

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 788**

51 Int. Cl.:  
**C01G 23/00** (2006.01)  
**F16D 69/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **00909686 .8**  
96 Fecha de presentación: **16.03.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1170257**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2002**

54 Título: **Titanato de potasio laminar, procedimiento de producción y material de fricción**

30 Prioridad:  
**16.03.1999 JP 7091799**  
**07.10.1999 JP 28725999**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.07.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.07.2012**

73 Titular/es:  
**OTSUKA CHEMICAL COMPANY, LIMITED**  
**2-27, OTEDORI 3-CHOME, CHUO-KU**  
**OSAKA-SHI, OSAKA 540-0021, JP**

72 Inventor/es:  
**OGAWA, Hiroshi;**  
**TAKAHASHI, Shigeo;**  
**ITOI, Nobuki y**  
**INADA, Kousuke**

74 Agente/Representante:  
**Carpintero López, Mario**

**ES 2 384 788 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Titanato de potasio laminar, procedimiento de producción y material de fricción.

### **Campo técnico**

- 5 La presente invención se refiere a octatitanato de potasio laminar, hexatitanato de potasio laminar, tetratitanato de potasio laminar, procedimientos para producirlos y materiales de fricción.

### **Técnica anterior**

- 10 El octatitanato de potasio, ( $K_2O \cdot 8TiO_2$ ), el hexatitanato de potasio ( $K_2O \cdot 6TiO_2$ ) y el tetratitanato de potasio ( $K_2O \cdot 4TiO_2$ ) se producen generalmente en forma de compuestos fibrosos y se usan ampliamente como reforzadores de resina y materiales de fricción por sus propiedades superiores de resistencia de cristal y de aislamiento del calor.

- 15 Sin embargo, el octatitanato de potasio, hexatitanato de potasio y tetratitanato de potasio convencionales, debido a su forma fibrosa, sufren de los siguientes problemas: son voluminosos; muestran una escasa fluidez y tienden a trancarse en las paredes de un pasaje de alimentación durante su fabricación y terminan bloqueándolo. En la aplicación de reforzador de resina, muestran rendimientos de refuerzo insuficientes contra la fuerza ejercida en una dirección de torsión. Además, en la aplicación del material de fricción, se ha exigido que se suministren ventajosamente en forma laminar para asegurar un alto efecto en las superficies de fricción.

Sin embargo, el octatitanato de potasio, hexatitanato de potasio y tetratitanato de potasio no se han proporcionado en forma laminar hasta la fecha, debido a su favorecido mecanismo de crecimiento de cristal por el cual se cristalizan en la forma fibrosa.

### **Divulgación de la invención**

Es un objetivo de la presente invención proporcionar octatitanato de potasio laminar, hexatitanato de potasio laminar y tetratitanato de potasio laminar, procedimientos para producirlos y materiales de fricción que los utilizan.

La expresión "titanato de potasio laminar" se usará de aquí en adelante de forma colectiva para describir cuestiones comunes al octatitanato de potasio laminar, hexatitanato de potasio laminar y tetratitanato de potasio laminar.

- 25 El titanato de potasio laminar de la presente invención se caracteriza por tener un diámetro mayor medio de 1 - 100  $\mu m$  y una relación de aspecto de 3 - 500.

El procedimiento para producir el titanato de potasio laminar se caracteriza porque el titanato laminar se sumerge en una solución de hidróxido de potasio y posteriormente se calcina.

- 30 Ejemplos de titanatos laminares útiles incluyen aquellos obtenidos sometiendo titanato de magnesio y potasio laminar o titanato de litio y potasio laminar a un tratamiento con ácido.

- 35 En el procedimiento de producción de la presente invención, una temperatura de calcinación se mantiene preferiblemente dentro del rango de 400 - 700°C, más preferiblemente dentro del rango de 400 - 650°C, más preferiblemente dentro del rango de 450 - 650°C, más preferiblemente dentro del rango de 500 - 650°C para el caso del octatitanato de potasio laminar. En el caso del hexatitanato de potasio laminar, se mantiene preferiblemente dentro del rango de 600 - 800°C. En el caso del tetratitanato de potasio laminar, se mantiene preferiblemente dentro del rango de 700 - 800°C.

El material de fricción de la presente invención se caracteriza por contener el titanato de potasio laminar como un agente de control de la fricción. Preferiblemente, el titanato de potasio laminar está contenido en el material de fricción en la cantidad de 3 - 50% en peso.

### **Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 es una fotomicrografía de octatitanato de potasio laminar producido en el Ejemplo 1 cuando se toma con un microscopio electrónico de barrido (a una ampliación de 5.000X);

la Figura 2 es una fotomicrografía de octatitanato de potasio laminar producido en el Ejemplo 2 cuando se toma con un microscopio electrónico de barrido (a una ampliación de 5.000X);

- 45 la Figura 3 es una fotomicrografía de hexatitanato de potasio laminar producido en el Ejemplo 5 cuando se toma con un microscopio electrónico de barrido (a una ampliación de 5.000X);

la Figura 4 es un cuadro de difracción de rayos X de octatitanato de potasio laminar obtenido en el Ejemplo 1;

la Figura 5 es un cuadro de difracción de rayos X de octatitanato de potasio laminar obtenido en el Ejemplo 2;

la Figura 6 es un cuadro de difracción de rayos X de hexatitanato de potasio laminar obtenido en el Ejemplo 5; y

la Figura 7 es un cuadro de difracción de rayos X de tetratitanato de potasio laminar obtenido en el Ejemplo 6.

### **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

5 El titanato de potasio laminar de la presente invención es una sustancia laminar que tiene un diámetro mayor medio de 1 - 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 3 - 30  $\mu\text{m}$ , y una relación de aspecto media de 3 - 500, preferiblemente 3 - 100, más preferiblemente 5 - 20. El diámetro mayor medio, como se usa en la presente, se refiere a un denominado diámetro medio de partícula y su valor se determina mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser. La relación de aspecto media se refiere a una relación (diámetro mayor medio/diámetro menor medio) entre el diámetro mayor medio y un diámetro menor medio (grosor). La relación de aspecto media puede determinarse midiendo el diámetro menor medio (grosor) usando un microscopio electrónico de dispersión y después calculando su relación con el diámetro mayor medio. En este caso, la medición se realiza para aproximadamente 20 partículas que tienen grosores apreciables dentro de un campo visual del microscopio electrónico de dispersión y después se calcula una media aritmética de los diámetros menores medidos. Preferiblemente, el diámetro menor medio (grosor) está en el rango aproximado de 50 - 1.000 nm.

15 El procedimiento para producir titanato de potasio laminar, de acuerdo con la presente invención, se caracteriza por incluir las etapas de sumergir el titanato laminar en una solución de hidróxido de potasio para intercalar iones de potasio y después realizar la calcinación. El titanato laminar puede obtenerse proporcionando un compuesto desde el cual los aniones presentes entre sus capas pueden desintercalarse por un tratamiento con ácido y sometiendo al compuesto a dicho tratamiento con ácido. Ejemplos de dichos compuestos incluyen titanato de magnesio y potasio laminar y titanato de litio y potasio laminar. Estos compuestos pueden producirse de acuerdo con dichas técnicas como se define en la patente de japonesa abierta a inspección pública No. Hei 5-221795 y la solicitud de patente japonesa No. Hei 11-158086 presentada por el solicitante de la presente solicitud.

20 El titanato de magnesio y potasio laminar puede obtenerse combinando fuentes respectivas de titanio, potasio y magnesio, agregando un fundente a los mismos, efectuando una mezcla rigurosa de los mismos y después logrando la calcinación de la mezcla a 1.000 - 1.100°C durante 1 - 8 horas.

