

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 178/91

(51) Int.Cl.⁵ : **C08J 5/14**
C09K 3/14

(22) Anmeldetag: 28. 1.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15.12.1992

(45) Ausgabetag: 25. 8.1993

(56) Entgegenhaltungen:

DE-OS 3930402 JP-A-02212582 JP-A-01-87930

(73) Patentinhaber:

CHEMSON POLYMER-ADDITIVE GESELLSCHAFT M.B.H.
A-9601 ARNOLDSTEIN, KÄRNTEN (AT).

(72) Erfinder:

BUXBAUM LOTHAR
LANDSKRON, KÄRNTEN (AT).

(54) ZUSATZ FÜR REIBBELAGMISCHUNGEN ENTHALTEND MANGAN-II-SULFID

(57) Es wird ein Zusatz für Reibbelagmischungen, enthaltend Mangan-II-sulfid (MnS), vorgeschlagen.

AT 396 365 B

Die Erfindung betrifft einen Zusatz für Reibbelagmischungen, mit dem der Reibungskoeffizient und Verschleiß gezielt eingestellt werden kann. Dieser Zusatz kann vorteilhaft in asbestfreien und bleifreien Reibbelagmischungen in hochbelasteten Reibpaaren wie sie in Bremsen, Kupplungen, Synchrongetrieben etc. vorkommen, eingesetzt werden.

5 Im allgemeinen müssen die Reibmaterialien in der Automobilindustrie folgende Eigenschaften besitzen: Der Reibungskoeffizient muß der speziellen Aufgabe angepaßt und über einen großen Bereich von Geschwindigkeiten und Temperaturen unabhängig von der Form und dem Alter des Materials stabil sein. Besonders wichtig ist es, daß der Reibwert auch nach extremen Temperaturbelastungen in der Kälte annähernd wieder seinen ursprünglichen Wert annimmt. Dieser Wert soll bei Scheibenbremsbelägen über 0,35 liegen. Das Reibmaterial darf sich nur wenig abnutzen, darf aber andererseits die Bremsscheibe nicht stark angreifen. Um gute Komforteigenschaften zu gewährleisten dürfen keine Geräusche auftreten, die Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit muß möglichst gering sein. Darüberhinaus müssen sich solche Reibbeläge auch mit vertretbaren Kosten industriell herstellen lassen.

Es ist äußerst schwierig alle Anforderungen an ein Reibmaterial zu erfüllen. Aus diesem Grund haben sich verschiedene Reibmaterialsysteme entwickelt, die dann für jeweils bestimmte Anwendungsgebiete optimal sind.

15 Reibbeläge aus reinem Kohlenstoff (oft kohlefaserverstärkt) sind von der Zusammensetzung her einfach und werden häufig für Flugzeugbremsen eingesetzt. Erste Versuche dieses Systems für PKW-Scheibenbremsen einzusetzen sind vielversprechend.

Keramische Reibbeläge sind schon einige Zeit bekannt, konnten sich aber bisher nicht durchsetzen. Neuere Arbeiten auf diesem Gebiet lassen es jedoch möglich erscheinen, längerfristig PKW-Reibbeläge auf Keramik-Basis zum Einsatz zu bringen.

20 Sintermetalle sind eine weitere Basis für Reibmaterialien. Auf dieser Basis werden verschiedene Arten von Brems- und Kupplungsbelägen hergestellt; verschiedene Zusätze aus dem Bereich der Metallverformung haben sich als Hilfsstoffe bewährt.

Die kostengünstigste Art, Reibmaterialien herzustellen, ist auf Basis von Kunstharzen. Der Großteil der PKW- und LKW-Beläge wird heute auf Basis von Kunstharzen hergestellt. Als Kunstharze werden hauptsächlich Harze auf Phenol und Kresolbasis eingesetzt, die je nach Anwendung Thermoplast- oder Kautschuk-modifiziert sein können. Um die Kunstharze den verschiedenen Anforderungen der Praxis anzupassen, müssen jedoch eine ganze Reihe anorganischer Zusätze wie Metalle, mineralische Fasern und verschiedene weitere anorganische Füllstoffe und Additive zugesetzt werden.

30 Bei den verstärkend und füllend wirkenden Stoffen wird heute kaum mehr Asbest verwendet, sondern an dessen Stelle anorganische oder organische Fasern wie z. B. Kohlenstoff- oder Aramidfasern bzw. Metalle in Pulver-Span- oder Faserform. Auch verschiedene Mineralfasern und verschiedene Formen von Glimmer kommen zur Anwendung. Als Füllstoff wird hauptsächlich Bariumsulfat oder verschiedene Tonerden verwendet.

Die reibwertaktiven Füllstoffe sollen die Höhe des Reibwertes beeinflussen, für ein weitgehendes Gleichbleiben dieses Reibwertes bei verschiedenen Temperaturen sorgen und einen zu raschen Verschleiß des Reibbelags und des Gegenmaterials verhindern. Darüberhinaus sollen sie positiv auf die Geräuschentwicklung beim Bremsvorgang einwirken.

