro de plomo. Solamente a través de la estructura selectiva de las fases ternaria y cuaternaria según la invención en la mezcla se pueden producir combinaciones, que consigue en su calidad las buenas propiedades conocidas de los sulfuros de metales pesados.

**REIVINDICACIONES**

1- Utilización de un aditivo de lubricante sólido que contiene al menos un sulfuro de metal de la fórmula

$$M_l,M2_mM3_nS_x$$

como lubricante sólido, en donde M, M2 y M3 son diferentes entre sí y representan respectivamente un metal de la serie Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, W, Sb, Sn y Bi, donde S representa azufre, y los índices comprenden los rangos l = 1-5, m = 1-5, n = 0-5 y x = 2-8, para guarniciones de freno y de embrague que cooperan con una parte opuesta de fricción, que está compuesta por metales, que pueden estar presentes en forma de fibras o de polvo, de sustancias de relleno, de lubricantes, de aglutinantes y de componentes orgánicos, en una mezcla de guarnición de fricción.

2. Utilización de un aditivo de lubricante sólido según la reivindicación 1, caracterizada porque el / los sulfuro(s) metálico(s) está(n) presente(s) como una mezcla polifásica de sulfuro.

3. Utilización de un aditivo de lubricante sólido según la reivindicación 2, caracterizada porque el / los sulfuro(s) metálico(s) está(n) presente(s) como una combinación de al menos un compuesto de la fórmula

$$M1_lM2_mM3_nS_x$$

con uno o varios sulfuros de Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, W, Sb, Sn y Bi.