



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 30 179 T3 2010.01.07

## (12) Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift

(97) EP 0 965 770 B2

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 30 179.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 111 495.0

(96) Europäischer Anmeldetag: 14.06.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.12.1999

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 08.03.2006

(97) Veröffentlichungstag  
des geänderten Patents beim EPA: 17.06.2009

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 07.01.2010

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: F16D 69/02 (2006.01)

C08J 5/24 (2006.01)

B29B 15/12 (2006.01)

### Patentschrift wurde im Einspruchsverfahren geändert

(30) Unionspriorität:  
**9807657** 17.06.1998 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, ES, GB, IT**

(73) Patentinhaber:  
**Valeo Materiaux de Friction, Limoges, FR**

(72) Erfinder:  
**Biot, Christian, 87410 Le Palais sur Vienne, FR**

(74) Vertreter:  
**BPSH Patent- und Rechtsanwälte, 40470  
Düsseldorf**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung eines Reibmaterials insbesondere für den Reibungsring einer Kupp lungsscheibe**

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Reibmaterials, insbesondere eines Reibungsrings für eine Reibungskupplungsscheibe.

**[0002]** Die Herstellung eines derartigen Reibungsrings erfolgt aus Garn, insbesondere auf der Basis von Mineralfasern, wie etwa Glasfasern, die für die Fliehkräftefestigkeit sorgen, Kautschuk zur Erzielung eines guten Reibungskoeffizienten, unterschiedlichen Füllstoffen und eines Bindemittels, in der Praxis eines Phenolharzes, um das Ganze zu binden.

**[0003]** Bei der Fertigung des Reibungsrings werden üblicherweise Lösungsmittel verwendet, insbesondere um den Kautschuk zu lösen.

**[0004]** Bei diesen Lösungsmitteln handelt es sich um chlorhaltige Lösungsmittel, die den Nachteil aufweisen, dass sie gesundheitsschädlich sind und demzufolge die Durchführung von Sicherheits- und Rückführungsvorkehrungen erforderlich machen, um jeden Kontakt mit den Anlagenbedienern und jede Ableitung an die Außenluft auszuschließen.

**[0005]** Es ist bereits vorgeschlagen worden, als Ersatz für die chlorhaltigen Lösungsmittel wässrige Lösungsmittel zu verwenden. Dies setzt wiederum die Verwendung von Latex anstelle von Kautschuk voraus.

**[0006]** In der Praxis wird ein wässriger Kitt hergestellt, der sich aus der Mischung von Phenolharzen, Füllstoffen und Latex in Wasser ergibt. Dieser Kitt wird anschließend zum Imprägnieren eines aus Mineralfasern und anderen Fasern bestehenden Garns verwendet, das zur Herstellung eines Rohlings dient, der anschließend unter Druck gebrannt wird, um einen Reibungsring herzustellen.

**[0007]** Die Anmelderin hat festgestellt, dass der wässrige Kitt eine Viskosität aufweist, die sich im Laufe der Zeit schnell erhöht. Dies hat einerseits eine kurze Lebensdauer, während der der Kitt verwendbar ist, und andererseits Veränderungen bei den Reibungs- und Verschleißfestigkeitseigenschaften der anschließend hergestellten Reibungsringe zur Folge.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Reibmaterials, insbesondere eines Reibungsrings für eine Reibungskupplungsscheibe, unter Verwendung eines wässrigen Kitts, der die vorerwähnten Nachteile nicht aufweist.

**[0009]** Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus dem Anspruch 1 hervor.

**[0010]** Nach anderen Merkmalen der Erfindung, die für sich genommen oder in allen ihren technisch möglichen Kombinationen zu betrachten sind, ist folgendes vorgesehen:

- Der Phenolsäureester ist ein alkalisches Phenolat.
- Das Phenolharz des Typs Novolak liegt in Pulverform vor.
- Bei der starken Base handelt es sich um Kali.
- Bei der starken Base handelt es sich um Soda (Natriumkarbonat).
- Der Gewichtsanteil der starken Base bezogen auf das Phenolharz des Typs Novolak liegt vorzugsweise zwischen 8 und 15%.

