



Int. Cl. C07G

PATENTE DE INVENCION **432400**  
Ref. SC 4351.

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES UTILES  
PARA FABRICAR ARTICULOS DE BAJO COEFICIENTE DE FRO  
TAMIENTO A ELEVADA TEMPERATURA.

=====

*Solicitante:* RHONE-POULENC, S.A., entidad francesa, resi-  
dente en 22, avenue Montaigne, Paris 8e., Francia.

=====

La presente invención tiene por objeto un  
procedimiento para preparar composiciones que sirven  
particularmente en la fabricación de artículos que -  
han de resistir al desgaste a alta temperatura y pre  
senter un coeficiente de frotamiento lo mas bajo po-

5

**POOR  
QUALITY**



sible.

En numerosas industrias, se utilizan objetos que están sometidos al desgaste y cuyo funcionamiento, al mismo tiempo, da lugar a calentamientos a veces importantes.

5

Así, por ejemplo, los accesorios mecánicos de bombas, los segmentos de compresores, los cojinetes de transmisión, deben presentar un coeficiente de frotamiento lo mas bajo posible, que limite el calentamiento.

10

En el caso de algunos aparatos electrodomésticos, concebidos para duraciones de funcionamiento relativamente pequeñas, el valor del coeficiente de frotamiento es una característica tan importante como el desgaste, puesto que la energía disipada en calor por frotamiento es tan importante como la potencia útil del aparato. De ahí que los materiales que constituyen las piezas sometidas a frotamiento deben poseer, aparte de una estabilidad térmica alta, un coeficiente de frotamiento lo mas bajo posible.

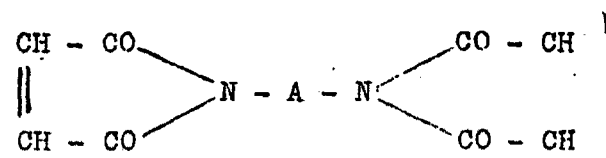
15

Se han hallado ahora composiciones que permiten obtener artículos con un bajo coeficiente de frotamiento a alta temperatura, comprendiendo en peso:

20

a) 40 a 80 % de un prepolímero obtenido a partir de una N,N'-bis-imida de ácido dicarboxílico no saturado, de fórmula general:

25

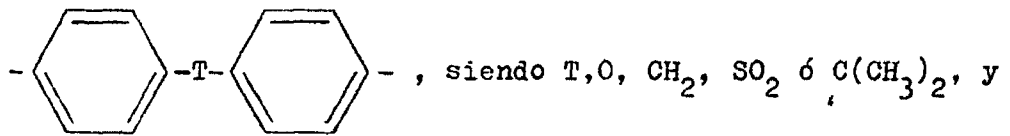


en la que A puede representar



ó - - - - -

30



5

de una diamina bprimaria de fórmula H<sub>2</sub>N-B-NH<sub>2</sub> en la que B -  
representa un radical divalente tal como los radicales repre-  
sentados por el símbolo A;

10

b) 10 a 50 % de cargas de las que, por lo menos,  
la mitad pertenece al grupo de los autolubricantes;

c) 5 a 25 % de sal de litio de un ácido alifático  
monocarboxílico saturado ó que comprende un enlace etilénico,  
con 6 a 24 átomos de carbono y que no presente un punto de -  
fusión por debajo de 180° C.

15

Para preparar el prepolímero, las cantidades de -  
N,N'-bis-imida y de diamina están escogidas generalmente de  
modo que la relación:

$$\frac{\text{número de moles de N,N'-bis-imida}}{\text{número de moles de diamina}}$$

20

esté comprendida entre 1,2 y 5.

Generalmente, se calientan los reactivos precita-  
dos a una temperatura comprendida preferentemente entre 50 y  
220° C. El prepolímero, que es soluble en los disolventes po-  
lares, tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-  
pirrolidona, presenta un punto de reblandecimiento comprendi-  
do entre 50 t 200° C. Dadas las propiedades precitadas, este  
prepolímero puede ser fácilmente configurado por moldeo. En  
una segunda etapa el prepolímero se transforma en resina in-

25

30



soluble e infusible, por calentamiento a una temperatura que puede llegar a 350° C y está comprendida generalmente entre 170 y 300° C.

5 Con preferencia, se utiliza en la invención, el producto de reacción de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida má  
léica con diamino-4,4'-difenilmetano.

Las composiciones según la invención contienen del 10 a 50 % en peso de cargas cuya mitad, por lo menos, son --  
cargas autolubricantes.

