

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 878**

51 Int. Cl.:

C09D 5/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/EP2012/076343**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.06.2013 WO13092835**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12812953 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2794769**

54 Título: **Material compuesto tribológico pigmentado y finamente estructurado**

30 Prioridad:

21.12.2011 DE 102011056761

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

28.03.2017

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)**

**Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**BECKER-WILLINGER, CARSTEN;
HOLLMANN, FRANK y
KASPER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 606 878 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

Material compuesto tribológico pigmentado y finamente estructurado

5 Para evitar el fricción en el caso de un movimiento relativo de dos superficies entre sí se emplean, por norma general, grasas y aceites como agentes lubricantes. Esta así denominada lubricación hidrodinámica conduce a
 10 coeficientes de deslizamiento muy bajos, claramente por debajo de $\mu = 0,05$. Dado que la grasa, bajo la presión superficial que se manifiesta, es desplazada en el transcurso del tiempo de la superficie de contacto entre las dos superficies o bien puede resinificarse por procesos de oxidación y suciedad, las superficies correspondientes deben ser engrasadas regularmente, con el fin de mantener el efecto lubricante. Esto determina una elevada complejidad de mantenimiento y un factor de costes adicional en el caso de las instalaciones, así como, en el caso de un
 15 mantenimiento no regular, posiblemente el deterioro de los componentes. Alternativamente a ello, pueden emplearse revestimientos que reducen la fricción de deslizamiento consistentes en un aglutinante polimérico y lubricantes sólidos. Sin embargo, inconvenientes decisivos son, por norma general, elevados coeficientes de deslizamiento con valores de $\mu = 0,1 - 0,2$ y la necesidad del equilibrio entre una fricción de deslizamiento lo más baja posible y un comportamiento de abrasión controlable de las capas en relación con la configuración de la película de transferencia, importante para la lubricación. En el caso de sustratos corrosivos debe procurarse, además, una protección suficiente frente a la corrosión, dado que mediante la renuncia a la grasa se suprime la función protectora hidrofóbica en la estructura global y, con ello, electrólitos así como oxígeno pueden tener un acceso más fácil a la superficie del sustrato. La introducción de una resistencia a la abrasión y una protección frente a la corrosión tiene lugar, por norma general, a través de la incorporación por dispersión de partículas inorgánicas adecuadas que, en
 20 sus formas actualmente disponibles, cumplen ciertamente su función protectora, pero junto a ella, ejercen una influencia negativa sobre el efecto lubricante del sistema estratificado, lo cual hace poco interesante a las composiciones resultantes en la mayoría de los casos para una aplicación práctica.

El documento US 4694038 A (Boeing) reivindica un revestimiento reductor de la fricción de deslizamiento consistente en un aglutinante de poliuretano y 20 - 40% en peso de partículas de grafito amorfas adecuado, para la
 25 dotación de la superficie con elastómeros. El uso de un aglutinante de poliuretano posibilita alcanzar una buena adherencia con el sustrato. Sin embargo, lo desventajoso es que las partículas de grafito están distribuidas uniformemente a lo largo del espesor del material de revestimiento. Por consiguiente, se alcanza ciertamente - debido a que el grafito se puede desprender en forma de capas - la fricción de deslizamiento baja deseada hacia la cara exterior del revestimiento, pero al mismo tiempo la presencia del grafito en las proximidades de la capa límite hacia el fondo conduce a una reducción de la adherencia de las capas hacia el material del sustrato que sólo puede ser controlado de alguna manera mediante el uso de aglutinantes (poliuretano) correspondientemente reactivos. Además, los sistemas estratificados se reblandecen relativamente debido al elevado contenido de lubricante sólido lo cual, en el caso de presiones superficiales elevadas, puede conducir fácilmente a fallos de las capas mediante micro-arado.

35 Con un principio similar de la distribución uniforme de partículas a través de la matriz del aglutinante, el documento US 5789523 A (Du-Pont) reivindica una composición de poliimida con filosilicatos blandos incorporados (dureza Mohs 1-5) y fibras de carbono, así como lubricantes sólidos opcionalmente contenidos con una fricción de deslizamiento mejorada y una resistencia al desgaste mejorada para generar piezas coladas por inyección con efecto tribológico incorporado. Los filosilicatos deben mejorar la estabilidad de los materiales compuestos. Al mismo
 40 tiempo, mediante la distribución uniforme de los aditivos inorgánicos a lo largo de la matriz de poliimida orgánica y los elevados grados de carga de aditivos al mismo tiempo necesarios para conseguir propiedades tribológicas de la superficie adecuadas se influye asimismo claramente sobre las propiedades a granel mecánicas y térmicas de la pieza moldeada producida tal como, p. ej., el módulo E o el coeficiente de dilatación térmica, lo cual en algunas aplicaciones puede ser absolutamente indeseado.

45 A diferencia de los documentos antes mencionados, en los que las partículas en forma de plaquitas son dispersadas únicamente de forma mecánica utilizando fuerzas de cizallamiento, en el caso del documento WO 2002005293 A2 (EMTEC Magnetic) se reivindica una capa eléctricamente conductora a base de grafito y un aglutinante, a la que se añade una resina de dispersión de poliuretano que porta al menos un grupo funcional polar a lo largo de la cadena principal del polímero, la cual puede interactuar con la superficie del material de carga de grafito en forma de
 50 plaquitas y también está en condiciones de formar correspondientes compuestos de intercalación de grafito. Este tipo de modificación conduce asimismo a una distribución uniforme de las partículas a lo largo de la matriz aglutinante, con una distribución, por norma general, del tamaño de partículas más fina que en el caso de la dispersión puramente mecánica a través de fuerzas de cizallamiento. Una morfología de este tipo también se desea con el fin de alcanzar una buena conductividad eléctrica. No obstante, no se reivindican propiedades tribológicas.

55 También, barnices lubricantes de este tipo a base de lubricantes sólidos y aglutinantes poliméricos se dotan a menudo con partículas de material duro para el refuerzo mecánico (documento US 20040229759 A1 (Jet-Lube Inc.)). Este principio funciona, en primer lugar, a través de una simple regla de mezcla. No obstante, es problemático que las partículas de material duro ejercen, en una elevada concentración, por norma general, un efecto abrasivo sobre el sistema tribológico al ser transferidas durante la formación de la película de transferencia al cuerpo opuesto
 60 y pueden conducir, en el subsiguiente proceso de fricción, a un desgaste más elevado en la capa tribológica. El documento US 4898905 A (Taiho Kogyo) reivindica asimismo una composición de barniz lubricante a base de una

matriz de poliimida, lubricantes sólidos en forma de plaquitas, sustancias aditivas silicáticas en forma de plaquitas y aceite. Tampoco en este caso se pretende precaución particular alguna para generar una disposición preestablecida de las partículas a través de la matriz aglutinante, y tampoco se alcanza. A través del aceite utilizado se incorpora en el sistema un componente lubricante hidrodinámico, con lo cual se puede influir, en particular, sobre el comportamiento de fricción inicial y el nivel del coeficiente de fricción de deslizamiento. Lo desventajoso es que el aceite puede difundirse en la capa y, a lo largo del tiempo, puede ser expulsado del sistema. Con ello, el efecto activo no dura mucho.

Los documentos US 3809442 (3M), EP 1350817 A1 (Ford Motor Comp.) y WO 2005010107 A1 (TNO) reivindican barnices lubricantes a base de combinaciones de diferentes lubricantes sólidos con aglutinantes que están concebidos para aplicaciones a baja temperatura y el revestimiento de sustratos sensibles a la temperatura. El documento WO 2005010107 A1 requiere, además, un aditivo lubricante adicional a base de polisiloxano, cera de poliolefina o bien PTFE. En este caso, para la eficacia del aditivo es necesario que éste no interactúe con los lubricantes sólidos y pueda difundirse sin impedimentos al límite de fases capa/aire. No es decisiva una distribución morfológica particular de los componentes en partículas para la eficacia del revestimiento. El aditivo conduce únicamente a un componente hidrodinámico en relación con la lubricación análogamente a como se ha descrito arriba.

Materiales compuestos de matriz polimérica con partículas de refuerzo se describen también para revestimientos antiadherentes resistentes a la abrasión.

El documento EP 1718690 reivindica capas de baja energía resistentes a la abrasión con una estabilidad incrementada frente a los álcalis. La composición material comprende un sistema aglutinante orgánico endurecible, al menos un polímero oligómero fluorado funcionalizado, que es reactivo con el aglutinante, así como partículas inorgánicas.

Debido a la abrasividad de las partículas de material duro no se pueden deducir propiedades tribológicas y tampoco se reivindican. Asimismo, tampoco se describen lubricantes sólidos inorgánicos.

Mediante la presente invención se pudo proporcionar un sistema estratificado tribológicamente eficaz que, condicionado por su estructura particular, compense los inconvenientes mencionados de barnices lubricantes clásicos.

La misión de la presente invención consistía en proporcionar un material compuesto tribológico pigmentado y finamente estructurado que reuniera en sí un bajo coeficiente de fricción de deslizamiento con una excelente adherencia con el fondo y una extraordinaria resistencia a la abrasión y al desgaste, unido con una función de barrera elevada frente a la difusión de vapor de agua y gases, así como medios corrosivos.

Solución

Este problema se resuelve mediante la invención con las características de las reivindicaciones independientes. Perfeccionamientos ventajosos de las invenciones se caracterizan en las reivindicaciones subordinadas. La redacción de todas las reivindicaciones se hace con ello referencia con respecto al contenido de esta descripción. Las invenciones comprenden también todas las combinaciones convenientes y, particularmente, todas las combinaciones mencionadas de reivindicaciones independientes y/o dependientes.

El planteamiento del problema pudo resolverse mediante la provisión de una composición que comprende al menos un lubricante sólido en forma de plaquitas, al menos un tipo de partículas de pigmento inorgánicas en forma de plaquitas, en donde las partículas de pigmento presentan un espesor de 0,5 μm a 2 μm y una relación de aspecto media ≥ 10 , al menos un compuesto tensioactivo, en donde el compuesto tensioactivo se elige del grupo que comprende compuestos alquílicos de amonio, compuestos alquílicos de fosfonio, compuestos alquílicos de sulfonio, compuestos de imidazolinio, compuestos de piridinio, compuestos de pirrolidinio, líquidos iónicos, polímeros fluorados funcionalizados, poliésteres y polisiloxanos funcionalizados, y un sistema aglutinante endurecible que comprende al menos un polímero u oligómero orgánico con uno o varios grupos funcionales o un precursor de los mismos.

El lubricante sólido se compone de partículas en forma de plaquitas. Por en forma de plaquitas se entiende una partícula que tiene una relación de diámetro medio a espesor superior a 3:1, preferiblemente entre 2:1 y 1000:1. Todas las longitudes pueden medirse con TEM.

En un perfeccionamiento preferido de la invención, el lubricante sólido tiene un espesor entre 50 nm y 1000 nm y una relación de aspecto de ≥ 5 , preferiblemente una relación de aspecto de 5 a 20.

Las partículas de lubricante sólido tienen un tamaño de 50 nm a 20 μm , preferiblemente de 700 nm a 5 μm .

El lubricante sólido puede ser en este caso un lubricante sólido habitual. Éstos pueden ser lubricantes sólidos tales como grafito natural, grafito sintético, grafeno, nitruro de boro hexagonal, nitruro de boro turbo-estratificado, disulfuro de molibdeno y/o disulfuro de wolframio.

Además de ello, pueden añadirse también, adicionalmente, lubricantes sólidos puramente orgánicos tales como polímero perfluorado, politetrafluoroetileno (PTFE) y/o polietileno. Éstos pueden afectar al comportamiento de reposo-deslizamiento del revestimiento endurecido.

Un lubricante sólido preferido es nitruro de boro hexagonal.

- 5 El al menos un lubricante sólido se utiliza preferiblemente en una proporción de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 20-30% en peso, refiriéndose los % en peso a todos los componentes, a excepción del disolvente.

La composición de acuerdo con la invención comprende, además, al menos un tipo de partícula de pigmento inorgánica en forma de plaquitas.

- 10 Las plaquitas pueden componerse de materiales habituales. Éstos pueden ser metales, óxidos de metales u otros compuestos inorgánicos. Las plaquitas pueden componerse también de materiales orgánicos. En este caso, es importante que las plaquitas presenten sólo una escasa variación en relación con su espesor.

Ejemplos de materiales de soporte son mica, vidrio, dióxido de silicio, dióxido de titanio y óxido de aluminio.

Las partículas de pigmento pueden estar también revestidas.

Las partículas de pigmento presentan una relación de aspecto similar a la descrita para los lubricantes sólidos.

- 15 En un perfeccionamiento preferido de la invención, las partículas de pigmento presentan una relación de aspecto de ≥ 10 , preferiblemente entre 10:1 y 50:1.

En un perfeccionamiento preferido de la invención, el diámetro medio de las partículas de pigmento se encuentra entre 1 y 500 μm , preferiblemente entre 5 y 200 μm , de manera particularmente preferida entre 10 y 150 μm .

- 20 También pueden utilizarse partículas de pigmento con un diámetro entre 1 y 100 μm , preferiblemente entre 5 y 60 μm , de manera particularmente preferida entre 1 y 15 μm .

El espesor medio de las partículas de pigmento oscila entre 0,1 y 5 μm , preferiblemente entre 0,5 y 2 μm .

Las partículas de pigmento presentan una relación de aspecto de ≥ 10 , preferiblemente entre 10:1 y 50:1, y un espesor de 0,5 μm a 2 μm .

- 25 El al menos un tipo de partículas de pigmento en forma de plaquitas se utiliza preferiblemente en una proporción de 1 a 40% en peso, preferiblemente de 2-10% en peso, refiriéndose los % en peso a todos los componentes, a excepción del disolvente.

En un perfeccionamiento preferido de la invención, la superficie de las partículas de pigmento se compone, al menos en parte, de un óxido de metal de transición. Preferiblemente, al menos las superficies de las dos caras planas de los pigmentos se componen de un óxido de metal de transición.

- 30 Esto se puede conseguir debido a que la partícula de pigmento completa se compone del óxido de metal de transición o debido a que un material de soporte está revestido con este óxido de metal de transición. También pueden estar presentes varios óxidos de metales de transición diferentes.

En un perfeccionamiento preferido de la invención, el óxido de metal de transición se elige del grupo que comprende TiO_2 , ZrO_2 , ZnO y FeO_x .

- 35 En el caso de que las partículas de pigmento estén revestidas, la capa de óxido de metal de transición tiene un espesor entre 10 nm y 1000 nm, preferiblemente entre 50 nm y 300 nm.

La composición contiene, además, al menos un compuesto tensioactivo que dispone de al menos un grupo hidrofóbico y al menos un grupo hidrofílico.

- 40 Compuestos tensioactivos son compuestos que disponen tanto de un grupo hidrofóbico como también de un grupo hidrofílico. Por lo tanto, están en condiciones de acumularse en las superficies límite. En el caso de una superficie hidrofóbica, por ejemplo el grupo hidrofóbico del compuesto tensioactivo interactuaría con esta superficie y, por ejemplo, reaccionaría a través de fuerzas de van der Waals con esta superficie. Mediante los grupos hidrofílicos del compuesto tensioactivo, la superficie revestida de esta forma sería de este modo más hidrofílica. En el caso de una superficie hidrofílica es válido lo contrario.

- 45 En el caso de la invención, el al menos un compuesto tensioactivo reacciona con la superficie del lubricante sólido. Estos lubricantes sólidos son a menudo más bien hidrofóbicos tales como, por ejemplo, nitruro de boro o grafito. Mediante el compuesto tensioactivo es posible mejorar la compatibilidad del lubricante sólido con un entorno hidrofílico.

Mediante esta modificación de los lubricantes sólidos y/o de las partículas de pigmento por parte del compuesto

- 5 tensioactivo se consigue que bajo la acción de escasas fuerzas de cizallamiento se alcance una secuencia profunda de unidades de lubricante sólido en forma de capas y plaquitas inorgánicas en el material compuesto polimérico acabado. En particular, cuando las partículas de pigmento contienen óxidos de metales de transición, pueden agregarse con enlaces de complejos provisionales al grupo hidrofílico del compuesto tensioactivo, de modo que en las capas intermedias entre las partículas de lubricante sólido y las partículas inorgánicas se forma una película de 5
quasi-transferencia. El sistema global se desliza en última instancia sobre la pluralidad de las películas de quasi-transferencia que pasan a superponerse en dirección vertical con respecto a la superficie de la capa.
- 10 El compuesto tensioactivo presenta a menos un grupo hidrofílico. Un grupo de este tipo puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo, un grupo éter, un grupo éster, un grupo ácido carboxílico, amino, amonio, guanidinio, imidazolio, piridinio, pirrolidinio, fosfonio o sulfonio.
- El compuesto tensioactivo presenta, además, un grupo hidrofóbico. Éste puede ser grupos alquilo sustituidos o no sustituidos, ramificados o no ramificados, preferiblemente con 4 a 30 átomos de carbono. También pueden contener dobles enlaces. Se puede tratar también de compuestos de poliéter, así como de polisiloxanos que pueden estar asimismo sustituidos.
- 15 El grupo hidrofóbico puede presentar también radicales aromáticos que pueden interactuar con la superficie del lubricante sólido.
- El compuesto tensioactivo puede ser también un polímero u oligómero que dispone de los grupos mencionados.
- El compuesto tensioactivo puede reaccionar, a través de los grupos hidrofóbicos o hidrofílicos ya presentes o al menos a través de otro tipo de grupos, con el sistema aglutinante e integrarse de esta forma en la matriz polimérica.
- 20 El compuesto tensioactivo se elige del grupo que comprende compuestos alquílicos de amonio, alquílicos de fosfonio, alquílicos de sulfonio, alquílicos de imidazolio, alquílicos de piridinio, de pirrolidinio, líquidos iónicos, polímeros fluorados funcionalizados, poliéteres y polisiloxanos funcionalizados.
- Los polímeros fluorados comprenden al menos un polímero u oligómero fluorado con al menos un grupo hidrofílico. Se trata preferiblemente de oligómeros, en particular fluoro-oligómeros de cadena corta funcionales, en donde el grupo funcional es preferiblemente un grupo carboxilo y de manera particularmente preferida, un grupo hidroxilo.
- 25 Se adecúan todos los polímeros u oligómeros que son fluorados y que presentan al menos un grupo hidrofílico. El grupo hidrofílico puede aprovecharse también para la unión al sistema aglutinante.
- En este caso, son convenientes poliéteres fluorados, en particular perfluoropoliéter. Otros ejemplos son epóxidos fluorados y poliuretanos fluorados. Un ejemplo de un monómero que se adecua para la introducción de átomos de flúor en sistemas de resina epoxídica o de poliuretano, es el diglicidiléter de 1,3,5-fluoroalquilbenceno.
- 30 Además, pueden utilizarse copolímeros, en donde un tipo de monómero es fluorado, p. ej., fluoromonómeros habituales tales como tetrafluoroetileno, perfluoropropileno, trifluoroetileno, fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno y puede copolimerizarse con ellos un tipo de monómero y comprende un grupo funcional tal como, p. ej., compuestos vinílicos que disponen de un grupo funcional tal como viniléteres, ésteres vinílicos, alcoholes vinílicos, acetatos de vinilo, vinilaminas que presentan un grupo funcional y están sustituidas con el mismo. Un ejemplo es un copolímero de fluoroetileno-alquilviniléter, en donde el grupo alquilo (p. ej., alquilo C₁-C₈ lineal o ramificado tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo o n-, sec.- o terc.-butilo) con un grupo funcional adecuado tal como, p. ej., OH, COOH u oxialquilo $[-O-(CH_2)_n]_x-OH$, en donde n es igual o diferente y es 1 a 8 y x es 1 a 3). El fluoroetileno puede ser, p. ej., tetrafluoroetileno o trifluoroetileno. En el copolímero puede estar contenido un alquilviniléter o diferentes alquilviniléteres, p. ej., aquellos con un grupo funcional y aquellos sin un grupo funcional. También pueden encontrar aplicación copolímeros de tetrafluoroetileno y perfluoroalquilviniléteres.
- 35 A través de la copolimerización también se pueden introducir grupos ácido sulfónico o ácido fosfónico, p. ej., mediante copolimerización de tetrafluoroetileno con sulfocloruro de trifluorovinilo o fluoruros de perfluoroviniléter. Politetrafluoroetileno también se puede funcionalizar mediante polimerización por injerto con compuestos vinílicos o ácidos acrílicos arriba mencionados.
- 45 Polímeros u oligómeros fluorados de este tipo con grupos funcionales se pueden adquirir en el comercio, p. ej. Lumifon® de Asahi Glass Co. Ltd. o Fluorolink® de Solvay Solexis. Polímeros u oligómeros fluorados preferidos con al menos un grupo funcional son poliéteres fluorados, preferiblemente perfluoropoliéter y copolímeros de perfluoroetileno-alquilviniléter, siendo el fluoroetileno preferiblemente tetrafluoroetileno y/o trifluoromonocloroetileno.
- 50 El polímero u oligómero fluorado puede presentar uno o varios grupos funcionales. Como grupos funcionales se adecuan, en principio, grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido de ácido, grupos epóxido, isocianato, grupos cloruro de ácido, grupos nitrilo, isonitrilo y SH. Además, también son adecuados grupos -SO₃H y grupos -PO₃H. Se prefieren grupos amino, hidroxilo y carboxilo, siendo preferidos grupos carboxilo y siendo particularmente preferidos grupos hidroxilo.