**[0011]** Es konnte festgestellt werden, dass dank der Erfindung die Dauer, während der der Kitt verwendet werden kann, um die Imprägnierung des Garns herbeizuführen, das zur Bildung des Gerüsts und des Rohlings für den Reibungsring dient, beträchtlich verlängert wird: sie vervielfacht sich um einen Faktor in der Größenordnung 10.

**[0012]** Darüber hinaus ist eine Stabilität der chemisch-physikalischen Eigenschaften des Kitts während der gesamten Verwendungszeit festgestellt worden, was als vorteilhafte Folge eine verbesserte und konstante Qualität des Endprodukts, das heißt des Reibungsrings, nach sich zieht.

**[0013]** Im Zuge einer eingehenden Analyse konnte nachgewiesen werden, dass mit den Verfahren nach dem Stand der Technik der Zusatz von Phenolharz des Typs Novolak in Pulverform zu der Latex enthaltenden Mischung die Aufnahme des Konstitutionswassers des Latex bewirkt, was wiederum zu einer raschen Erhöhung der Viskosität führt und den Kitt für die Imprägnierung eines Garns untauglich werden lässt.

**[0014]** Die Verwendung von Harz des Typs Novolak in Pulverform oder der Zusatz einer starken Base, die wenigstens einen Teil des Harzes des Typs Novolak in Phenolat umwandeln kann, ermöglicht es erfindungsgemäß, die vorstehend angeführten Erscheinungen zu vermeiden, die sich nachdem Stand der Technik einstellen.

**[0015]** Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der Beschreibung von Anwendungsbeispielen der Erfindung.

**[0016]** Reibungsringe für eine mit Trockenreibung arbeitende Reibungskupplungsscheibe, die für ein Kraftfahrzeug bestimmt ist, werden wie nachstehend dargelegt hergestellt.

**[0017]** Durch Mischen verschiedener Bestandteile wird ein wässriger Kitt angefertigt. Das Mischen erfolgt vorzugsweise in zwei Schritten.

**[0018]** Zunächst wird eine Vormischung gebildet, indem Füllstoffe, Phenolharze des Typs Novolak und Melamin-Formaldehyd, Kali (oder als Variante Soda bzw. eine andere starke Base) und Wasser gemischt werden. Die Mischungszeit wird so bestimmt, dass die Mischung homogen ausfällt und dass das Phenolharz des Typs Novolak vollständig aufgelöst wird.

**[0019]** Zur Herstellung der Endmischung wird Latex in die Vormischung gegeben, wobei so vorgegangen wird, dass sich eine homogene Mischung einstellt.

**[0020]** Ein Garn auf der Basis von Mineralfasern, wie etwa Glasfasern, von organischen Fasern, wie etwa Polyacrylnitril- oder davon abgeleiteten Fasern, und von Metallfäden, deren Gehalt bis zu 75% des Gewichts des Reibbelags erreichen kann, wird in den Kitt eingetaucht, um damit imprägniert zu werden.

**[0021]** Das imprägnierte Garn wird anschließend getrocknet.

**[0022]** Durch die Verteilung des imprägnierten Garns auf Lappen zwischen einem Außendurchmesser und einem Innendurchmesser wird ein Rohling des Reibungsrings hergestellt.

**[0023]** Daraufhin durchläuft der Rohling einen Druckbrennvorgang.

**[0024]** Um das Produkt zu stabilisieren, ist vorteilhafterweise ein Nachhärteten vorgesehen.

**[0025]** Es erfolgen ferner verschiedene Bearbeitungen wie Schleifen, Bohren sowie anschließend eine Staubschutzbehandlung.

**[0026]** So hergestellte Reibungsringe sind dazu bestimmt, beiderseits eines axial elastischen Trägers einer Reibungskupplungsscheibe angebracht zu werden.

**[0027]** Im einzelnen werden vier Kittproben nach der vorstehend dargelegten Vorgehensweise aus den nachstehend angeführten Bestandteilen hergestellt, deren jeweilige Anteile als Gewichtsanteile angegeben sind.