10 Como ejemplos de tales cargas se pueden citar, grafito, disulfuro de molibdeno y polímeros fluorados como el -  
politetrafluoretileno. En general, estas cargas se presentan bajo forma de partículas cuya granulometría media está com-  
prendida entre 0,1 y 50  $\mu$ .

15 A estas cargas autolubricantes, pueden asociarse -  
cargas llamadas reforzantes.

Entre las cargas reforzantes, pueden citarse los -  
materiales fibrosos y, sobre todo, las fibras de vidrio, las  
fibras de amianto, las fibras de titanato de potasio, las fi  
20 bras de carbono y las fibras de politetrafluoretileno. Pue-  
den utilizarse mezclas de fibras de longitudes diferentes ó  
que comprendan las fibras precitadas u otras cargas útiles -  
como, particularmente, esferillas de vidrio ó fibras de polí-  
meros sintéticos entre los que pueden citarse las poliamidas  
25 aromáticas ó las politrimelamida-imidas. La longitud de las  
fibras está comprendida generalmente entre 0,5 y 20 mm.

También pueden asociarse a las cargas precitadas,  
30 otras cargas que, por sí mismas, tengan ó no un coeficiente  
de frotamiento favorable, tales como los óxidos de calcio, -  
de zinc, de hierro, las partículas metálicas (cobre, plomo,



plata, por ejemplo), el sulfato de bario, la mica, el litar-  
girio, la arcilla. Estas cargas se utilizan habitualmente en  
mezcla y su proporción puede alcanzar el 50 % en peso de las  
cargas principales, tales como las descritas mas arriba.

5                   La sal de litio se deriva de un ácido alifático mo  
nocarboxílico saturado ó que comprende un enlace etilénico,  
que tenga de 6 a 24 átomos de carbono. Entre estas sales, pue  
den citarse el octoato, el laurato, el palmitato y el esteara  
to de litio. El octoato de litio es el preferido. La cantidad  
10 de sal de litio está comprendida entre 5 y 25 % con relación  
al peso total de la composición.

                  La preparación de las composiciones según la inven  
ción, puede hacerse de diferentes maneras. Así, es posible -  
mezclar las cargas, el prepolímero y la sal de litio. Tam-  
15 bién pueden mezclarse las cargas con los dos reactivos ini-  
ciales (imida y diamina) y provocar la reacción hasta la ob-  
tención del prepolímero, pudiendo ejecutarse la reacción en  
masa ó en solución. Es suficiente entonces añadir la sal de  
litio.

20                   La mezcla de las cargas, del prepolímero y de la  
sal de litio, que puede hacerse en un mezclador clásico, se  
presentará pues, según las condiciones de preparación, ya -  
sea en estado seco, ya sea bajo forma de dispersión de las -  
cargas y de la sal de litio en la solución de resina.

25                   Sin embargo, se prefiere trabajar la composición  
en forma de polvo. En los dos casos es posible configurar -  
por moldeo bajo presión.

                  El moldeo puede hacerse directamente a partir de  
la composición precitada. Generalmente la presión está com-  
30 prendida entre 50 y 400 bares, pudiendo alcanzar la tempera-



tura de 300° C. También puede hacerse preceder al moldeo propiamente dicho de un "pastillaje" ó preaglomeración de la composición.

5 Como regla general, esta aglomeración de la composición se efectúa por prensado de corta duración, habitualmente de algunas decenas de segundos a algunos minutos. Puede provocarse un reblandecimiento del prepolímero, operando, por ejemplo, entre 80 y 150° C., estando en este caso comprendida entre 50 y 250 bares; generalmente, puede operarse  
10 una aglomeración en frío (25° C.) bajo una presión elevada, por ejemplo superior a 1.000 bares.

Según una técnica usual, los artículos obtenidos pueden ser recogidos (en general 12 a 48 horas entre 200 y 300° C. bajo presión atmosférica). Dado el coeficiente de frotamiento extremadamente pequeño de los artículos a los que dan lugar, las composiciones según la invención pueden servir para numerosas aplicaciones en las que se presentan  
15 problemas de frotamiento y de calentamiento.

Así, pueden servir para la confección de cojinetes de transmisión, de cojinetes para electrodomésticos, de laminillas autolubrificantes para compresores de rotor excéntrico.  
20

En los ejemplos siguientes, que se dan a título puramente ilustrativo, se utiliza un prepolímero formado a partir de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-maleimida y de bis(amin--4-fenilmetano en una proporción molar imida/diamina de -  
25 2,5. Este prepolímero se prepara por calentamiento de los reactivos a 160° C. durante 20 mn. Después de enfriarse, el prepolímero se tritura (granulometría media: 50  $\mu$ ).

