



ESPAÑA

ES 445181 A1  
FECHA DE PRESENTACION  
- 6 FEB. 1976

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
Serial 548.014	7-2-75	USA
Serial 646.613	9-1-76	USA

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C03C 7/02.	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

44 TITULO DE LA INVENCION

"UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE MATERIALES DE FRICCION".

71 SOLICITANTE (ES)

FERRO CORPORATION.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

CLEVELAND, Estado de Ohio (USA) - One Erieview Plaza.

72 INVENTOR (ES)

Yehuda Baskin

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. Alfonso Durán Olivella

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

por "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE MATERIALES DE FRICCION", a favor de FERRO CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en CLEVELAND, Estado de Ohio (USA) - One Erieview Plaza.

= = = = =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente Patente de Invención se refiere a la fabricación de materiales de fricción que contienen una solución sólida de espinela destinada a la modificación de las características de fricción, refiriéndose en particular a los elementos de fricción fabricados a partir de dicho material, en particular forros para frenos.

Los materiales de fricción tales como los utilizados en forros de frenos, embragues y similares, tienen severas exigencias de funcionamiento. La función principal de un elemento de fricción tal como un forro de freno es el convertir la energía cinética en calor y absorber el calor o disiparlo simultáneamente por medio de la fricción para reducir el movimiento relativo entre el material de fricción y una pieza que establece contacto con

- él. Para lograr estos objetivos es necesario que el coeficiente de fricción entre el material de fricción mencionado y la pieza que establece contacto con el mismo sea lo más alto posible e independiente de las variaciones y
5. las condiciones del funcionamiento, logrando la necesaria conversión de la energía con un desgaste mínimo de las piezas en contacto. De modo particular, un material de fricción debe de tener no solamente un elevado coeficiente de rozamiento, sino que también debe ser un material duradero, dotado de estabilidad térmica, generando reducido o ningún ruido al establecer contacto de rozamiento con una pieza que está en contacto con él, tal como un rotor, y provocando además el mínimo desgaste de la pieza con la que está en contacto.
  15. De manera general, un material de fricción de este tipo contiene un material de matriz o núcleo tal como una resina termocurable o vulcanizada, un refuerzo fibroso y un modificador de la fricción que ayuda a impartir el deseado coeficiente de rozamiento al material. En
  20. muchos casos el material de fricción puede contener productos de relleno que modifican sus características físicas y reducen su coste. El material de refuerzo es habitualmente amianto, si bien se pueden utilizar también fibras de otros materiales resistentes a temperaturas elevadas para mantener o unir entre sí los componentes del
  25. material de fricción.

Bajo ciertas condiciones, tales como sobrecalentamiento o el contacto con el agua, las fibras de amianto tienen tendencia a adquirir un menor coeficiente de rozamiento. Por lo tanto, cuando el usuario de un

- 30.

automóvil, por ejemplo, intenta accionar el freno, la capacidad del forro de freno para funcionar según se desea queda reducida seriamente, teniendo lugar accidentes como resultado de ello. De acuerdo con ello, sería muy útil.

5. un aditivo de fricción que modificara ésta, incrementando el coeficiente de rozamiento en los materiales de fricción que contienen amianto como refuerzo fibroso.

Muchos elementos de fricción tal como forros de freno tienen una tendencia a perder sus características,

10. lo que se denomina "fading", cuyo fenómeno se puede considerar como la incapacidad de mantener un valor sensiblemente constante del coeficiente de rozamiento durante el funcionamiento de manera repetida de un sistema de frenos a una velocidad dada, usualmente debido al sobrecalentamiento de los forros de freno. De hecho todos los forros de freno exhiben dicha característica de "fading" en cierta proporción. Se ha sugerido la inclusión de partículas conductoras de calor, tal como partículas metálicas, en el material de fricción a efectos de reducir la tendencia a dicho fenómeno. Sin embargo, dicho inconveniente del material continúa representando un problema serio.
- 15.
- 20.

La principal finalidad de la presente invención es proporcionar un material de fricción o elemento que tiene un rendimiento mejorado en comparación con otros materiales de fricción conocidos y particularmente, un material de fricción que tiene un coeficiente de rozamiento mejorado, mayor resistencia al "fading" y un menor desgaste en la pieza que establece contacto con el material de fricción.