ROHSTOFFE GEWICHTSANTEILE	MISCHUNG 1 (Referenz)	MISCHUNG 2	MISCHUNG 3	MISCHUNG 4
Novolak in Pulverform	100	100	100	100
Ätzkali	0	6	10	15
SBR-Latex	200	200	200	200
Melamin-Formaldehyd-Harz	220	220	220	220
Carbon Black	90	90	90	90
Schwefel	53	53	53	53
Bariumsulfat	140	140	140	140
Gesamtwasser der Mischung (zugesetztes Wasser + Latex-Wasser)	335	450	515	515

**[0028]** Es erfolgen Messungen der Entwicklung der Viskosität der Mischungen an Mischungsextrakten anhand eines "Brookfield"-Viskosimeters bei einer Temperatur von 25°C.

**[0029]** Die Messwerte zur Entwicklung der Viskosität im Laufe der Zeit sind aus den Grafiken von [Fig. 1](#) zu entnehmen.

**[0030]** Ausgehend von der Feststellung, dass in der Praxis eine sachgemäße Imprägnierung eines Garns der vorstehend angegebenen Art mit einem Kitt erzielt wird, dessen Viskosität kleiner als 100 Poise ausfällt und optimaler Weise unter 40 Poise liegt, ist in den Grafiken von [Fig. 1](#) zu erkennen, dass die Verwendungszeit der Mischung 1, bei der es sich um eine nach dem Stand der Technik, das heißt unter Verwendung eines Phenolharzes des Typs Novolak und ohne Zusatz einer starken Base, zubereiteten Referenzmischung handelt, ge-rechnet ab dem Zeitpunkt ihrer Herstellung, sehr kurz ausfällt und unter 80 Min. liegt, während bei den Mischungen 2 bis 3 die Verwendungszeit auf über 100 Min. verlängert wird, wobei die Viskosität bei den Mischungen 3 und 4 sogar nach 360 Min. in ihrem optimalen Bereich (kleiner als 40 Poise) bleibt.

**[0031]** Anhand zusätzlicher, hier nicht referierter Tests konnte ein bevorzugter Bereich entsprechend einem prozentualen Gewichtsanteil der starken Base im Verhältnis zum Harz zwischen 8 und 15% definiert werden, in dem die den Kitt bildende Mischung einen pH-Wert in der Größenordnung von 9 bis 10 erreichen kann.

**[0032]** Bei bestimmten Anwendungen wird vorzugsweise Latex des Typs NBR verwendet, das eine größere Wärmefestigkeit als Latex des Typs SBR aufweist.

**[0033]** Durch die Herstellung zweier Proben (Nr. 5 und Nr. 6) mit den folgenden Zusammensetzungen kann der noch eindrucksvollere Nutzen der Erfindung herausgestellt werden:

ROHSTOFFE (GEWICHTSANTEILE)	MISCHUNG 5 (Referenz)	MISCHUNG 6
Novolak in Pulverform	100	100
Ätzkali	0	10
NBR-Latex	103	103
Melamin-Formaldehyd-Harz	83	83
Carbon Black	36	36
Schwefel	10	10
Bariumsulfat	70	70
Gesamtwaasser der Mischung (zugesetztes Wasser + Latex-Wasser)	280	350

**[0034]** Denn unter Bezugnahme auf die Kurven von [Fig. 2](#), die bei einer Temperatur von 25°C den Verlauf der Viskosität der Mischungen 5 und 6 in Abhängigkeit von der Zeit, gemessen ab dem Ende der Herstellung der Mischungen, darstellen, ist festzustellen, dass die Konsistenzzunahme der Mischung 5 (ohne Vorhandensein einer starken Base) nahezu augenblicklich erfolgt, während die Mischung 6 über einen Zeitraum von mehr als 7 Stunden unter optimalen Bedingungen verwendbar ist.

**[0035]** Der Nutzen der Verwendung eines Latex des Typs NBR wird durch die nachfolgenden Vergleichsbeispiele veranschaulicht.