Las medidas de los coeficientes de frotamiento de las piezas obtenidas a partir de composiciones según la in-  
30



5 vención, se hacen sobre un tribómetro que permite registrar  
el coeficiente de frotamiento de deslizamiento de un anillo  
giratorio sobre el que se apoya la cara plana de una plaqui-  
lla paralelepípedica de 30 mm. de longitud, 18 mm. de ancho  
y 12 mm. de espesor, que es la muestra a probar. El anillo -  
es solidario de un motor de velocidad variable. Se han elegi-  
do tres velocidades de deslizamiento: 0,55 m/s. 2,2 m/s y --  
5,5 m/s. El esfuerzo normal sobre la plaquilla se aplica por  
un sistema compuesto por un resorte helicoidal y un captador  
10 electrónico. Se ha seleccionado para las pruebas realizadas  
una carga de 12 da N. Esta carga y las tres velocidades ele-  
gidas, permiten ver la influencia de la velocidad sobre la -  
evolución del coeficiente de frotamiento y apreciar la resis-  
tencia al desgaste.

15 Los artículos obtenidos a partir de composiciones  
según la invención presentan numerosas ventajas. Entre otras,  
pueden citarse: estabilidad térmica elevada junto a buenas -  
propiedades mecánicas, pero, muy particularmente, pequeño --  
coeficiente de frotamiento, especialmente bajo fuerte carga  
y/o a alta velocidad.

20 La presencia de la sal de litio permite el empleo  
de cualquier tipo de técnica, incluso el vitrificado en frío,  
para la aplicación de las composiciones.

25 Ejemplo 1.

Se prepara una composición, mezclando:

- 70 g. del prepolímero descrito antes,
- 25 g. de grafito micronizado (1 a 10  $\mu$  aproximadamen-  
te),
- 30 - 5 g. de bisulfuro de molibdeno,



- 17,6 g. de octoato de litio en polvo.

Después de la homogeneización de la mezcla, se fabrican por moldeo ( 1 h. a 250° C bajo 200 bares) discos de 60 mm. de diámetro y 12 mm. de espesor.

5 Estos artículos sufren seguidamente un recocido al aire durante 24 horas a 250° C. Se cortan de estos discos -- plaquillas de 30 mm. de largo y 18 mm. de ancho.

10 Se hace la prueba al tribómetro como se indica antes. El anillo giratorio es de acero matriz XC 35 recocido y rectificado, de dureza Rockwell 95 Hrb. Su rugosidad se define según la norma AFNOR E 05 - 017 por Rt (profundidad total de las rugosidades) comprendida entre 0,7 y 1  $\mu$ , y Ra -- (separación media aritmética con relación a la línea media de las rugosidades) comprendida entre 0,1 y 0,12  $\mu$ .

15 Las pruebas duran 15 minutos.

Para una velocidad de 0,55 m/s. el coeficiente de frotamiento es constante y cercano a 0,18. La temperatura de la pista de frotamiento al final del ensayo es de 50° C.

20 Para una velocidad de 2,2 m/s. el coeficiente de frotamiento es constante e igual a 0,18. La temperatura de la pista de frotamiento al final de la prueba es de 98° C.

25 Para una velocidad de 5,5 m/s. el coeficiente de frotamiento varía de 0,2 al comienzo del ensayo a un valor constante próximo a 0,10. La temperatura al final de la prueba es igual a 100° C.

Una prueba comparativa hecha en las mismas condiciones pero con una composición que no contiene octoato de litio, da los siguientes resultados:

30 Para una velocidad de 0,55 m/s., el coeficiente de frotamiento es ligeramente superior a 0,2. La temperatura al



5 final de la prueba es de 52° C. Para una velocidad de 2,2 m/s., la curva del coeficiente de frotamiento presenta la forma de una senoide muy aplastada que pasa por un máximo de 0,25 y un mínimo de 0,15. La temperatura al final de la prueba es de 98° C. Para una velocidad de 5,5 m/s., el coeficiente de frotamiento decrece de 0,2 a 0,12. La temperatura comprobada al final de la prueba está próxima a la obtenida para una velocidad de 2,2 m/s.

10 EJEMPLO 2.

Se opera como en el ejemplo 1, pero con la composición siguiente:

- 15 - 78,5 g. del prepolímero descrito antes,  
20 g. de Teflon en polvo,  
1,5 g. de bisulfuro de molibdeno,  
17,6 g. de octoato de litio en polvo.