25 La fuente de titanio puede elegirse opcionalmente de compuestos que contienen óxido de titanio. Ejemplos específicos de fuentes de titanio incluyen óxido de titanio, minerales de rutilo, torta húmeda de hidróxido de titanio y titanía hidratada.

30 La fuente de potasio puede elegirse de compuestos que producen óxido de potasio cuando se exponen al calor. Ejemplos específicos de fuentes de potasio incluyen óxido de potasio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio y nitrato de potasio. Entre ellos, se prefiere el carbonato de potasio. Ejemplos de fuentes de magnesio incluyen hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio y fluoruro de magnesio.

35 Como estándar, dichas fuentes de titanio, potasio y magnesio se combinan en la relación de  $\text{Ti}:\text{K}:\text{Mg} = 4:2:1$  (relación molar). Sin embargo, se permite que cada fuente varíe dentro de una desviación de aproximadamente 5%. Si la relación de combinación se desvía en gran medida del estándar especificado anteriormente, algunas veces se produce la deposición desfavorable de  $\text{K}_2\text{MgTi}_7\text{O}_{16}$ , que es un producto secundario que no es laminar.

Ejemplos de fundentes incluyen cloruro de potasio, fluoruro de potasio, molibdenato de potasio y tungstenato de potasio. Entre ellos, se prefiere el cloruro de potasio.

40 El fundente se agrega a la materia prima mencionada en la relación molar (materia prima:fundente) de 3:1 - 3:15, preferiblemente 3:3 - 3:10. Se vuelve económicamente ventajoso cuando se agrega una cantidad cada vez menor de fundente. Sin embargo, si su cantidad se reduce excesivamente, la estructura de cristal laminar puede colapsar desfavorablemente.

La calcinación puede realizarse usando una técnica opcional, tal como un horno eléctrico u horno de mufla. Para la producción en masa, se prefiere usar un procedimiento que implica formar a presión la materia prima preparada en forma de un ladrillo o cilindro y calcinar la materia prima formada en un horno de túnel.

45 Preferiblemente, la calcinación se logra a una temperatura entre 1.000 - 1.100°C durante 1 - 24 horas. La tasa a la cual se eleva o se reduce la temperatura no se especifica particularmente, pero preferiblemente está en general en el rango de 3 - 7°C/min. Se obtiene un producto laminar de mayor tamaño con una temperatura de calcinación en aumento, pero una temperatura de calcinación que exceda los 1.100°C generalmente es indeseable porque hace que el producto se funda a dicha temperatura y esto afecta su forma. Una mayor duración de la calcinación resulta en la obtención de partículas de mayor tamaño.

50 Después de la calcinación, el producto puede someterse a una desintegración húmeda por la cual se tritura y se muele, como por ejemplo, mediante un triturador de mandíbula y un molino de púas, y se dispersa en agua para formar una suspensión de aproximadamente 5 - 10% que se agita posteriormente. Cuando es necesario, el producto desintegrado se clasifica, se filtra y se seca adicionalmente para obtener titanato de magnesio y potasio laminar. Este titanato de magnesio y potasio laminar tiene un diámetro mayor medio en el rango de aproximadamente 3 - 30  $\mu\text{m}$  y es adecuado para usar como una materia prima de tamaño relativamente pequeño para el titanato de potasio

laminar de la presente invención.

El titanato de litio y potasio puede producirse, por ejemplo, combinando fuentes respectivas de titanio, potasio y magnesio, agregando un fundente a los mismos, efectuando una mezcla rigurosa de los mismos y después manteniendo la mezcla a 825 - 1.150°C durante 1 -12 horas.

- 5 Las fuentes de titanio y potasio aplicables y los fundentes se describieron anteriormente al describir la producción de titanato de magnesio y potasio.

Las fuentes de litio aplicables pueden elegirse adecuadamente de compuestos que producen óxido de litio cuando se calientan. Ejemplos incluyen carbonato de litio, nitrato de litio y similares.

- 10 Como estándar, dichas fuentes de titanio, potasio y magnesio se combinan en la relación de Ti:K:Mg = 1,73:0,8:0,27 (relación molar). Sin embargo, se permite que cada fuente varíe dentro de una desviación de aproximadamente 5%. Preferiblemente, se agrega el fundente a una masa unitaria de la materia prima en la relación de 1 - 4 (relación molar). La adición del fundente en una cantidad excesivamente pequeña resulta en la imposibilidad de obtener un producto laminar. Por otra parte, es económicamente desventajoso cuando se agrega una cantidad excesivamente mayor del fundente.

- 15 Las etapas de desintegración, clasificación, filtrado y secado pueden efectuarse con los mismos medios que se emplean en la producción del titanato de magnesio y potasio.

El titanato de litio y potasio resultante tiene un diámetro mayor medio en el rango aproximado de 10 - 100 µm y es adecuado para usar como una materia prima de tamaño relativamente grande para el titanato de potasio laminar de la presente invención.

- 20 Ejemplos de ácidos usados para tratar estos compuestos para el desintercalado incluyen ácidos minerales tales como ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido clorhídrico. Preferiblemente, el tratamiento con ácido se logra mediante una agitación continuada hasta que los aniones presentes entre las capas del compuesto se dejen eluir casi por completo a partir de una solución de 1 mol/litro (1N) de dicho ácido. La agitación se continúa generalmente durante aproximadamente 5 - 8 horas.

- 25 El titanato laminar obtenido después se lava con agua y se transfiere a la siguiente etapa de intercalado de iones de potasio. Una elección de condiciones específicas de las etapas que siguen la etapa de intercalado determina el tipo del titanato laminar producido: octatitanato de potasio laminar, hexatitanato de potasio laminar o tetratitanato de potasio laminar. Los casos en los cuales el octatitanato de potasio laminar, hexatitanato de potasio laminar y tetratitanato de potasio laminar se producen pueden describirse por separado a continuación.

- 30 (Producción de octatitanato de potasio laminar)

El intercalado de iones de potasio puede realizarse del siguiente modo. El titanato laminar obtenido anteriormente se forma en una suspensión acuosa de hidróxido de potasio de aproximadamente 1 - 30%, preferiblemente aproximadamente 5 - 20% y después se agita. La agitación se continúa mientras que la concentración de hidróxido de potasio en la suspensión se mantiene a un pH de suspensión no menor que 11,5 pero por debajo de 13, preferiblemente no menos de 12 pero menor que 13, más preferiblemente alrededor de 12. Durante la agitación, puede agregarse hidróxido de potasio, si es necesario, para mantener el pH de la suspensión dentro del rango especificado. La agitación se continúa preferiblemente durante 1 hora o más, más preferiblemente 5 - 10 horas.

- 35 Si el pH excede 13, la producción secundaria de hexatitanato de potasio puede aumentar en la siguiente etapa. Si el pH cae por debajo de 11,5, la producción secundaria de titanato de potasio puede aumentar. Por consiguiente, no se desea ningún caso.

Después de completar el intercalado, la suspensión se filtra, se lava con agua y se seca. La calcinación posterior a una temperatura de 400 - 700°C, preferiblemente 400 - 650°C, más preferiblemente 450 - 650°C, más preferiblemente 500 - 650°C, resulta en la obtención de octatitanato de potasio laminar. La calcinación puede efectuarse en hornos de túnel tales como un horno eléctrico, horno de mufla y horno rotatorio y hornos de rotación.

- 45 Si la temperatura de calcinación cae por debajo de 400°C, puede permanecer una humedad en el cristal. Por otra parte, si excede los 700°C, la producción secundaria de hexatitanato de potasio de óxido de titanio algunas veces puede aumentar. Por consiguiente, no se desea ningún caso.

