(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 576 738**

(51) Int. CI.:

C09D 161/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2010 E 10718549 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.04.2016 EP 2424946**

(54) Título: **Laca deslizante resistente al desgaste para el recubrimiento de pistones de motor**

(30) Prioridad:

29.04.2009 DE 102009002716

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2016

(73) Titular/es:

FEDERAL-MOGUL NÜRNBERG GMBH (50.0%)
Nopitschstrasse 67
90441 Nürnberg, DE y
REICOLOR CHEMIE-GMBH CHEMISCHE- U. LACKFABRIK (50.0%)

(72) Inventor/es:

JUNG, CHRISTIAN y
REITENSPIES, JÜRGEN

(74) Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

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

Laca deslizante resistente al desgaste para el recubrimiento de pistones de motor

Campo técnico

La invención se refiere a un recubrimiento para pistones, en particular a un recubrimiento para el cuerpo de pistón de un motor de combustión interna.

Estado de la técnica

Los recubrimientos para el cuerpo de pistón deben presentar una alta resistencia al desgaste con, al mismo tiempo, un coeficiente de fricción reducido. En particular se requiere una alta robustez o resistencia al desgaste en estados de funcionamiento del motor con alto desgaste, como por ejemplo en el caso de un arranque en frío repetido. A este respecto, debe evitarse sobre todo el paso del recubrimiento a las zonas portadoras de carga del cuerpo de pistón.

En el estado de la técnica se conocen diferentes recubrimientos para pistones de motores de combustión.

Así, el documento US 5.486.299 describe una composición de lubricante para recubrir la superficie de pistones y/o de cilindros de motores, que usan alcohol o productos que no son a base de petróleo como combustible. Esta composición de lubricante comprende una mezcla de grafito, MoS_2 y PTFE en una matriz de una resina de poliamidaimida (resina de PAI).

El documento EP 1 469 050 A1 describe una composición de recubrimiento para pistones, que se obtiene mediante el mezclado de poliamidaimida (PAI) no endurecida con un lubricante sólido como por ejemplo PTFE, polvo de óxido de titanio y un agente de acoplamiento de silano.

El documento DE 10 2005 026 664 A1 describe igualmente un recubrimiento para un pistón a base de una laca de PAI. Este recubrimiento está libre de PTFE y contiene el 5-15% en peso de sulfuro de cinc, el 5-15% en peso de grafito o MoS_2 y el 5-15% en peso de TiO_2. Tanto el sulfuro de cinc como el TiO_2 se utilizan en forma de partículas finas con un tamaño de partícula de ≤ 0,7 µm.

El documento DE 43 43 439 A1 describe una disposición de pistones de presión hidráulica, que presenta un pistón con una camisa de pistón configurada a modo de relieve con almas, que se reviste con un lubricante sólido de grafito, MoS_2, BN en una resina epoxídica.

El documento EP 0 976 795 A2 describe un lubricante que protege frente a la corrosión para bisagras o similares, que contiene como agente deslizante una mezcla de resina fenólica, resina epoxídica, resina de polivinilbutiral y cera de poliolefina. El recubrimiento contiene además partículas de aluminio, de cinc o un fosfato metálico como inhibidor de la corrosión y un disolvente.

El documento DE 103 29 228 A1 describe un material compuesto polimérico para cojinetes de deslizamiento con una matriz polimérica, que puede consistir por ejemplo en resina epoxídica o PEEK. En esta matriz polimérica están incrustados un material de relleno y partículas de escala nanométrica. Como material de relleno pueden usarse fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, esferas de vidrio, PTFE, grafito y siliconas. Las partículas de escala nanométrica pueden formarse mediante TiO_2, Al_2O_3, MgO, ZeO_2, SiC, Si_3N_4, BN, vidrios y sustancias duras metálicas.

Exposición de la invención

La invención se basa en el objetivo de proporcionar una composición de recubrimiento para un pistón, que presente una resistencia al desgaste mejorada y minimice las pérdidas por fricción en el motor.

Este objetivo se alcanza mediante la composición de recubrimiento según reivindicación 1.

Se ha mostrado sorprendentemente que tales formulaciones ofrecen recubrimientos de pistón, en particular recubrimientos de cuerpo de pistón, de baja fricción, resistentes al desgaste y con buena capacidad de adhesión, cuyas propiedades son iguales a las de los sistemas del estado de la técnica o incluso las superan.

La composición según la invención comprende una resina fenólica termoendurecible. Las resinas fenólicas termoendurecibles, los denominados resoles, a diferencia de las novolacas, pueden reticularse a través de grupos hidroxilo. Preferiblemente se utilizan resinas fenólicas con un peso molecular medio de 500-1500 g/mol.