**[0036]** Es werden zwei Kitte durch Herstellung der folgenden Mischungen 7 und 8 angefertigt, deren Gewichtszusammensetzungen identisch sind, wobei der einzige Unterschied in der Art des Latex besteht.

GEWICHTSBEZOGENE ZUSAMMENSETZUNG	MISCHUNG 7	MISCHUNG 8
Novolak	13	13
Ätzkali	1.3	1.3
Melamin-Formaldehyd	27	27
SBR-Latex	24	-
NBR-Latex	-	24
Schwefel	6.2	6.2
Carbon Black	11	11
Bariumsulfat	17.5	17.5

**[0037]** Anschließend erfolgt die Herstellung von zwei Reibungsringpaaren aus einem imprägnierten Garn mit einem Kitt entsprechend den Mischungen 7 bzw. 8.

**[0038]** Mit jedem Paar wird eine Reibungskupplungsscheibe ausgerüstet.

**[0039]** Die Kupplungsscheiben werden auf einem Prüfstand getestet, auf dem sie einer Abfolge von Ein-/Aus-Kuppelvorgängen in regelmäßigen Abständen unterzogen werden können.

**[0040]** Erfasst werden die Temperaturwerte der Reibungsringe, die Werte ihres Reibungskoeffizienten sowie die Anzahl der Kuppelvorgänge.

**[0041]** Die Messwerte sind aus den Grafiken der [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) zu entnehmen.

**[0042]** Dabei ist festzustellen, dass die wiederholten Kuppelvorgänge eine Erhitzung bewirken, die sich um 350–400°C stabilisiert, und dass der Reibungskoeffizient der Reibungsringe, die SBR-Latex enthalten, gleichmäßig und anschließend stärker nach etwa fünfzig Kuppelvorgängen abnimmt, während bei den Reibungsringen, die NBR-Latex enthalten, der Reibungskoeffizient stabil ist und sich nach etwa vierzig Kuppelvorgängen sogar erhöht.

**[0043]** Im übrigen sind im Verlauf der Kuppelvorgänge nur sehr wenige Rupferscheinungen im Falle von Reibbelägen mit NBR-Latex festzustellen, deutlich weniger als bei den anderen Reibbelägen, die SBR-Latex enthalten.

**[0044]** Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Erfindung einen großen Formulierungsspielraum bei der Kittzusammensetzung zulässt, um dem abschließend hergestellten Reibmaterial verschiedene interessante Eigenschaften zu verleihen.

**[0045]** Diese ermöglichen die Abdeckung einer Palette von besonders interessanten Eigenschaften und Leistungen der erfindungsgemäß herstellten Reibungsringe.

**[0046]** So sind zum Beispiel die Zusammensetzungen entsprechend den nachstehend angeführten Formulierungen F1 bis F7 besonders interessant.

	ZUSAMMENSETZUNGEN (% GEWICHT)						
ROHSTOFFE	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7
Novolak	21	13	24	24	18.6	19.5	24
Kali	2.1	1.3	2.5	2.5	1.9	2	2.4
Melamin-Formaldehyd	25	27	20	20	15.5	16	8
Hauptlatex SBR oder NBR	21	24	25	20	19.5	20	34
Sekundärlatex: Halobutyle, NR, Vinylpyridin				5			
Carbon Black	11	11	9	9	7	7	10.5
Schwefel	2.4	6.2	2.5	2.5	2	2	3.6
Beschleuniger						0,5	
Bariumsulfat	17.5	17.5	17	17	13	14	17,5
Kaolin					7		
Graphit					7		
Cardolit						3	
Kalziumsilikat					3.1		
Glimmer						3	
Eisenoxide						3	
Zirkon						1	
Antimonsulfid					3.1		
Flussspat (Fluorit)					2.3		
Kalziumkarbonat						4	
Magnesiumsilikat						2.5	
Petrolkoks						2.5	

**[0047]** Die Erfindung ermöglicht außerdem die Herstellung und Verwendung von Kitten, die einen größeren Anteil von Nutzbestandteilen im Verhältnis zum Lösungsmittel enthalten. Dies kann durch die Herstellung von Trockenextrakten gemessen werden, deren Wert 50% des Kittgewichts gegenüber 35% und weniger nach dem Stand der Technik übersteigt.