- 25.
30. De acuerdo con la presente invención, se da a

conocer un material de fricción que comprende una resina orgánica rígida, termocurable y resistente al calor y un producto modificador de la fricción, de manera que el modificador de la fricción es una espinela cristalina simple o un mineral cristalino formado por una solución sólida substitutiva isomorfa, que consiste esencialmente en átomos de metales y oxígeno dispuestos en forma de cristal mixto en una estructura de red cristalina normal de espinela que corresponde a la fórmula:



en la cual A representa uno o más átomos de metal monovalente o bivalente, B representa uno o más átomos metálicos trivalentes, tetravalentes, pentavalentes o hexavalentes, siendo sustituidos dichos átomos metálicos en la estructura de red del cristal de espinela, en la que ocupa lugares, existiendo por lo menos dos átomos diferentes metálicos y teniendo una carga de valencia total de 8 para mantener la neutralidad eléctrica, encontrándose dicha estructura normal de red cristalina de espinela presente en cantidad tal que imparte un coeficiente de frotamiento deseable a dicho material.

De manera ventajosa, el material cristalino mineral modificador de la fricción consiste esencialmente en una espinela normal en partículas en una cantidad de 25. 0,8% a 45% en peso con respecto al material de fricción y que tiene la fórmula:



en la que X representa dos átomos de un metal monovalente seleccionado del grupo que consiste de Na, K, Ag y Li 30. o bien un átomo de un metal bivalente seleccionado del

grupo que consiste en Mg, Fe, Co, Mn, Zn, Ni, Cd, así como Y es un metal trivalente seleccionado del grupo que consiste de Mo, W, Al, Ni, Fe, Cr, Mn, Ti y V excepto que X e Y no pueden ser el mismo metal.

5. Como otras características de esta invención se incluye un elemento de fricción formado por el material de fricción antes mencionado y un forro de freno realizado a base de dicho material.

- De manera general, el material de fricción de
10. la presente invención comprende una resina orgánica resistente al calor, termocurable, rígida, que preferentemente está reforzada mediante fibras, existiendo además un producto modificador de la fricción de tipo mineral cristalino que consiste esencialmente en una espinela normal
15. en partículas en solución sólida, que se halla presente en una cantidad tal que imparta el deseado coeficiente de fricción al material. De manera opcional se pueden utilizar productos de relleno o productos similares.

- Se puede utilizar cualquier resina orgánica resistente al calor, termocurable, capaz de resistir el calor generado por el material de fricción del cual dicha resina forma parte. Como regla general, las mejores resinas para esta finalidad son las fenólicas, tales como el fenol formaldehído y fenol furfural, pero se pueden utilizar también otras resinas termocurables como melamina-formaldehído, urea formaldehído, resinas epoxi, resinas dialil ftalato, resinas dioctil ftalato, resinas alquídicas degradadas y similares. Se prefiere la resina fenol formaldehído.

30. Para algunas aplicaciones se pueden incluir

elastómeros con la resina orgánica termocurable resisten  
te al calor, a efectos de aumentar la adherencia o agarr  
re friccional del material de fricción. Si bien los  
elastómeros no necesitan ser vulcanizados, se prefieren  
5. para esta finalidad los elastómeros vulcanizables, inclu  
yéndose para ello agentes vulcanizantes y/o de curado  
con la mezcla que forma el material de fricción. A conti  
nuación se vulcaniza el elastómero al mismo tiempo que  
la resina termocurable prosigue su curado o efectúa su  
10. curado final.

Como ejemplos de elastómeros que se pueden uti  
lizar se incluye la goma natural, el butadieno-acriloni  
trilo, butadieno-estireno, polibutadieno y similares. Tan  
to en esta memoria como en las reivindicaciones se utili  
15. za el término "resina orgánica, rígida, termocurable, re  
sistente al calor" el cual indica una resina orgánica ter  
mocurable tal como se ha descrito y una resina en combina  
ción con un elastómero, tal como se ha indicado.

El material modificador de fricción del material  
20. de fricción de la presente Patente, incluye espinelas que  
contienen dos átomos metálicos diferentes y espinelas en  
las que se tienen tres o más átomos metálicos distintos.  
El presente modificador de fricción es un mineral crista  
lino formado por una solución substitucional sólida iso-  
25. morfa que consiste esencialmente en átomos de metales y  
oxígeno dispuestos como cristal mixto o mezclado en una  
estructura de red cristalina de espinela.