Los polisiloxanos son compuestos poliméricos sintéticos en los que átomos de silicio están enlazados a modo de cadena y/o red a través de átomos de oxígeno, y las valencias restantes del silicio están saturadas por radicales hidrocarbonados (la mayoría de las veces grupos metilo, rara vez grupos etilo, propilo, fenilo, entre otros). Compuestos de este tipo se designan también como poliorganosiloxanos en virtud de los radicales orgánicos. Un compuesto preferido son poliorganosiloxanos que están terminados con grupos hidrofílicos. Como grupos de este tipo se adecuan, en principio, grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido de ácido, grupos epóxido, isocianato, grupos cloruro de ácido, grupos nitrilo, isonitrilo y SH. Además, también son adecuados grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ y grupos $-\text{PO}_3\text{H}$. Se prefieren grupos amino, hidroxilo y carboxilo, siendo preferidos grupos carboxilo y siendo particularmente preferidos grupos hidroxilo.

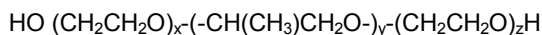
10 Poliorganosiloxanos preferidos son polidimetilsiloxanos, polifenilmetilsiloxanos o polidialcoxidimetilsiloxanos.

Otros compuestos preferidos son compuestos de poliéter que asimismo pueden estar terminados con los grupos mencionados. Éstos son polímeros u oligómeros que contienen grupos éter. Por norma general, se componen de unidades $\text{C}_2\text{-C}_8$ de cadena lineal o ramificada que están unidas entre sí a través de átomos de oxígeno. Preferiblemente, cada una de las unidades está unida con la unidad adicional a través de exactamente 2 átomos de oxígeno, de modo que resulta una cadena lineal. Ejemplos de unidades de este tipo son etileno, n-propileno, isopropileno, butileno, isobutileno, pentileno, isopentileno, hexileno, isohexileno, heptileno, isoheptileno. Las distintas unidades pueden portar o estar sustituidas también con otros grupos funcionales, p. ej., con átomos de cloro o flúor.

Un compuesto de poliéter puede contener también varias unidades diferentes, p. ej., en el caso de un polímero de bloques.

20 Compuestos de poliéter preferidos son compuestos de poliéter con unidades etileno (PEG), propileno y/o isopropileno (PPG).

Compuestos preferidos son polímeros de bloques de polioxietileno-polioxipropileno (CAS-Nº. 9003-11-6) con la siguiente estructura



25 en donde x, y y z representan números enteros del intervalo de 2 a 130, en particular de 15 a 100, y x y z son iguales, pero se eligen independientemente de y.

El peso molecular de los compuestos tensioactivos puede variar dentro de amplios intervalos. En la medida en que se empleen oligómeros, p. ej., a menudo un peso molecular conveniente (media ponderal) puede estar en el intervalo de al menos 100, convenientemente al menos 500 o preferiblemente al menos 600, e independientemente de ello, hasta 5.000, convenientemente hasta 3.000 y preferiblemente hasta 1.500 o hasta 1.000.

En el caso de poliorganosiloxanos, estos son compuestos con 3 a 20 unidades siloxano, preferiblemente 5 a 10 unidades siloxano. Por norma general, se emplea una mezcla a base de varios poliorganosiloxanos de diferente longitud.

35 El al menos un compuesto tensioactivo se utiliza preferiblemente en una proporción de 0,2 a 15% en peso, preferiblemente de 5-10% en peso, refiriéndose los porcentajes en peso a todos los componentes, a excepción del disolvente.

La composición comprende, además, un sistema aglutinante endurecible que comprende al menos un polímero u oligómero orgánico con uno o varios grupos funcionales o un precursor de los mismos. En este caso, se puede tratar de sistemas aglutinantes habituales utilizados para composiciones de revestimiento o para masas de moldeo. Los sistemas aglutinantes comprenden, en particular, las resinas orgánicas habituales. Los sistemas aglutinantes pueden ser sistemas que se endurecen de forma física o, preferiblemente, química. Se puede tratar de sistemas que se endurecen de forma oxidativa, que se endurecen por el frío o que se endurecen térmicamente o mediante radiación. Se puede tratar de barnices mono-componente o bi-componente. Preferiblemente, se trata de sistemas aglutinantes que se endurecen químicamente o reticulables. Sistemas aglutinantes endurecibles de este tipo son habituales para el experto en la materia.

En el caso de los sistemas aglutinantes o barnices empleables o bien de los polímeros u oligómeros precursores utilizados para ello, se trata, p. ej., de los sistemas aglutinantes habituales conocidos del estado de la técnica tal como se describen, p. ej., en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, tomo 15, 4ª ed. 1978, pág. 489 y siguientes. En particular, se trata de polímeros, oligómeros o precursores orgánicos de los mismos. Por los precursores de los polímeros u oligómeros se entienden los monómeros o productos de polimerización, condensación o adición de bajo peso molecular formados a partir de los mismos, de los que se derivan los polímeros u oligómeros.

Ejemplos de sistemas aglutinantes o barnices o bien de los polímeros u oligómeros orgánicos utilizados para ellos son barnices de aceite que contienen aceites tales como, p. ej., aceite de linaza, aceite de madera o aceite de soja que eventualmente están modificados con aceites de polibutadieno; barnices de nitrocelulosa que contienen

nitrocelulosas; barnices de ésteres de celulosa de ácidos orgánicos tales como ésteres de la celulosa con ácido acético o ácido butírico o los anhídridos de los mismos, encontrando aplicación, p. ej., acetato-butiratos de celulosa también en barnices de poliuretano; barnices de caucho que contienen, p. ej., poliisopreno, polipropileno o polietileno clorado, barnices a base de compuestos de polivinilo o bien resinas de polivinilo tales como poliolefinas, p. ej., polietileno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y copolímeros de etileno y (anhídrido del) ácido maleico, PVC, poli(cloruro de vinilideno), poli(alcohol vinílico), polivinilacetales, p. ej., polivinilbutiral, poliviniléteres, p. ej., metil- o etil-éter, ésteres polivinílicos, p. ej., poli(acetato de vinilo) (PVA) y poli(tereftalato de etileno), polivinilpirrolidona, poliestireno, copolímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN), copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno-éster del ácido maleico, copolímeros de estireno-butadieno y copolímeros de estireno-anhídrido del ácido maleico; barnices a base de resinas acrílicas tales como ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, poliacrilamida, ésteres acrílicos o ésteres metacrílicos, p. ej., (met)acrilato de polimetilo, resinas alquídicas que contienen ácidos o anhídridos dibásicos tales como ácido ftálico y anhídrido del ácido ftálico, y polioles o productos de condensación de los mismos que están modificados con ácidos oleicos o grasos; barnices de resinas de poliéster saturados que contienen poliésteres saturados a base de monómeros saturados con dos o más grupos funcionales (grupos OH y/o COOH); barnices de poliuretano que a menudo se utilizan como sistemas bi-componentes que contienen poliisocianatos bloqueados o no bloqueados y compuestos de polivinilhidroxilo; barnices de resinas epoxídicas tales como resinas de bisfenol A, resinas de bisfenol F, resinas epoxídicas alifáticas y heterocíclicas o resinas de barnices epoxídicos termoplásticas; barnices de resina de silicona, barnices de resina de urea, melamina, fenoxi y fenol; así como poliésteres, poliariatos, poliamidas, poliéteres, poliimidas, poliamida-imidas, polibencimidazoles, poliurea y policarbonatos. También pueden utilizarse combinaciones de estos barnices o bien de estos polímeros. También pueden emplearse siempre los precursores tales como, p. ej., los monómeros de los polímeros u oligómeros mencionados.

Sistemas aglutinantes preferidos son barnices de resina de poliuretano y barnices de resina poliepoxídica. Además, se prefieren asimismo poliamidas, poliimidas, poliamida-imidas o polibencimidazoles o sus precursores, en particular dado que con ello se pueden obtener sistemas particularmente estables a alta temperatura, siendo preferidos aquellos que contienen grupo aromáticos. Los grupos aromáticos pueden interactuar con las plaquitas del lubricante sólido en virtud de su estructura plana y de su sistema de electrones π deslocalizado y, por lo tanto, son particularmente ventajosos para las propiedades tribológicas del material compuesto, ya que favorecen su fina distribución a lo largo de la matriz y la formación de la película de transferencia.

El aglutinante comprende un polímero u oligómero orgánico o un precursor del mismo con uno o varios grupos funcionales. Ejemplos de grupos funcionales convenientes son dobles enlaces C-C, grupos hidroxilo, amino, carboxilo, anhídrido de ácido, epóxido y/o isocianato. Otros ejemplos son grupos de cloruro de ácido, grupos nitrilo, isonitrilo y SH.

Naturalmente, los grupos funcionales se eligen de manera que puedan tener lugar las reacciones de endurecimiento deseadas. Puede estar presente sólo un grupo funcional que es reactivo consigo mismo, o dos o más grupos que son reactivos entre sí. Los grupos pueden presentarse en los mismos o en diferentes polímeros, oligómeros o precursores de los mismos o pueden introducirse a través de un endurecedor o mediante reticulación. Las relaciones son conocidas por el experto en la materia. El sistema aglutinante comprende también los endurecedores o reticulantes eventualmente empleados. Se prefiere uno de estos grupos funcionales que es reactivo con un grupo funcional de polímero u oligómero fluorado. Sin embargo, también puede ser un grupo funcional independiente de los mismos que sólo es reactivo con el grupo funcional del polímero u oligómero fluorado.

Polímeros u oligómeros o precursores de los mismos orgánicos tales como monómeros particularmente empleados son poliepóxidos, polioles, poliisocianatos no bloqueados o, en particular, bloqueados, poliésteres, poliaminas, ácidos policarboxílicos o anhídridos de ácidos policarboxílicos que en cada caso contienen dos o más grupos funcionales. En este caso, el término "poli" se refiere al grupo funcional y no al grado de polimerización. De manera correspondiente, los polioles poseen dos o más grupos hidroxilo, y se puede tratar de un monómero, oligómero o polímero (p. ej., un poliuretano). Componentes concretos se explican a modo de ejemplo en lo que sigue en sistemas aglutinantes preferidos.

Poliisocianatos se utilizan, p. ej., para resinas de poliuretano. El poliisocianato puede presentar dos o más grupos isocianato. Puede ser, p. ej., alifático, alicíclico, aromático o heterocíclico, monocíclico o policíclico.

Pueden utilizarse poliisocianatos habituales, p. ej., poliisocianatos monoméricos, aductos de poliisocianato, los denominados poliisocianatos modificados o mezclas de los mismos. Estos son conocidos por el experto en la materia y se pueden adquirir en el comercio y se describen, p. ej., en G. Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser-Verlag 1993 y en "Methoden der organischen Chemie" (Houben-Weyl), tomo 14/2, editorial Thieme, 1963. Los aductos pueden presentar, p. ej., una funcionalidad NCO media de 2 a 6, preferiblemente de 2,4 a 4.

En el caso de los aductos de poliisocianato se trata, p. ej., de aquellos que encuentran aplicación habitualmente como endurecedores para barnices de uretano bi-componente y se describen en "Lackharze: Chemie, Eigenschaften und Anwendungen", Comp. D. Stoye, W. Freitag, editorial Hanser, Munich, Viena, 1996.

Ejemplos de poliisocianatos adecuados son los diisocianatos conocidos de la química del poliuretano tales como, p.

ej., 1,3-diisocianatobenceno, 2,4- y 2,6-diisocianato de toluileno (TDI), 1,6-diisocianato de hexametileno (HMDI), 4,4'- y 2,4-diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de naftileno, diisocianato de xilileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de parafenilo, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de ciclohexilo, diisocianato de polimetilpolifenilo, diisocianato de 1,6-dodecametileno, 1,4-bis(isocianatociclohexil)metano, diisocianato de pentametileno, diisocianato de trimetileno, diisocianato de trifenilmetano, así como los poliisocianatos de elevado peso molecular derivados de estos diisocianatos, p. ej., a base de isocianurato, uretdiona, alofanato y biuret. Los isocianatos se pueden adquirir, p. ej., bajo los nombres comerciales Desmodur® y Baymidur® (de Bayer), CARADATE® (de Schell), TEDIMON® (de Enichem) y LUPRANAT® (de BASF). Ejemplos de poliisocianatos monoméricos con más de dos grupos isocianato son, p. ej., 1,8-octandiisocianato de 4-isocianatometileno y poliisocianatos aromáticos tales como 4,4',4''-triisocianato de trifenilmetano o poliisocianatos de polifenilpolimetileno.

El poliisocianato puede utilizarse en forma bloqueada con el fin de impedir que se inicie una reacción rápida descontrolada y que sólo se vuelvan reactivos después del desbloqueo, p. ej. mediante calentamiento. El bloqueo de isocianatos es un procedimiento conocido por el experto en la materia para la disminución reversible de la reactividad de isocianatos. Para el bloqueo de los isocianatos entran en consideración todos los agentes de bloqueo habituales tales como, p. ej., acetoxima, ciclohexanoxima, metiletilcetoxima, acetofenoxima, benzofenoxima, 3,5-dimetilpirazol, 1,2,4-triazol, éster etílico del ácido malónico, éster etílico del ácido acetoacético, ϵ -caprolactama, fenol o etanol.

Como componente poliol pueden utilizarse di-, tri- o poli-alcoholes tales como, p. ej., etilenglicol, trimetilolpropano o glicéridos de ácidos grasos parcialmente saponificados. Sin embargo, éstos se utilizan habitualmente sólo como base de partida para compuestos de polihidroxilo de elevado peso molecular. En este caso, se puede tratar, p. ej., de poliésterpolioles que resultan con ácidos dicarboxílicos más o menos ramificados (tipos Desmophen ®) o polieterpolioles que resultan mediante reacción por adición de epóxidos (tipos Desmophen U®). Otros ejemplos son resinas acrílicas hidroxil-funcionales (tipos Desmophen A®).

A partir de los poliisocianatos y los polioles pueden formarse barnices de resina de poliuretano. Naturalmente, ante todo en el caso de poliisocianatos desbloqueados, puede ser necesario mezclar entre sí los componentes sólo poco antes del uso. Los poliisocianatos pueden hacerse reaccionar también con compuestos con otros grupos funcionales que contienen hidrógeno activo. Ejemplos de estos grupos son grupos tiol (-SH), grupos amino primarios o secundarios (-NHR', en donde R' puede ser, p. ej., H, alquilo, cicloalquilo, arilo y grupos aralquilo y alcarilo correspondientes) o grupos carboxilo (-COOH). Como productos de reacción se forman en el caso de la reacción con isocianatos, uretanos (en el caso de hidroxilo y carboxilo), tiuretanos (en el caso de tiol) o ureas (en el caso de amina).

Ejemplos de poliepóxidos son resinas de bisfenol-A (p. ej., productos de condensación a base de bisfenol A y epiclorhidrina), resinas de bisfenol F (p. ej., productos de condensación a base de bisfenol F y epiclorhidrina), resinas epoxídicas alifáticas (p. ej. glicidiléter poco viscoso), resinas epoxídicas cicloalifáticas y resinas epoxídicas heterocíclicas (p. ej., isocianurato de triglicidilo) o barnices de resinas epoxídicas termoplásticas. A menudo, se mezclan resinas poliepoxídicas para la formación de la película con endurecedores con el fin de alcanzar una reticulación. Como endurecedores entran en consideración compuestos orgánicos o inorgánicos con hidrógeno reactivo que pueden reaccionar con grupos epóxido o hidroxilo. Ejemplos de endurecedores empleados son poliaminas, resinas de poliaminoamidas, poliisocianatos, resinas sintéticas con contenido en hidroxilo tales como resinas de urea, melamina, fenoxi y fenol, ácidos grasos y ácidos orgánicos con dobles enlaces reactivos tales como ácido acrílico o ácido metacrílico. En el caso de emplear los endurecedores mencionados en último lugar, la reticulación puede tener lugar también mediante radiación con electrones.

Las poliamidas son productos de condensación de di-, tri- o tetra-aminas y ácidos di- o tetra-carboxílicos o sus derivados, pudiendo emplearse compuestos alifáticos y/o aromáticos. Poliamidas con unidades aromáticas son particularmente interesantes para la interacción con los lubricantes sólidos. También son particularmente preferidas poliimidas, p. ej., policondensados a base de diaminas aromáticas tales como bencidina, 4,4'-diaminodifeniléter o 4,4'-bis(3-aminofenoxi)difenilsulfona, y ácidos tetracarboxílicos aromáticos o sus derivados tales como dianhídrido del ácido 4,4'-benzofenontetracarboxílico o dianhídrido del ácido piromelítico, y polibencimidazoles, que representan productos de condensación a base de tetraaminas aromáticas y ácidos dicarboxílicos o sus derivados. En la composición de acuerdo con la invención, para los materiales sintéticos mencionados pueden emplearse los correspondientes monómeros o productos de condensación de bajo peso molecular.

El sistema aglutinante se utiliza preferiblemente en una proporción de 40 a 80% en peso, preferiblemente de 40-60% en peso, refiriéndose los % en peso a todos los componentes, a excepción del disolvente.

En un perfeccionamiento de la invención, la composición comprende partículas inorgánicas. Para las partículas se adecuan prácticamente todos los sistemas cerámicos y vítreos, pero también eventualmente metales, semiconductores y cargas habituales. Se trata preferiblemente de partículas cerámicas. A menudo, se utilizan óxidos, nitruros, carburos, carbonitruros, siliciuros o boruros. También pueden utilizarse mezclas de diferentes partículas. Preferiblemente, se utilizan partículas abrasivas o sustancias duras, de manera particularmente preferida partículas escasamente abrasivas con una dureza universal entre 1000 MPa y 3500 MPa. Las partículas pueden estar modificadas en la superficie o no modificadas.

En el caso de las partículas se trata, p. ej., de partículas a base de metal, incluidas aleaciones de metales, compuestos de semimetales (p. ej., B, Si y Ge) o metálicos, en particular calcohalogenuros de metales, de manera particularmente preferida los óxidos y sulfuros, nitruros, carburos, siliciuros y boruros. Puede emplearse un tipo de partícula o una mezcla.

5 Ejemplos son óxidos (eventualmente hidratados) tales como ZnO, CdO, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ (p. ej., amperita, boehmita, AlO(OH), también en forma de hidróxido de aluminio), B₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃ (p. ej., hematita), Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ o WO₃; otros calcohalogenuros tales como, p. ej., sulfuros (p. ej., CdS, ZnS, PbS y Ag₂S), seleniuros (p. ej., GaSe, CdSe y ZnSe) y telurios (p. ej., ZnTe o CdTe); haluros tales como AgCl, AgBr, AgI, CuCl, CuBr, CdI₂ y PbI₂; carburos tales como CdC₂, B₄C o SiC; arsenuros tales como AlAs, GaAs y GeAs; antimoniuros tales InSb; nitruros tales como Si₃N₄ y Ti₃N₄; fosfuros tales como GaP, InP, Zn₃P₂ y Cd₃P₂; fosfatos, silicatos, zirconatos, aluminatos, estannatos y los correspondientes óxidos mixtos (p. ej., óxido de indio-estaño (ITO), óxido de antimonio-estaño (ATO), óxido de estaño dotado de flúor (FTO), pigmentos luminosos con compuestos con contenido en Y o Eu, espinelas, ferritas u óxidos mixtos con estructura de perovskita tales como BaTiO₃ y PbTiO₃).

15 Preferiblemente, para las partículas se utilizan polvos duros. Ejemplos de polvos duros son polvos de diamante, granate, piedra pómez, trípulo, carburo de silicio, esmeril, óxidos de aluminio tales como, p. ej., amperita y corindón, óxidos de silicio tal como tierra de diatomeas, cuarzo o arenas de pulir, yeso, carburo de boro y otros óxidos, boruros, siliciuros, carburos, carbonitruros y nitruros.

Preferiblemente, las partículas inorgánicas se componen de Si₃N₄, SiC, B₄C, Al₂O₃ y/o SiO₂.

20 El tamaño de partícula de las partículas no está particularmente limitado. Convenientemente, el diámetro medio de partícula se encuentra, p. ej., en el intervalo de al menos 5 nm, preferiblemente al menos 10 nm hasta no más de 100 µm, preferiblemente no más de 50 µm y de manera particularmente preferida no más de 20 µm o 10 µm. También se pueden utilizar mezclas de partículas de diferente tamaño de partícula. Por ejemplo, se puede utilizar SiC UF-10 con UF-05 más tosco y UF-15 más fino en combinación.