En una forma de realización ventajosa, la composición según la invención comprende además una resina epoxídica. La adición de resinas epoxídicas mejora en general la adhesión de las capas sobre superficies metálicas, así como su flexibilidad. Con este fin se utilizan preferiblemente resinas epoxídicas a base de bisfenol A con un peso

molecular de 2000-4000 g/mol y un equivalente epoxi > 700 g/mol.

En el marco de la invención, estas resinas se utilizan preferiblemente como disolución en un disolvente. La elección del disolvente se rige esencialmente por el tipo de aplicación de laca y no tiene ninguna influencia sobre las propiedades del recubrimiento endurecido. El recubrimiento de pistones se realiza a menudo con un procedimiento de serigrafía. Para esta aplicación se prefieren en particular disolventes con un alto punto de ebullición. Disolventes adecuados son, por ejemplo, acetato de butilglicol, acetato de etilglicol, dipropilenglicol, butil éter de dipropilenglicol, butoxietanol.

La resina fenólica y dado el caso la resina epoxídica pueden utilizarse también alternativamente como dispersión diluible en agua.

Como lubricantes sólidos se añaden a la composición grafito, MoS_2, WS_2, BN y/o PTFE. A este respecto pueden utilizarse las calidades familiares para el experto en la técnica como lubricante sólido. Preferiblemente se utiliza grafito con un tamaño de grano medio de 1-100 µm, de manera especialmente preferible de 5-50 µm. El disulfuro de molibdeno se utiliza preferiblemente con un tamaño de grano medio de 0,1-50 µm, de manera especialmente preferible de 0,1-10 µm. El nitruro de boro en la modificación hexagonal se utiliza preferiblemente con un tamaño de grano medio en el intervalo de 1-100 µm, de manera especialmente preferible en el intervalo de 1-20 µm. Los productos de partida de politetrafluoroetileno (PTFE) se utilizan preferiblemente con un tamaño de grano medio de 1-100 µm, de manera especialmente preferible de 1-20 µm.

Cuando se utiliza grafito como lubricante sólido, entonces éste se utiliza preferiblemente en una cantidad del 2-8% en peso basado en la composición total.

Cuando se utiliza MoS_2 como lubricante sólido, entonces éste se utiliza preferiblemente en una cantidad del 10-20% en peso basado en la composición total.

El tamaño de grano de los lubricantes sólidos mencionados anteriormente puede medirse por medio de procedimientos de luz parásita de una manera conocida por el experto en la técnica.

Además, la composición según la invención contiene fibras de carbono. Preferiblemente estas se utilizan en una cantidad del 2-10% en peso, en particular del 2-8% en peso, basado en la composición total. Se prefieren fibras de carbono con un grosor de fibra medio ≤ 100 µm, preferiblemente de 1-10 µm, así como una longitud de fibra media ≤ 1000 µm, preferiblemente de 10-500 µm. La composición según la invención también puede contener denominadas nanofibras de carbono, cuyo grosor de fibra medio se encuentra, a diferencia de las fibras de carbono convencionales, por debajo de 1 µm, preferiblemente en un intervalo de 10-500 nm. A este respecto, el grosor y la longitud de fibras de carbono convencionales se determinan con un microscopio óptico. En las nanofibras de carbono estos pueden determinarse por medio de microscopía electrónica de barrido.

Además de los componentes mencionados anteriormente, la composición puede contener además aditivos y sustancias auxiliares tales como, por ejemplo, aditivos de extensión, desespumantes, humectantes, agentes dispersantes o también aditivos reológicos.

En la siguiente tabla se exponen formas de realización especialmente preferidas de las composiciones de recubrimiento según la invención (datos de cantidad en g/100 g de la formulación total; cantidad de las resinas con respecto al contenido en sólidos):

g/100 g	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
resina fenólica	15-25	15-25	15-25	15-25	25-30	25-30	10-15
resina epoxídica	10-15	10-15	10-15	10-15			15-25
grafito	9-14						6-8
MoS_2		9-14			12-16	12-16	
BN			9-14				
PTFE				9-14			6-8
fibras de C	6-8	6-8	6-8	6-8	7-9	7-9	6-8
nanofibras de C							
Al_2O_3						1-2	
TiO2							
Disolventes/ aditivos	38-60	38-60	38-60	38-60	45-56	43-55	36-57

g/100 g	A8	A9	A10	A11
resina fenólica	10-15	10-15	10-15	10-15
resina epoxídica	15-25	15-25	15-25	15-25
grafito	4-6	4-6	4-6	9-14
MoS_2	12-18	12-18	12-18	
BN				
PTFE				
fibras de C	4-6	4-6		6-8
nanofibras de C			3-5	
Al_2O_3				
TiO_2		6-8		
Disolventes/ aditivos	30-55	22-49	31-56	38-60

Al_2O_3: dispersión de nanopartículas cerámicas de óxido de aluminio
TiO_2: dispersión de óxido de titanio (rutilo); finura < 5 µm

La invención se explicará a continuación más detalladamente mediante ejemplos, no debiendo considerarse estos ejemplos como que limitan el objeto de la invención.