En general, cuando dos metales tales como los  
metales A y B tienen la misma estructura, la añadidura  
30. del metal A al B produce una solución sólida en la que la

disposición geométrica de los átomos es la misma como en los metales puros A y B con los dos tipos de átomos dispuestos al azar. Hay muchos pares de sustancias con estructuras cristalinas exactas o similares que forman gamas limitadas o completas de soluciones sólidas. Sin embargo, hay también muchos factores que complican esta cuestión, de manera tal que no se pueden adoptar conclusiones previas sobre las estructuras de las dos sustancias a partir de su capacidad o incapacidad de formar soluciones sólidas. Un compuesto se describe como polimorfo si forma dos o más fases sólidas cristalinas que difieren en disposición atómica. Las distintas estructuras son meramente disposiciones de las mismas unidades atómicas.

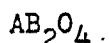
En el caso actual el modificador cristalino de fricción es una solución sólida formada a partir de átomos metálicos con una estructura de red cristalina normal de espinela. La técnica de formar una estructura de red normal de espinela se conoce en esta técnica y no forma parte de la presente invención. En general los óxidos metálicos escogidos se calcinan en mezcla. Los ingredientes se pueden calentar a una temperatura suficiente para fundirlos, aunque esto no es necesario. Preferentemente, se calientan solo a una temperatura para la cual tienen lugar las reacciones de estado sólido. Esto se determina fácilmente mediante pruebas y normalmente se pueden encontrar en una gama de temperaturas aproximada de 950°C hasta 1600°C. Los ingredientes calcinados se dejan enfriar y cristalizan en la estructura normal de red cristalina de espinela. Al formar una solución sólida, un óxido metálico se puede considerar como la estructura me

tálica receptora o de base y los otros ingredientes se consideran como átomos aditivos o substitutivos en el cristal de base.

- Hay dos maneras en las que un cierto número al
5. azar de átomos añadidos se pueden encajar en una estructura de red cristalina. En uno de dichos modos o formas, los átomos substituidos encajan en intersticios no ocupados de manera normal en el cristal. Esto se indica como solución sólida intersticial. En la otra manera o modo,
  10. los átomos añadidos encajan en posiciones que están normalmente ocupadas en la estructura cristalina de base o partida. Esto se designa como solución sólida substitucional y es el tipo al que se refiere el presente modificador de fricción. Si son necesarias mediciones goniométricas exactas para distinguir entre dos cristales por
  15. métodos morfológicos, se dice que dichos cristales son isomorfos. En particular, las presentes estructuras de red cristalina de espinela se pueden caracterizar como soluciones sólidas isomorfas substitucionales.
  20. Las soluciones sólidas son estables cuando un cristal mezclado que comprende una solución sólida tal como se ha definido tiene una energía libre más reducida que cualquier otra disposición alternativa de los átomos de referencia. Las soluciones sólidas substitucionales son ejemplos de sólidos defectivos, puesto que todas
  25. las posiciones cristalográficamente equivalentes están ocupadas por átomos de diferentes tipos. Sin embargo, puesto que en las soluciones sólidas substitucionales del presente modificador de fricción los átomos tienen
  30. diferentes valencias, es necesario que los diferentes

átomos tengan una carga total de valencia que conserve la neutralidad eléctrica. En una estructura de red cristalina de espinela de cuatro átomos de oxígeno, la carga total de valencia es de 8.

5. En particular, una estructura normal de red cristalina de espinela según la presente invención corresponde a la fórmula:



- en la que A representa uno o más átomos metálicos monovalentes o divalentes y B representa uno o más átomos metálicos trivalentes, tetravalentes, pentavalentes o hexavalentes, siendo sustituidos dichos átomos metálicos en una estructura normal de red cristalina de espinela y ocupando sitios en la misma. Hay por lo menos tres átomos metálicos distintos con la fórmula indicada, teniendo el número total de átomos una carga de valencia de 8 a efectos de mantener la neutralidad eléctrica con la carga negativa de 8 para los cuatro átomos de oxígeno.
- 10.
- 15.

- Todos los átomos metálicos conocidos se pueden utilizar en la fórmula indicada siempre que se observen las valencias mencionadas y hay tres o más átomos metálicos presentes cuya carga total mantiene la indicada neutralidad eléctrica con el número de átomos de oxígeno presente. Los metales preferibles para el componente A incluyen Na, K, Ag, Li, Mg, Fe, Co, Mn, Zn, Ni, Cu y Cd. Los metales preferibles para el componente B incluyen Mo, W, Al, Fe, Cr, Mn, Ti, U, Cb y Ta. Se observará que algunos metales tales como el hierro y el manganeso pueden ser A o B dependiendo de que la valencia sea dos o superior a dos. Sin embargo un mínimo de tres metales de
- 20.
- 25.
- 30.

ben ser distintos.

