

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 928 558**

51 Int. Cl.:

**C09C 1/46** (2006.01)  
**C09C 1/56** (2006.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 7/06** (2006.01)  
**F16D 69/00** (2006.01)  
**C01B 32/20** (2007.01)  
**F16D 13/60** (2006.01)  
**F16D 69/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2018** **E 18306897 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2022** **EP 3674371**

54 Título: **Material de fricción que comprende grafito, métodos para hacer materiales de fricción y sus usos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.11.2022**

73 Titular/es:

**IMERTECH SAS (100.0%)**  
**43, quai de Grenelle**  
**75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GULAS, MICHAL;**  
**GILARDI, RAFFAELE y**  
**SPAHR, MICHAEL E.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 928 558 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Material de fricción que comprende grafito, métodos para hacer materiales de fricción y sus usos

## 5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a materiales de fricción que comprenden materiales grafiticos resistentes. La invención se refiere además a métodos para fabricar estos materiales de fricción, sus usos, así como una pastilla de freno que comprende estos materiales de fricción.

10

## Antecedentes de la invención

Los materiales de fricción se utilizan en varias aplicaciones tal como para frenos de disco, frenos de tambor o embragues, y para usos finales en vehículos tal como automóviles, vehículos de carga pesada, molinos de viento, ferrocarriles y similares. Los materiales de fricción deben cumplir varios requisitos, dependiendo de su uso previsto. Algunas de las propiedades deseadas incluyen una buena disipación de calor obtenida por alta conductividad térmica, un coeficiente de fricción claramente definido y estable, buena lubricación, alta compresibilidad, propiedades de amortiguación de vibraciones, reducción de ruido y baja resistencia al freno de disco.

15

20

El uso de asbestos en materiales de fricción se ha eliminado gradualmente en las últimas décadas por razones obvias de seguridad y salud en el lugar de trabajo y debido a preocupaciones ambientales. Además, el uso de cobre en materiales de fricción, que combina una buena conductividad térmica con un coeficiente de fricción bueno y estable, se está eliminando gradualmente en vista de la legislación ambiental que se aplicará en los próximos años.

25

El grafito y el carbono grafitico se han empleado previamente en materiales de fricción. En particular, los materiales grafiticos resistentes ofrecen las propiedades de recuperación elástica requeridas para su uso en materiales de fricción. Por ejemplo, EP 3 088 764 A1 describe el uso de materiales grafiticos resistentes en pastillas de freno orgánicas sin asbesto (NAO, por sus siglas en inglés). Una partícula de carbono grafitico resistente se hace expandiendo y formando una mesofase carbonosa o coque, seguida de grafitización a 1900 a 2700 °C, con el fin de obtener un grado de grafitización de 80 a 95 %, como se mide de acuerdo con el análisis de rayos X. Ha mejorado la relación de recuperación de volumen al retirar la carga de compresión añadida. Además, se reduce la formación de grietas, lo que a su vez reduce el astillamiento.

30

35

Un inconveniente con el uso de materiales grafiticos en materiales de fricción se debe a los requisitos contradictorios a los materiales grafiticos cuando se trata de propiedades de recuperación elástica y conductividad térmica. La recuperación elástica del grafito se correlaciona en general con el grado de cristalinidad. Sin limitarse a una teoría, la recuperación elástica de carbono tiende a aumentar con la disminución de la cristalinidad. Por ejemplo, el coque amorfo con valores de  $c/2$  por encima de aproximadamente 0,34 nm y valores de  $L_c$  por debajo de aproximadamente 50 nm tendrá valores de recuperación elástica en o por encima del 50 %. También, para el carbono grafitizado con  $c/2$  por debajo de aproximadamente 0,3356 nm y los valores de  $L_c$  de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 nm tendrán una recuperación elástica más baja. El grafito natural habitual tipo escama con valores de  $c/2$  por debajo de aproximadamente 0,3358 nm y valores de  $L_c$  por encima de aproximadamente 200 nm tendrá valores de recuperación elástica muy bajos, por ejemplo, en o por debajo de aproximadamente 10 %. La alta cristalinidad resulta en una alta conductividad térmica para la disipación de calor, buena lubricación para la estabilización del coeficiente de fricción, todos los cuales son propiedades deseables de los materiales de fricción. Por otro lado, la alta recuperación elástica conduce a una alta compresibilidad del material de fricción para una buena amortiguación de vibraciones y reducción del ruido, y una baja resistencia al freno de disco.

40

45

50

El uso de materiales grafiticos en materiales de fricción, por lo tanto, conduce a un acto de equilibrio necesario entre las propiedades opuestas del material, lo que requiere un compromiso en una o varias propiedades del material de fricción. El estado de la técnica, por lo tanto, constituye un problema.