(Producción de hexatitanato de potasio laminar)

- 50 El intercalado de iones de potasio puede realizarse del siguiente modo. El titanato laminar obtenido anteriormente se forma en una suspensión acuosa de hidróxido de potasio de aproximadamente 1 - 30%, preferiblemente aproximadamente 5 - 20% y después se agita. La agitación se continúa mientras que la concentración de hidróxido de potasio en la suspensión se mantiene a un pH de suspensión no menor que 13,5 pero por debajo de 14, preferiblemente alrededor de 13,75. Durante la agitación, puede agregarse hidróxido de potasio, si es necesario, para mantener el pH de la suspensión dentro del rango especificado. La agitación se continúa preferiblemente

durante 1 hora o más, más preferiblemente 5 - 10 horas.

Si el pH excede 14, la producción secundaria de hexatitanato de potasio y dititanato de potasio puede aumentar en la siguiente etapa. Si el pH está por debajo de 13,5, la producción secundaria de titanato de potasio puede aumentar en la siguiente etapa. Por consiguiente, no se desea ningún caso.

5 Después de completar el intercalado de iones de potasio, la suspensión se filtra, se lava con agua y se seca. La calcinación posterior a 600 - 800°C resulta en la obtención de hexatitanato de potasio laminar. La calcinación puede efectuarse en hornos de túnel tales como un horno eléctrico, horno de mufla y horno rotatorio y hornos de rotación. La duración de la calcinación es de preferiblemente 3 horas o más.

10 Si la temperatura de calcinación cae por debajo de 600°C, una estructura de cristal queda sin cambios en algunos casos para tomar la forma de lepidocrocita, resultando en la imposibilidad de obtener hexatitanato de potasio. Por otra parte, si excede 800°C, algunas veces se producen cristales en columna o fibrosos, en vez de cristales laminares. Por consiguiente, no se desea ningún caso.

(Producción de tetratitanato de potasio laminar)

15 El intercalado de iones de potasio puede realizarse del siguiente modo. El titanato laminar obtenido anteriormente se forma en una suspensión acuosa de hidróxido de potasio de aproximadamente 1 - 30%, preferiblemente aproximadamente 5 - 20% y después se agita. La agitación se continúa mientras que la concentración de hidróxido de potasio en la suspensión se mantiene a un pH de suspensión no menor que 14,5 pero por debajo de 16,3, preferiblemente en el rango aproximado de 15,0 - 15,5. Durante la agitación, puede agregarse hidróxido de potasio, si es necesario, para mantener el pH de la suspensión dentro del rango especificado. La agitación se continúa preferiblemente durante 1 hora o más, más preferiblemente 5 - 10 horas.

20 Si el pH excede 16,3, la producción secundaria de dititanato de potasio puede aumentar en la siguiente etapa. Si el pH está por debajo de 14,5, la producción secundaria de hexatitanato de potasio puede aumentar en la siguiente etapa. Por consiguiente, no se desea ningún caso.

25 Después de completar el intercalado de iones de potasio, la suspensión se filtra, se lava con agua y se seca. La calcinación posterior a 700 - 800°C resulta en la obtención de tetratitanato de potasio laminar. La calcinación puede efectuarse en hornos de túnel tales como un horno eléctrico, horno de mufla y horno rotatorio y hornos de rotación. La duración de la calcinación es de preferiblemente 3 horas o más.

30 Si la temperatura de calcinación cae por debajo de 700°C, una estructura de cristal queda sin cambios en algunos casos para tomar la forma de lepidocrocita, resultando en la imposibilidad de obtener tetratitanato de potasio o en la deposición de dititanato de potasio. Por otra parte, si excede 800°C, algunas veces se producen cristales en columna o fibrosos, en vez de cristales laminares. Por consiguiente, no se desea ningún caso.

35 En la etapa de intercalado, el hidróxido de potasio puede usarse en forma de un polvo, gránulo, solución acuosa o similar. Ejemplos de formas incluyen un gránulo de 85%p y una solución acuosa de 5 - 48%p. La forma del hidróxido de potasio, por ejemplo un polvo, gránulo, solución acuosa u otra forma, puede elegirse adecuadamente dependiendo del valor del pH objetivo de la solución acuosa.

Por conveniencia para los expertos en la técnica, las concentraciones de hidróxido de potasio estándares que se necesitan en cada etapa de intercalado para el ajuste a valores deseados de pH se indican a continuación; pH 12 (1,46 g/l), pH 12,5 (3,09 g/l), pH 13,0 (8,0 g/l), pH 13,5 (30,57 g/l), pH 14 (65,97 g/l), pH 15 (400 g/l) y pH 16,0 (480 g/l), respectivamente en el rango de temperatura de 18 - 20°C.

40 En la etapa de intercalado puede realizarse una adición de hidróxido de potasio (solución acuosa) o agua, mientras que se monitorea el pH de la suspensión, si es necesario, para mantener la suspensión dentro del rango de pH deseado.

45 El titanato de potasio laminar de la presente invención así obtenido tiene propiedades físicas similares a las del titanato de potasio fibroso, excepto por las propiedades derivadas de su forma y sistema de cristal. Como el titanato de potasio fibroso, es un compuesto estable y no tóxico.

50 También como el titanato de potasio fibroso, el titanato de potasio laminar, cuando se incorpora en una resina, sirve para mejorar una resistencia a la tensión, a la flexión u otra resistencia mecánica de la resina. Debido a su forma laminar, se espera que el titanato de potasio laminar proporcione otros efectos importantes, incluyendo la mejora de la suavidad de la superficie, la realización de propiedades de deslizamiento, construcción de resistencia contra una fuerza ejercida en una dirección de torsión y mejora de la resistencia al impacto Izod. Además, se espera que el titanato de potasio laminar ofrezca un efecto marcado cuando se aplica al material de fricción para frenos, que se describirá a continuación.

El material de fricción de la presente invención se caracteriza por contener el antemencionado titanato de potasio laminar de la presente invención como un agente de control de la fricción.

El titanato de potasio laminar se incorpora preferiblemente en el material de fricción en la cantidad de 3 - 50% en peso. El titanato de potasio laminar, si su cantidad cae por debajo de 3% en peso, puede no mejorar las propiedades de desgaste de fricción. Por otra parte, si su cantidad excede el 50% en peso, no se puede esperar que ninguna mejora adicional de las propiedades de desgaste de fricción resulte en una desventaja económica.

5 Específicamente, el material de fricción puede comprender, por ejemplo, fibras de base, un agente de control de la fricción y un aglutinante. Para ilustrar una formulación, se incorporan en el material de fricción 1 - 60 partes en peso de fibras de base, 20 - 80 partes en peso de un agente de control de la fricción, 10 - 40 partes en peso de un aglutinante y 0 - 60 partes en peso de otros componentes.

10 Ejemplos de fibras de base incluyen fibras de resina tales como fibras de aramida, fibras de metal tales como fibras de acero y fibras de bronce, fibras de carbono, fibras de vidrio, fibras cerámicas, lana de roca y pasta de madera. Estas fibras de base pueden someterse a un tratamiento de superficie con un aminosilano, epoxisilano, vinilsilano u otro agente de acoplamiento de silano, agente de acoplamiento de titanato o éster de fosfato para mejorar su dispersabilidad y adhesión a los aglutinantes.