In diesem Zusammenhang wird auf "Friction Materials", Chemical Technology Review No. 100 Noyes Data Corporation, USA 1978 als relevanter Stand der Technik und als relevante Offenbarung bezug genommen.

40 Eines der wichtigsten praktisch verwendeten Gleitmittel ist Bleisulfid (PbS). Obwohl PbS in vielen - auch nichtasbesthaltigen - Belägen heute eingesetzt wird, versucht man bei Neuentwicklungen Bleisulfid durch andere Gleitmittel zu ersetzen.

Ein weiteres durch Bleisulfid nicht gelöstes Problem ist die verlangte weitgehende Konstanz des Reibwertes bei Temperaturerhöhung (kein Fading) und die damit auch zusammenhängende möglichst gute Rückstellung des Reibwertes nach Temperaturbelastung (Recovery).

Auf der Bremsscheibe soll sich kein Belag bilden und dabei der Verschleiß der Bremsscheibe nicht zu hoch werden. Dabei scheint auch der Einbau von Mangan in die Metalloberfläche der Scheibe eine Rolle zu spielen.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Zusatz für harzgebundene Reibbelagmischungen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er ganz oder teilweise aus Mangan-II-sulfid (MnS) besteht.

50 Insbesondere enthält er keine Bleiverbindung als funktionelles Additiv. Das Mangan-II-sulfid kommt mineralisch vor, kann aber auch synthetisch hergestellt werden. Bevorzugt und am leichtesten herstellbar ist das Mangan-II-sulfid durch Fällung aus manganhaltigen Lösungen mit Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid oder ähnlichem. Normalerweise fällt bei einer solchen Fällung vorerst die instabile rosa Modifikation des Mangan-sulfids an. Durch bekannte Modifikationen der Fällbedingungen, z. B. Fällern aus ammoniakalischer Lösung, kann sofort die stabile grüne Modifikation gewonnen werden.

In Abhängigkeit von der Basisformulierung des Reibbelags kann Mangansulfid entweder alleine oder gemeinsam mit Festschmierstoffen und anderen funktionellen Reibadditiven, auch in vorhergehender Abmischung mit diesen, eingesetzt werden. Es kommen dabei andere Sulfide, Kohlenstoffträger wie Graphit und Koks, Phosphate sowie verschiedene Oxide in Frage. Auch weiche Metalle können gegebenenfalls eingesetzt werden.

60 Mit Vorteil verwendbare Sulfide sind die Sulfide des Molybdäns, Zinks, Antimons, Kupfers, Eisens, Wolframs, Niobs, Titans. Von den Oxiden werden zur Einstellung des gewünschten Reibwertes bevorzugt Oxide

des Aluminiums, Eisens, Chroms, Kupfers, Zinks, Mangans, Antimons, Titans, Molybdäns, Siliciums, Zirkons eingesetzt.

Unter den Phosphaten werden bevorzugt die unlöslichen bzw. schwer löslichen Phosphate des Magnesiums, Kalziums, Bors, Aluminiums, Kupfers, Eisens, Zinks eingesetzt.

- 5 In den folgenden Beispielen wird nicht nur gezeigt, daß mit Mangansulfid asbestfreie Bremsbeläge mit sehr guten Gebrauchseigenschaften hergestellt werden können, sondern auch Beläge, die bleisulfidhaltigen Belägen durchaus ebenbürtig, wenn nicht sogar überlegen sind:

Beispiele

- 10 Die Prüfung der erfindungsgemäßen Additive erfolgt an ganzen Bremsbelägen, um möglichst praxisnahe Verhältnisse zu schaffen.

A. Herstellung der Beläge

- 15 Die Rohstoffe werden in einem Lödige-Chargenmischer FM 50 17 Minuten lang gemischt. Von dieser Mischung werden der Belaggröße entsprechend ausgewogene Anteile in die Preßform einer Leinweber-Bremsbelag-Laborpresse eingefüllt und dort bei Temperaturen um 150 °C gepreßt. Die Belagmasse wird dabei auf die vorher in die Form eingelegte eiserne Rückenplatte des Bremsbelags gepreßt und gleichzeitig mit dieser verklebt.

- 20 Nach dem Auskühlen der Beläge werden diese mit einer Zylinderkopfschleifmaschine oberflächlich plan geschliffen, um eine volle Auflage auf die Bremsscheibe beim Test zu gewährleisten. Die so vorbereiteten Rohbeläge werden in einem Heraeus Umlufttrockenschrank bei Temperaturen bis 280 °C ausgehärtet.

