



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer: AT 399 162 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1388/93

(51) Int.Cl.⁶ : C10M 169/04
F16D 69/02, C08J 5/14, C09K 3/14

(22) Anmeldetag: 14. 7.1993

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 8.1994

(45) Ausgabetag: 27. 3.1995

(56) Entgegenhaltungen:

DE-A 2354848 HU-A 56759 US-A 3477983 EP-A 497751
EP-A 328514 EP-A 108892 EP-A 198420

(73) Patentinhaber:

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

(72) Erfinder:

BUXBAUM LOTHAR DR.
LANDSKRON, KÄRNTEN (AT).
GERINGER MICHAEL DR.
VILLACH, KÄRNTEN (AT).

(54) FESTSCHMIERSTOFFZUSATZ FÜR HARZGEBUNDENE REIBBELAGMISCHUNGEN

(57) Vorgeschlagen wird ein Festschmierstoffzusatz für harzgebundene Reibbelagmischungen, mit dem Kennzeichen,
daß er eine Kombination aus Kupfer-I-Sulfid (Cu₂S) mit
Zumindest einem weiteren Sulfid des Molybdäns, Zinks,
Antimons, Wolframs und/oder Titans enthält.

AT 399 162 B

Die Erfindung betrifft einen Zusatz für Reibbelagmischungen, mit dem Reibungskoeffizient und Verschleiß gezielt eingestellt und Vibrationen reduziert werden können. Dieser Zusatz kann vorteilhaft in asbestfreien und bleifreien Reibbelagmischungen für hochbelastete Reibpaare, wie sie in Bremsen, Kupplungen, Synchrogetrieben 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 10 0,30 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 mit vertretbaren Kosten industriell herstellen lassen.

Es ist äußerst schwierig, alle an ein Reibmaterial gestellten Anforderungen zu erfüllen. Aus diesem 15 Grund haben sich verschiedene Reibmaterialsysteme entwickelt, die dann für jeweils bestimmte Anwendungsgebiete optimal sind.

Reibbeläge aus reinem Kohlenstoff (oft kohlefaser verstärkt) sind von der Zusammensetzung her einfach und werden häufig für Flugzeugbremsen eingesetzt. Erste Versuche, dieses System für PKW-Scheibenbremsen einzusetzen, zeigten jedoch fundamentale Schwächen auf.

20 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.

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.

25 Die kostengünstigste Art, Reibmaterialien herzustellen, ist auf Basis von Phenol- oder Kresolharzen. Der Großteil der PKW- und LKW-Beläge wird heute so produziert. Es werden hauptsächlich solche Harze auf Phenol- und Kresolbasis eingesetzt, die je nach Anwendung Thermoplast- oder Kautschuk-modifiziert sein können. Um solche Reibmaterialien den verschiedenen Anforderungen der Praxis anzupassen, müssen 30 jedoch eine ganze Reihe anorganischer Zusätze wie Metalle, mineralische Fasern und verschiedene weitere anorganische Füllstoffe und Additive zugesetzt werden.

Bei den verstärkend und füllend wirkenden Stoffen wird heute kaum mehr Asbest verwendet. An dessen Stelle treten 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 35 kommen zur Anwendung. Als Füllstoff wird hauptsächlich Bariumsulfat, MgO oder verschiedene Tonerden verwendet.

Die reibwertaktiven Füllstoffe teilen sich in Reibmittel und Gleitmittel. Sie 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. 40 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.

Eines der wichtigsten praktisch verwendeten Gleitmittel ist Bleisulfid (PbS). Obwohl PbS heute auch in 45 vielen auch nicht asbesthaltigen-Belägen eingesetzt wird, versucht man bei Neuentwicklungen Bleisulfid durch andere Gleitmittel zu ersetzen.

Ein durch Bleisulfid nicht zu lösendes Problem ist die verlangte weitgehende Konstanz des Reibwertes bei Temperaturerhöhung (kein Fading) und die damit zusammenhängende möglichst gute Rückstellung des Reibwertes nach Temperaturbelastung (Recovery). Auf der Bremsscheibe soll sich kein Belag bilden, wobei 50 der Verschleiß der Bremsscheibe nicht zu hoch werden darf.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß das im Vergleich zu Kupfer-II-Sulfid als wirkungslos beschriebene Kupfer-I-Sulfid (vgl. US-PS 3 477 983) im Gegenteil einen sehr vorteilhaften Festschmierstoffzusatz zu harzgebundenen Reibbelagmischungen darstellt. Es stabilisiert in hervorragender Weise den Reibwert bei höheren Temperaturen. In dieser Hinsicht kann es vorteilhaft anstelle von Antimontrisulfid 55 eingesetzt werden. Ein weiterer Vorteil ist die kostengünstigere Herstellung als die von Kupfer II Sulfid (CuS), das auch stärker hygroskopisch ist als das erfundungsgemäß eingesetzte Kupfer I Sulfid.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Zusatz für harzgebundene Reibbelagmischungen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er teilweise aus Kupfer I Sulfid besteht. Kupfer-I-Sulfid (Cu_2S) kann

synthetisch aus den Elementen hergestellt werden.

- In Abhängigkeit von der Basisformulierung des Reibbelags kann Kupfer-I-Sulfid gemeinsam mit Fest-schmierstoffen und anderen funktionellen Reibadditiven, auch nach 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.