25 En un perfeccionamiento preferido, el tamaño medio de partícula oscila entre 0,1 y 3 µm.

El diámetro medio de partícula se refiere a la media numérica determinada. Los tamaños de partícula se determinaron mediante microscopía electrónica de barrido.

Las partículas inorgánicas se utilizan preferiblemente en una proporción de 1 a 15% en peso, preferiblemente 2-10% en peso, refiriéndose los % en peso a todos los componentes, a excepción del disolvente.

30 En un perfeccionamiento de la invención, las partículas inorgánicas presentan una dureza de 1.000 MPa a 3.500 MPa, preferiblemente entre 1.200 MPa y 2.000 MPa, medida como dureza universal (HU).

En este caso, puede ser necesario adaptar la dureza de las partículas inorgánicas a los otros componentes, en particular, las partículas de pigmento. Con ello, puede mejorarse la estabilidad del revestimiento endurecido, dado que las partículas inorgánicas no pueden ejercer efecto abrasivo alguno sobre las partículas de pigmento.

35 En el material compuesto obtenido de esta manera, las partículas inorgánicas se incorporan en las capas intermedias y conducen a un apoyo adicional de la estructura global con el fin de impedir de esta forma un micro-arado del cuerpo opuesto. Con el fin de cumplir óptimamente esta función, las partículas de material duro no deben actuar de forma abrasiva frente a las plaquitas inorgánicas y deben elegirse de forma adecuada a su dureza.

40 Mediante la estructuración fina de los materiales estratificados en el sentido descrito se obtienen materiales compuestos con adicionalmente una elevada función de barrera que ofrecen una buena protección del sustrato frente al ataque corrosivo. Además, los compuestos tensioactivos, mediante su interacción con las partículas de pigmento inorgánicas y/o partículas eventualmente inorgánicas orientan a éstas tendencialmente hacia la cara hidrofóbica al aire, con lo cual se alcanzan las funciones tribológicas en la superficie de la capa y las capas presentan al mismo tiempo, debido a la acumulación de componentes de la matriz reactivos en dirección al sustrato una buena adherencia con respecto al fondo como soporte necesario de una buena protección frente a la corrosión.

Los lubricantes sólidos inorgánicos están dispuestos entonces en forma de capas entre las plaquitas de pigmentos.

La composición contiene habitualmente al menos un disolvente en el que los componentes se presentan disueltos o bien suspendidos.

50 Como disolventes (agentes dispersantes) pueden utilizarse, p. ej., disolventes habituales para revestimientos. Un disolvente adecuado es agua. Como disolventes orgánicos se adecuan tanto disolventes polares como también no polares y apróticos. Ejemplos de ellos son alcoholes, preferiblemente alcoholes alifáticos inferiores (alcoholes C₁-C₈) tales como metanol, etanol, 1-propanol, i-propanol y 1-butanol, cetonas, preferiblemente cetonas alifáticas tales como acetona, metilcetona y metilisobutilcetona, ésteres tales como acetato de 2-metoxipropilo, acetato de butilo y acetato de etilo, éteres, preferiblemente dialquiléteres inferiores tales como dietiléter, éteres cíclicos tales como

5 dioxano o THF, o monoéteres de dioles tales como etilenglicol o propilenglicol, con alcoholes C₁-C₈, hidrocarburos aromáticos o alifáticos tales como hexano, heptano, éter de petróleo, tolueno y xileno, amidas tales como dimetilformamida y sus mezclas. En el caso de emplear isocianatos bloqueados, los disolventes próticos deben poseer un punto de ebullición por debajo de la temperatura de desbloqueo del isocianato bloqueado con el fin de minimizar reacciones secundarias. Ejemplos son alcoholes alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono. También son adecuados disolventes de elevado punto de ebullición tales como metil-2-pirrolidona (NMP) o γ -butirolactona (GBL).

Habitualmente, se añaden disolventes y/o mezclas a base de diferentes disolventes hasta contenidos en sólidos de la composición entre 10 y 70% en peso, preferiblemente entre 20% en peso y 50% en peso. La cantidad definitiva se orienta, entre otros, en función del posterior método de aplicación.

10 En un perfeccionamiento preferido de la invención, la composición contiene los siguientes componentes:

- 1-40% en peso de al menos un lubricante sólido en forma de plaquitas;
- 0,2-15% en peso de un compuesto tensioactivo;
- 29-97,8% en peso de un sistema aglutinante endurecible;
- 1-40% en peso de partículas de pigmento inorgánicas en forma de plaquitas;

15 - 0-15% en peso de partículas inorgánicas.

La composición también puede contener otros aditivos en el intervalo de 0-5% en peso. Los datos en % en peso se refieren a los componentes mencionados sin el disolvente de la composición y se completan en total hasta 100% en peso.

En un perfeccionamiento preferido de la invención, la composición contiene los siguientes componentes:

- 20
- 20-30% en peso de al menos un lubricante sólido en forma de plaquitas;
 - 5-10% en peso de un compuesto tensioactivo;
 - 40-71% en peso de un sistema aglutinante endurecible;
 - 2-10% en peso de partículas de pigmento inorgánicas en forma de plaquitas;
 - 2-10% en peso de partículas inorgánicas.

25 La composición también puede contener otros aditivos en el intervalo de 0-5% en peso. Los datos en % en peso se refieren a los componentes mencionados sin el disolvente de la composición y se completan en total hasta 100% en peso.

La invención se refiere, además, a un procedimiento para la producción de un material compuesto tribológico.

30 En lo que sigue se describen con mayor detalle distintas etapas del procedimiento. Las etapas no tienen necesariamente que llevarse a cabo en la secuencia indicada, y el procedimiento a explicar puede presentar también otras etapas no mencionadas.

35 En una primera etapa, la composición se aplica sobre un sustrato. Esto puede tener lugar de cualquier manera habitual. Pueden emplearse todos los procedimientos de revestimiento habituales. Ejemplos son revestimiento por centrifugación, revestimiento por (electro)inmersión, aplicación con rasqueta, pulverización, inyección, colada, aplicación con brocha, pintura por riego, colada con cuchilla, revestimiento por rendija, revestimiento de menisco, revestimiento de cortina y aplicación por rodillos.

40 Pueden revestirse todos los materiales habituales. Ejemplos de un sustrato adecuado son sustratos de metal, semiconductores, vidrio, material cerámico, incluidos materiales cerámicos porosos, vitrocerámica, material sintético, madera, papel, materiales de construcción o materiales compuestos inorgánico-orgánicos. Los sustratos pueden tratarse previamente, p. ej., mediante un tratamiento corona o pueden proveerse de un revestimiento previo tal como un barnizado (superficies barnizadas), un esmaltado, una pintura o una superficie metalizada o mediante impregnación.

45 Como ejemplos de sustratos de metales se pueden mencionar, p. ej., cobre, aluminio, latón, hierro, acero y zinc. Ejemplos de semiconductores son silicio, p. ej., en forma de obleas, y capas de óxido de indio-estaño (capas ITO) sobre vidrio. En calidad de vidrio pueden utilizarse todos los tipos de vidrio habituales (p. ej., sílice amorfa, vidrio de borosilicato o vidrio de silicato de cal sodada). Ejemplos de sustratos de materiales sintéticos son policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poliacrilatos, poli(tereftalato de etileno), poliamida, polietercetona (PEK), polietertercetona (PEEK) o polioximetileno. En particular para aplicaciones ópticas u opto-electrónicas se adecuan sustratos transparentes, p. ej., de vidrio o material sintético. Ejemplos de materiales de construcción son piedras,

hormigón, azulejos, planchas de yeso o tejas.

Después de ello, tiene lugar un endurecimiento. Dado que el endurecimiento depende por naturaleza esencialmente de los sistemas aglutinantes empleados, no pueden aplicarse planteamientos especiales. El experto en la materia es conocedor de qué condiciones de endurecimiento son convenientes para los respectivos sistemas aglutinantes conocidos. Como se ha dicho, puede tratarse de sistemas endurecibles de forma oxidativa, endurecibles por frío o de sistemas endurecibles térmicamente o mediante radiación.

En función del tamaño de partícula de las partículas añadidas, las propiedades pueden modificarse en diferentes intervalos. Si se utilizan partículas en el intervalo de μm , el índice refracción de la matriz no está adaptado a las partículas, de modo que se alcanzan capas de opacas a translúcidas. Mediante la elección de los componentes de partida, en particular del material de la matriz y de la proporción de componentes aromáticos (de alta refracción) y componentes alifáticos, el valor de la refracción puede adaptarse a diferentes polvos empleados con diámetros medios de partícula en el intervalo de μm . También aquí, el índice de refracción de los polvos juega un papel, en el que se tiene una elección relativamente grande, empezando con SiO_2 con índices de refracción muy bajos a través de óxido de aluminio, carburo de silicio y dióxido de zirconio con índices de refracción más elevados.

En un perfeccionamiento preferido del procedimiento, la composición se prepara de manera que primero se prepara una mezcla a base de al menos un lubricante sólido en forma de plaquitas y un compuesto tensioactivo en un disolvente adecuado para polímeros reticulables. En este caso, el al menos un lubricante sólido está modificado en superficie con el compuesto tensioactivo.

Sólo en una siguiente etapa se añaden el sistema aglutinante endurecible y el al menos un tipo de partículas de pigmento inorgánicas en forma de plaquitas. En esta etapa se añaden eventualmente también las partículas inorgánicas. El sistema aglutinante endurecible puede disolverse también en uno o varios disolventes. También las partículas de pigmento pueden añadirse en forma de suspensión.

Particularidades y características adicionales resultan de la siguiente descripción de ejemplos de realización preferidos en unión con las reivindicaciones subordinadas. En este caso, las características respectivas pueden ponerse en práctica por sí solas o en varias en combinación entre sí. Las posibilidades de resolver el problema no se limitan a los ejemplos de realización. Así, por ejemplo, datos de intervalos abarcan siempre todos los valores intermedios - no mencionados - y todos los intervalos parciales imaginables.

Fig. 1 comparación de diferentes partículas de pigmentos en cuanto a su influencia sobre el coeficiente de fricción μ en el caso de una concentración de pigmentos de 5% en peso (BN 110: 30% en peso, SiC 5% en peso); A 65: muestra comparativa sin pigmento;

Fig. 2 comparación de diferentes partículas de pigmentos en cuanto a su influencia sobre el coeficiente de fricción μ en el caso de una concentración de pigmentos de 5% en peso (BN 110: 30% en peso, SiC 5% en peso); AM: Autumn Mystery, LS: Lapis Sunlight); A 65: muestra comparativa sin pigmento;

Fig. 3 Variación de SiC UF-10 en el caso de 5% de Lpis S y 10% de FL;

Fig. 4 Variación de Lapis S en el sistema SiC;

Fig. 5 Estructura sistemática del sistema SiC; A193 = composición de acuerdo con la invención; A113, A119, A274 y A65 = ejemplos comparativos;

Fig. 6 Variación del contenido de Si_3N_4 nano70;

Fig. 7 Variación de Si_3N_4 E05;

Fig. 8 Variación de Si_3N_4 E03;

Fig. 9 Variación del contenido de Si_3N_4 M11-A (distribución amplia);

Fig. 10 Variación de contenido de Si_3N_4 B7 (3,0 μm);

Fig. 11 Variación de contenido de FL D10H en el sistema sin urea;

Fig. 12 Variación de contenido de FL D10H en el sistema Si_3N_4 B7 (3,0 μm);

Fig. 13 Estructura sistemática de Si_3N_4 M11-A en un sistema sin BN;

Fig. 14 Estructura sistemática Si_3N_4 M11-A-sistema con BN;

Fig. 15 Fotografía REM de Hebofil BN 110;

Fig. 16 Fotografía REM de SiC;

Fig. 17 Fotografía REM de las partículas de material duro Si₃N₄ EO5;

Fig. 18 Fotografía REM de las partículas de material duro Si₃N₄ EO3;

Fig. 19 Fotografía REM de las partículas de material duro Si₃N₄ M11-A;

Fig. 20 Fotografía REM de las partículas de pigmento Autumn Mystery con FeO₂;

5 Fig. 21 Fotografía REM de las partículas de pigmento Lapis Sunlight con TiO₂;

Fig. 22 Fotografía REM vista en planta de A219;

Fig. 23 Fotografía REM sección transversal de A219;

Fig. 24 Ensayo de pulverización con sal neutra después de 312 h.

Se pueden poner en práctica numerosas variaciones y perfeccionamientos de los ejemplos de realización descritos.

10 Ejemplos de realización:

Modo de proceder general para la síntesis:

15 En un dispositivo Dispermat se dispersan 10 - 40% del disolvente utilizado, perlas de vidrio de dispersión, el lubricante sólido y el compuesto tensioactivo con al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo hidrofóbico a 50°C y 2000 rpm. Después de 15 minutos se añaden los componentes de la matriz, así como, eventualmente, las partículas de material duro y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Las perlas de vidrio se separan del producto bruto mediante filtración. La subsiguiente dispersión de las partículas de pigmento en la mezcla total tiene lugar mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm.

Aplicación:

20 La mezcla de reacción obtenida puede aplicarse mediante aplicaciones técnicamente habituales tales como, p. ej., aplicación por inmersión o aplicación por pulverización. El endurecimiento tiene lugar a 150°C-250°C durante 1h - 2h.

Composiciones de acuerdo con la invención

Ejemplo 1: Sistema base sin urea (A200)

25 5,94 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP) y 1,98 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de dianhídrido del ácido piromelítico (PMDA) y 7,51 g de bis[4-(3-aminofenoxi)fenil]sulfona (BAPPS) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 0,99 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

30 Ejemplo 2: análogamente al Ejemplo 1 con 1,25% de SiC (A201)

35 6,08 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,03 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 0,25 g de SiC UF10H (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,01 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo 3: análogamente al Ejemplo 1 con 2,5% de SiC (A202)

40 6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 0,52 g de SiC UF10H (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo 4: análogamente al Ejemplo 1 con 5% de SiC (A189/A193)

45 6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,18 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 1,09 g de SiC UF10H (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,09 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total

obtenida se combina mediante un disco disolventador a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo 5: análogamente al Ejemplo 1 con 10% de SiC (A204)

5 7,26 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,42 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 2,42 g de SiC UF10H (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,21 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolventador a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

10 Ejemplo 6: análogamente al Ejemplo 1 con 15% de SiC (A205)

8,16 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,72 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 4,08 g de SiC UF10H (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,36 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total
15 obtenida se combina mediante un disco disolventador a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo 7: análogamente al Ejemplo 1 con 20% de SiC (A206)

9,33 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 3,11 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 6,22 g de SiC UF10H (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,55 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total
20 obtenida se combina mediante un disco disolventador a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo 8: análogamente al Ejemplo 2 con 1,25% de Si₃N₄ E05 (A233)

25 6,08 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,03 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,25 g de Si₃N₄ E05 (UBE), 1,01 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 9: análogamente al Ejemplo 3 con 2,5% de Si₃N₄ E05 (A234)

6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,52 g de Si₃N₄ E05 (UBE), 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

30 Ejemplo 10: análogamente al Ejemplo 4 con 5% de Si₃N₄ E05 (A235)

6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,18 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 1,09 g de Si₃N₄ E05 (UBE), 1,09 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 11: análogamente al Ejemplo 5 con 10% de Si₃N₄ E05 (A236)

35 7,26 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,42 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 2,42 g de Si₃N₄ E05 (UBE), 1,21 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 12: análogamente al Ejemplo 6 con 15% de Si₃N₄ E05 (A237)

8,16 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,72 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 4,08 g de Si₃N₄ E05 (UBE), 1,36 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 13: análogamente al Ejemplo 2 con 1,25% de Si₃N₄ E03 (A238)

40 6,08 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,03 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,25 g de Si₃N₄ E03 (UBE), 1,01 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 14: análogamente al Ejemplo 3 con 2,5% de Si₃N₄ E03 (A239)

6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,52 g de Si₃N₄ E03 (UBE), 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

45 Ejemplo 15: análogamente al Ejemplo 4 con 5% de Si₃N₄ E03 (A240)

6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,18 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 1,09 g de Si₃N₄ E03 (UBE), 1,09 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

ES 2 606 878 T3

Ejemplo 16: análogamente al Ejemplo 5 con 10% de Si₃N₄ E03 (A241)

7,26 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,42 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 2,42 g de Si₃N₄ E03 (UBE), 1,21 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 17: análogamente al Ejemplo 6 con 15% de Si₃N₄ E03 (A242)

- 5 8,16 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,72 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 4,08 g de Si₃N₄ E03 (UBE), 1,36 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 18: análogamente al Ejemplo 2 con 1,25% de Si₃N₄ M11-A (A218)

6,08 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,03 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,25 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck), 1,01 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

- 10 Ejemplo 19: análogamente al Ejemplo 3 con 2,5% de Si₃N₄ M11-A (A219)

6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,52 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck), 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 20: análogamente al Ejemplo 4 con 5% de Si₃N₄ M11-A (A220)

- 15 6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,18 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 1,09 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck), 1,09 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 21: análogamente al Ejemplo 5 con 10% de Si₃N₄ M11-A (A221)

7,26 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,42 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 2,42 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck), 1,21 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 22: análogamente al Ejemplo 6 con 15% de Si₃N₄ M11-A (A222)

- 20 8,16 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,72 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 4,08 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck), 1,36 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 23: análogamente al Ejemplo 2 con 1,25% de Si₃N₄ B7 (A223)

6,08 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,03 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,25 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 1,01 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

- 25 Ejemplo 24: análogamente al Ejemplo 3 con 2,5% de Si₃N₄ B7 (A224)

6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,52 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 25: análogamente al Ejemplo 4 con 5% de Si₃N₄ B7 (A225)

- 30 6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,18 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 1,09 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 1,09 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 26: análogamente al Ejemplo 5 con 10% de Si₃N₄ B7 (A226)

7,26 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,42 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 2,42 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 1,21 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 27: análogamente al Ejemplo 6 con 15% de Si₃N₄ B7 (A227)

- 35 8,16 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,42 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 4,08 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 1,36 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 28: análogamente al Ejemplo 2 con 1,25% de Si₃N₄ nano70 (A228)

6,08 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,03 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,25 g de Si₃N₄ nano70 (Aldrich), 1,01 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

- 40 Ejemplo 29: análogamente al Ejemplo 3 con 2,5% de Si₃N₄ nano70 (A229)

6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,52 g de Si₃N₄ nano70 (Aldrich), 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 30: análogamente al Ejemplo 4 con 5% de Si₃N₄ nano70 (A230)

6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,18 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 1,09 g de Si₃N₄ nano70 (Aldrich), 1,09 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 31: análogamente al Ejemplo 5 con 10% de Si₃N₄ nano70 (A231)

5 7,26 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,42 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 2,42 g de Si₃N₄ nano70 (Aldrich), 1,21 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 32: análogamente al Ejemplo 6 con 15% de Si₃N₄ nano70 (A232)

8,16 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 2,72 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 4,08 g de Si₃N₄ nano70 (Aldrich), 1,36 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 33: análogamente al Ejemplo 23 con 1,25% de FL D10H (A243)

10 5,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 0,22 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,22 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 0,87 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 34: análogamente al Ejemplo 23 con 2,5% de FL D10H (A244)

5,33 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 0,44 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,22 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 0,89 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

15 Ejemplo 35: análogamente al Ejemplo 23 con 5% de FL D10H (A245)

5,56 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 0,93 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,23 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 0,93 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 36: análogamente al Ejemplo 23 con 7,5% de FL D10H (A246)

20 5,81 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 1,45 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,24 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 0,97 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

Ejemplo 37: análogamente al Ejemplo 23 con 15% de FL D10H (A247)

6,70 g de nitruro de boro BN 110 (Henze), 35 ml de NMP, 3,35 g de Fluorolink D10H (Solvay), 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS, 0,28 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck), 1,12 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck).

25 Ejemplo 38: análogamente al Ejemplo 25 con 10% de PDMS-Diol-700 en lugar de 10% de FL D10H (A225-PDMS-Diol-700)

30 6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,18 g de PDMS-Diol-700 (Aldrich CAS: 70131-67-8) poli(dimetilsiloxano), terminado en hidroxilo: M_n - 550, longitud de cadena, 7-8 unidades de Si, C₁₄H₄₄O₈Si₇ Peso Mol.: 537,09 C₁₆H₅₀O₉Si₈ Peso Mol.: 611,25) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 1,09 g de Si₃N₄ B7 (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,09 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo 39: análogamente al Ejemplo 19 con 10% de PEG-bloque-PPG-bloque-PEG en lugar de 10% de FL D10H (A219-PEG-b-PPG-b-PEG)

35 6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,07 g de poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) (Aldrich 435406 CAS: [9003-11-6] M_n - 1.100, HO(C₂H₄O)_m(C₃H₆O)_n(C₂H₄O)_mH) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 0,52 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Composiciones comparativas sin lubricante

Ejemplo Comparativo 1: Sin lubricante, sin pigmento, sin urea, sin compuesto tensioactivo (A265)

45 3,37 g de PMDA y 7,51 g de BAPPS se mezclan con 35 ml de NMP en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm a lo largo de 115 min. Después de la separación de las perlas de vidrio, se obtiene una mezcla de reacción homogénea y líquida de un color parduzco.