15 Además del titanato de potasio laminar, el material de fricción de la presente invención puede contener un agente de control de la fricción adicional dentro del rango que no dificulta el efecto de la presente invención. Ejemplos de dichos agentes de control de la fricción incluyen polvos orgánicos tales como polvos de goma natural y sintética, vulcanizada o no vulcanizada, polvo de resina de cajú, polvo de resina y polvo de goma; polvos inorgánicos tales como negro de carbón, polvo de grafito, disulfuro de molibdeno, sulfato de bario, carbonato de calcio, arcilla, mica, talco, diatomita, antigorita, sepiolita, montmorillonita, zeolita, trititanato de sodio, pentatitanato de sodio y titanato de  
20 potasio fibroso; polvos de metal tales como cobre, aluminio, zinc y hierro; y polvos de óxidos tales como alúmina, sílice, óxido de cromo, óxido de titanio y óxido de hierro.

Ejemplos de aglutinantes incluyen aglutinantes orgánicos y aglutinantes inorgánicos. Ejemplos de aglutinantes orgánicos incluyen resinas termofraguantes tales como resina de fenol, resina de formaldehído, resina de melamina, resina epoxi, resina acrílica, resina de poliéster aromático y resina de urea; elastómeros tales como goma natural, goma de nitrilo, goma butadieno, goma estireno butadieno, goma de cloropreno, goma de poliisopreno, goma acrílica, goma de alto estireno y copolímero de estireno-propileno-dieno; resinas termoplásticas tales como una resina de poliamida, resina de polifenilensulfuro, resina de poliéter, resina de poliimida, resina de poliéter éter cetona y resina de poliéster cristalina líquida termoplástica. Ejemplos de aglutinantes inorgánicos incluyen alúmina sol, sílice sol y resinas de silicona.

30 Además de los componentes mencionados, el material de fricción de la presente invención puede contener adicionalmente un inhibidor de herrumbre, lubricante, abrasivo u otro componente, cuando se lo necesita.

El material de fricción de la presente invención muestra un coeficiente de fricción excelente y estable y resistencia al desgaste en un amplio rango de temperaturas, desde temperaturas bajas a altas. Por consiguiente, su uso para piezas de frenos, por ejemplo revestimientos de embragues, forros de freno y pastillas de freno, incorporados en dispositivos con frenos tales como automóviles, aviones, vehículos ferroviarios y aparatos industriales no sólo mejora y estabiliza sus funciones de freno sino que también extiende sus vidas útiles.

35 Debido a la inclusión del titanato de potasio laminar como un agente de control, el material de fricción de la presente invención muestra las siguientes acciones y efectos.

40 1) El agente de control de la fricción, dada su forma laminar, imparte propiedades de desgaste friccional estables al material de fricción;

2) El material de fricción, dada su alta relación de aspecto, imparte resistencia mejorada al material de fricción;

3) La alta fluidez del agente de control de la fricción facilita la preparación de una mezcla cruda; y

45 4) El material de fricción tiene una alta resistencia al calor y un coeficiente de fricción estable en un amplio rango de temperaturas, desde temperaturas bajas a altas.

### Ejemplos

La presente invención se describe a continuación con más detalle a través de los ejemplos.

#### Ejemplo 1

1. Síntesis de titanato de magnesio y potasio laminar ( $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$ )

50 Se mezclaron rigurosamente 13 kg de óxido de titanio anatasa, 6,06 kg de carbonato de potasio, 2,46 kg de hidróxido de magnesio y 8,48 kg de cloruro de potasio, junto con 3 litros de agua, usando un mezclador Henshel y después se prensó a una presión de 19,6 Mpa (200 kgf/cm<sup>2</sup>) en compactos similares a ladrillos, cada uno con un peso aproximado de 3 kg.

Estos compactos se colocaron en un camión y se transfirieron a un horno de túnel donde se calcinaron. La calcinación se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente esquema: dichos compactos se calentaron a 1050°C a una tasa de 5°C/min, se mantuvieron a esa temperatura durante tres horas y finalmente se enfriaron hasta la temperatura ambiente a una tasa de 5°C/min.

5 Los compactos calcinados se trituraron usando un triturador de mandíbula, se molieron en tamaños de varios nm y más pequeños usando un molino de púas, se dispersaron en agua para formar una suspensión al 10% y después se agitaron mediante una pala propulsora durante una hora para efectuar la desintegración. La suspensión se clasificó pasándola a través de un tamiz de malla 200 (tamaño de apertura del tamiz de 75 µm). Las partículas de polvo que quedaron en el tamiz se clasificaron sometiéndolas nuevamente a la desintegración en húmedo. Después de una  
10 secuencia de filtrado centrífugo y secado, 15,46 kg de titanato de magnesio y potasio laminar ( $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$ , un diámetro mayor medio de 4,6 Pm y una relación de aspecto media de aproximadamente 10). Su forma se confirmó a partir de la observación mediante un microscopio electrónico de dispersión (SEM) y su identificación se realizó mediante análisis de difracción de rayos X o de fluorescencia de rayos X. El diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser.

15 2. Desintercalado mediante un tratamiento con ácido

La cantidad total de titanato de magnesio y potasio laminar ( $K_{0,8}Mg_{0,4}Ti_{1,6}O_4$ ) obtenida en la etapa previa se dispersó en una solución preparada dejando 15,68 kg de ácido sulfúrico al 70% disolverse en 293,52 litros de agua para formar una suspensión al 5%. Esta suspensión se agitó mediante un impulsor durante aproximadamente 5 horas, se filtró, se lavó con agua y se secó. Como resultado, se obtuvieron 11,97 kg de titanato laminar ( $H_2Ti_2O_5$ ). El titanato  
20 laminar resultante tuvo casi la misma forma que el titanato de magnesio y potasio laminar. Su forma se confirmó mediante la observación con SEM y su identificación se realizó mediante análisis de difracción de rayos X o de fluorescencia de rayos X. Su diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser.

3. Intercalado de iones de potasio mediante un tratamiento alcalino

25 La cantidad total del titanato laminar obtenido en la etapa previa se dispersó en 112,29 litros de agua para formar una suspensión al 10%. La suspensión se agitó mediante un impulsor durante aproximadamente 5 horas, tiempo durante el cual se agregó hidróxido de potasio al 85% para mantener consistentemente la suspensión a un pH de alrededor de 12. Después, la suspensión se filtró, se lavó con agua y se secó a 110°C durante 2 horas. En total se agregaron 741 g de hidróxido de potasio al 85%.

30 4. Síntesis de octatitanato de potasio laminar

Después, el material resultante se calcinó en un horno eléctrico a 500°C durante 3 horas para obtener 13,36 kg de octatitanato de potasio laminar (un diámetro mayor medio de 4,2 µm y una relación de aspecto media de aproximadamente 10). Su forma se confirmó mediante la observación con SEM y su identificación se realizó  
35 mediante análisis de difracción de rayos X o de fluorescencia de rayos X. El diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser. El diámetro menor medio se determinó mediante la observación con SEM. La Figura 1 es una fotomicrografía SEM del octatitanato de potasio laminar obtenido. La Figura 4 es un cuadro de difracción de rayos X del octatitanato de potasio laminar obtenido.

### Ejemplo 2

40 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, excepto que el litio y potasio ( $K_{0,8}Li_{0,27}Ti_{1,73}O_4$ ) con un diámetro mayor medio de 9 µm y una relación de aspecto media de aproximadamente 10 se usó como materia prima, para producir octatitanato de potasio laminar. Se encontró que el octatitanato de potasio laminar resultante tenía un diámetro mayor medio de 9,4 µm y una relación de aspecto media de aproximadamente 10. Su forma se confirmó mediante la observación con SEM y su identificación se realizó mediante análisis de difracción de rayos X o de fluorescencia de rayos X. Su diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser y su diámetro menor medio se determinó mediante la observación con SEM. La  
45 Figura 2 es una fotomicrografía SEM del octatitanato de potasio laminar obtenido. La Figura 4 es un cuadro de difracción de rayos X del octatitanato de potasio laminar obtenido.