55

WO 2017/125592 A1 se refiere a composiciones que comprenden al menos dos componentes carbonáceos diferentes, al menos uno es un material particulado carbonáceo modificado en la superficie que habitualmente tiene un retorno de resorte relativamente alto, y al menos otro componente es un material particulado carbonáceo (tal como grafito) que generalmente tiene una recuperación elástica más baja y/o un área de superficie específica BET más alta que el componente de material carbonáceo modificado en la superficie.

60

WO 2018/046767 A1 describe una composición precursora para un electrodo negativo de una batería de iones de litio que comprende un material activo de nanopartículas a base de metal, y una matriz de carbono que tiene un BET SSA a granel de menos de aproximadamente 10 m<sup>2</sup>/g en donde la matriz de carbono comprende al menos un primer y segundo material particulado carbonáceo, en donde el BET SSA del primer material particulado carbonáceo es menor que el BET SSA del segundo material particulado carbonáceo y de la matriz de carbono, en donde el BET SSA del segundo material particulado carbonáceo es mayor que el BET SSA de la primera partícula carbonácea y de la matriz de carbono.

65

- EP 3 124 814 A1 se refiere a un proceso para la fabricación de un componente cerámico que comprende, entre otras cosas, a) proporcionar (un precursor de) grafito expandido, b) mezclar una composición que comprende el material proporcionado en el paso a) y uno o más materiales del grupo que consiste en fibras de carbono y haces de fibras de carbono consolidadas y obtener una mezcla, en donde la composición no comprende un aglutinante líquido, c) densificar una cantidad definida de la mezcla obtenida en el paso b) en un molde, d) obtener un cuerpo verde del componente cerámico y e) someter el cuerpo verde a infiltración por fusión reactiva, en donde el proceso no comprende un paso de endurecimiento de un aglutinante ni un paso de carbonizar el cuerpo verde del componente cerámico.
- 5
- 10 Breve descripción de la invención
- Los problemas descritos anteriormente se resuelven por la presente invención, como se define en las reivindicaciones anexas. Más particularmente, la presente invención proporciona un material que combina buena conductividad térmica, y/o un suficiente coeficiente de fricción y/o suficiente lubricidad. Además, el material de la presente invención proporciona una recuperación elástica suficientemente alta.
- 15
- En particular, la presente invención se materializa mediante un material de fricción que comprende grafito que tiene un  $c/2$  de 0,3358 nm o menos, tal como 0,3357 nm o menos, o 0,3356 nm o menos, y una recuperación elástica de 65 % o más. Como es conocido por el experto en la técnica, la grafitización de 95,3 % o más corresponde a un  $c/2$  de 0,3358 nm o menos. Se encontró que el grafito con estos parámetros se podía obtener, y ofrecía buenas propiedades en los materiales de fricción. Se encontró que los materiales eran particularmente ventajosos para su uso en aplicaciones de pastillas de fricción.
- 20
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito contenido en el material de fricción tiene un grado de grafitización de 95,3 % o más, tal como 96 % o más, tal como 97 % o más.
- 25
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito contenido en el material de fricción tiene una densidad de xileno de  $2,0 \text{ g/cm}^3$  o más.
- 30
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito contenido en el material de fricción tiene una cristalinidad ( $L_c$ ) de 50 nm o más.
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito contenido en el material de fricción tiene un área de superficie BET de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos.
- 35
- De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito contenido en el material de fricción es un grafito modificado en la superficie. Por ejemplo, el grafito contenido en el material de fricción puede ser un grafito natural modificado en la superficie o un grafito sintético modificado en la superficie, o incluso una mezcla de grafito natural modificado en la superficie y grafito sintético modificado en la superficie, tal como, por ejemplo, un grafito modificado en la superficie mediante un tratamiento térmico y opcionalmente mediante un grafito recubierto con tratamiento de recubrimiento de superficie.
- 40
- De acuerdo con una realización de la presente invención, la modificación de superficie del grafito incluye una modificación de superficie mediante tratamiento térmico.
- 45
- De acuerdo con una realización de la presente invención, la modificación de superficie incluye un recubrimiento adicional de superficie de partículas de grafito, en donde el recubrimiento de superficie se puede realizar simultáneamente con o por separado del tratamiento térmico, tal como por ejemplo posteriormente al tratamiento térmico.
- 50
- De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, la modificación superficial del grafito incluye un recubrimiento de superficie, que se puede obtener mediante un proceso de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), tal como un recubrimiento de carbono obtenido mediante un proceso CVD.
- 55
- De acuerdo con aun otra realización de la presente invención, la modificación de superficie del grafito incluye una modificación de superficie mediante tratamiento térmico, y además un recubrimiento de superficie obtenido, por ejemplo, mediante un proceso de CVD, recubriendo la superficie de grafito con carbono amorfo, o con un recubrimiento de un precursor de carbono en la superficie de grafito y carbonización mediante un tratamiento térmico posterior en una atmósfera de gas inerte.
- 60
- También, después de un proceso de CVD, el material es habitualmente hidrófobo. Un tratamiento adicional opcional del material después del proceso de CVD puede ayudar a mejorar la humectabilidad con agua y hacer que el material sea más hidrófilo, o más hidrófobo si se desea. Por lo tanto, un tratamiento de oxidación adicional opcional también forma parte de la presente invención. El grado de oxidación permite controlar la hidrofiliidad de la superficie de grafito y, por lo tanto, su humectabilidad por humedad. La misma oxidación se puede aplicar a un material de grafito con un
- 65

recubrimiento de superficie de carbono amorfo.