Ejemplo Comparativo 2: Sin lubricante, sin pigmento, sin urea, con compuesto tensioactivo (A119)

3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 2,09 g de Fluorolink D10H (Solvay) se mezclan con 35 ml de NMP en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm a lo largo de 115 min. Después de la separación de las perlas de vidrio, se obtiene una mezcla de reacción homogénea y líquida de un color parduzco.

Ejemplo Comparativo 3: Sin lubricante, con pigmento, sin urea, con compuesto tensioactivo (A219-14)

5 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay) se mezclan con 35 ml de NMP en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm a lo largo de 115 min. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

10 Ejemplo Comparativo 4: Sin lubricante, con pigmento, con urea, con compuesto tensioactivo (A219-12)

3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS se mezclan con 35 ml de NMP y 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm a lo largo de 115 min. A continuación, se añaden 0,52 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Composiciones comparativas con lubricante

Ejemplo Comparativo 5: Con lubricante, sin pigmento, sin urea, sin compuesto tensioactivo (A269)

20 6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA y 7,51 g de BAPPS y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo Comparativo 6: Con lubricante, con pigmento, sin urea, sin compuesto tensioactivo (A219-16)

25 6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA y 7,51 g de BAPPS y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo Comparativo 7: Con lubricante, con pigmento, con urea, sin compuesto tensioactivo (A219-15)

30 6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA, 7,51 g de BAPPS y 0,52 g de Si₃N₄ M11-A (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se añaden 1,04 g de Lapis Sunlight T20-04-WNT (Merck) y la mezcla total obtenida se combina mediante un disco disolvedor a lo largo de 30 min a 25°C y 1000 rpm. Se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo Comparativo 8: Con lubricante, sin pigmento, sin urea, con compuesto tensioactivo (A274)

40 6,22 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,07 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA y 7,51 g de BAPPS y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

Ejemplo Comparativo 9: Con lubricante, sin pigmento, con urea, con compuesto tensioactivo (A65)

45 6,53 g de nitruro de boro BN 110 (Henze) se mezclan a lo largo de 15 min con 35 ml de NMP y 2,18 g de Fluorolink D10H (Solvay) en un dispositivo Dispermat a 50°C y 2000 rpm. A continuación, se añaden 3,37 g de PMDA y 7,51 g de BAPPS y 1,09 g de SiC UF10 (HC Starck) y se dispersa durante otros 90 min a 50°C y 2000 rpm. Después de la separación de las perlas de vidrio, se obtiene una mezcla de reacción líquida homogénea de un color pardo claro.

La Figura 22 y la Figura 23 muestran a modo de ejemplo la estructura del material compuesto A219. Tribología.

Las composiciones generadas se aplicaron sobre placas de acero noble y se endurecieron térmicamente tal como se ha descrito. El espesor de capa ascendió a 20-25 µm. A continuación, las muestras se midieron en el tribómetro de bola-disco. Las mediciones se llevaron a cabo bajo el siguiente colectivo de carga:

50 Tribómetro de esfera-disco (norma DIN 50324), medición bajo el aire, esfera 100Cr6 con un diámetro de 4 mm, radio del círculo: 16 mm, fuerza de apoyo: 2 N, velocidad de la banda: 10 cm/s, distancia de carga: 1

km.

La Figura 1 muestra la influencia de diferentes partículas de pigmento (5% en peso) sobre el coeficiente de deslizamiento en el sistema con 5% en peso de partículas de material duro de SiC y 30% en peso de partículas de BN 110. La Figura 16 y la Figura 15 muestran fotografías REM representativas de las partículas de SiC o bien BN 110 utilizadas.

5 En este caso es notable que evidentemente muchos tipos de pigmentos diferentes cooperan en una reducción del coeficiente de fricción en la fase inicial de la medición a lo largo de 3000-4000 rondas frente a la composición comparativa sin un pigmento correspondiente. Dado que la relación de aspecto de las partículas de pigmento entre sí es relativamente similar, la química de la superficie juega un papel determinante en relación con la magnitud de la reducción de la fricción. Con el fin de poner de relieve todavía de forma más clara el efecto, la Figura 2 muestra los materiales compuestos con Lapis Sunlight así como Autumn Mystery como pigmentos en comparación con el material compuesto sin pigmento. Las fotografías REM de los dos pigmentos se muestran en la Figura 20 y la Figura 21.

15 Autumn Mystery reduce el coeficiente de fricción a lo largo de un recorrido de deslizamiento de 2000 rondas, Lapis Sunlight muestra el efecto positivo incluso a lo largo de 9000 rondas.

20 En resumen, se ha de retener, en virtud de una importancia particular, que la adición de un material de carga en forma de plaquitas inicialmente tribológicamente inactivo en forma de partículas de pigmento conduce a un sistema de barniz lubricante consistente en una matriz polimérica, un lubricante sólido y un material duro a una reducción adicional de la fricción. Este descubrimiento representa el punto clave de la invención arriba mencionada. El efecto encontrado no puede explicarse en el este caso sólo a través de una nueva morfología hasta ahora no descrita en el estado de la técnica, en el material compuesto formado. Las composiciones descritas en lo que sigue sirven para delimitar las composiciones relevantes.

25 Es de esperar que un material duro de una dureza muy elevada en el experimento tribológico pueda conducir, a partir de una determinada concentración, a una destrucción de las partículas de pigmento relativamente más blandas. Para ello, en el sistema con SiC como material duro y la partícula de pigmento Lapis Sunlight con la mejor reducción de fricción se aumentó escalonadamente la concentración de SiC. Las composiciones las muestra la Tabla 1. Los resultados de las mediciones en el tribómetro se muestran en la Figura 3. La Figura 16 muestra una fotografía REM representativa del SiC. La morfología de las partículas se ha de designar como amorfo-angulosa. La distribución del tamaño de partículas es amplia y abarca de partículas con aprox. 50 nm hasta aprox. 2 µm.

30 Según ello, la adición de SiC como material duro a partir de aprox. 10% en peso proporciona una influencia negativa sobre el coeficiente de fricción de deslizamiento.

Además, era de interés conocer qué influencia tiene la concentración de Lapis Sunlight en el caso de una concentración constante de material duro de SiC. La Tabla 2 y la Figura 4 muestran las composiciones de los materiales compuestos, así como los resultados correspondientes en las mediciones en el tribómetro.

35 Los resultados de la medición demuestran que, sólo a partir de concentraciones de pigmento por encima de aprox. 10% en peso, no se manifiesta ya un efecto favorable.

40 Además, era de interés constituir adicionalmente de forma sistemática la composición del sistema en relación con los componentes individuales, con el fin de disponer de ejemplos comparativos correspondientes. Esta estructura sistemática en el sentido de una combinación escalonada de componentes se llevó a cabo primeramente en el sistema que contiene SiC como material duro. La Tabla 3 muestra las composiciones de interés. La composición de acuerdo con la invención es A193. Es la reproducción de A169 y es idéntica con ésta en su composición. Todas las otras composiciones son ejemplos comparativos.

Las mediciones tribológicas correspondientes se muestran en la Figura 5.

45 La matriz pura con 35% en peso de BN 110 (A113) muestra con $\mu = 0,22$ un coeficiente de deslizamiento relativamente elevado para un barniz lubricante, no obstante, una buena constancia a lo largo de la distancia de 10000 rondas. La adición de FL D10H a la matriz pura sin BN 110 (A119) conduce a valores de fricción inicial muy bajos de menos de $\mu = 0,05$ que apuntan fenomenológicamente más bien a una lubricación hidrodinámica. Esto apunta a que FL D10H no está eventualmente ligada por completo en la matriz de poliimida. La pendiente del transcurso ulterior de la curva apunta a una tasa de desgaste más elevada en este sistema. Poco antes de alcanzar las 10000 rondas se manifiesta un fallo de estrato, tal como se puede reconocer en las fuertes oscilaciones del valor medio. Si se combinan BN 110 y FL D10H (A274), entonces se obtienen valores de fricción iniciales asimismo bajos, pero la capa se desgasta todavía más rápidamente que en el caso de aditivos en el caso particular. Esto apunta a que la capa se ha vuelto muy blanda en conjunto debido a los dos aditivos. La adición de partículas de material duro de SiC adicionales (A 65) demuestra que el coeficiente de deslizamiento se puede igualar a lo largo de toda la distancia de medición a valores de μ entre 0,15 y 0,18. Este es el caso clásico del efecto de un material duro sobre el comportamiento de deslizamiento. Mediante el ajuste de la composición de acuerdo con la invención, con partículas de pigmento en forma de plaquita adicionales (A193) se alcanza, a través de la igualación, también una

reducción adicional del coeficiente de deslizamiento, en particular en la fase inicial de la carga.

- En conjunto, el transcurso de la curva para A193 apunta, sin embargo, a que se manifiesta todavía un desgaste notorio. Como causa de ello pueden tomarse en consideración las partículas de material duro de SiC que pueden ejercer un efecto abrasivo sobre el sistema global cuando son expulsadas de la superficie de la capa por el cuerpo opuesto. Mediante la reducción de la dureza de las partículas de material duro se puede minimizar el problema del desgaste. A este respecto, el nitruro de silicio (dureza universal HU: aprox. 2500 MPa) se ofrece como reemplazo del carburo de silicio (dureza universal HU: aprox. 2500 MPa). Las Tablas, (Tabla 4, Tabla 5, Tabla 6, Tabla 7, Tabla 8) y las Figuras (Figura 6, Figura 7, Figura 8, Figura 9, Figura 10) muestran a este respecto la dependencia del comportamiento lubricante de la concentración de material duro para diferentes tipos de nitruro de silicio con diferentes distribuciones del tamaño de partículas y morfología en combinación en cada caso con concentraciones fijas de BN 100, Lapis S y FL D10H. En la mayoría de los casos, estos sistemas muestran un transcurso uniforme del coeficiente de deslizamiento por debajo de 0,13 con sólo un escaso aumento por encima del tramo de sollicitación. En algunos casos, el coeficiente de deslizamiento discurre a lo largo de toda la duración de la medición incluso por debajo de $\mu = 0,1$.
- La Tabla 4 y la Figura 6 muestran la influencia del material duro Si_3N_4 nano70 con partículas a escala nanométrica. La granulometría de las partículas se encuentra entre 10 nm y 200 nm. Visto desde un punto de vista morfológico, la forma de la partícula se puede describir como amorfa hasta esférica.
- Las partículas de Si_3N_4 a escala nanométrica parecen ser empleadas convenientemente sólo hasta aprox. 5% en peso. En el caso de concentraciones mayores se observa un fallo de las capas.
- La Tabla 5 y la Figura 7 muestran la influencia del material duro Si_3N_4 E05 con partículas a escala nanométrica más toscas. La granulometría de las partículas oscila entre 300 nm y 800 nm. Desde un punto de vista morfológico, la forma de la partícula se puede describir como en forma de cubo. La Figura 17 muestra una fotografía al microscopio electrónico de barrido representativa.
- Partículas de Si_3N_4 toscas en el intervalo nanométrico proporcionan sistemas con un transcurso ciertamente unitario de hasta aprox. 15% en peso y un aumento claramente menor que en el caso de SiC como material duro.
- La Tabla 5 y la Figura 8 muestran la influencia del material duro Si_3N_4 E03 con partículas a escala inferior a la micra. La granulometría de las partículas oscila entre 400 nm y 900 nm. Desde un punto de vista morfológico, la forma de la partícula se puede describir como en forma de cubo. La Figura 18 muestra una fotografía al microscopio electrónico de barrido representativa.
- Partículas de Si_3N_4 en el intervalo inferior a la micra proporcionan sistemas con un transcurso ciertamente unitario de hasta aprox. 10% en peso y un aumento claramente menor que en el caso de SiC como material duro.
- La Tabla 7 y la Figura 9 muestran la influencia del material duro Si_3N_4 M11-A con partículas a escala de inferior a la micra hasta la micra. La granulometría de las partículas es amplia y oscila entre 100 nm y 2 μm . Desde un punto de vista morfológico, la forma de la partícula se puede describir como amorfa. La Figura 19 muestra una fotografía al microscopio electrónico de barrido representativa.
- Sistemas con una granulometría de las partículas amplia de material duro Si_3N_4 proporcionan asimismo una buena igualación del coeficiente de deslizamiento a lo largo de todo el tramo de carga.
- La Tabla 8 y la Figura 10 muestran la influencia del material duro Si_3N_4 B7 con partículas a escala micrométrica.
- Hasta aprox. 10% en peso, la serie del sistema con Si_3N_4 B7 se comporta análogamente a las series con E05 y E03.
- En resumen, se puede comprobar que los nitruros de silicio, debido a su dureza no extremadamente elevada en comparación con el carburo de silicio, actúan de manera menos abrasiva en la configuración de la película de transferencia, con lo cual se alcanza una intensificación de un coeficiente de deslizamiento más bajo a lo largo de un largo tramo de carga. Debido al menor efecto abrasivo, las partículas de pigmento tampoco se destruyen y pueden ejercer su efecto tribológico en el sentido arriba descrito, conforme a la invención.
- La serie de sistema con Si_3N_4 B7 muestra un comportamiento equilibrado en el caso de un contenido de FL D10H constante de 10% en peso. Con el fin de encontrar la concentración óptima de este componente en relación con las propiedades tribológicas, se efectuó, basándose en una concentración de Si_3N_4 B7 de 1,25% en peso, una variación del contenido en FL D10H (Tabla 10, Figura 12).
- Se demuestra que en esta serie del sistema, a partir de 10% en peso de FL D10H (A223) se inicia el efecto tribológico deseado. Con el fin de excluir un efecto lubricante puramente hidrodinámico del FL D10H, se añadieron componentes sistemáticamente individuales al material de la matriz polimérico de partida para la serie de sistemas paralela con Si_3N_4 M11-A como material duro en comparación con el sistema A219 (composición análoga a A223).
- Las Tablas 10 y 11 y las Figuras 12 y 13 muestran la influencia de determinados componentes individuales que se

reúnen para formar el material compuesto global de una manera sistemática.

5 Estas series comparativas muestran una imagen análoga a la ya observada previamente en el caso de SiC como material duro. La combinación de FL con Lapis S conduce a una reducción clara del valor de fricción inicial, pero sin una resistencia al desgaste particular (A274). La activación adicional con lubricante sólido BN 110 conduce a una reducción clara del desgaste con un valor de fricción inicial bajo (A200). El mejor equilibrio en relación con el coeficiente de fricción de deslizamiento y el desgaste se obtiene mediante la combinación adicional de Si₃N₄ como material duro (A219).

Comportamiento de reticulación y abrasión

10 Las Tablas 13 a 16 muestran propiedades aditivas de los materiales compuestos tribológicos tales como el comportamiento a la humectación, la resistencia a la abrasión en función del contenido de partículas de material duro y el efecto protector frente a la corrosión, en particular en función del contenido de plaquitas.

15 A partir de los datos mostrados se desprende que los sistemas muestran propiedades tanto hidrofóbicas como también oleofóbicas, es decir, sus componentes modificados en superficie para las partículas empleadas se acumulan en el lado del aire de los revestimientos. Por lo tanto, una parte de las plaquitas es arrastrada a la superficie de la capa mediante la modificación de la superficie hidrofóbica. Esto se confirma en la Figura 22.

Corrosión

La Figura 24 muestra los resultados de un ensayo de pulverización de sal neutro.

20 Los ejemplos mostrados confirman el efecto protector frente a la corrosión de las capas tribológicas generadas. Sobre la superficie no se observa formación de burbujas alguna. En el borde agrietado de la grieta cruzada no se manifiesta infiltración alguna del revestimiento. De forma causal, la estructura finalmente estructurada del material compuesto global (efecto barrera) y la excelente adherencia al fondo pueden ser responsables de ello.

Tabla 1: Variación de SIC UF-10 a 5% de Lapis S y 10% de FL

	BN 110	Lapis S	SiC	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A200	30	5	0	10	37,97	17,03
A201	30	5	1,25	10	37,10	16,65
A202	30	5	2,5	10	36,25	16,25
A169	30	5	5	10	34,52	15,48
A204	30	5	10	10	31,07	13,93
A205	30	5	15	10	27,62	12,38
A206	30	5	20	10	24,15	10,85

Tabla 2: Variación de Lapis S en el sistema SiC

	BN 110	Lapis S	SiC	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A65	30	0	5	10	37,97	17,03
A190	30	1,25	5	10	37,10	16,65
A191	30	2,5	5	10	36,25	16,25
A192	30	3,5	5	10	35,53	15,97
A193	30	5	5	10	34,52	15,48
A194	30	10	5	10	31,07	13,93

ES 2 606 878 T3

A195	30	15	5	10	27,62	12,38
------	----	----	---	----	-------	-------

Tabla 3: Estructura sistemática del sistema SiC; A193 =composición de acuerdo con la invención; A113, A119, A274 y A65 = ejemplos comparativos

	BN 110	Lapis S	SiC	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A265	0	0	0	0	69,10	30,90
A269	30	0	0	0	48,30	27,70
A113	35	0	0	0	44,92	20,08
A119	0	0	0	12,4	60,49	27,11
A274	30	0	0	10	41,46	18,54
A65	30	0	5	10	37,97	17,03
A193	30	5	5	10	34,55	15,45

5 Tabla 4: Variación del contenido de Si₃N₄ nano70

	BN 110	Lapis S	n-Si ₃ N ₄	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A200	30	5	0	10	37,97	17,03
A228	30	5	1,25	10	37,10	16,65
A229	30	5	2,5	10	36,25	16,25
A230	30	5	5	10	34,52	15,48
A231	30	5	10	10	31,07	13,93
A232	30	5	15	10	27,62	12,38

Tabla 5: Variación de Si₃N₄ E05

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄ E05	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A200	30	5	0	10	37,97	17,03
A233	30	5	1,25	10	37,10	16,65
A234	30	5	2,5	10	36,25	16,25
A235	30	5	5	10	34,52	15,48
A236	30	5	10	10	31,07	13,93
A237	30	5	15	10	27,62	12,38

Tabla 6: Variación de Si₃N₄ E03

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄ E03	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A200	30	5	0	10	37,97	17,03
A238	30	5	1,25	10	37,10	16,65
A239	30	5	2,5	10	36,25	16,25
A240	30	5	5	10	34,52	15,48
A241	30	5	10	10	31,07	13,93
A242	30	5	15	10	27,62	12,38

Tabla 7: Variación del contenido de Si₃N₄ M11-A (distribución amplia)

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄ -M	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A200	30	5	0	10	37,97	17,03
A218	30	5	1,25	10	37,10	16,65
A219	30	5	2,5	10	36,25	16,25
A220	30	5	5	10	34,52	15,48
A221	30	5	10	10	31,07	13,93
A222	30	5	15	10	27,62	12,38

5 Tabla 8: Variación del contenido de Si₃N₄ B7 (3,0 µm)

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄ -B7	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A200	30	5	0	10	37,97	17,03
A223	30	5	1,25	10	37,10	16,65
A224	30	5	2,5	10	36,25	16,25
A225	30	5	5	10	34,52	15,48
A226	30	5	10	10	31,07	13,93
A227	30	5	15	10	27,62	12,38

Tabla 9: Variación del contenido de FL D10H en el sistema sin urea

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A269	30	0	0	0	48,30	27,70
A270	30	0	0	1,25	47,44	21,31

ES 2 606 878 T3

A271	30	0	0	2,5	46,58	20,92
A272	30	0	0	5,0	44,85	20,15
A273	30	0	0	7,5	43,13	19,37
A274	30	0	0	10,0	41,40	18,60
A275	30	0	0	12,5	39,68	17,82
A276	30	0	0	15,0	37,95	17,05

Tabla 10: Variación del contenido de FL D10H en el sistema Si₃N₄ B7 (3,0 µm)

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄ -B7	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A219-16	30	5	0	0	44,92	20,08
A243	30	5	1,25	1,25	43,19	19,31
A244	30	5	1,25	2,5	42,32	18,93
A245	30	5	1,25	5,0	40,60	18,15
A246	30	5	1,25	7,5	38,87	17,38
A223	30	5	1,25	10	37,10	16,65
A247	30	5	1,25	15	33,69	15,06