### Ejemplo 3

50 El titanato de litio y potasio laminar representado por  $K_{0,8}Li_{0,2}Ti_{1,8}O_4$  se convirtió en titanato laminar sometiéndolo a un tratamiento con ácido mediante ácido clorhídrico. Este titanato laminar se dispersó en una solución saturada acuosa de KOH que se ajustó posteriormente a un pH de aproximadamente 12 y se agitó durante 2 horas. Después del aislamiento por filtrado, los sólidos aislados se calcinaron a 60°C durante 2 horas. Como resultado, se obtuvo el octatitanato de potasio laminar.

**Ejemplo 4**

Se mezclaron 20 partes en peso del octatitanato de potasio laminar (con un diámetro mayor medio de 50 - 60  $\mu\text{m}$ , un diámetro menor medio (grosor) de 0,3  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto media de aproximadamente 180 - 200), 10 partes en peso de fibras de aramida (nombre del producto "Kevlar Pulp" con una longitud de fibra media de 3 mm, fabricado por Toray Co., Ltd.), 20 partes en peso de un aglutinante (resina de fenol) y 50 partes en peso de sulfato de bario. La materia prima mezclada se prensó provisoriamente a una presión de 300  $\text{kgf/cm}^2$  a temperatura ambiente durante un minuto, se integró en un molde (a una presión de 150  $\text{kgf/cm}^2$  a 170°C durante 5 minutos) y después se la sometió a un tratamiento de calor (a 180°C durante 3 horas). Después de retirarlo del molde, el producto se sometió a una maquina abrasiva. Como resultado, se obtuvo una pastilla de freno de prueba A (pieza de prueba JIS D 4411).

Se encontró que el agente de control de la fricción muestra una buena fluidez y permite la preparación fácil de la mezcla cruda.

**Ejemplo 5**1. Síntesis de titanato de magnesio y potasio laminar ( $\text{K}_{0,8}\text{Mg}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_4$ )

Se mezclaron rigurosamente 14,73 kg de polvo de óxido de titanio anatasa, 6,38 kg de carbonato de potasio, 2,79 kg de hidróxido de magnesio y 10,03 kg de cloruro de potasio, junto con 2 litros de agua, usando un mezclador Henshel y después se presionan a una presión de 19,6 Mpa (200  $\text{kgf/cm}^2$ ) en compactos similares a ladrillos, cada uno con un peso aproximado de 3 kg.

Estos compactos se colocaron en un camión y se transfirieron a un horno de túnel donde se calcinaron. La calcinación se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente esquema: dichos compactos se calentaron a 1050°C a una tasa de 5°C/min, se mantuvieron a esa temperatura durante tres horas y finalmente se enfriaron hasta la temperatura ambiente a una tasa de 5°C/min.

Los compactos calcinados se trituraron usando un triturador de mandíbula, se molieron en tamaños de varios nm y más pequeños usando un molino de púas, se dispersaron en agua para formar una suspensión al 10%, y después se agitaron mediante una pala propulsora durante una hora para efectuar la desintegración. La suspensión se clasificó pasándola a través de un tamiz de malla 200 (tamaño de apertura del tamiz de 75  $\mu\text{m}$ ). Las partículas de polvo que quedan en el tamiz se clasificaron sometiéndolas nuevamente a la desintegración húmeda. Después de una secuencia de filtrado centrífugo y secado, 17,80 kg de titanato de magnesio y potasio laminar ( $\text{K}_{0,8}\text{Mg}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_4$ , un diámetro mayor medio de 4,6  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto media de aproximadamente 10). Su forma se confirmó a partir de la observación mediante un microscopio electrónico de dispersión (SEM) y su identificación se realizó mediante análisis de difracción de rayos X o de fluorescencia de rayos X. El diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser.

## 2. Desintercalado mediante un tratamiento con ácido

La cantidad total del titanato de magnesio y potasio laminar ( $\text{K}_{0,8}\text{Mg}_{0,4}\text{Ti}_{1,6}\text{O}_4$ ) obtenida en la etapa previa se dispersó en una solución preparada dejando 36,1 kg de ácido sulfúrico 35% disolverse en 141,9 litros de agua para formar una suspensión al 10%. Esta suspensión se agitó mediante un impulsor durante aproximadamente 5 horas, se filtró, se lavó con agua y se secó. Como resultado, se obtuvieron 12,03 kg de titanato laminar ( $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ). El titanato laminar resultante tuvo casi la misma forma que el titanato de magnesio y potasio laminar. Su forma se confirmó mediante la observación con SEM y su identificación se realizó mediante análisis de difracción de rayos X o de fluorescencia de rayos X. Su diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser.

## 3. Intercalado de iones de potasio mediante un tratamiento alcalino

La cantidad total del titanato laminar obtenido en la etapa previa se dispersó en 114,4 litros de agua para formar una suspensión al 10%. La suspensión se agitó mediante un impulsor durante aproximadamente 5 horas, tiempo durante el cual se agregó hidróxido de potasio al 85% para mantener consistentemente la suspensión a un pH de alrededor de 13,75. Después, la suspensión se filtró, se lavó con agua y se secó a 110°C durante 2 horas. En total, se agregaron 6,99 kg de hidróxido de potasio al 85%.

## 4. Síntesis de hexatitanato de potasio laminar

Después, el resultante se calcinó en un horno eléctrico a 700°C durante 3 horas para obtener 13,87 kg de hexatitanato de potasio laminar (un diámetro mayor medio de 4,2  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto media de aproximadamente 10). Su forma se confirmó mediante la observación con SEM y su identificación se realizó mediante análisis de difracción de rayos X o de fluorescencia de rayos X. Su diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser. El diámetro menor medio se determinó mediante la observación con SEM. La Figura 3 es una fotomicrografía SEM del hexatitanato de potasio laminar obtenido. La Figura 6 es un cuadro de difracción de rayos X del hexatitanato de

potasio laminar obtenido.

#### **Ejemplo 6**

5 El tetratitanato de potasio laminar se produjo usando el titanato laminar obtenido en la etapa 2 del ejemplo 5. Específicamente, 50 g del titanato laminar se dispersaron en 800 ml de una solución acuosa de hidróxido de potasio al 40%, seguido por 24 horas de agitación mediante una pala propulsora a 500 rpm. Durante la agitación, la suspensión se mantuvo de forma consistente en un pH de alrededor de 15. Esta suspensión se filtró después mediante un filtro de succión. La torta de filtración resultante se secó a 110°C y después se calcinó en un horno eléctrico a 800°C durante 2 horas. La temperatura se elevó a una tasa de 5°C/min. El polvo obtenido se identificó como tetratitanato de potasio mediante análisis de difracción de rayos X y de fluorescencia de rayos X. Su diámetro mayor medio (diámetro medio) se determinó mediante un analizador de distribución de tamaño de partícula de difracción láser y su diámetro menor medio se observó mediante SEM. Los resultados revelaron un diámetro mayor medio de 3,5 µm y una relación de aspecto media de aproximadamente 15 para el polvo obtenido. La Figura 7 es un cuadro de difracción del tetratitanato de potasio laminar obtenido.