**[0048]** Die erfindungsgemäßen Vorteile bestehen einerseits in einer ergiebigeren Imprägnierung des Garns und andererseits in einem schnelleren Trocknen des Garns im Anschluss an die Imprägnierung.

**[0049]** Die Erfindung ermöglicht vorteilhafterweise die Imprägnierung eines Verbundgarns, das wenigstens eine texturierte Elementar-Glasfaser (vorzugsweise 1 bis 3 texturierte Fasern mit 600 bis 5000 tex) enthält. Mit dem erfindungsgemäß hergestellten Kitt ergibt sich mit einer derartigen Faser eine bessere Imprägnierung, die eine ausgeprägtere Festigkeit des aus einem solchen imprägnierten Garn hergestellten Kupplungsreibungsringes gegenüber den Auswirkungen der Fliehkraft zur Folge hat.

**[0050]** Zur Durchführung von Vergleichen erfolgt die Herstellung von drei Kupplungsreibungsringen mit Bohrungen für ihre Befestigung an einer Kupplungsscheibe mittels Aufnieten.

**[0051]** Der erste wird aus einem herkömmlichen Material hergestellt, das heißt aus einer nicht texturierten Faser, die durch einen Kitt in einem chlorhaltigen Lösungsmittel imprägniert wird.

**[0052]** Der zweite wird aus einer nicht texturierten Faser ausgeführt, der durch einen Kitt gemäß der vorangehenden Mischung 3 imprägniert wird.

**[0053]** Die Herstellung des dritten erfolgt aus einem Verbundgarn, das 2 texturierte Fasern mit 2500 Tex enthält, die durch einen Kitt gemäß der vorangehenden Mischung 3 imprägniert wird.

**[0054]** Die Grafiken von [Fig. 5](#) zeigen die Heiß-Bruchschwellen (Umdrehungen/Minute) der durchbohrten Reibungsringe in Abhängigkeit von ihrem Trägheitsdurchmesser. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass sich dieser Durchmesser DI aus der Formel

$$DI = \sqrt{\frac{D_{ext}^2 - d_{int}^2}{2}}$$

ergibt, wobei  $D_{ext}$  und  $d_{int}$  für den Außendurchmesser bzw. den Innendurchmesser des Reibungsrings stehen.

**[0055]** Es ist festzustellen, dass die Erfindung die Fliehkraftbeständigkeit erheblich verbessert, wobei diese besonders hoch ausfällt, wenn texturiertes Garn und basischer wässriger Kitt kombiniert werden.

**[0056]** Durch eine Kombination dieser Anordnung mit der Verwendung von NBR-Latex werden alle vorgenannten Vorteile miteinander verbunden.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Reibmaterials, für einen Reibungsring für eine mit Trockenreibung arbeitende Reibungskupplungsscheibe, das einen Vorgang zur Imprägnierung eines Garns insbesondere auf der Basis von Mineralfasern, wie etwa Glasfasern, mittels eines wässrigen Imprägnierkits umfasst, der Latex und ein Phenolharz enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Phenolharz ein Harz des Typs Novolak ist und wenigstens teilweise in Phenolat-Form vorliegt, wobei dem Imprägnierkitt vor oder nach dem Zusatz von Phenolharz eine starke Base zugesetzt wird, wobei der Gewichtsanteil der starken Base bezogen auf das Phenolharz zwischen 6 und 15% enthalten ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gewichtsanteil der starken Base bezogen auf das Phenolharz zwischen 8 und 15% enthalten ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der starken Base um Kali handelt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der starken Base um Soda handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Imprägnierkits die Bildung einer Vormischung, die Füllstoffe, Phenolharz, starke Base und Wasser enthält, und den Zusatz von Latex zu dieser Vormischung umfasst.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Latex um Latex des Typs SBR handelt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Latex um Latex des Typs NBR handelt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert des wässrigen Kits in der Größenordnung 9 bis 10 liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Garn wenigstens eine texturierte Elementar-Glasfaser enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Textur der texturierten Glasfaser 600 bis 5000 Tex beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Garn Metallfäden enthält.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