Tabla 11: Estructura sistemática de Si₃N₄ M11-A - sistema sin BN

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄ M11	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A265	0	0	0	0	69,10	30,90
A119	0	0	0	12,4	60,49	27,11
A219-14	0	5	0	10	58,74	26,26
A219-12	0	5	2,5	10	57,01	25,49

5

Tabla 12: Estructura sistemática de Si₃N₄ M11-A – sistema con BN

	BN 110	Lapis S	Si ₃ N ₄ M11	FL D10H	BAPPS	PMDA
Sistema	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
A269	30	0	0	0	48,30	27,70
A219-16	30	5	0	0	44,92	20,08
A219-15	30	5	2,5	0	43,19	19,31
A274	30	0	0	10	41,46	18,54
A200	30	5	0	10	37,97	17,03
A219	30	5	2,5	10	36,25	16,25

ES 2 606 878 T3

Tabla 13: Lapis S al 5% en peso, BN 110 al 30% en peso, FL D10H al 10% en peso

Sistema	Si ₃ N ₄ -M11 (1,3 μm) / % en peso	KW (H ₂ O) inicial	KW (HD) inicial	Pérdida de peso tras 1000 cicl. Taber (CS-17) / mg	KW (H ₂ O) según Taber	KW (HD) según Taber
A65	0	94	62	33	99	47
A218	1,25	101	66	61	102	46
A219	2,5	100	67	77	100	51
A220	5	104	70	62	103	45
A221	10	91	65	71	93	51
A222	15	129	81	70	100	50

Tabla 14: 5% en peso de Lapis S, 30% de BN 110, 10% de FL D10H

Sistema	Si ₃ N ₄ -B7 (3,0 μm) / % en peso	KW (H ₂ O) inicial	KW (HD) inicial	Pérdida de peso tras 1000 cicl. Taber (CS-17) / mg	KW (H ₂ O) según Taber	KW (HD) según Taber
A65	0	94	62	33	99	47
A218	1,25	101	71	60	103	49
A219	2,5	107	71	61	95	50
A220	5	106	67	58	99	53
A221	10	106	75	43	94	51
A221	15	129	82	59	100	50

5 Tabla 15: 5% en peso de SiC, 30% de BN, 10% de FL D10H

Sistema	Lapis S / % en peso	KW (H ₂ O) inicial	KW (HD) inicial	Pérdida de peso tras 1000 cicl. Taber (CS-17) / mg	KW (H ₂ O) según Taber	KW (HD) según Taber
A65	0	94	62	33	99	47
A190	1,25	102	66	50	100	50
A191	2,5	103	67	36	100	46
A192	3,5	103	70	60	100	53
A193	5	108	71	44	99	50
A194	10	114	73	37	103	50
A195	15	127	80	60	104	50

Tabla 16: Sistemas comparativos

Sistema	BN / % en peso	Lapis S/% en peso	Si ₃ N ₄ M11- A/% en peso	FL / % en peso	KW (H ₂ O) inicial	KW (HD) inicial	Pérdida de peso tras 1000 cicl. Taber (CS-17) / mg	KW (H ₂ O) según Taber	KW (HD) según Taber
219	30	5	2,5	10	91	63	5,1	95	49
219-12	0	5	2,5	10	92	64	1,6	93	56
200	30	5	0	10	83	61	6,8	100	50
219-14	0	5	0	10	96	63	1,5	94	57
219-15	30	5	2,5	0	87	45	5,2	97	24
219-16	30	5	0	0	88	44	4,0	99	20

Bibliografía citada

US46944038A

5 US5789523A

WO2002005293A2

US20040229759A1

US4898905A

US3809442

10 EP1350817A1

WO2005010107A1

WO2005010107A1

EP1718690

REIVINDICACIONES

1. Composición para producir un material compuesto tribológico, que comprende
 - a) al menos un lubricante sólido en forma de plaquitas;
 - 5 b) al menos un tipo de partículas de pigmento inorgánicas en forma de plaquitas, en donde las partículas de pigmento presentan un espesor de 0,5 μm a 2 μm y una relación de aspecto media de 10;
 - 10 c) al menos un compuesto tensioactivo que dispone de al menos un grupo hidrofílico y al menos un grupo hidrofóbico, eligiéndose el compuesto tensioactivo del grupo que comprende compuestos alquílicos de amonio, compuestos alquílicos de fosfonio, compuestos alquílicos de sulfonio, compuestos de imidazolinio, compuestos de piridinio, compuestos de pirrolidinio, líquidos iónicos, polímeros fluorados funcionalizados, poliésteres y polisiloxanos funcionalizados;
 - d) un sistema aglutinante endurecible que comprende al menos un polímero u oligómero orgánico con uno o varios grupos funcionales o un precursor de los mismos.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el lubricante sólido presenta un espesor entre 100 nm y 1000 nm y una relación de aspecto > 5 .
- 15 3. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada por que la composición contiene como otros componentes partículas inorgánicas.
4. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que las partículas inorgánicas presentan una dureza de 1.000 MPa a 3.500 MPa.
- 20 5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el lubricante sólido se elige del grupo que comprende grafito natural, grafito sintético, grafeno, nitruro de boro hexagonal, nitruro de boro turboestratificado, disulfuro de molibdeno y/o disulfuro de wolframio.
6. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que se añade adicionalmente un lubricante sólido orgánico elegido del grupo que comprende perfluoropolímeros, politetrafluoroetileno (PTFE) y/o polietileno.
- 25 7. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la superficie de las partículas de pigmento se compone, al menos en parte, de un óxido de metal de transición.
8. Composición según la reivindicación 3, caracterizada por que el óxido de metal de transición se elige del grupo que comprende TiO_2 , ZrO_2 , ZnO y FeO_x .
- 30 9. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el sistema aglutinante comprende una resina epoxídica, resina fenólica, resina fenoxi, polioliol, un poliisocianato bloqueado o no bloqueado, una poliimida, una poliamida-imida, poliamida, polibencimidazol, un poliéster, poliurea, poliuretano, un poliepóxido, una poliamina y/o un poliacrilato o precursores de los mismos.
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el sistema aglutinante comprende un ácido di- o tetra-carboxílico, su anhídrido u otro derivado del mismo como componente ácido carboxílico y una di-, tri- o tetra-amina como componente amina, en donde al menos un componente es aromático.
- 35 11. Procedimiento para producir un material compuesto tribológico, que comprende las siguientes etapas:
 - a) aplicación de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 10 sobre un sustrato;
 - b) endurecimiento térmico y/o fotoquímico de la composición.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la composición según la etapa a) se obtiene con un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
 - a1) preparar una mezcla a base de al menos un lubricante sólido en forma de plaquitas un compuesto tensioactivo en un disolvente adecuado para el sistema aglutinante;
 - a2) añadir el sistema aglutinante endurecible y al menos un tipo de partículas de pigmento inorgánicas en forma de plaquitas;
 - 45 a3) aplicar la mezcla obtenida sobre un sustrato.
13. Sustrato con revestimiento de material compuesto tribológico a base de una composición endurecida según una de las reivindicaciones 1 a 10.