#### **Ejemplo 7**

15 Se mezclaron 20 partes en peso del hexatitanato de potasio laminar obtenido en el Ejemplo 5, 10 partes en peso de fibras de aramida (nombre del producto "Kevlar Pulp" con una longitud de fibra media de 3 mm, fabricado por Toray Co., Ltd.), 20 partes en peso de un aglutinante (resina de fenol) y 50 partes en peso de sulfato de bario. La mezcla cruda resultante se prensó provisoriamente a una presión de 300 kgf/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente durante un minuto, se integró en un molde (a una presión de 150 kgf/cm<sup>2</sup> a 170°C durante 5 minutos) y después se la sometió a un tratamiento de calor (a 180°C durante 3 horas). Después de retirarlo del molde, el producto se sometió a una máquina abrasiva. Como resultado, se obtuvo una pastilla de freno de prueba A (pieza de prueba JIS D 4411).

Se encontró que el agente de control de la fricción muestra una buena fluidez y permite la preparación fácil de la mezcla cruda.

#### **Ejemplo 8**

25 Se mezclaron 20 partes en peso del tetratitanato de potasio laminar obtenido en el Ejemplo 6, 10 partes en peso de fibras de aramida (nombre del producto "Kevlar Pulp" con una longitud de fibra media de 3 mm, fabricado por Toray Co., Ltd.), 20 partes en peso de un aglutinante (resina de fenol) y 50 partes en peso de sulfato de bario. La mezcla cruda resultante se prensó provisoriamente a una presión de 300 kgf/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente durante un minuto, se integró en un molde (a una presión de 150 kgf/cm<sup>2</sup> a 170°C durante 5 minutos) y después se la sometió a un tratamiento de calor (a 180°C durante 3 horas). Después de retirarlo del molde, el producto se sometió a una máquina abrasiva. Como resultado, se obtuvo una pastilla de freno de prueba A (pieza de prueba JIS D 4411).

Se encontró que el agente de control de la fricción muestra una buena fluidez y permite la preparación fácil de la mezcla cruda.

#### **Utilidad en la industria**

35 El titanato de potasio laminar de la presente invención, cuando se incorpora en una resina, sirve para mejorar una resistencia a la tensión, a la flexión u otra resistencia mecánica de la resina. Debido a su forma laminar, se espera que el titanato de potasio laminar proporcione otros efectos notables, incluyendo una mejora de la suavidad de la superficie, realización de propiedades de deslizamiento, acumulación de resistencia contra una fuerza ejercida en una dirección de torsión y mejora de la resistencia al impacto Izod. Además, el titanato de potasio laminar de la presente invención, cuando se usa como un material de control de la fricción para la incorporación en materiales de fricción, muestra una buena fluidez y permite la preparación fácil de la mezcla cruda. Además, un material de fricción que contiene dicho titanato de potasio laminar de la presente invención como un material de control de la fricción muestra una alta resistencia al calor y un coeficiente de fricción estable en un amplio rango de temperaturas, desde temperaturas bajas a altas.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Octatitanato de potasio laminar que tiene un diámetro mayor medio de 1 - 100  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto media (diámetro mayor medio/diámetro menor medio (grosor)) de 3 - 500 obtenible mediante un procedimiento que incluye las etapas de sumergir el titanato laminar en una solución de hidróxido de potasio a un pH no menor que 11,5 pero por debajo de 13 para intercalar iones de potasio y después realizar la calcinación.
2. El octatitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 1 que tiene un diámetro mayor medio de 1 - 100  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto media (diámetro mayor medio/diámetro menor medio (grosor)) de 3 - 100.
- 10 3. Un procedimiento para producir octatitanato de potasio laminar como se define en las reivindicaciones 1 y/o 2 **caracterizado porque** el titanato laminar se sumerge en una solución de hidróxido de potasio a un pH no menor que 11,5 pero por debajo de 13 y después se calcina.
- 15 4. El procedimiento para producir un octatitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 3, **caracterizado porque** el titanato laminar se prepara sometiendo titanato de magnesio o litio y potasio laminar a un tratamiento con ácido.
5. El procedimiento para producir un octatitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 3 o 4, **caracterizado porque** la calcinación se logra a una temperatura de 400 - 700°C.
6. El procedimiento para producir un octatitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 3 o 4, **caracterizado porque** la calcinación se logra a una temperatura de 400 - 650°C.
- 20 7. Un material de fricción **caracterizado porque** contiene, como agente de control de la fricción, el octatitanato de potasio laminar como se describe en la reivindicación 1 o 2.
8. El material de fricción como se define en la reivindicación 7, **caracterizado porque** el octatitanato de potasio laminar está contenido en una cantidad de 3 - 50% en peso.
- 25 9. Hexatitanato de potasio laminar que tiene un diámetro mayor medio de 1 - 100  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto media (diámetro mayor medio/diámetro menor medio (grosor)) de 3 - 500 obtenible mediante un procedimiento que incluye las etapas de sumergir titanato laminar en una solución de hidróxido de potasio a un pH no menor que 13,5 pero por debajo de 14 para intercalar iones de potasio y después realizar la calcinación.
- 30 10. Un procedimiento para producir hexatitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 9, **caracterizado porque** el titanato laminar se sumerge en una solución de hidróxido de potasio a un pH no menor que 13,5 pero por debajo de 14 y después se calcina.
11. El procedimiento para producir hexatitanato de potasio laminar como se describe en la reivindicación 10, **caracterizado porque** el titanato laminar se prepara sometiendo titanato de magnesio o litio y potasio laminar a un tratamiento con ácido.
- 35 12. El procedimiento para producir hexatitanato de potasio laminar como se describe en la reivindicación 10 u 11, **caracterizado porque** la calcinación se logra a una temperatura de 600 - 800°C.
13. Un material de fricción **caracterizado porque** contiene, como agente de control de la fricción, el hexatitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 9.
14. El material de fricción como se define en la reivindicación 13, **caracterizado porque** el hexatitanato de potasio laminar está contenido en una cantidad de 3 - 50% en peso.
- 40 15. Tetratitanato de potasio laminar que tiene un diámetro mayor medio de 1 - 100  $\mu\text{m}$  y una relación de aspecto media (diámetro mayor medio/diámetro menor medio (grosor)) de 3 - 500 obtenible mediante un procedimiento que incluye las etapas de sumergir titanato laminar en una solución de hidróxido de potasio a un pH no menor que 14,5 pero por debajo de 16,3 para intercalar iones de potasio y después realizar la calcinación.
- 45 16. Un procedimiento para producir tetratitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 15, **caracterizado porque** el titanato laminar se sumerge en una solución de hidróxido de potasio a un pH no menor que 14,5 pero por debajo de 16,3 y después se calcina.
17. El procedimiento para producir tetratitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 16, **caracterizado porque** el titanato laminar se prepara sometiendo el titanato de magnesio o litio y potasio laminar a un tratamiento con ácido.
- 50 18. El procedimiento para producir tetratitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 16 o 17, **caracterizado porque** la calcinación se logra a una temperatura de 700 - 800°C.

19. Un material de fricción **caracterizado porque** contiene, como agente de fricción, el tetratitanato de potasio laminar como se define en la reivindicación 15.

20. El material de fricción como se define en la reivindicación 19, **caracterizado porque** el tetratitanato de potasio laminar está contenido en una cantidad de 3 - 50% en peso.