- Tal como se ha indicado, en el presente modificador de fricción, los átomos metálicos se pueden sustituir entre sí indiscriminadamente en una solución sólida
5. substitucional isomorfa, que constituye la red cristalina normal de espinela. Se apreciará que puede haber una serie completa de soluciones sólidas constituidas con los mismos dos o tres átomos metálicos en los que los átomos metálicos se encuentran presentes en cantidades variables,
  10. siempre que se conserve la neutralidad eléctrica. La situación es similar a la que prevalece cuando los ingredientes líquidos son solubles en todas proporciones o en la mayor parte de ellas. En dichas soluciones sólidas, a veces es necesario dejar un lugar atómico vacante para
  15. mantener la neutralidad eléctrica de la estructura de red cristalina.

- Se observará además que la fórmula definida  $AB_2O_4$ , se refiere a la estructura más simple. Otras estructuras son posibles basadas en esta misma fórmula. Por
20. ejemplo, la estructura reticular se puede representar como asociaciones mayores de la fórmula especificada tales como  $(AB_2O_4)_2$  o bien  $(AB_2O_4)_3$ .

- Los metales preferibles y óxidos metálicos para formar las presentes soluciones sólidas son aquellos
25. que si se calcinan independientemente y se enfrían a continuación, forman todavía la estructura reticular normal de espinela.

- Las espinelas útiles en el material de fricción son estructuras cristalinas de óxidos de tipo denso, en
30. forma cúbica, que tienen una disposición tridimensional

- de X, Y y átomos de oxígeno, siendo X e Y átomos metálicos deseables tal como se han definido antes. La espinela debe ser de estructura normal cristalina en vez de cristalina inversa, para obtener los resultados mejores según
5. la presente invención. Cuando los átomos X se encuentran en posiciones de coordinación tetraédrica y los átomos Y se encuentran en posición de coordinación octaédrica, se tiene la estructura normal de espinela. En otras espinelas, los átomos X e Y quedan dispuestos de manera distinta. En estos, las ocho condiciones tetraédricas están
10. ocupadas no por 8 átomos X, sino la mitad de ellas por átomos Y, de las que el resto juntamente con los átomos X están dispuestas al azar en las 16 posiciones octaédricas. Estas se conocen como espinelas "inversas" y de manera conveniente se representan por la fórmula  $Y(XY)O_4$
15. para distinguirlas de las estructuras normales de espinela. Como ejemplos de espinelas inversas que no se encuentran en el alcance de la presente invención se pueden indicar  $Fe(MgFe)O_4$ ,  $Fe(TiFe)O_4$  y  $Zn(SnZn)O_4$ .

20. Una clase deseable de espinelas normales que se puede utilizar tiene la fórmula:

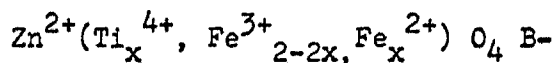


- en la que X representa 2 átomos de un metal monovalente seleccionado del grupo que consiste en Na, K, Ag y Li
25. o bien un átomo de un metal bivalente seleccionado del grupo que comprende Mg, Fe, Co, Mn, Zn, Ni, Cu y Cd siendo Y un metal trivalente seleccionado del grupo que comprende Mo, W, Al, Ni, Fe, Cr, Mn, Ti y V, excepto que X y Y no pueden ser el mismo metal.

30. En la clase preferente de espinelas, X es un

metal bivalente tal como se ha definido e Y es un metal trivalente tal como se ha definido. Las espinelas preferibles son  $MgAl_2O_4$  y  $ZnAl_2O_4$ .

- Como ilustración de una espinela de tres metales utilizable en el presente material de fricción y como posterior ilustración de la gama de sustitución que es posible en soluciones sólidas de espinela, el titanio puede sustituir diferentes proporciones de hierro en la espinela mencionada de dos metales tal como se indica por la fórmula siguiente:



- en la que x puede ser cualquier valor positivo por ejemplo 0,001 hasta un valor de 1,0 o superior. Cuando x es igual a 1, la fórmula se reduce a otra solución sólida de espinela,  $(Zn,Fe)TiO_4$ . Los exponentes representan la valencia de los átomos.