Se obtienen los siguientes resultados:

20 Para una velocidad de 5,5 m/s., el coeficiente de frotamiento varía de 0,25 a 0,10, luego se estabiliza a 0,15 aproximadamente. La temperatura al final de la prueba es de 120° C.

Una prueba comparativa hecha en las mismas condiciones pero con una composición que no tiene octoato de litio, da los siguientes resultados:

25 Para una velocidad de 5,5 m/s., el coeficiente de frotamiento tiene un valor de 0,3. Se destaca una transformación de la superficie que corresponde a una verdadera corrosión. La temperatura al final de la prueba está próxima a 200° C.

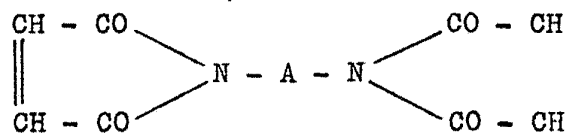


N O T A

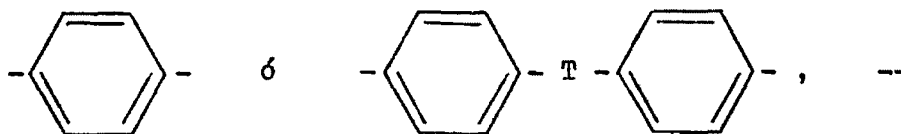
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, -  
 5 son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no -  
 alteren su principio fundamental. También se hace constar -  
 que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presen-  
 tada en Francia, con fecha 28 de noviembre de 1.973, bajo el  
 10 número 73 42306, acogiéndose por lo tanto a los beneficios -  
 que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo  
 lo que constituye la esencia del referido invento y por lo -  
 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,  
 sobre: PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE COMPOSICIONES UTILES PA-  
 RA FABRICAR ARTICULOS CON BAJO COEFICIENTE DE FROTAMIENTO A  
 15 ELEVADA TEMPERATURA; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento de obtención de composiciones -  
 útiles para fabricar artículos con bajo coeficiente de frota-  
 miento a elevada temperatura, caracterizado porque comprende  
 20 mezclar en peso:

a) 40 a 80 % de un prepolímero obtenido a partir -  
 de una N,N'-bis-imida de ácido dicarboxílico insaturado de -  
 fórmula general:



en la que A puede representar:






siendo T, O, CH<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> ó C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y de una diamina bprimaria de fórmula H<sub>2</sub>N- B - NH<sub>2</sub> en la que B representa un radical -divalente tal como los radicales representados por el símbolo A;

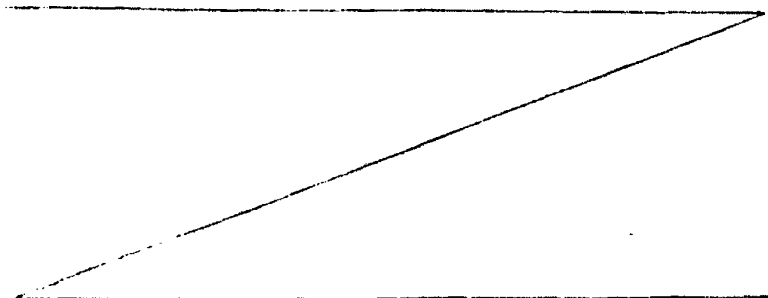
5                    b) 10 a 50 % de cargas cuya mitad, por lo menos, - está elegida del grupo de las cargas autolubricantes;

                  c) 5 a 25 % de la sal de litio de un ácido alifático monocarboxílico saturado ó que comprende un enlace etilénico, con 6 a 24 átomos de carbono, que no presente un punto de fusión por debajo de 180° C.

10                    2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque como prepolímero se mezcla el producto de - reacción de N,N'-4,4'-difenilmetano-bis-imida maléica como - diamino-4,4' difenilmetano en una proporción molar imida/diamina comprendida entre 1,2 y 5.

15                    3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque las cargas autolubricantes se eligen del grupo constituido por partículas de grafito, de bisulfuro de molibdeno y de polímeros fluorados.

20                    4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque como sal de litio se mezcla octoato de litio.



~~MM~~

28 NOV 1974

5ª.- Procedimiento de obtención de composiciones -  
útiles para fabricar artículos con bajo coeficiente de frota  
miento a elevada temperatura, tal y como queda sustancialmen  
te descrito en la presente Memoria.

5 Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina  
por una sola cara.

Madrid 28 NOV. 1974  
RHONE-POULENC S.A.

GENERA ROLO Y MODEI  
p. p. Firmado: L. Gato Fernández  
*L. Gato Fernández*

*LL*