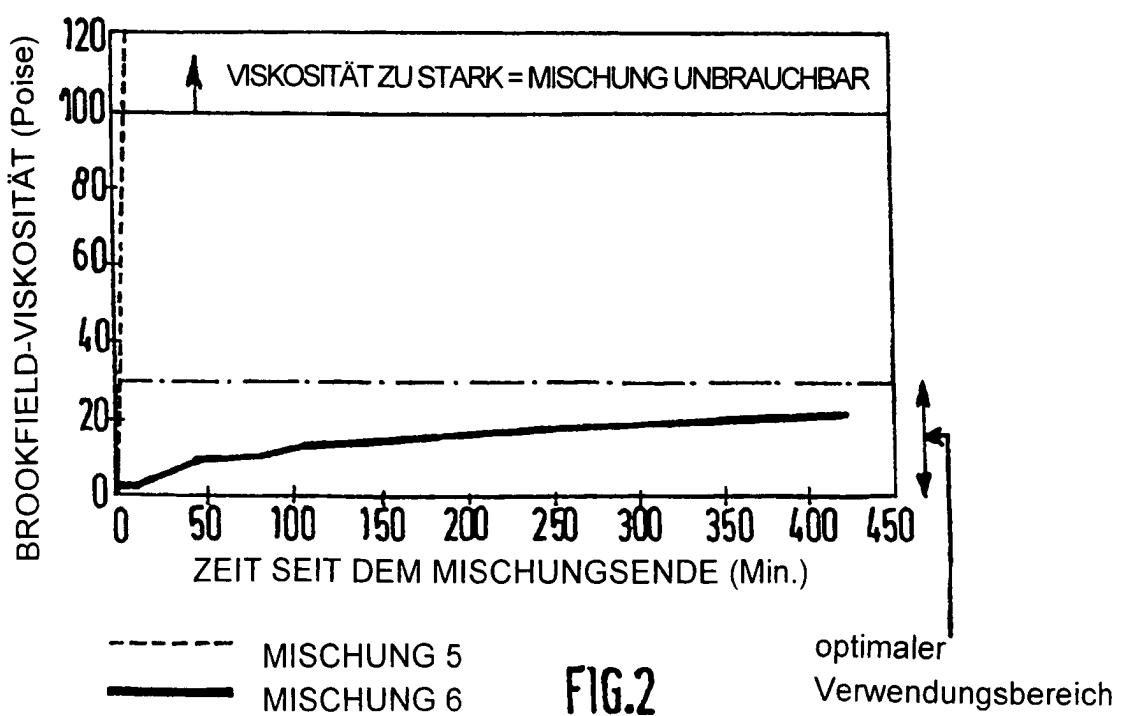
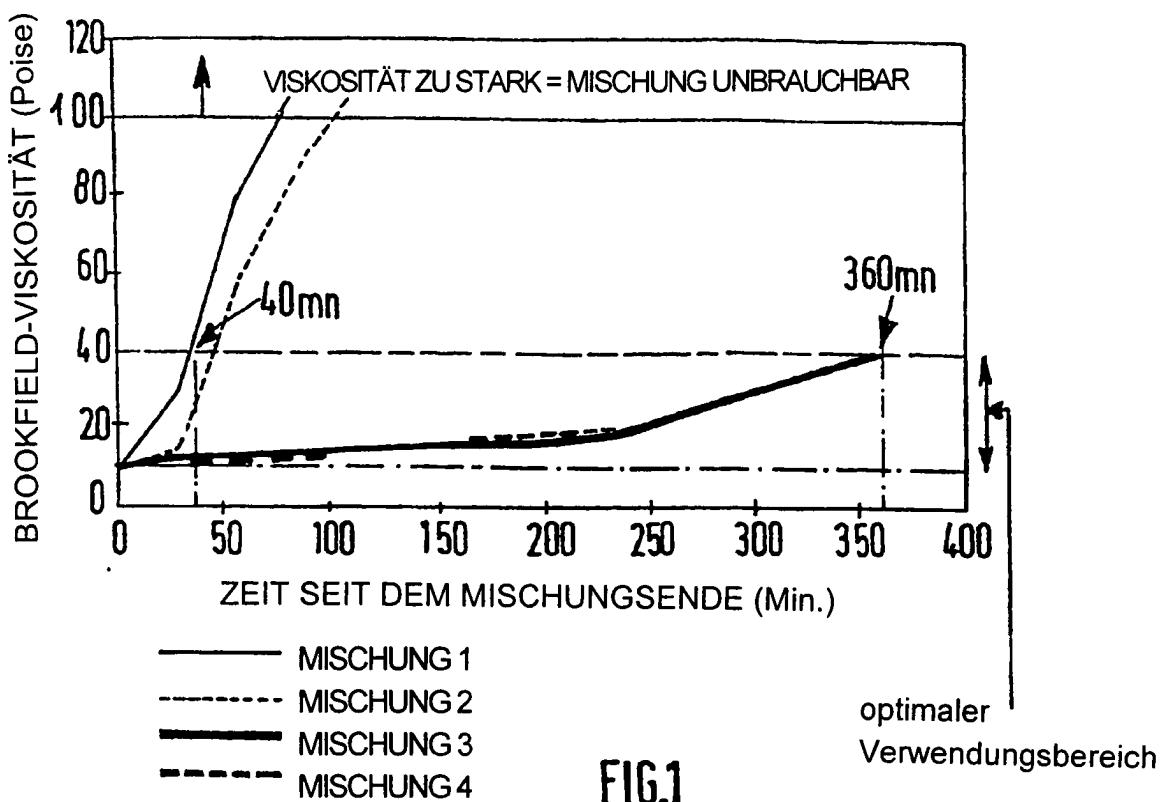