Como soluciones sólidas sustitucionales útiles dispuestas como mezcla cristalina en una red cristalina normal de espinela, se incluyen las siguientes:

- (Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- (Zn<sub>0.5</sub>Mg<sub>0.5</sub>)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- (Zn<sub>0.5</sub> Mg<sub>0.5</sub>)AlFeO<sub>4</sub>
- ZnAlFeO<sub>4</sub>
- 5. Na<sub>0.1</sub>Zn<sub>0.8</sub>Fe<sub>2.1</sub>O<sub>4</sub>
- LiCoMnO<sub>4</sub>
- (K<sub>0.66</sub>Ag<sub>0.66</sub>Cu<sub>0.66</sub>)CrO<sub>4</sub>
- (Na<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>)FeTiO<sub>4</sub>
- LiNaMoO<sub>4</sub>
- 10. KNiCbO<sub>4</sub>
- CoCdTiO<sub>4</sub>
- KAgWO<sub>4</sub>
- (Mn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- Na(Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>)VO<sub>4</sub>
- 15. NaZnVO<sub>4</sub>
- KMgTaO<sub>4</sub>

De los ejemplos anteriores, las soluciones sólidas de espinela que contienen zinc, con estructuras de red cristalina de espinela son las más deseadas. Las tres primeras de la lista son las más específicamente preferibles.

El mecanismo por el cual todas las espinelas dadas a conocer en esta memoria y que se prevén en la misma mejoran el rendimiento del material de fricción tal como material de frenos, no es claramente conocido. De manera presumible, la composición química, la refractibilidad, y propiedades mecánicas de las espinelas tienen de alguna manera un efecto favorable. La presencia en la estructura reticular normal del cristal de espinela de cuatro sistemas mecánicos independientes de deslizamiento se cree que contribuye a mejorar los resultados

conseguidos al poseer propiedades mecánicas conjuntas deseables y ramificaciones friccionales.

Antes de la incorporación en la resina termocurable resistente al calor de la solución sólida de espinela a la que se hace referencia aquí como conveniencia como "espinela", se muele de manera adecuada por ejemplo en un molino de bolas. También la espinela se puede sintetizar en una forma de partículas. El tamaño de partículas no es crítico para la mayor parte de las finalidades y un tamaño de partículas aproximadamente de 0,5 micras hasta 10 micras proporciona buenos resultados.

Se pueden añadir otros aditivos, modificadores, material de relleno y materiales de extensión conocidos en esta técnica, a la resina orgánica termocurable y la espinela. Estos otros ingredientes añadidos incluyen por ejemplo, baritas, grafito, talco, litargirio, caolín, resina, agentes impermeabilizantes tales como ceras minerales, de hidrocarburos y vegetales, por ejemplo cera de abejas, cera de montana, cera de parafina, cera de cere-  
sina y similares (dichas ceras lubrican también la mezcla entre sí de los componentes del material de fricción) cantidades pequeñas de óxidos tales como arcilla, óxido de zinc, dióxido de plomo, arena silíceo y dióxido de manganeso, azufre (cuando se prevé la vulcanización de un elastómero) y similares. Tal como se utiliza en la memoria y en las reivindicaciones el término "relleno" o bien "material de relleno" incluye todos los materiales anteriormente citados y otros similares.

De manera similar, el refuerzo fibroso puede quedar realizado con fibras de cualquier material capaz

de retener su identidad fibrosa a las temperaturas de aplicación del material de fricción, tal como fibras de vidrio, fibras de amianto y otras fibras similares.

Las proporciones no son críticas. En general,

5. el material de fricción contiene en peso aproximadamente de 20 a 80 partes de la resina, de 5 a 40 partes del material de refuerzo fibroso y de 1 a 20 partes de la espinela. Cuando se añade un elastómero, este se puede utilizar con una proporción de hasta 12 partes en peso. Cuando se utiliza el material de relleno, este se puede añadir hasta 30 partes en peso. En una comparable base de porcentaje, la espinela se puede encontrar presente en cantidades de 0,8% hasta 45% en peso del material de fricción.