Pigmento en comparación con 5% de SiC

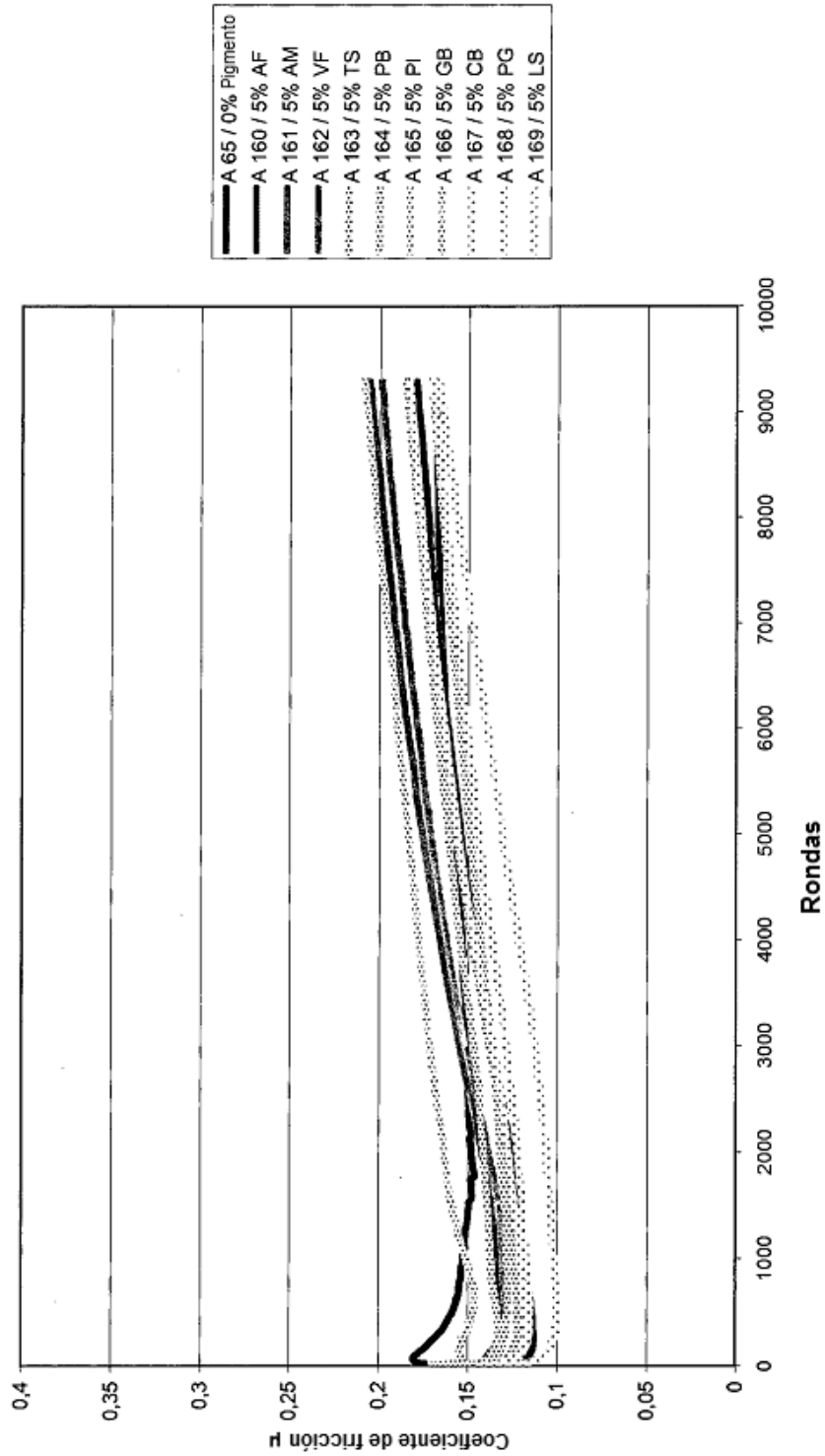


Fig. 1

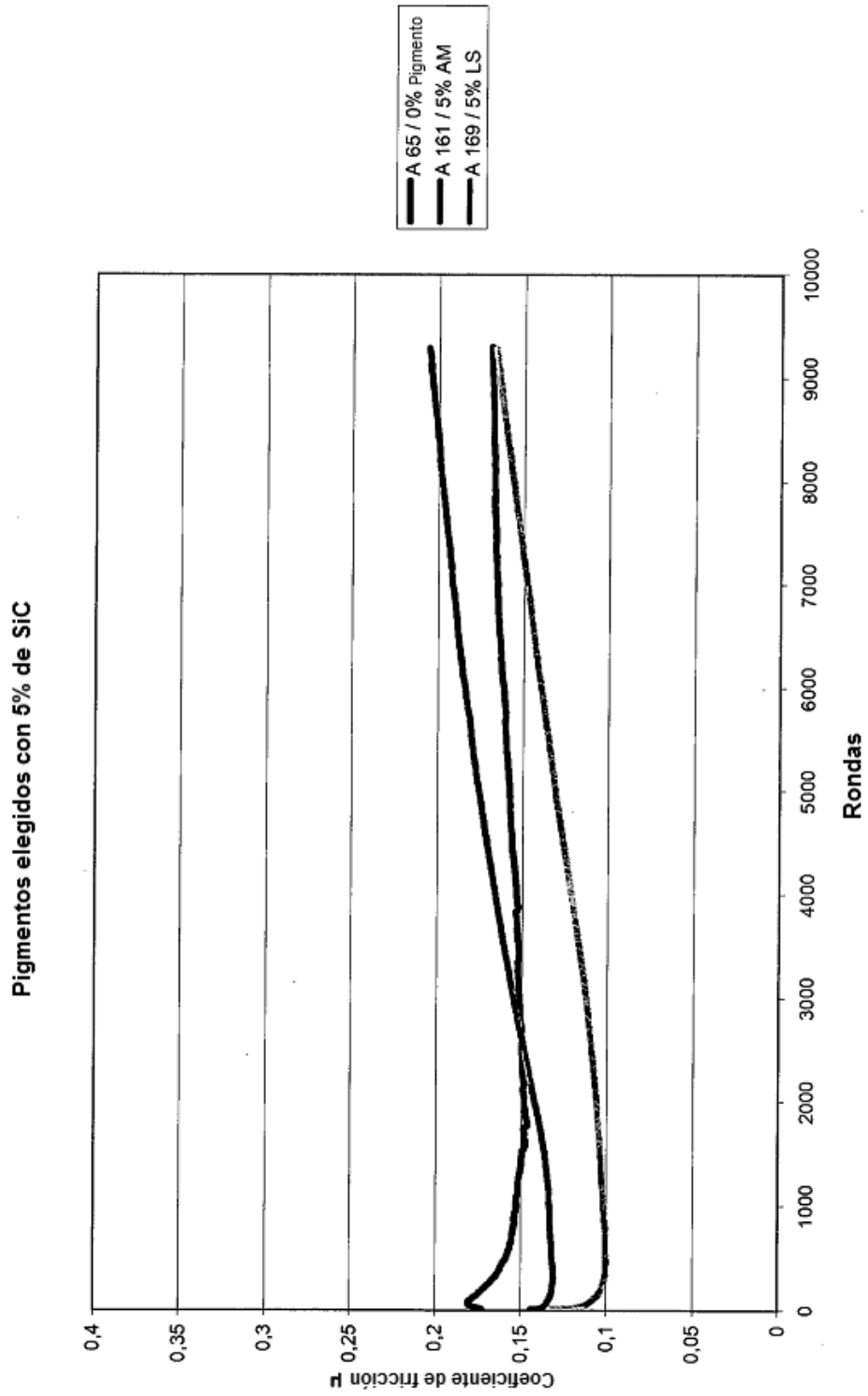


Fig. 2

SiC UF-10 - Variación a 30% de BN, 5% de LS y 10% de FL

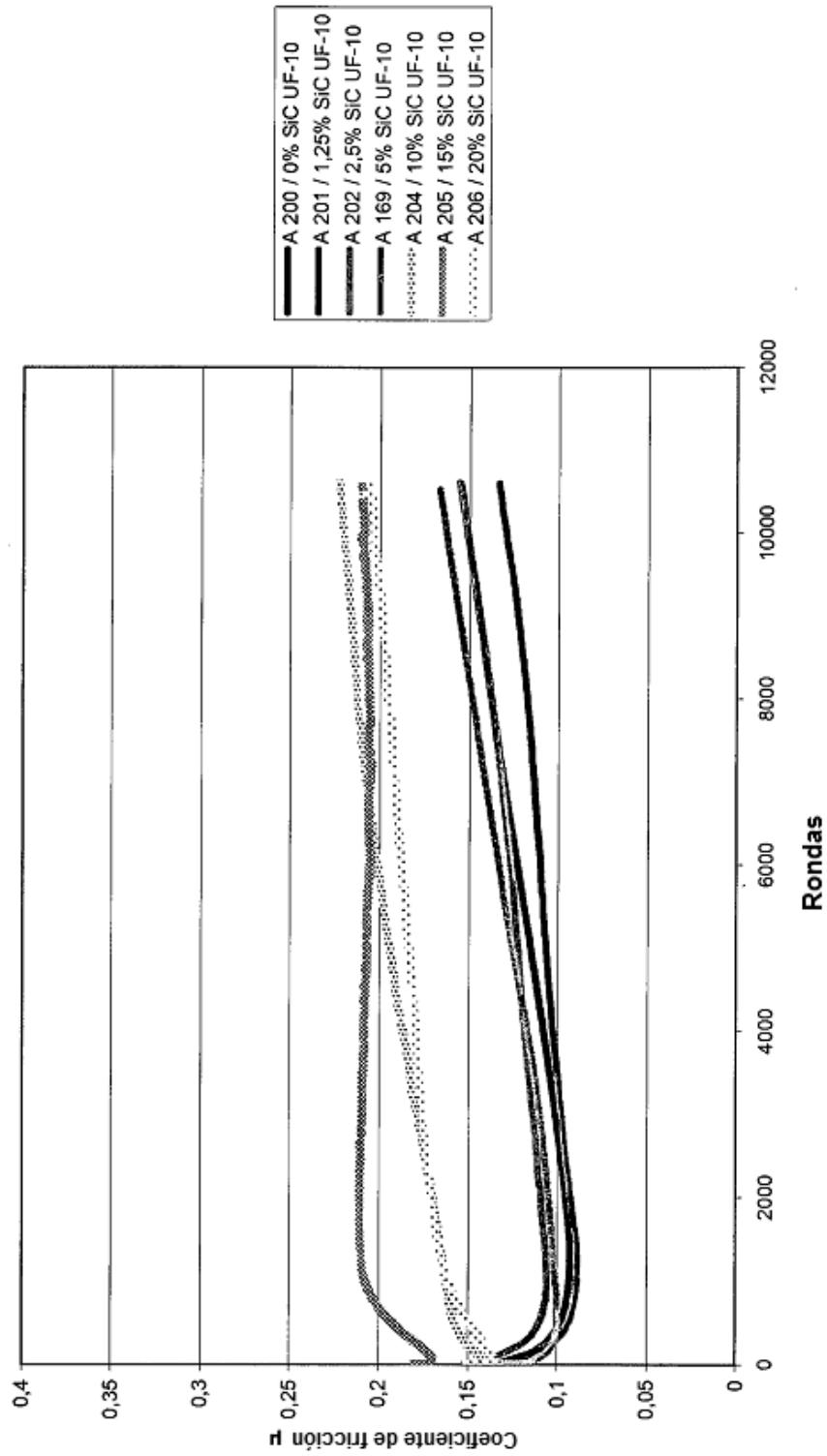


Fig. 3

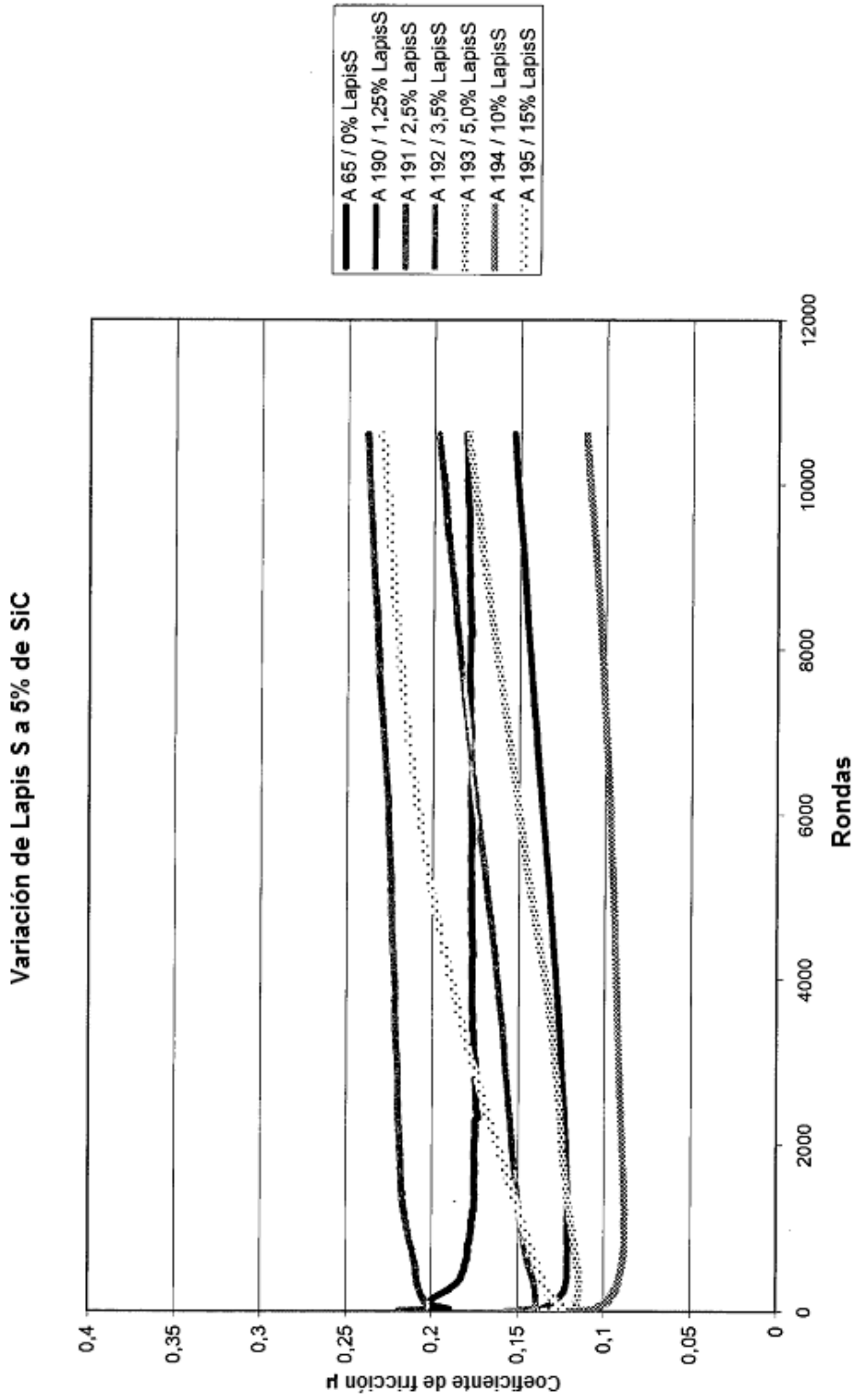


Fig. 4

Estructura sistemática en el sistema SiC

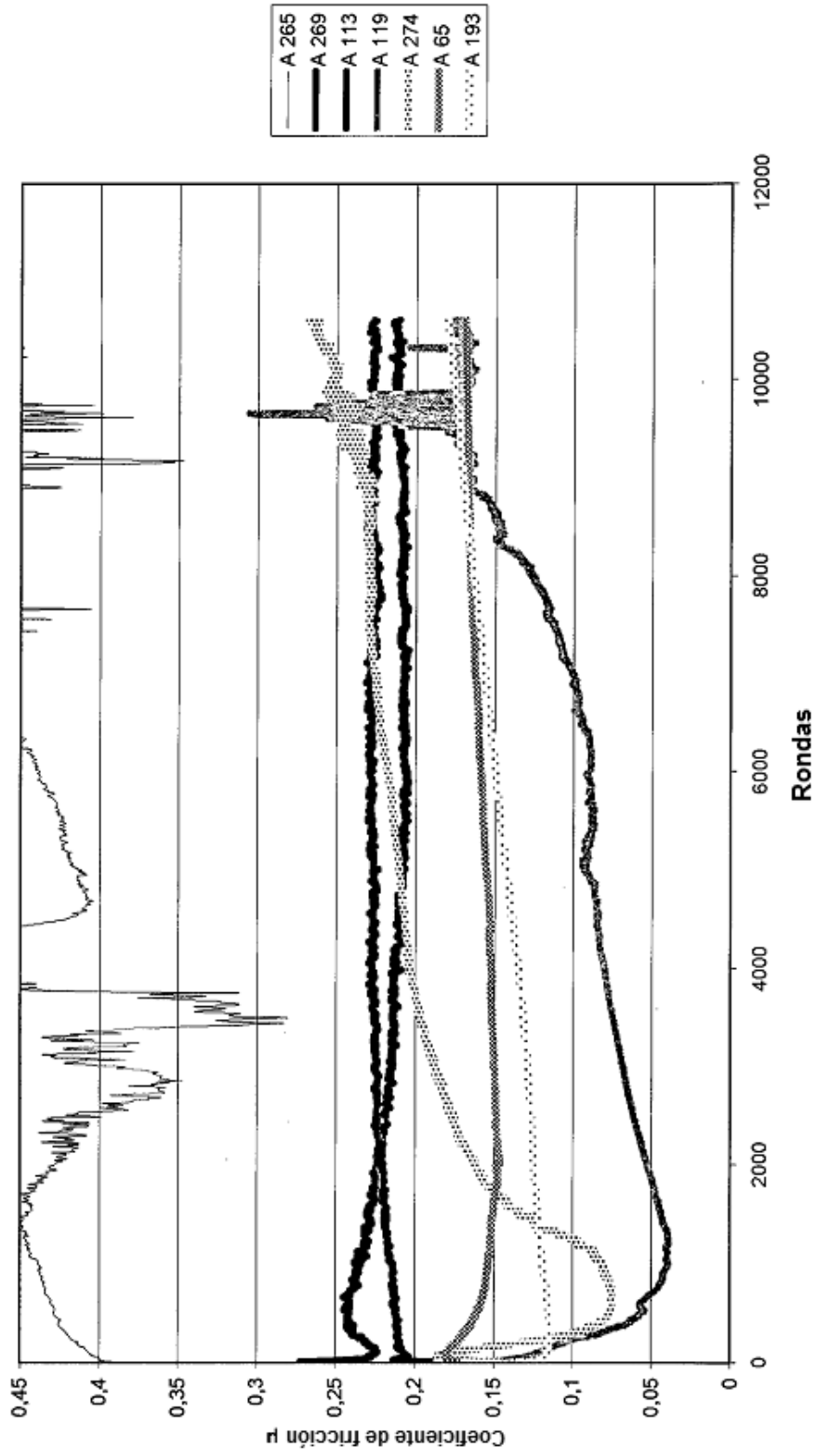


Fig. 5

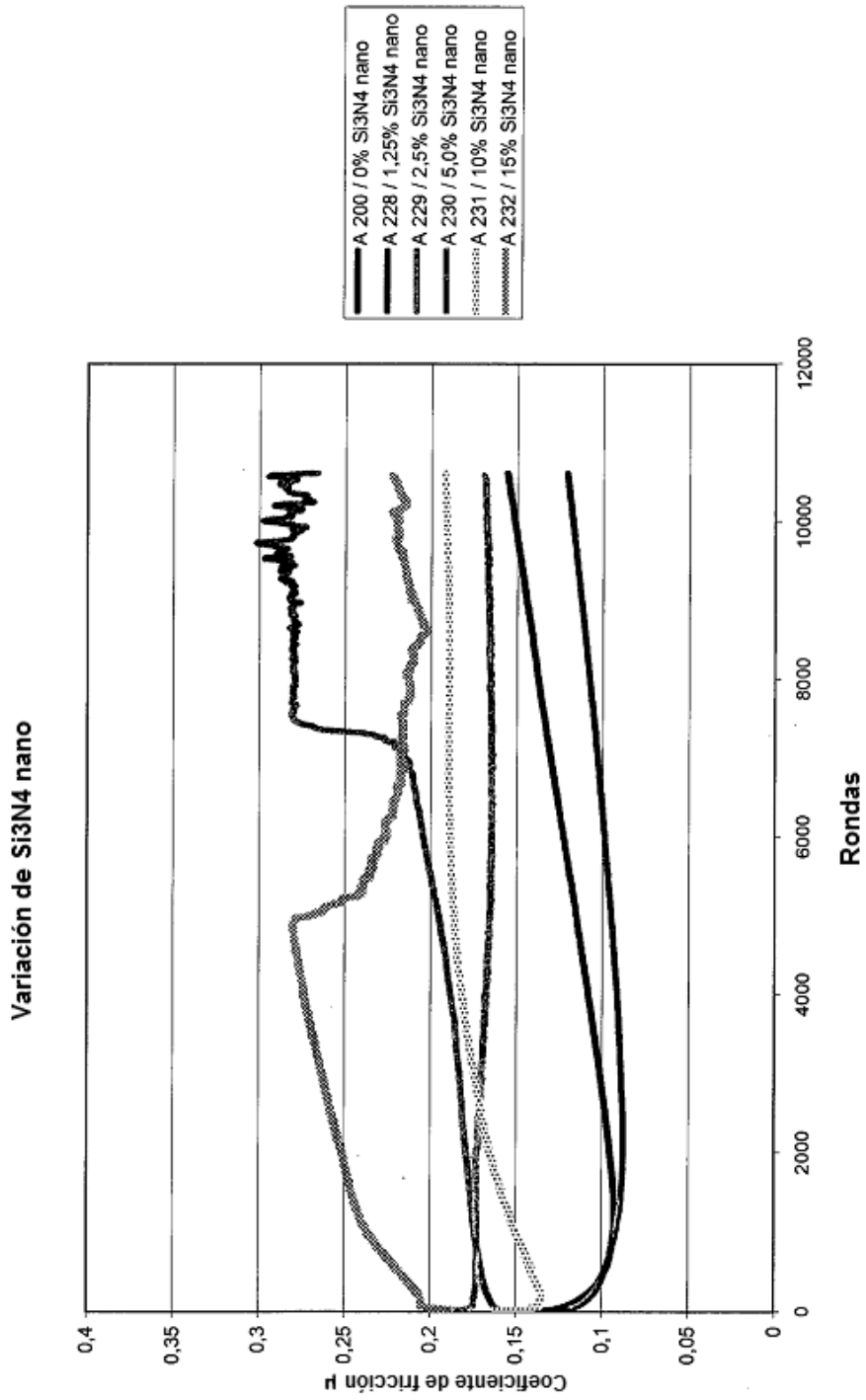


Fig. 6

Serie de Si3N4 E05 con 30% de BN 110 / 5% de LS / 10% de FL

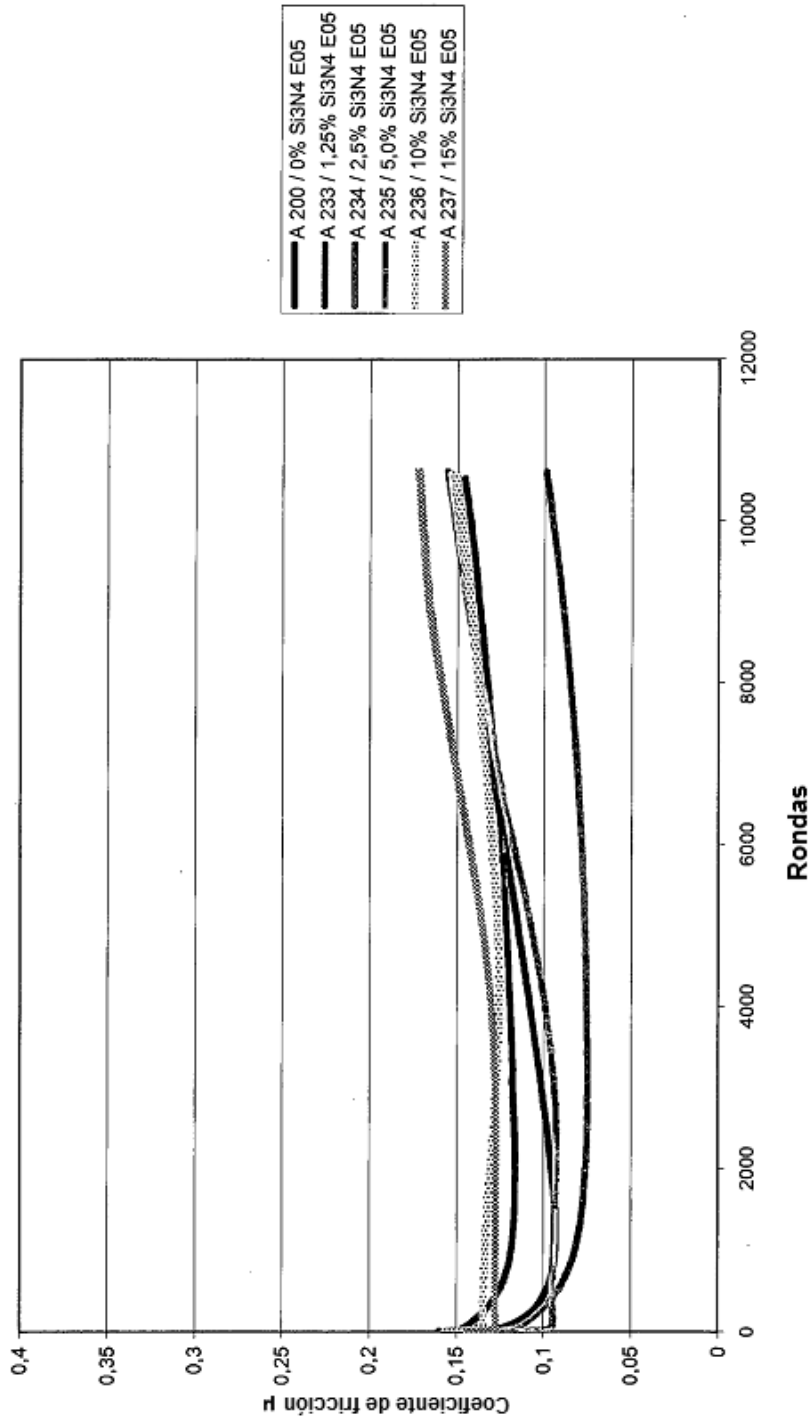


Fig. 7

Serie Si3N4 E03

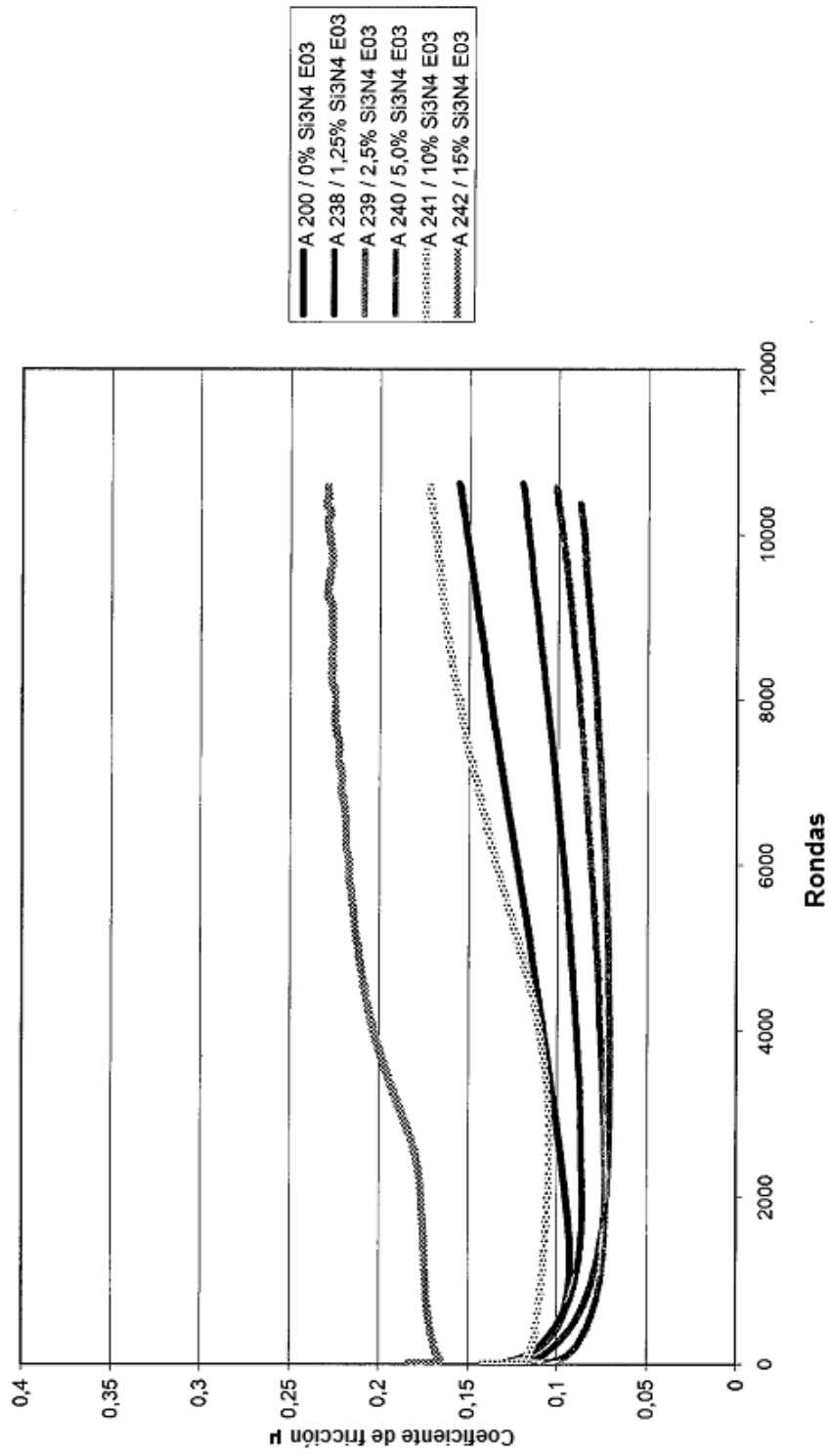


Fig. 8

Variación de Si3N4 M11-A