FIG. 1

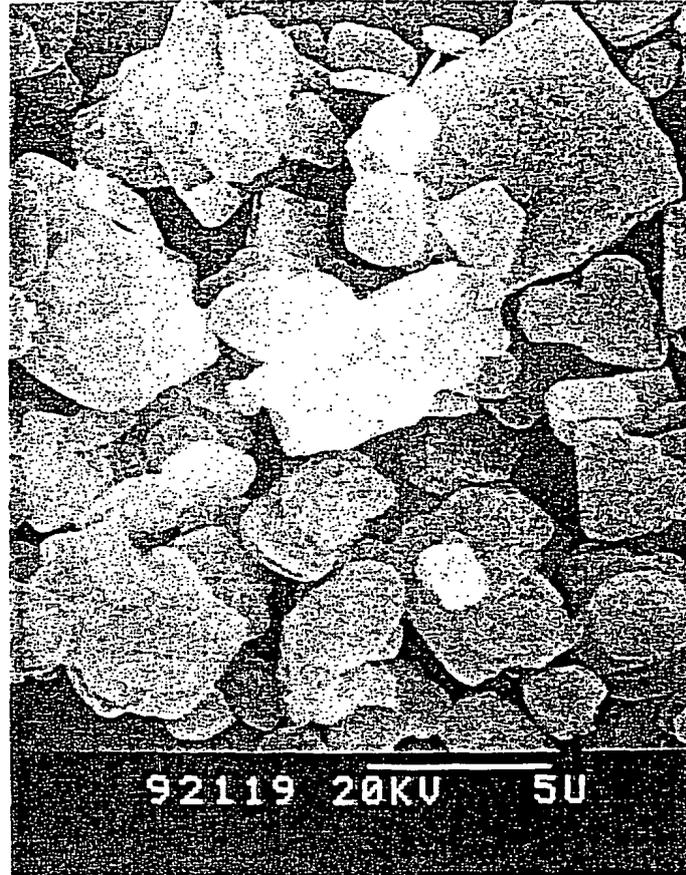


FIG. 2

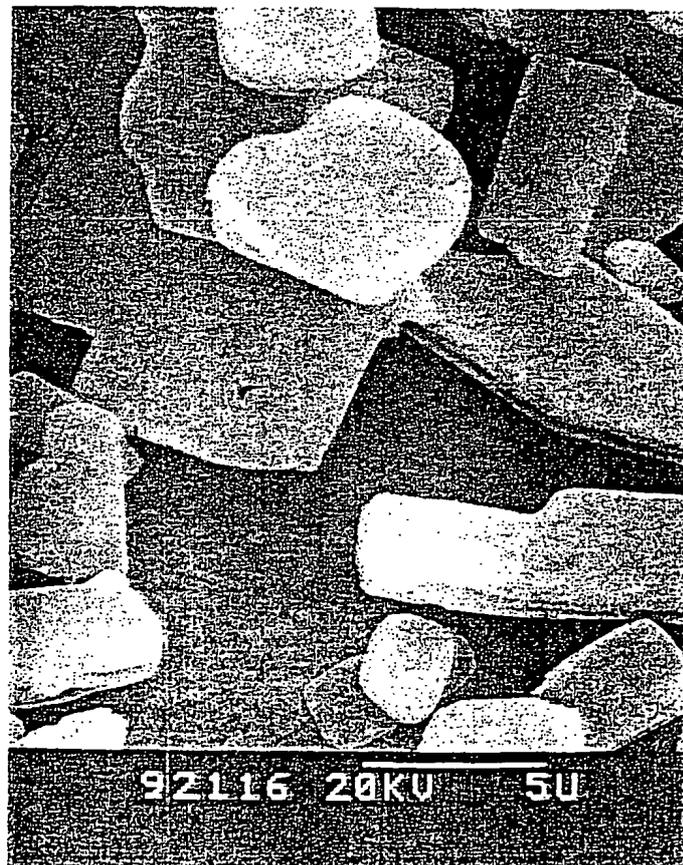
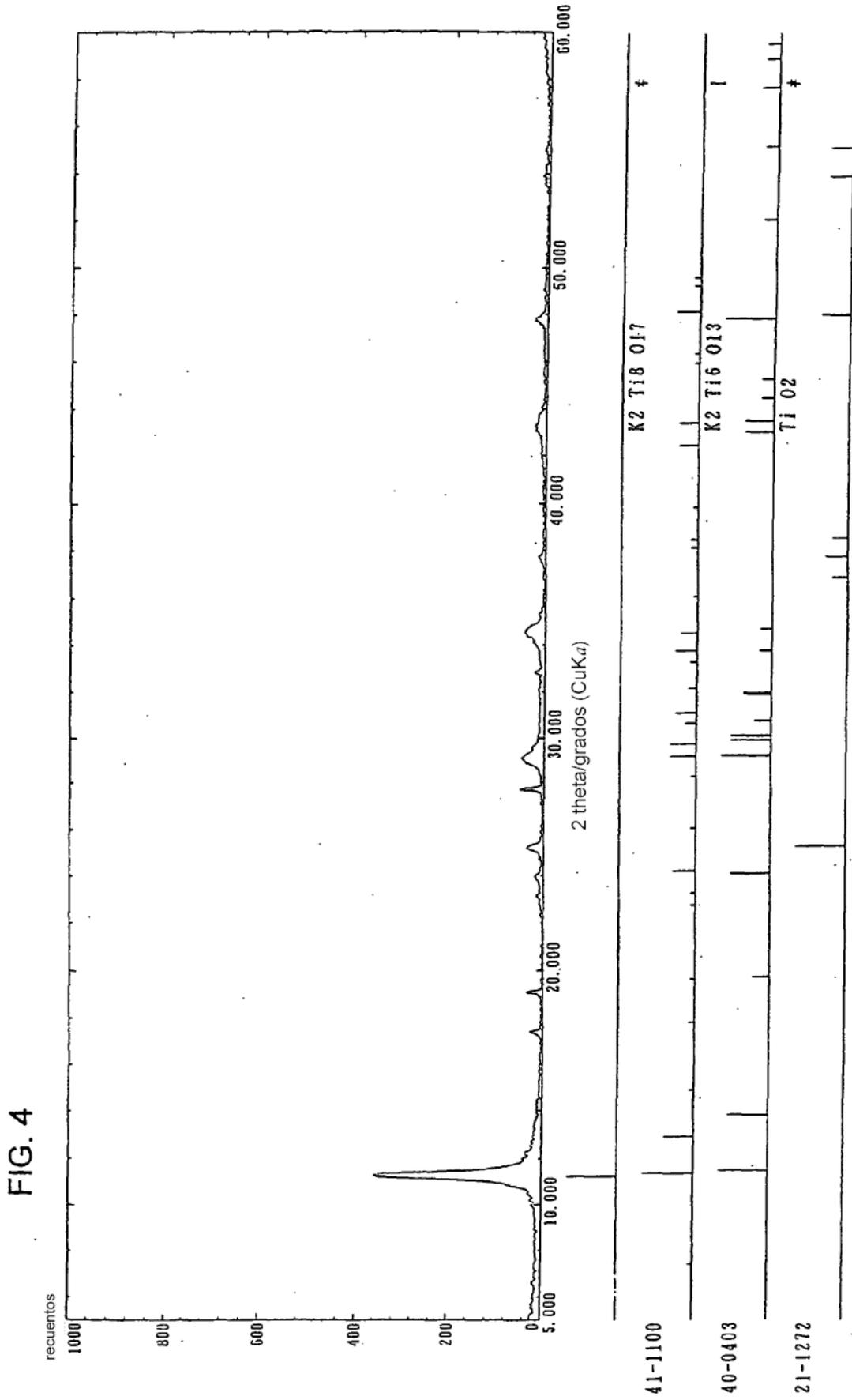
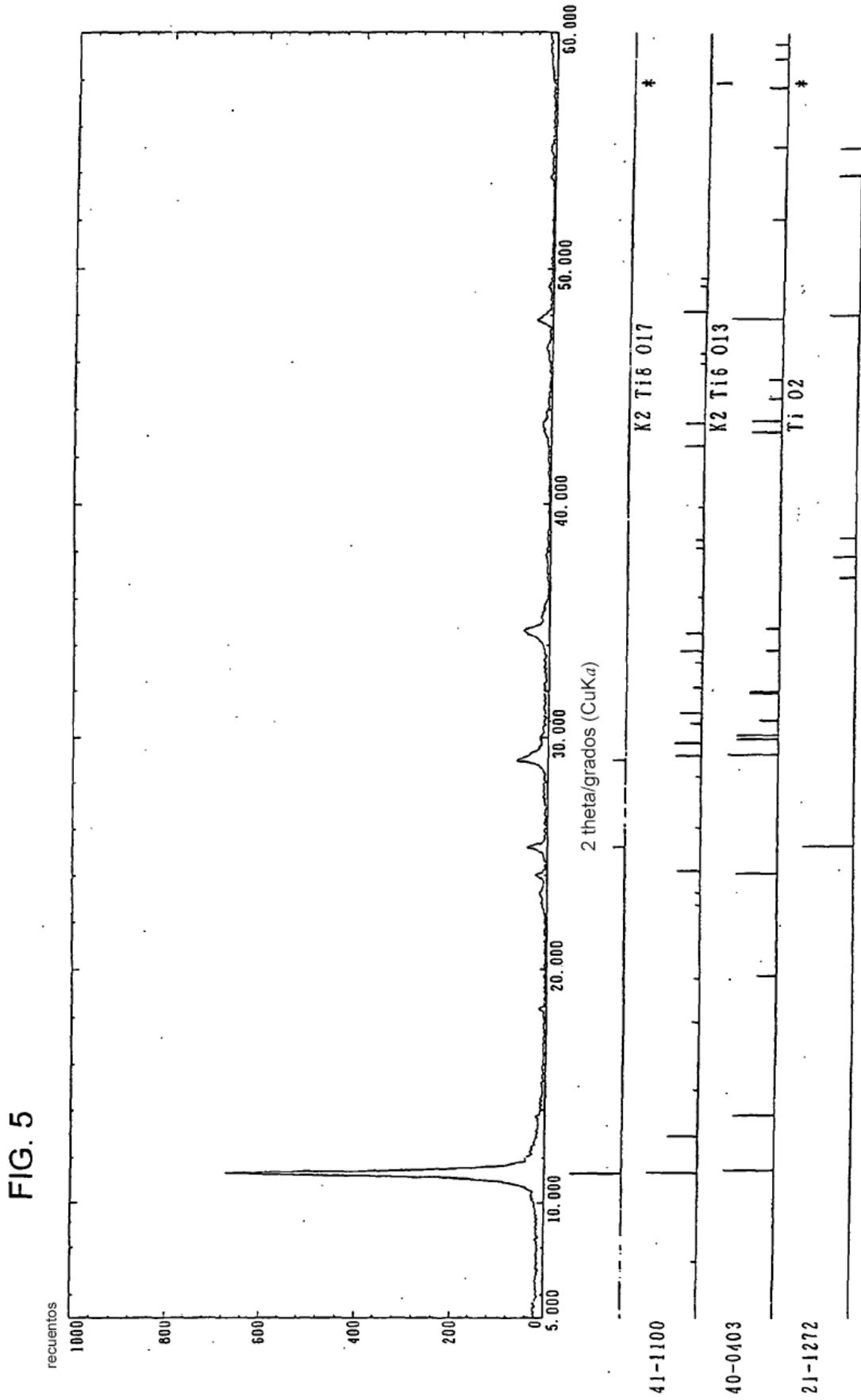