Mit Vorteil verwendbare Sulfide sind die Sulfide des Molybdäns, Zinks, Antimons, Eisens, Wolframs, Niobs, Titans. Von den Oxiden werden zur Einstellung des gewünschten Reibwertes bevorzugt Oxide des Aluminiums, Chroms, Kupfers, Eisens, Zinks, Antimons, Titans, Mangans, Molybdäns, Siliciums, Zirkons eingesetzt.

Unter den Phosphaten werden die im Anspruch 2 genannten und, bevorzugt die unlöslichen bzw. schwer löslichen Phosphate des Magnesiums, Kalziums, Bors, Aluminiums, Kupfers, Eisens, Zinks eingesetzt.

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

Beispiele:

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

A. Herstellung der Beläge

Die Rohstoffe werden in einem Lödige-Chargenmixer 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.

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

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 á 5 Sekunden wird ein guter Kontakt zwischen Bremsbelagoberfläche und Bremsscheibe gewährleistet. Die folgenden Tests werden bei den Basistemperaturen 100 ° C, 200 ° C, 400 ° C und 500 ° C durchgeführt. Dabei wird durch Aktivierung 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 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 100 N/cm², die während der Bremsung registrierte Normalkraft ist die Grundlage für die Berechnung des Reibwertes. Die Auswerteeinheit des Reibwertprüfsstands ist so konzipiert, daß der Reibwert mit Hilfe eines Schreibers aufgezeichnet werden kann. Daraus wird dann auch das Fading, die Reibwertdifferenz zwischen 100 und 500 ° 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 (Vergleich)

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

AT 399 162 B

	Vol %
5	Kupferwolle
	10
	Talcum
	20
	Baryt
	13
	Polyarylamidfaser
	10
	Gummimehl
	5
	Friction dust
	10
10	Phenolharz
	25
	Cu ₂ S
	7

Folgende Resultate wurden erhalten:

15	Gesamtverschleiß des Belags:	41,2 g
	Gesamtverschleiß der Scheibe:	3,1 g
	Fading (μ 100-400 ° C)	0,02
	Recovery (μ 100 ° C vor-nach)	0,01

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

Beispiel 2 (Vergleich)

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von Cu₂S werden jedoch 7 Vol% PbS eingesetzt. Folgende Resultate werden mit den so hergestellten Reibbelägen erhalten:

30	Gesamtverschleiß des Belags:	85,9 g
	Gesamtverschleiß der Scheibe:	7,6 g
	Fading	0,08
	Recovery	0,09

- 35 Hier ist doch ein deutliches Absinken der Bremswirksamkeit zu beobachten. Auch die Verschleißwerte sind deutlich höher als bei Verwendung von Cu₂S.

Beispiel 3

- 40 Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von Cu₂S werden jedoch eine Mischung aus 2,5 Vol% Cu₂S, 1 Vol% ZnS und 3,5 Vol% Tricalciumphosphat eingesetzt. Folgende Resultate werden mit den so hergestellten Reibbelägen erhalten:

45	Gesamtverschleiß des Belags:	34,3 g
	Gesamtverschleiß der Scheibe:	3,5 g
	Fading:	0,02
	Recovery:	0,02

50

Beispiel 4

- Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, anstelle von Cu₂S werden jedoch eine Mischung aus 2,5 Vol% Cu₂S, 1 Vol% ZnS und 3,5 Vol% Kaliumpyrophosphat eingesetzt. Folgende Resultate werden mit den so hergestellten Reibbelägen erhalten:

5

Gesamtverschleiß des Belags:	32,8 g
Gesamtverschleiß der Scheibe:	3,4 g
Fading	0,00
Recovery	0,01

Beispiel 5-8

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

	Beispiel Nr./Gew%	5	6	7	8
15	Stahlwolle	20	20	20	20
	Glasfasern	8	8	8	8
	Messingspäne	15	15	15	15
	Polyarylamidfasern	2	2	2	2
20	Phenolharz	10	10	10	10
	Baryt	10	10	10	10
	Friction dust	5	5	5	5
	Aluminiumoxid	3	3	3	3
	Graphit	7	7	7	7
25	Koks	9	9	9	9
	Tricalciumphosphat	2	2	/	/
	Cu ₂ S	6	6	6	6
	Sb ₂ S ₃	3	/	3	/
	ZnS	/	3	/	3
30	Resultate				
	Gesamtbelagverschleiß (g)	14,9	22,7	16,9	24,7
	Gesamtscheibenverschleiß (g)	3,7	5,3	3,9	5,5
	Fading (μ 100-400 ° C)	0,04	0,03	0,04	0,03
35	Recovery (μ 100 ° C vor-nach)	0,02	0,02	0,02	0,02

Patentansprüche

- 40 1. Festschmierstoffzusatz für harzgebundene Reibbelagmischungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß er eine Kombination aus Kupfer-I-Sulfid (Cu₂S) mit zumindest einem weiteren Sulfid des Molybdäns, des Zinks, des Antimons, des Wolframs und/oder des Titans enthält.
- 45 2. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er ein Phosphat, Pyrophosphat oder Polyphosphat des Natriums, Kaliums, Magnesiums, Calciums, Bors, Aluminiums, Kupfers, Zinks und/oder Eisens enthält.
- 50 3. Festschmierstoffzusatz nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß er Graphit enthält.
4. Festschmierstoffzusatz nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß er eines oder mehrere der Oxide des Aluminiums, Eisens, Chroms, Zinks, Mangans, Antimons, Titans, Molybdäns, Siliciums und/oder Zirkons enthält.

55