15. Para preparar el presente material de fricción, la resina orgánica resistente al calor, termocurable, mientras se encuentre en un estado polímero suficientemente bajo para que tenga estado líquido, se mezcla con la espinela, con el refuerzo fibroso si se desea y con cualquier material de relleno que pueda convenir. Cuando se debe utilizar un elastómero, se puede disolver primeramente en un disolvente apropiado tal como es conocido en esta técnica, tal como metil etil cetona, dimetil sulfóxido, etc., y luego se añade a la resina, siguiendo luego la espinela y cualquier refuerzo o material de relleno que se desee utilizar. La mezcla se agita al añadir los ingredientes en un molino mezclador o en un mezclador interno y se puede calentar hasta conseguir una consistencia uniforme. En el caso que sea necesario o deseable, la mezcla húmeda básica se puede calentar lentamente y ligeramente para ace-
- 20.
- 25.
- 30.

lerar la eliminación de los disolventes.

Después de esta fase, una cantidad deseada de la mezcla básica se sitúa en una cavidad de moldeo que tiene la geometría deseada para conseguir la forma final

5. del elemento de fricción y se somete a una presión apropiada para conseguir la densidad deseada de la pieza moldeada final. Las condiciones de prensado para el curado parcial de la mezcla básica se determinan principalmente por la naturaleza de la resina orgánica termocurable y son conocidas en esta técnica. Como regla general, el curado de

10. la mezcla a temperaturas de unos 162°C (325°F) durante 20 hasta 60 minutos es suficiente, dependiendo del grosor de la pieza que se moldea.

Después del curado parcial bajo presión, la mezcla

15. puede tener la forma de una banda o de un forro al quitarla de la matriz, sometiéndola a un curado final, cuyas condiciones dependen nuevamente de la naturaleza de los componentes del material de fricción. De modo general, son suficientes temperaturas de curado de 190°C

20. (375°F) hasta 218°C (425°F) durante un periodo de 6 a 8 horas para bandas o forros de un grosor de 12,7 mm, (media pulgada).

De manera alternativa, el material de fricción se puede prensar y curar en láminas, siguiendo de manera

25. general el proceso antes indicado y entonces se pueden cortar los elementos individuales de las hojas o láminas resultantes.

Después de preparar una banda u otra forma de material de fricción, éste se puede fijar de modo adecuado

30. mediante remaches o mediante un adhesivo a un elemen-

to rígido de soporte destinado a recibir el material de fricción en su utilización. Por ejemplo, la banda se puede fijar a una superficie curvada de una zapata de freno de automóvil en la que el forro es prensado contra la superficie interna de un tambor rotativo de una rueda de automóvil o se puede fijar a una cara de un disco en funciones de estator siendo presionado contra un disco en funciones de rotor fijado a la rueda de un automóvil.

La presente invención se puede explicar en detalle a base de los ejemplos siguientes que no son limitativos de las reivindicaciones.

Ejemplo 1

Se preparó un material de fricción según la presente invención de la manera siguiente. Se utilizó espina

la en solución sólida de la fórmula  $(Zn_{0.5}, Fe_{0.5})Cr_2O_4$ . El material cristalino era cúbico y en forma de partículas con un tamaño medio de 2,2 micras. Se añadió a fenol formaldehído en estado líquido en fase A una suficiente cantidad de espinela para constituir el 5% en peso de la mezcla resina-espinela resultante. La mezcla se agitó hasta una consistencia sustancialmente uniforme, se añadieron fibras de amianto en una cantidad igual hasta un 20% en peso de la mezcla resultante y la mezcla se vertió a un molde hembra de un disco de matriz para formar una capa de aproximadamente 12,7 mm (0,5 pulgadas) de grueso. La prensa se cerró y se calentó aproximadamente 163°C (325°F) aproximadamente, durante 0,5 horas. Cuando se abrió la prensa se pudo quitar una banda de material de fricción que se curó finalmente a 190°C (375°F) durante un período de unas 7 horas.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo un procedimiento similar al del ejemplo 1 excepto en que la espinela era  $(Zn_{0.5}, Mg_{0.5})Fe_2O_4$  y la mezcla básica tenía la siguiente formulación en peso

5.	Espinela	3%
	Cera de abejas	5%
	Caolín	8%
	Fibras de amianto	25%
	Fenol formaldehído (fase A)	resto

10. Ejemplo 3

Se llevó a cabo el procedimiento igual que en el ejemplo 1 excepto en que la solución sólida de espinela era  $(Zn_{0.5}, Mg_{0.5})AlFeO_4$  y la mezcla básica tenía la formulación siguiente en peso:

15.	Espinela	5%
	Goma vulcanizable de butadieno-acrilonitrilo	7%
	Grafito	9%
	Plomo blanco (curado de goma)	6%
20.	Fibras de amianto	3%
	Fenol formaldehído (estado A)	resto

En la preparación de la mezcla básica de este ejemplo la goma de butadieno-acrilonitrilo se disolvió en un disolvente formado por 4 partes en peso de metil etil cetona, 7 partes de nafta hidrogenada y media parte de agua. Entonces se añadió la resina fenólica y cuando la mezcla tenía una consistencia uniforme por agitación, se añadieron los ingredientes restantes excepto la espinela y las fibras. Después de que se hubo alcanzado por agitación una consistencia uniforme nuevamente, se añadió

la espinela en incrementos y luego el amianto, manteniendo una consistencia uniforme. La trama de mezcla se calentó luego ligeramente para colaborar a la evaporación del disolvente. A continuación, se llevó a cabo un proceso de moldeo igual que en el ejemplo 1.

#### Ejemplo 4

Se preparó el material de fricción según la presente Patente del modo siguiente: se utilizó  $MgAl_2O_4$  con un punto de fusión de  $2135^{\circ}C$ . El material cristalino era cúbico con una densidad de 3,58 gramos por centímetro cúbico y una dureza en la escala MOH de 7,5 a 8. El material se sintetizó a  $1450^{\circ}C$  y tenía un tamaño promedio de partículas de 2,2 micras. Se añadió al fenol formaldehído líquido en fase A en una cantidad suficiente de la espinela para constituir un 5% en peso de la mezcla resina-espinela. La mezcla se agitó hasta conseguir una consistencia sustancialmente uniforme, se añadieron fibras de amianto en cantidad hasta de un 20% en peso de la mezcla resultante y se vertió entonces la mezcla en un molde para someterlo a prensado y formar una capa aproximadamente de 12,7mm (0,5 pulgadas) de espesor.

Se cerró la prensa y se calentó aproximadamente a  $163^{\circ}C$  ( $325^{\circ}F$ ) durante media hora. Cuando se abrió la prensa, se pudo quitar una banda de material de fricción y finalmente se hizo el curado a  $190^{\circ}C$  ( $375^{\circ}F$ ) durante unas 7 horas.

#### Ejemplo 5

Se llevó a cabo un procedimiento similar al del ejemplo 4, excepto en que la espinela era  $ZnAl_2O_4$  y la mezcla principal tenía la formulación en peso siguiente:

	Espinela	3%
	Cera de abejas	5%
	Caolín	8%
	Fibras de amianto	25%
5.	Fenol formaldehído (fase A)	resto

Ejemplo 6

Se llevó a cabo el procedimiento del ejemplo 4 excepto en que la mezcla básica tenía la siguiente formulación en peso:

10.	Espinela	5%
	Goma vulcanizable de butadieno-acrilonitrilo	7%
	Grafito	9%
	Plomo blanco (curado de goma)	6%
15.	Fibras de amianto	30%
	Fenol formaldehído (fase A)	resto

Al preparar la mezcla base de este ejemplo se siguió el mismo procedimiento que el que se describe anteriormente con referencia al ejemplo 3.

20. Se podrían utilizar otras espinelas, resinas termocurables y materiales de relleno entre los materiales anteriormente dados a conocer en lugar de los materiales específicos de estos ejemplos.

25. Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de los perfeccionamientos descritos, será variable a los efectos de la actual Patente.

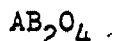
N O T A.

Se reivindica como objeto de esta Patente de Invención:

30. 1.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de materiales de fricción, caracterizados por la incorporación de un modificador de fricción en forma de una espinela normal simple, cristalina, o un mineral cristalino de una solución sólida isomorfa sustitucional que

5. consiste esencialmente en átomos de metales y oxígeno dispuestos en forma de cristal mixto en una retícula normal de cristal de espinela y que corresponde a la fórmula:



10. en la que A representa uno o más átomos metálicos monovalentes o bivalentes, B representa uno o más átomos metálicos trivalentes, tetravalentes, pentavalentes o hexavalentes, estando substituidos dichos átomos metálicos en la estructura reticular del cristal de espinela normal
15. ocupando lugares en la misma, existiendo por lo menos dos átomos metálicos distintos y teniendo una carga de valencia total de 8 a efectos de mantener la neutralidad eléctrica, encontrándose presente dicha estructura reticular de cristal de espinela normal en una cantidad tal que imparte el coeficiente deseado de fricción a dicho material.
- 20.