FIG.3

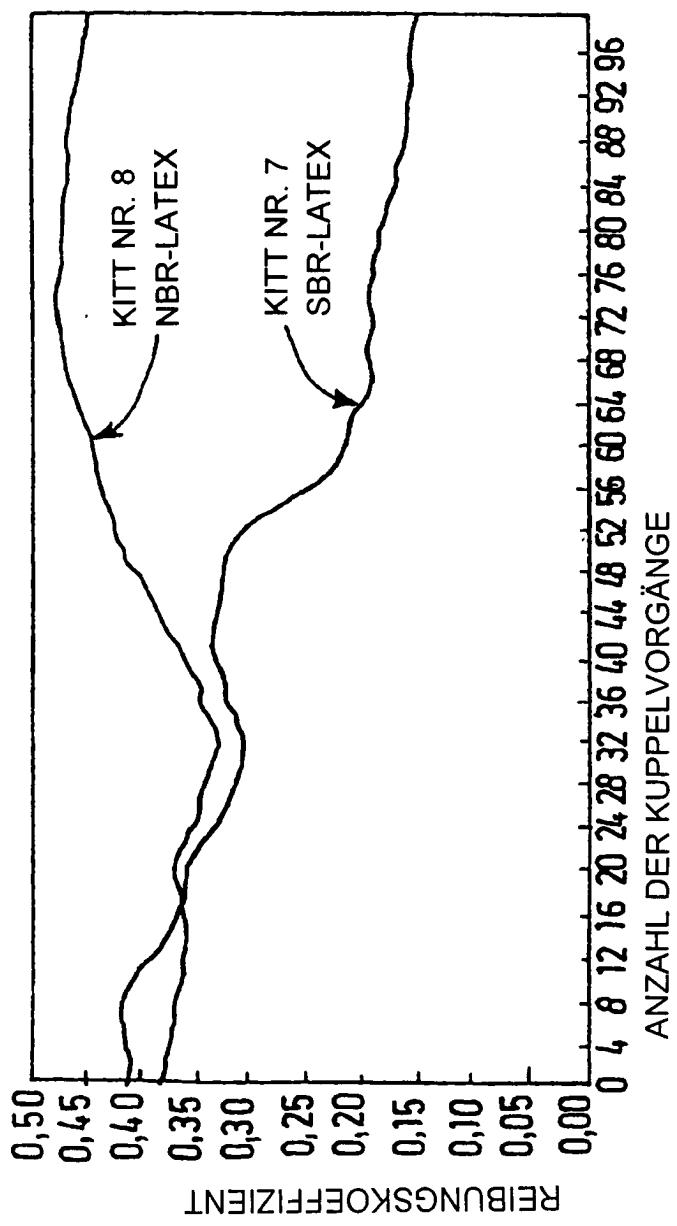
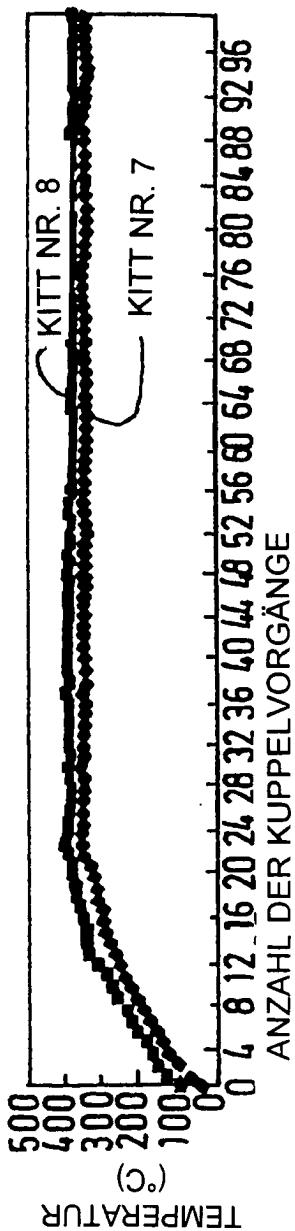