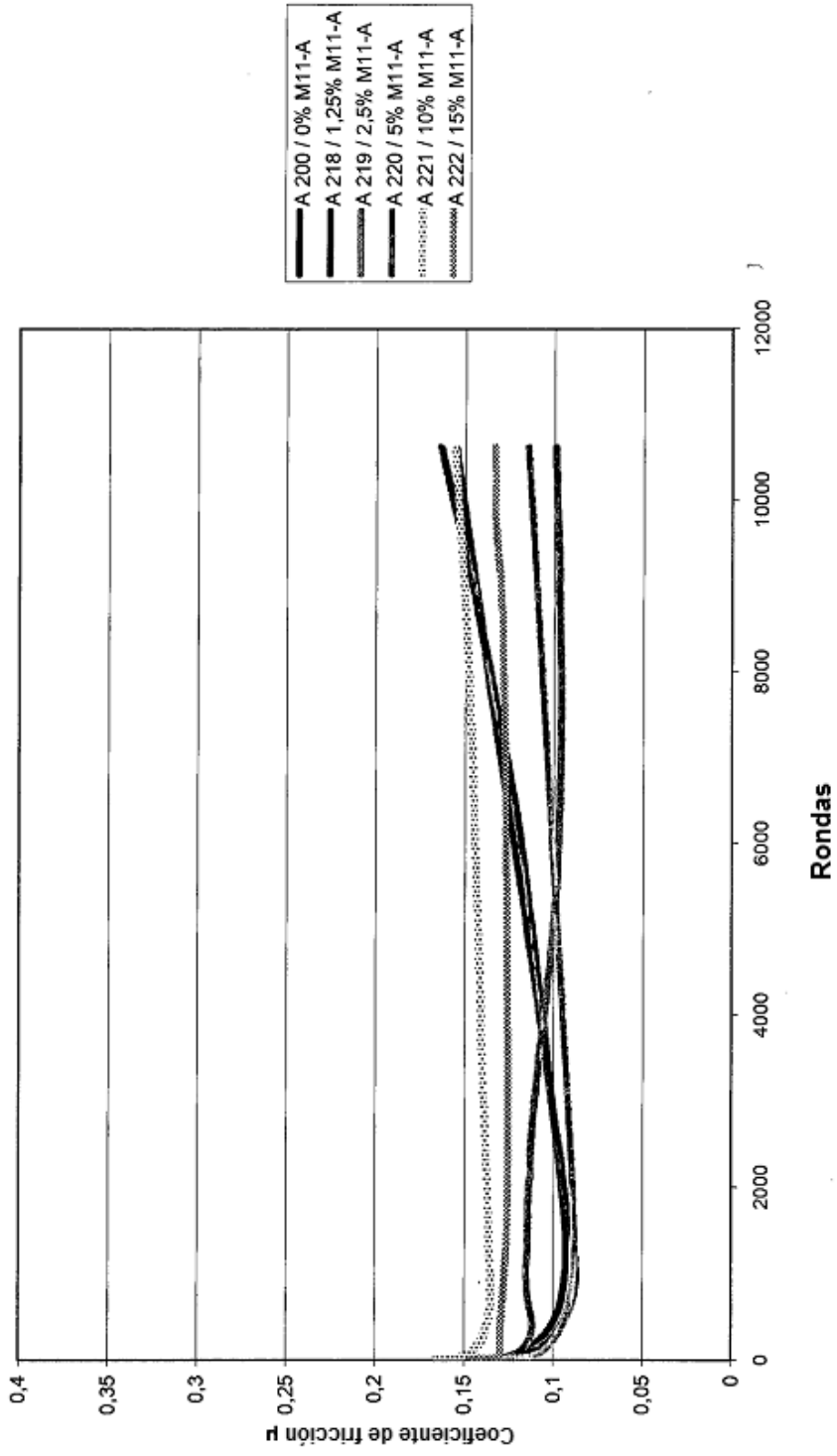


Fig. 9

Variación de Si3N4 B7

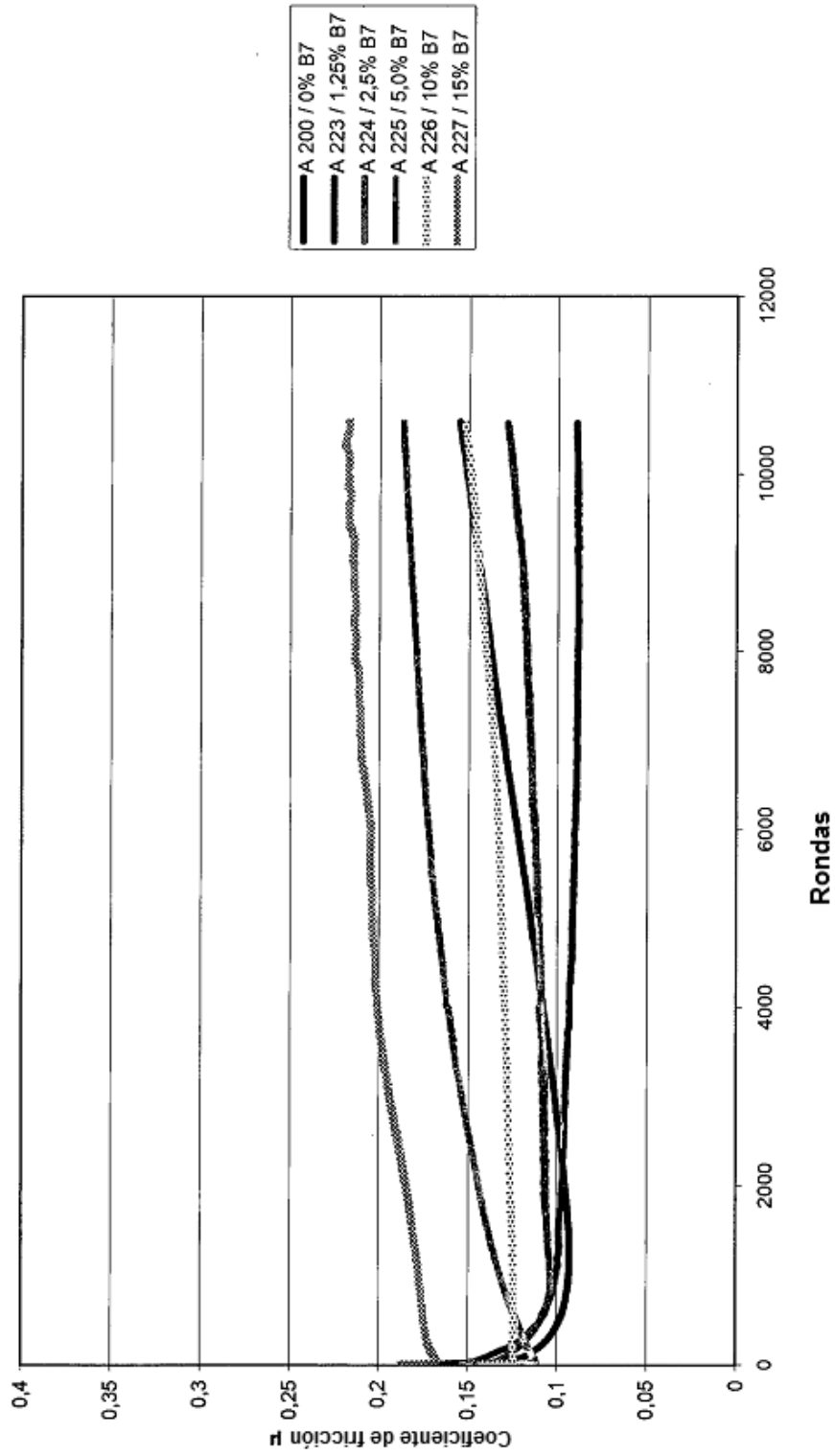


Fig. 10

Comparación de FL sin LS y sin urea

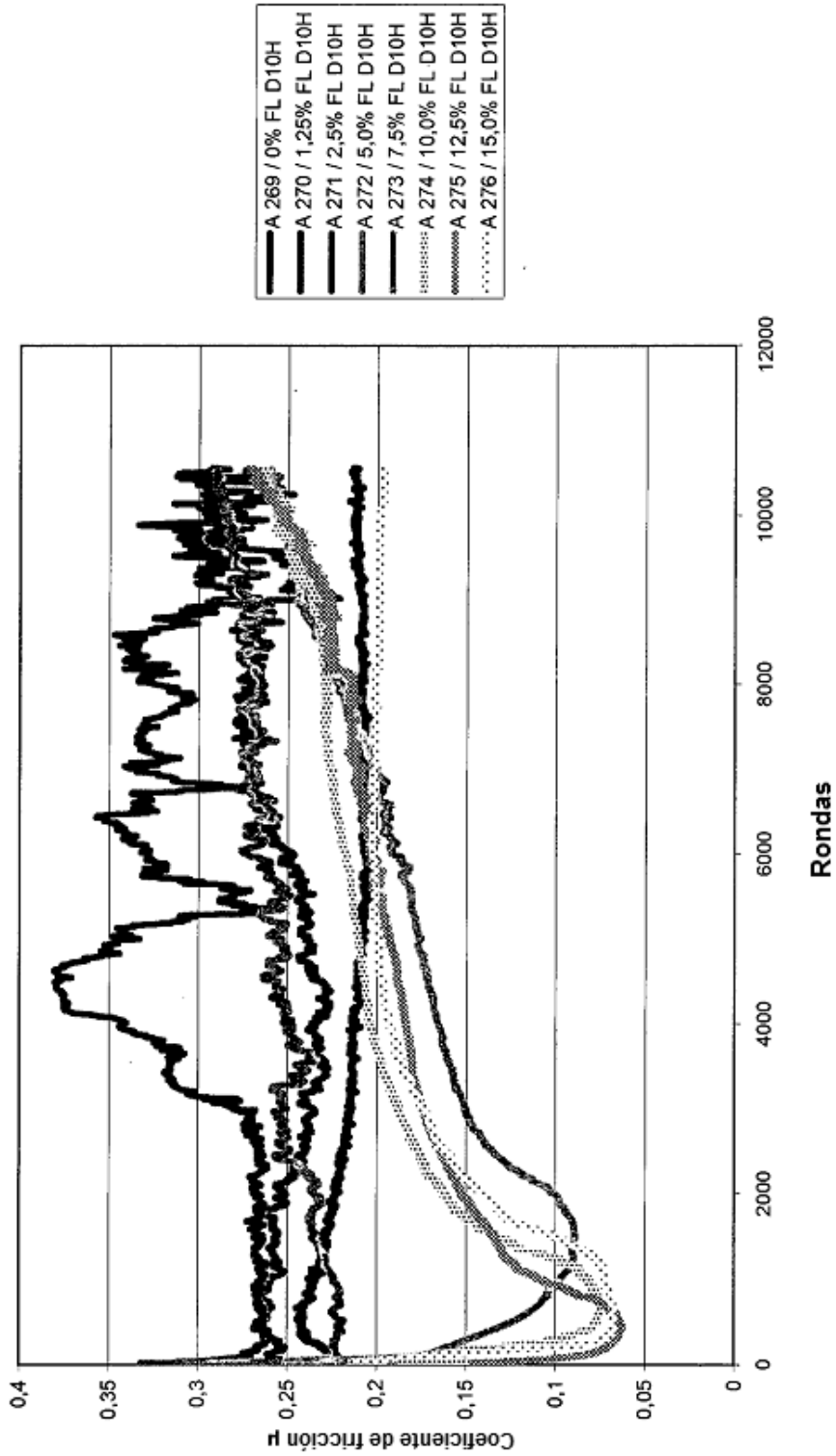


Fig. 11

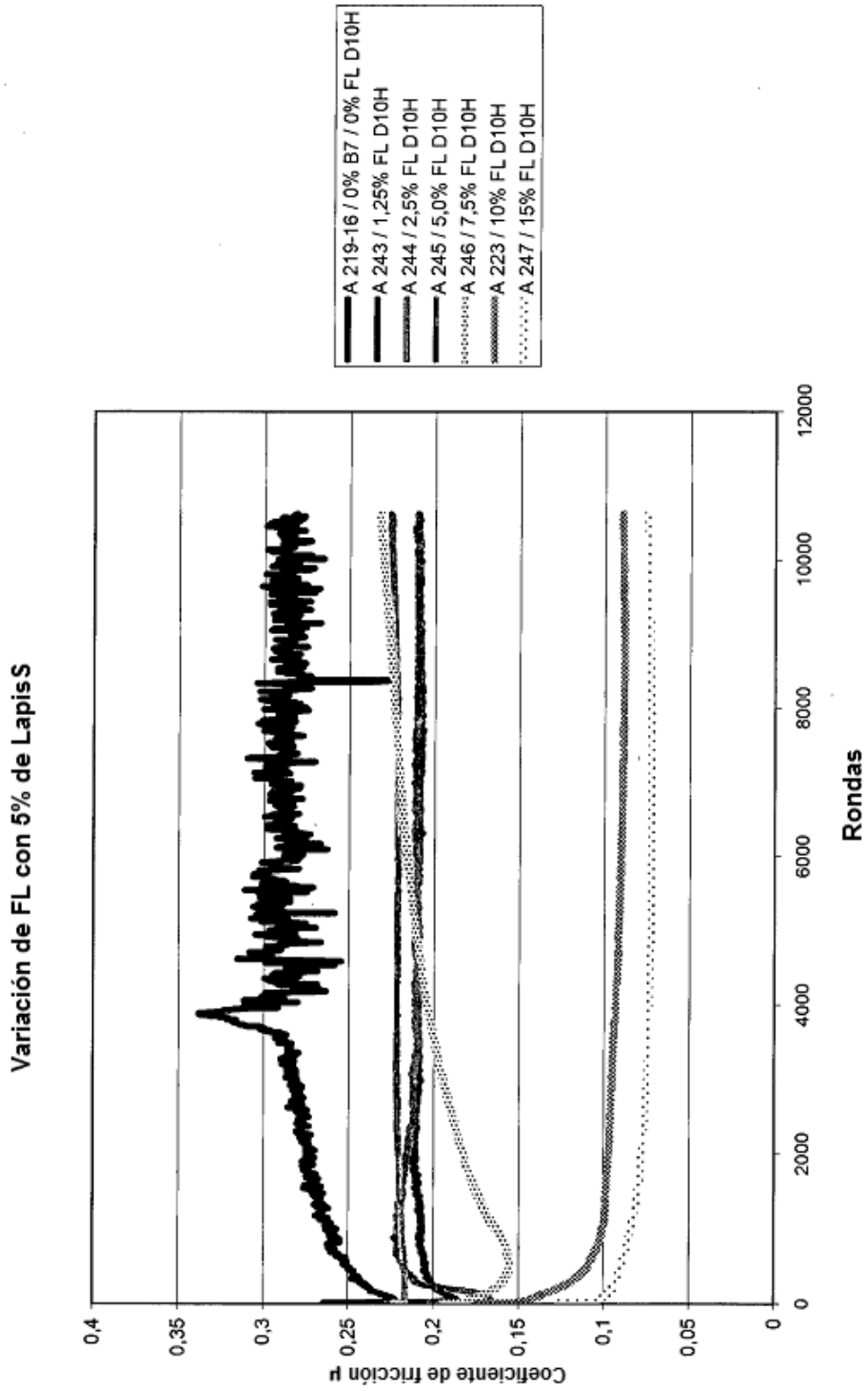


Fig. 12

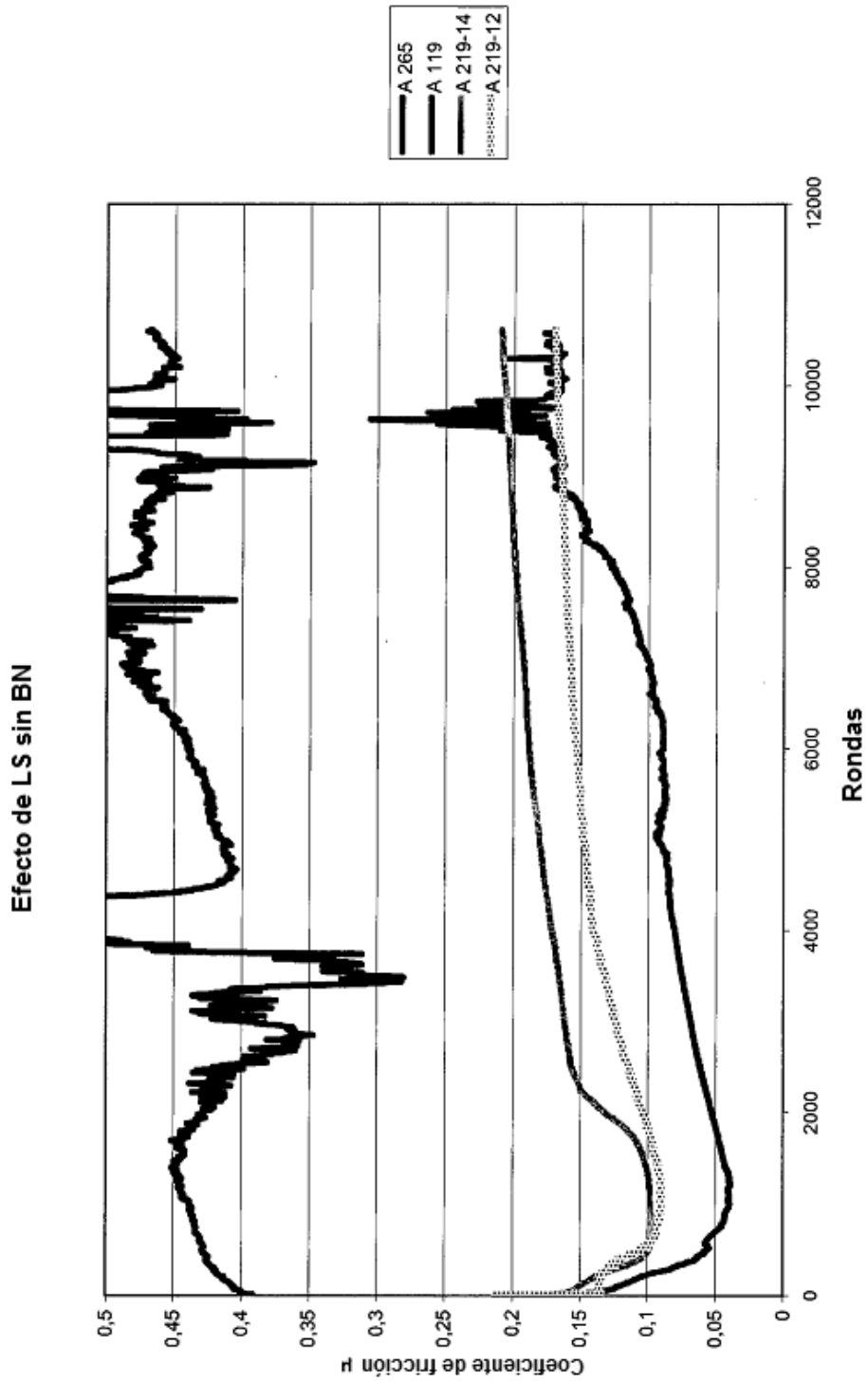


Fig. 13

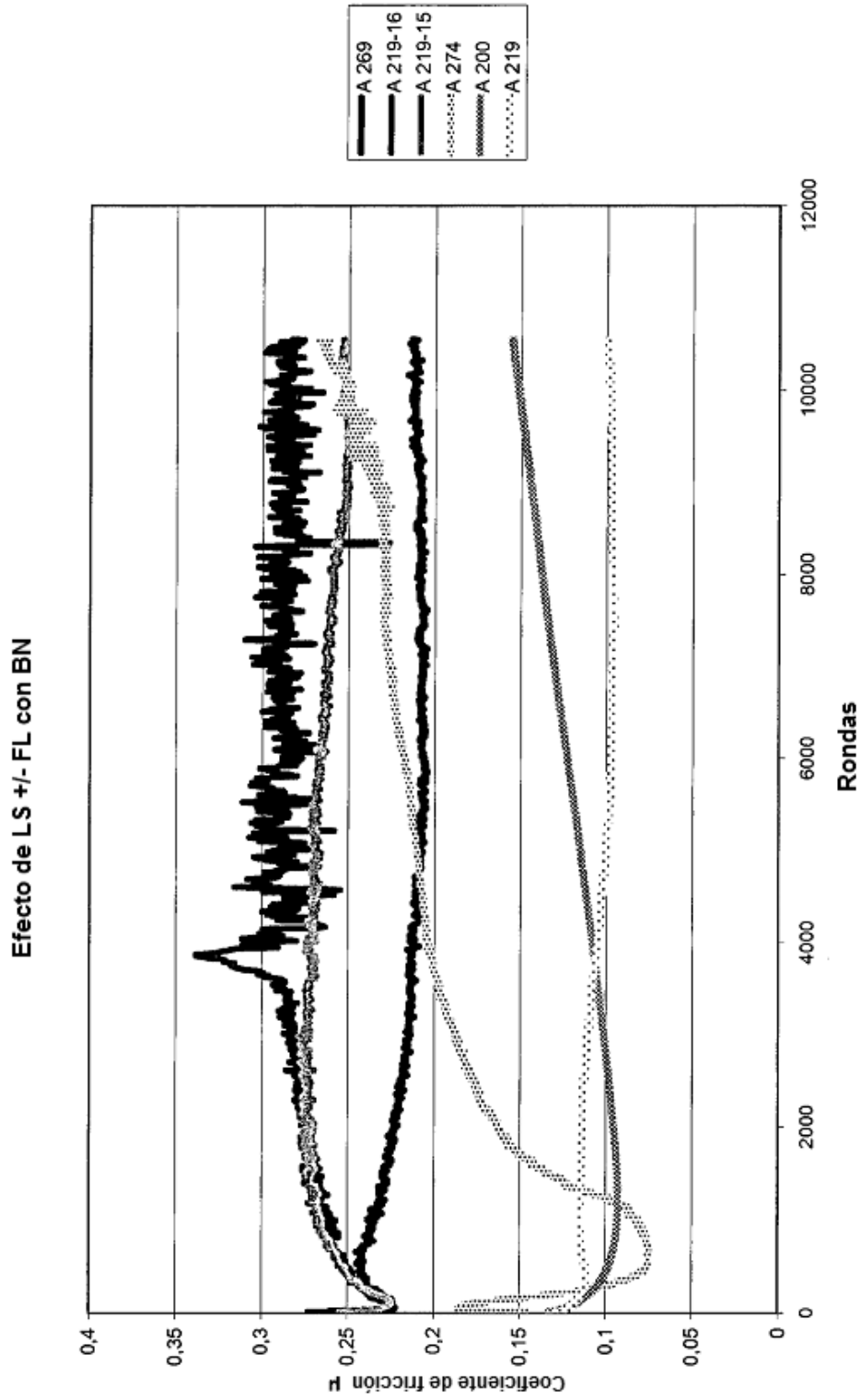


Fig. 14

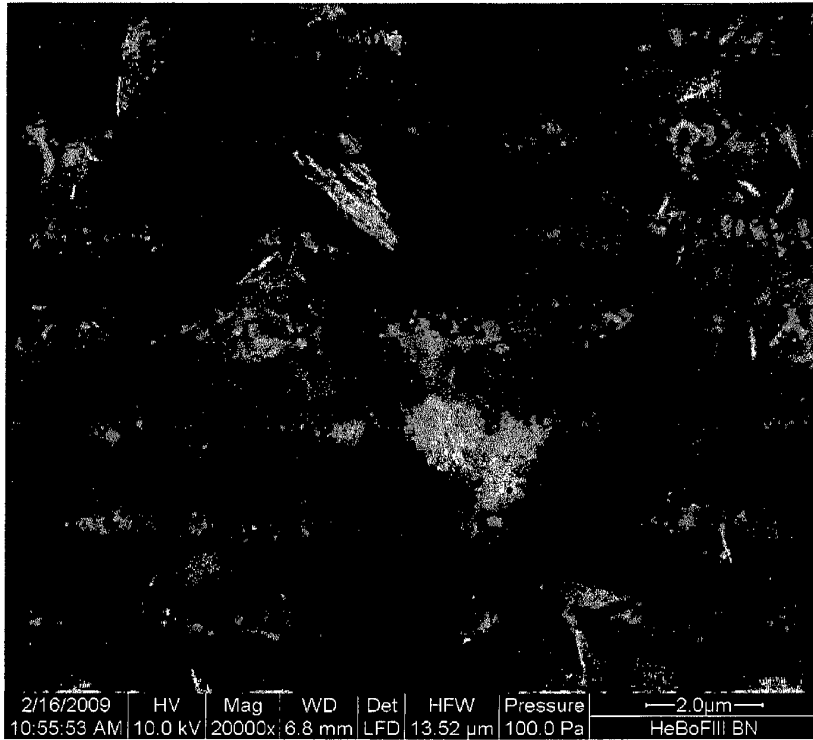


Fig. 15

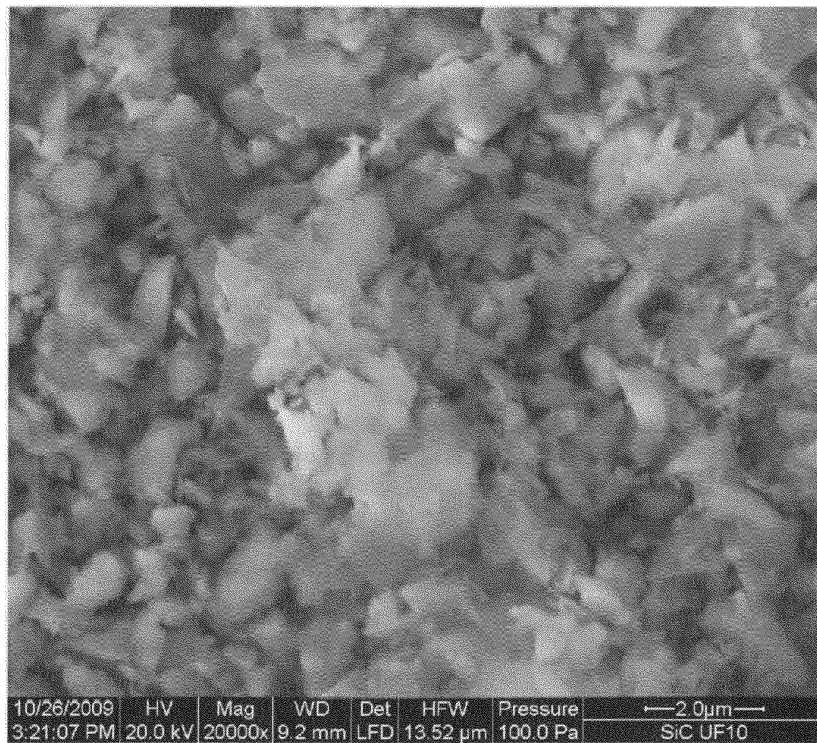


Fig. 16

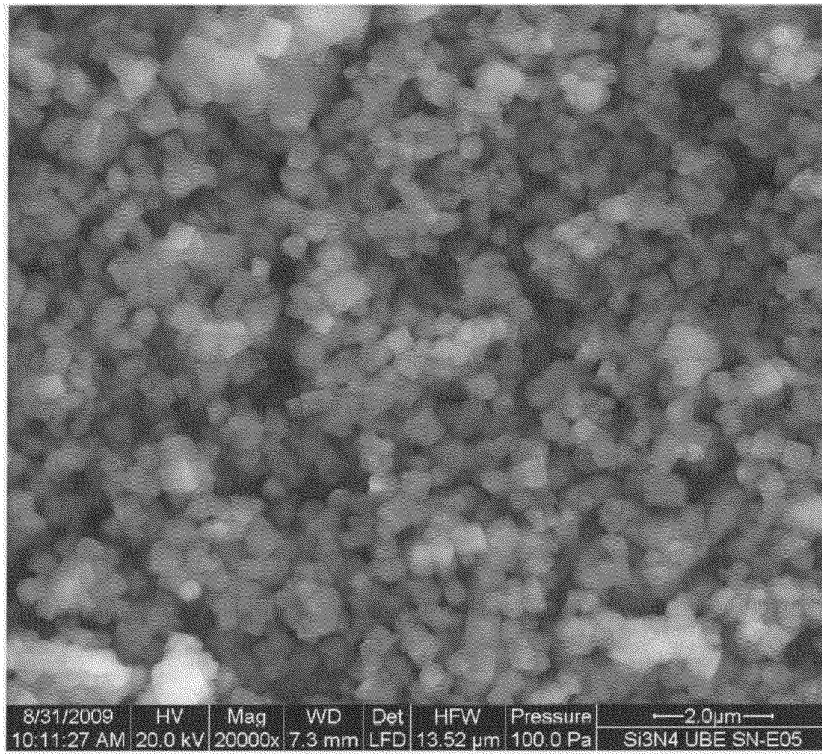


Fig. 17

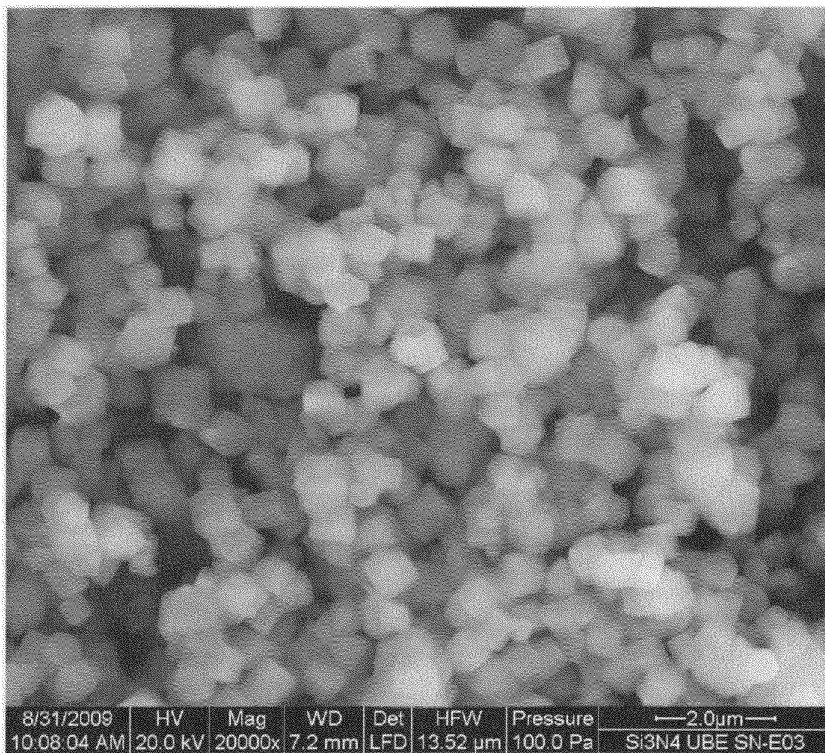


Fig. 18

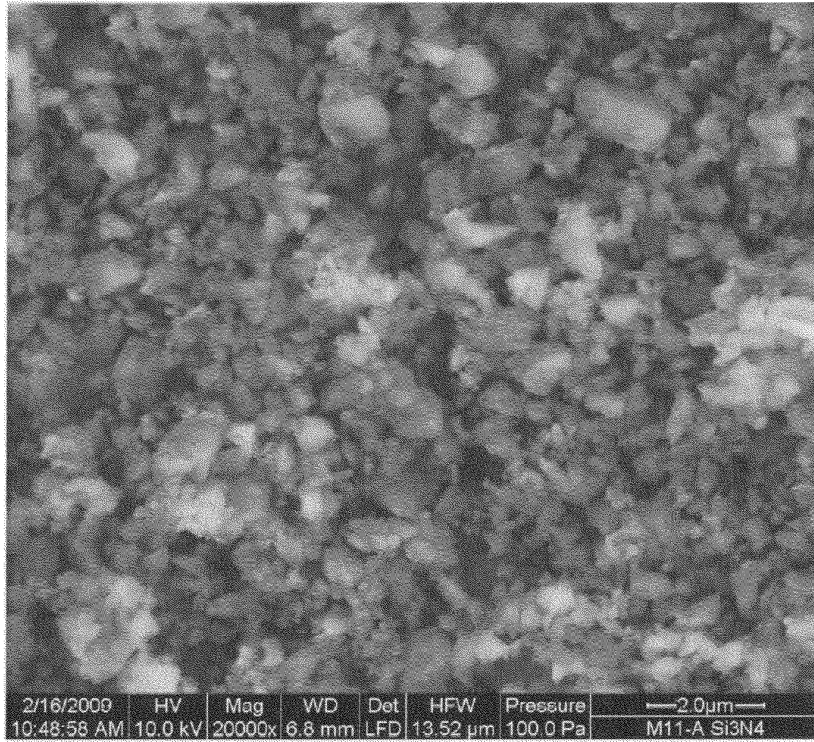


Fig. 19

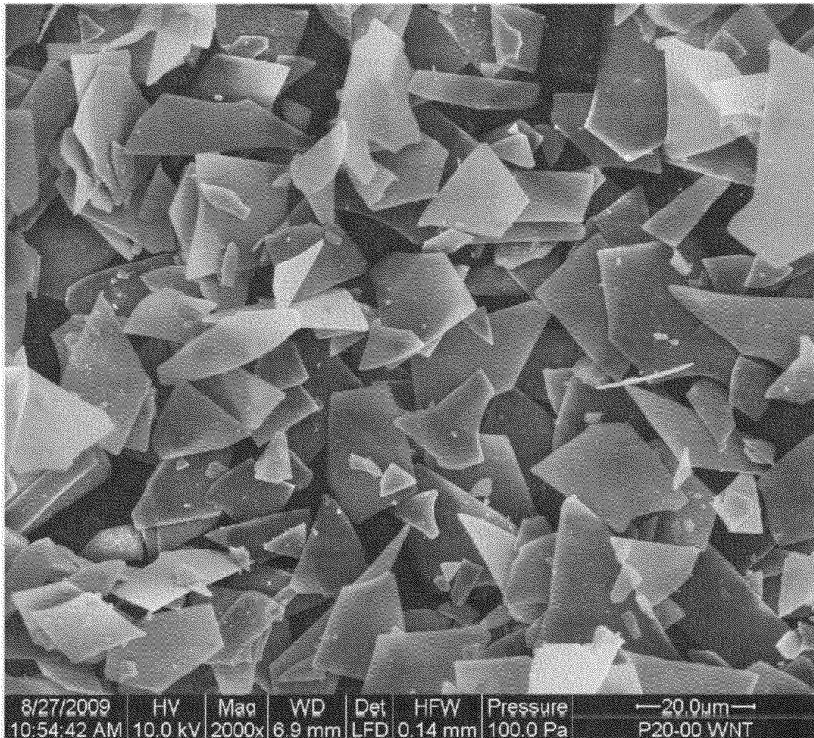