FIG. 3







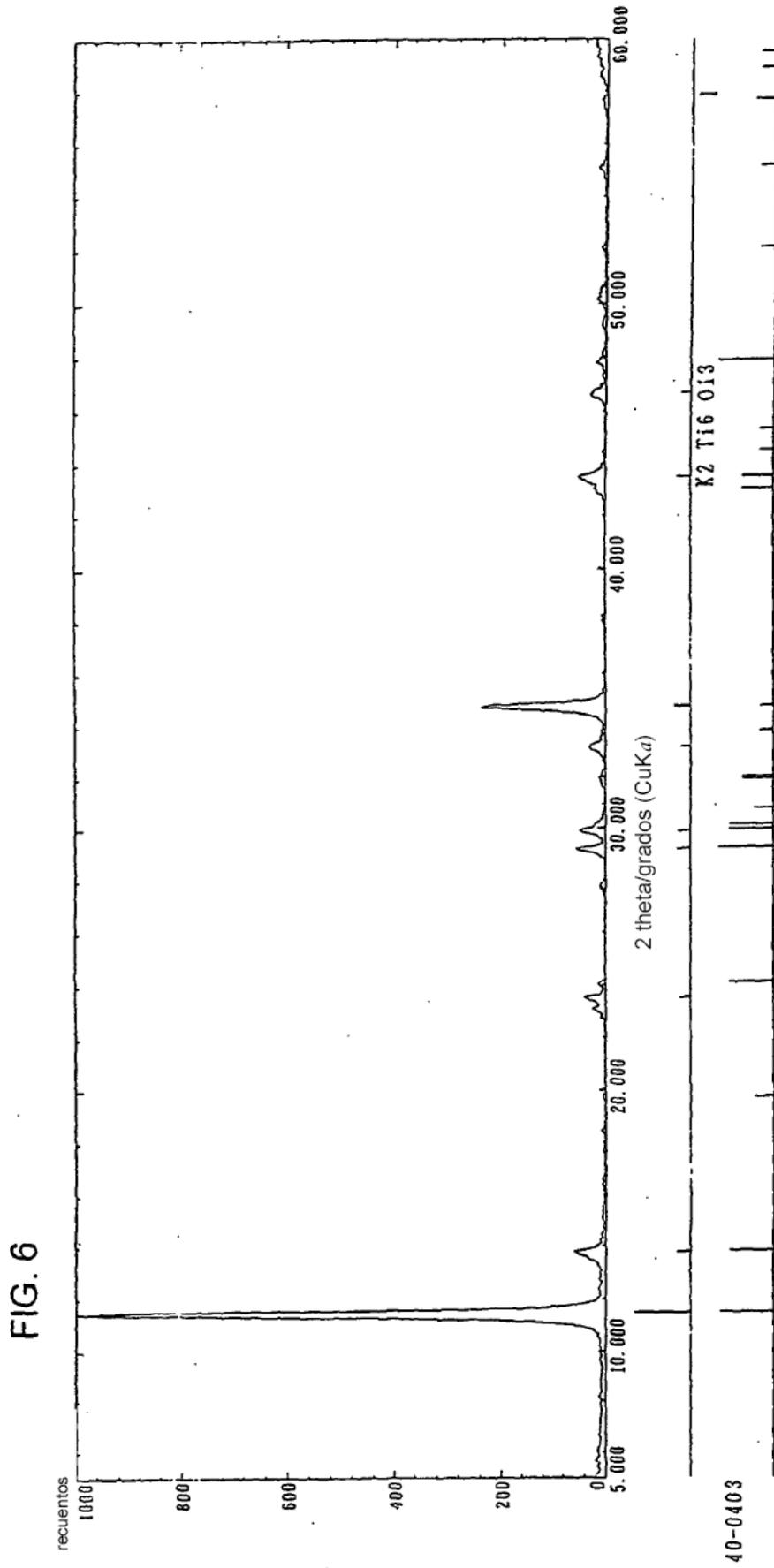


FIG. 7