FIG.4



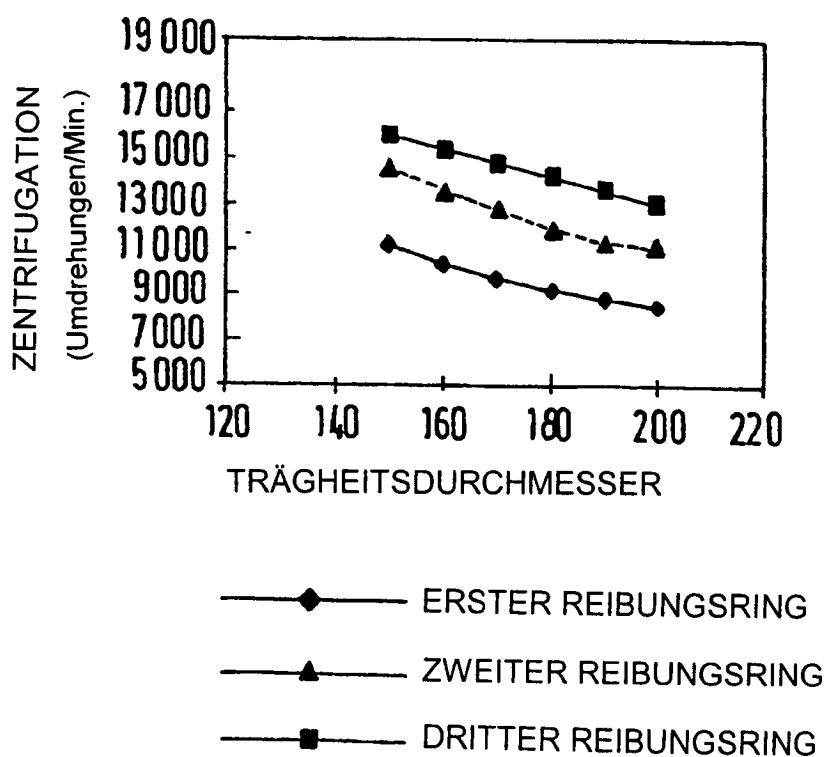


FIG.5