2.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según la reivindicación 1, caracterizados porque A se selecciona del grupo que consiste en Na, K, Ag, Li, Mg, Fe, Co, Mn, Zn, Ni, Cu y Cd.

25. 3.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según la reivindicación 1, caracterizados porque B se selecciona de entre un grupo de materiales consistente en Mo, W, Al, Fe, Cr, Mn, Ti, V, Cb y Ta.

30. 4.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de materiales de fricción, según la reivindicación 1, ca-  
racterizados porque dicha red cristalina normal de  
espinela consiste esencialmente en  $(Zn_{0.5}Fe_{0.5})Cr_2O_4$ .

5.- Unos perfeccionamientos en la fabricación  
5. de materiales de fricción, según la reivindicación 1, ca-  
racterizados porque dicha estructura cristalina normal  
de espinela consiste esencialmente en  $(Zn_{0.5}Mg_{0.5})Fe_2O_4$ .

6.- Unos perfeccionamientos en la fabricación  
de materiales de fricción, según la reivindicación 1, ca-  
10. racterizados porque dicha estructura normal de cristal  
de espinela consiste esencialmente en  $(Zn_{0.5}Mg_{0.5})AlFeO_4$ .

7.- Unos perfeccionamientos en la fabricación  
de materiales de fricción, según cualquiera de las rei-  
vindicaciones 1 a 6, caracterizados porque el modifica-  
15. dor de fricción en forma de mineral cristalino consiste  
esencialmente en una espinela normal en forma de partí-  
culas, que se encuentra presente en un porcentaje de 0,8%  
a 45% en peso de dicho material de fricción y que tiene  
la fórmula:

20.  $XY_2O_4$

en la que X representa 2 átomos de un metal monovalente  
seleccionado del grupo de metales consistente en Na, K,  
Ag y Li o un átomo de un metal bivalente seleccionado  
del grupo que comprende Mg, Fe, Co, Mn, Zn, Ni, Cu y Cd  
25. e Y es un metal trivalente seleccionado del grupo que  
consiste en Mo, W, Al, Ni, Fe, Cr, Mn, Ti y V, excepto  
que X e Y no pueden ser el mismo metal.

8.- Unos perfeccionamientos en la fabricación  
de materiales de fricción, según la reivindicación 7, ca-  
30. racterizados porque X es un metal bivalente según se ha

definido.

9.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según la reivindicación 7, ca racterizados porque dicha espinela es  $MgAl_2O_4$ .

5. 10.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según la reivindicación 7, ca racterizados porque dicha espinela es  $ZnAl_2O_4$ .

11.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según cualquiera de las reivin  
10. dicaciones 1 a 10, caracterizados por comprender un re- fuerzo de material fibroso.

12.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según cualquiera de las reivin  
15. dicaciones 1 a 11, caracterizados por poseer de 20 a 80 partes en peso de dicha resina, de 1 a 20 partes de la mencionada estructura cristalina de espinela y de 5 a 40 partes de fibras de refuerzo.

13.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según la reivindicación 12, ca  
20. racterizados por la incorporación de hasta 30 partes en peso de material de relleno.

14.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según cualquiera de las reivin  
25. dicaciones 1 a 13, caracterizados porque dicha resina es una resina fenólica.

15.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de materiales de fricción, según la reivindicación 14, ca racterizados porque dicha resina es una resina de fenil- formaldehido.

30. 16.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de materiales de fricción, según cualquiera de las reivin-  
dicaciones 1 a 15, caracterizados porque dicha espínela  
se encuentra presente en forma de partículas con un tama-  
ño promedio de partículas de 0,5 micras hasta 10 micras.

5. Sean cuales fueren las circunstancias que con-  
curran en la esencialidad de la Patente de Invención, de-  
finida en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto  
es:

17.- "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION  
10. DE MATERIALES DE FRICCIÓN".

Consta la presente memoria de veinticuatro ho-  
jas foliadas, mecanografiadas por una sola cara.

Barcelona, - 6 FEB. 1976

P.A. de FERRO CORPORATION,  
ALFONSO DURAN  
P. P.



Fdo.: Luis Durán Benejam

JR/ga.