Fig. 20

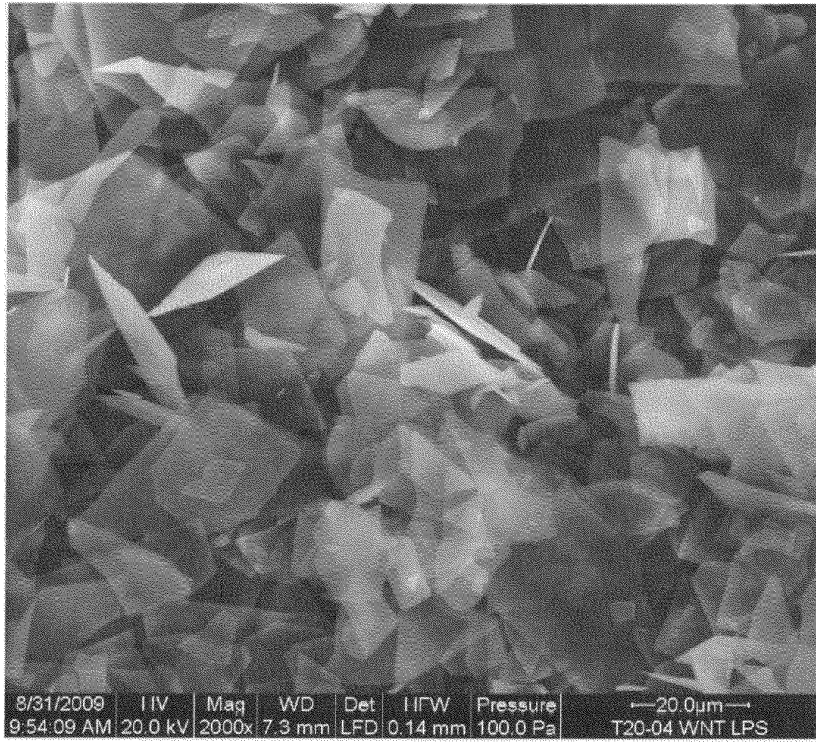


Fig. 21

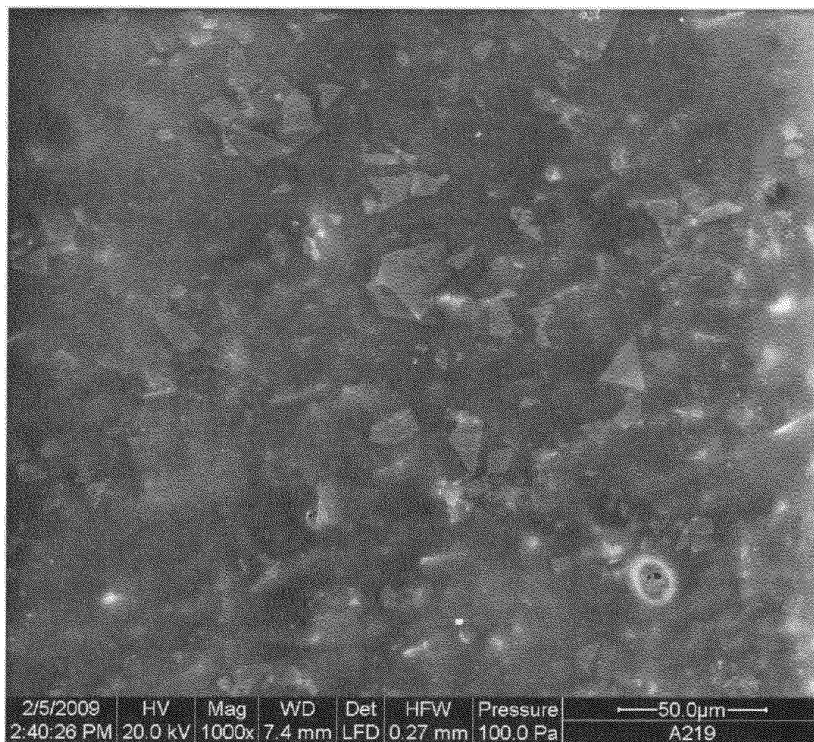


Fig. 22

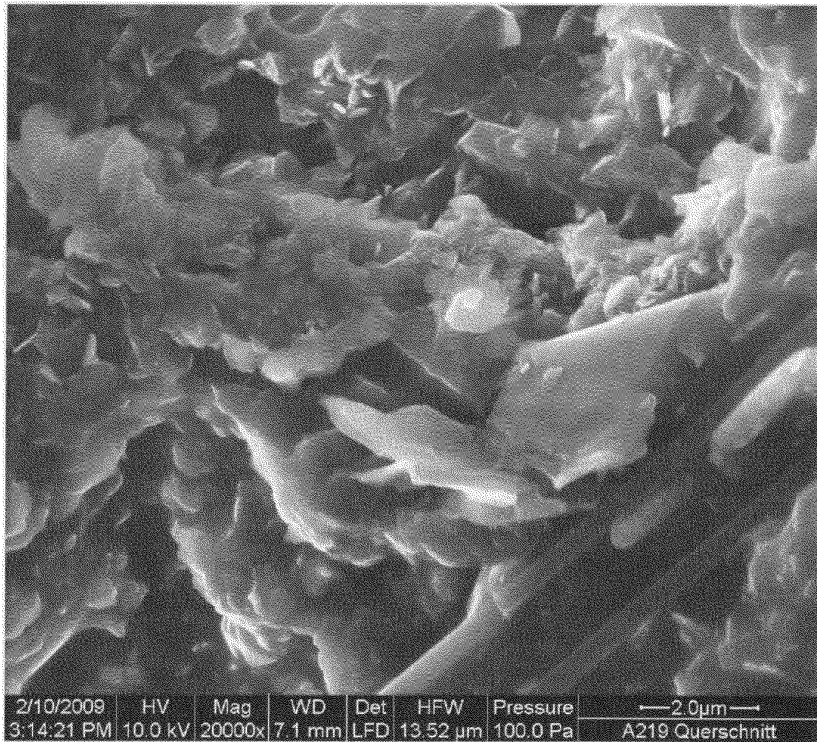
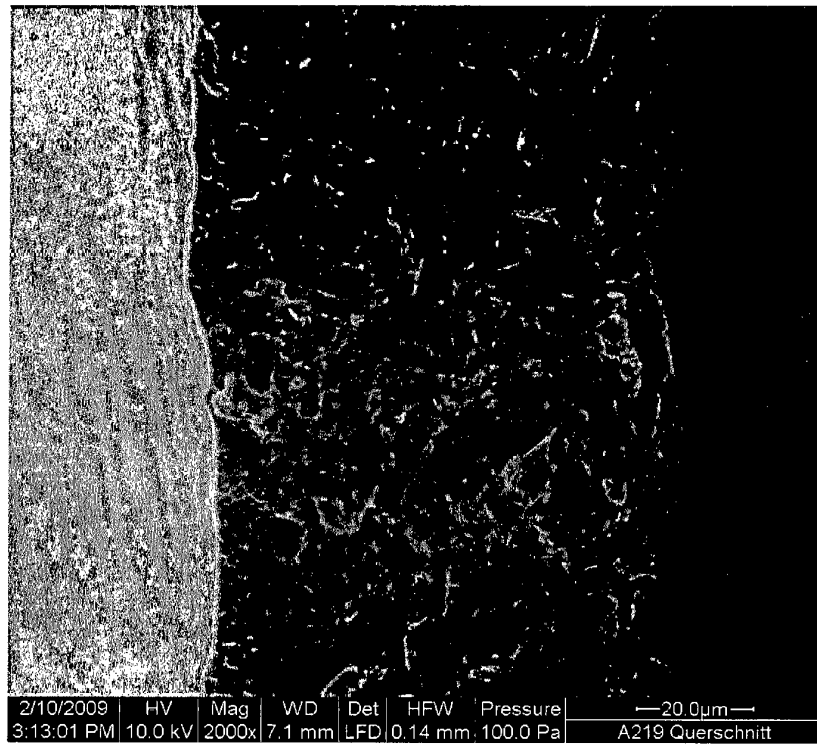
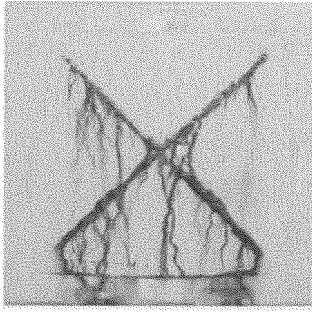
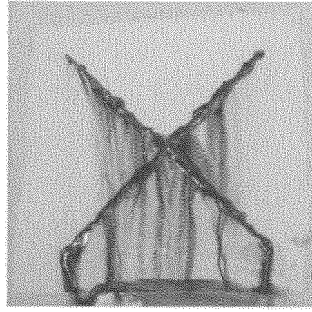


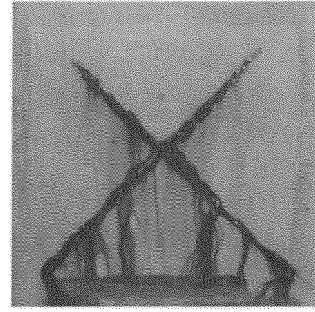
Fig. 23



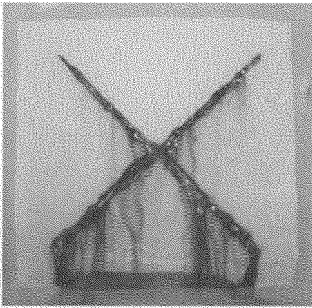
A 65



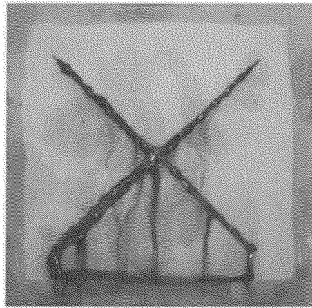
A 220



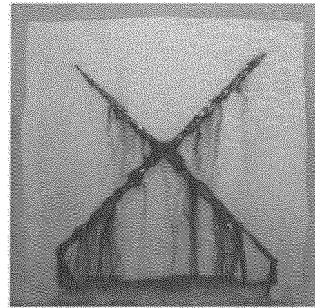
A 225



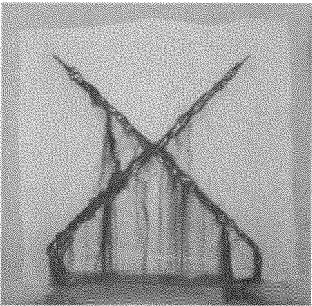
A 190



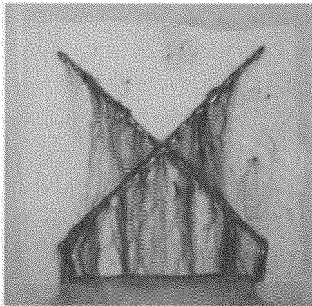
A 191



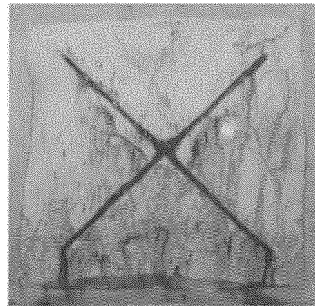
A 192



A 193



A 194



A 195

Fig. 24