B. Prüfung der Beläge

- 25 Die Prüfung erfolgt mit einem Reibwertprüfstand RWS 75 der Firma Krauss, wobei Reibwert und das Verschleißverhalten der Beläge und der Bremsscheibe geprüft wird. Durch eine Einlaufphase mit 100 Bremsungen à 5 Sekunden wird ein guter Kontakt zwischen Bremsbelagoberfläche und Bremsscheibe gewährleistet. Die folgenden Tests werden bei den Basistemperaturen 100 °C, 200 °C, 300 °C und 400 °C durchgeführt. Dabei wird durch Andrücken der Bremse zuerst die Basistemperatur erreicht und dann von dieser ausgehend 5 Sekunden gebremst und solange die Bremsscheibe wieder gekühlt, bis die jeweilige Basistemperatur wieder erreicht ist. Dieser Zyklus wird pro Basistemperatur 200 mal hintereinander durchgeführt. Nach diesen jeweils
- 30 200 Bremsungen werden die Bremsbeläge entnommen und sowohl bei den Belägen als auch bei der Scheibe der Gewichtsverlust gemessen. Daraus kann der Verschleiß errechnet werden. Der Anpreßdruck der Bremsbeläge ist 10 N/cm², die während der Bremsung gemessene Stromaufnahme ist die Grundlage für die Berechnung des Reibwertes. Die Auswerteeinheit des Reibwertprüfstands ist so konzipiert, daß der Reibwert mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichnet werden kann. Daraus wird dann auch das Fading, die Reibwertdifferenz zwischen 100 und
- 35 400 °C sowie die Recovery, die Differenz eines am Schluß bei 100 °C gemessenen Reibwerts und dem anfänglich bei 100 °C gemessenen Wert, bestimmt.

Die Belagverschleißwerte sind der Durchschnitt aus den Werten der beiden in einer Bremse eingesetzten Einzelbelägen.

Beispiel 1

Folgende Rohstoffe werden wie oben beschrieben gemischt, die Mischung verpreßt und die Beläge geschliffen, ausgehärtet sowie getestet.

	<u>Gew. %</u>
45	Steinwolle 8
	Polyarylamid 2
	Glasfaser 7
	Stahlwolle 8
50	Messingspäne 5
	Phenolharz 12
	Gummimehl 4
	Baryt 14
	Ca(OH) ₂ 5
55	Eisenoxid 5
	Al ₂ O ₃ 6
	CaSiO ₃ 3
	Graphit 6
	Petrolkoks 5
60	MnS 10

Folgende Resultate wurden erhalten:

	Gesamtverschleiß des Belags :	24,5 g
	Gesamtverschleiß der Scheibe:	21,4 g
5	Fading (μ 100 - 400 °C):	0,01
	Recovery (μ 100 °C vor-nach) :	0,00

Es zeigt sich, daß die Bremswirkung (charakterisiert durch den Reibwert) vor und nach einer Temperaturbelastung von über 400 °C (üblich bei Talfahrten) völlig gleich bleibt und die Wirksamkeit der Bremse auch bei so hohen Temperaturen nur minimal abnimmt.

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von MnS werden jedoch 10 % PbS eingesetzt. Folgende Resultate werden mit den so hergestellten Reibbelägen erhalten:

15	Gesamtverschleiß des Belags:	24,0 g
	Gesamtverschleiß der Scheibe:	29,2 g
	Fading:	0,14
20	Recovery:	0,08

Hier ist doch ein deutliches Absinken der Bremswirksamkeit zu beobachten. Auch der Scheibenverschleiß ist höher als bei Verwendung von MnS.

PATENTANSPRÜCHE

1. Festschmierstoffzusatz für harzgebundene Reibbelagmischungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß er ganz oder teilweise aus Mangan-II-sulfid (MnS) besteht.

2. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er aus einer Mischung von Mangan-II-sulfid mit einem Sulfid des Molybdäns und/oder des Zinks und/oder des Antimons und/oder des Kupfers und/oder des Eisens und/oder des Wolframs und/oder des Titans besteht.

3. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß er neben Mangan-II-sulfid eines oder mehrere der Oxide des Aluminiums, Eisens, Chroms, Kupfers, Zinks, Mangans, Antimons, Titans, Molybdäns, Siliciums oder Zirkons enthält.

4. Festschmierstoffzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß er Graphit und/oder Koks enthält.

5. Festschmierstoffzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß er ein Phosphat, Pyrophosphat oder Polyphosphat des Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Bors, Aluminiums, Kupfers, Zinks oder Eisens enthält.

6. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung

20 - 80 Gew % MnS
20 - 80 Gew % MoS₂ oder ZnS oder FeS₂

enthält.

7. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung

20 - 80 Gew % MnS
0 - 50 Gew % MoS₂ oder ZnS oder FeS₂
5 - 20 Gew % Al₂O₃ oder CuO oder Fe₂O₃ oder MnO₂

enthält.

8. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung

20 - 70 % MnS

0 - 50 % MoS₂ oder ZnS oder FeS₂

5 5 - 20 % Al₂O₃ oder CuO oder Fe₂O₃ oder MnO₂

10 - 40 % Graphit und/oder Koks

enthält.

10 9. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Mischung

20 - 70 % MnS

10 - 40 % MoS₂ oder ZnS oder FeS₂

5 - 20 % Al₂O₃ oder CuO oder Fe₂O₃ oder MnO₂

15 10 - 40 % Graphit und/oder Koks

10 - 30 % Tricalciumphosphat oder Zinksulfat oder Madrellsches Salz

enthält.

20 10. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß es sich bei dem Mangan-II-sulfid um die "grüne Form" handelt.

11. Harzgebundene Reibbelagmischungen, die Mangan-II-sulfid enthalten.

25

30