Ejemplos

Todas las cantidades se indican en % en peso con respecto a la formulación total. La cantidad de las resinas se refiere al contenido en sólidos. La cantidad de los aditivos y sustancias auxiliares se refiere a la forma suministrada.

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
resina fenólica	20	20	20	20	26	26	12
resina epoxídica	13	13	13	13			19
PAI							
grafito	11						7
MoS_2		11			14	14	
BN			11				
PTFE				11			7
fibras de C	7	7	7	7	8	8	7
nanofibras de C							
Al_2O_3						1,5	
TiO2							
Disolventes/ aditivos	49	49	49	49	52	50,5	48
Contenido en sólidos	51	51	51	51	48	49,5	52

	B8	B9	B10	B11	V1	V2
resina fenólica	12	12	12	13	12	
resina epoxídica	19	19	19	19	19	
PAI						30
grafito	4	4	4	11	18	15
MoS_2	14	14	14			
BN						
PTFE						
fibras de C	5	4		6		7
nanofibras de C			5			
Al_2O_3						
TiO_2		6				
Disolventes /aditivos	46	41	46	51	51	48
Contenido en sólidos	54	59	54	49	49	52

PAI: resina de poliamidaimida termoendurecible
Al_2O_3: dispersión de nanopartículas cerámicas de óxido de aluminio
TiO_2: dispersión de óxido de titanio (rutilo); finura < 5 µm

Se estudiaron las propiedades tribológicas de las capas con un instrumento Cameron Plint TE-77 Tribotester (prueba de desgaste por fricción con vibración). Para ello se recubrieron muestras de aluminio con las formulaciones de laca

según la invención y se midieron los coeficientes de fricción de las capas en una agrupación por pares con hierro fundido como cuerpo contrario. Se realizaron las mediciones con una carga de 150 N y a una frecuencia de vibración de 25 Hz en el estado no lubricado.

Además del coeficiente de fricción, la resistencia al desgaste de las capas en las condiciones de motor tiene una importancia decisiva. Para ello se sometieron pistones correspondientes en un banco de prueba de motores a una prueba de desgaste. Esta consistió en 50 arranques en frío sucesivos a -10ºC en un motor de gasolina de 4 cilindros habitual en el mercado. Se evaluó visualmente el desgaste del recubrimiento de laca deslizante tras esta prueba y se evaluó con notas de 1 a 5. A este respecto, la nota 1 significa ningún desgaste visible de la capa y la nota 5 un desgaste elevado hasta el material del pistón en toda la zona portadora de carga del cuerpo de pistón.

	B1	B2	B3	B4	B5	B6
Coeficiente de fricción	0,14	0,14	0,18	0,17	0,12	0,13
Evaluación del desgaste*	2	2	3	3	1	2

	B7	B8	B9	B10	B11
Coeficiente de fricción	0,17	0,14	0,15	0,17	0,14
Evaluación del desgaste*	2	2	2	2	2

	V1	V2
Coeficiente de fricción	0,19	0,24
Evaluación del desgaste*	4	3

* Evaluación: 1: desgaste reducido, … 5: desgaste elevado

REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento que comprende una resina fenólica; al menos un lubricante sólido seleccionado del grupo que consiste en grafito, MoS_2, WS_2, BN y PTFE; y fibras de carbono.

2. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que se utilizan fibras de carbono con un grosor ≤ 100 µm y una longitud ≤ 500 µm.

3. Composición de recubrimiento según la reivindicación 1 o 2, que comprende adicionalmente aditivos y sustancias auxiliares.

4. Composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que además está contenida una resina epoxídica.

5. Composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el/los lubricante(s) sólido(s) se utiliza(n) en una cantidad del 10-30% en peso basado en la composición total.

6. Composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que las fibras de carbono se utilizan en una cantidad del 3-10% en peso basado en la composición total.

7. Uso de una composición de recubrimiento según una de las reivindicaciones anteriores para un pistón.

8. Uso según la reivindicación 7, para el cuerpo de pistón.

9. Uso según la reivindicación 7 u 8, en el que se trata del pistón de un motor de combustión interna.