5 De acuerdo con una realización específica de la presente invención, el material de fricción comprende de 0,1 % en peso a 30 % en peso de grafito que tiene las propiedades como se definió anteriormente, con base en el peso total del material de fricción.

10 De acuerdo con una realización específica de la presente invención, el material de fricción tiene un contenido de cobre de 5 % en peso o menos, por ejemplo, un contenido de cobre de 0,5 % en peso o menos. De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de fricción está esencialmente libre de cobre.

De acuerdo con una realización específica de la presente invención, el material de fricción tiene una conductividad térmica en el plano de 1,5 W/mK o más, medida de acuerdo con ASTM E1461 usando Laserflash por NETZSCH LFA447.

15 De acuerdo con una realización específica de la presente invención, el material de fricción tiene un coeficiente de fricción de 0,5 o menos.

20 De acuerdo con aun una realización adicional de la presente invención, el material de fricción puede comprender uno o más ingredientes adicionales que se seleccionan de los grupos que consisten en aglutinantes de resina o cemento, trisulfuro de antimonio, cobre, sulfato de bario, polvos y fibras metálicas, fibras minerales, sulfuros de hierro, coque, otros compuestos naturales, sintéticos, grafito expandido, carbonato de calcio, mica, talco y zirconio, y mezclas de los mismos, así como otros ingredientes que se utilizan habitualmente en materiales de fricción, como sabe el experto en la técnica.

25 También parte de la presente invención es un método para fabricar un material de fricción que comprende los pasos de (a) proporcionar un grafito, (b) someter el grafito proporcionado en el paso (a) a un tratamiento térmico a 600 °C o más durante 30 minutos o más; y (c) mezclar el grafito tratado obtenido al final del paso (b) con ingredientes adicionales y tratar para formar un material de fricción, por ejemplo, por moldeo por compresión, o moldeo por compresión en caliente o curado por tratamiento térmico, o combinaciones de cualquiera de los mismos.

30 De acuerdo con una realización, el grafito proporcionado puede ser un grafito natural, o un grafito sintético, o una mezcla de grafito natural y sintético.

35 De acuerdo con una realización adicional, el tratamiento del paso (b) puede incluir además un tratamiento de recubrimiento de superficie, tal como, por ejemplo, un tratamiento de CVD, o un tratamiento de recubrimiento de superficie de carbono amorfo. De acuerdo con una realización adicional, el paso de tratamiento (b) del método puede incluir un primer tratamiento térmico, que es parte de un tratamiento de recubrimiento de superficie, tal como recubrimiento de CVD o recubrimiento de brea con carbonización posterior, y un segundo tratamiento térmico, que no es parte de un tratamiento de recubrimiento de superficie, y que se puede realizar antes o después del tratamiento de recubrimiento de superficie. De acuerdo con una realización adicional, dicho segundo tratamiento térmico es un postratamiento (es decir, realizado después de un primer tratamiento tal como tratamiento de recubrimiento superficial).

40 De acuerdo con una realización adicional, el paso de tratamiento (b) puede no incluir un tratamiento de recubrimiento de superficie tal como un tratamiento de CVD.

45 También parte de la presente invención es el uso de un material de fricción de acuerdo con la invención, en la producción de pastillas de freno, por ejemplo en la producción de pastillas de freno bajas en cobre, o en la producción de pastillas de freno libres de cobre.

50 También parte de la presente invención es una pastilla de freno que comprende un material de fricción de acuerdo con la presente invención, opcionalmente para su uso en un vehículo accionado eléctricamente.

Se entiende que la siguiente descripción y referencias a las figuras se refieren a realizaciones de ejemplo de la presente invención y no limitarán el alcance de las reivindicaciones.

55 Descripción detallada de la invención

60 La presente invención de acuerdo con las reivindicaciones adjuntas proporciona materiales de fricción que comprenden grafito, en donde el grafito tiene un valor  $c/2$  de 0,3358 nm o menos, tal como 0,3357 nm o menos, o 0,3356 nm o menos, y una recuperación elástica de 65 % o más. El núcleo de la invención se encuentra en que se ha hecho posible conciliar las propiedades esencialmente contradictorias de la grafitización y la recuperación elástica del grafito, para su uso efectivo en un material de fricción.

65 El experto en la técnica será consciente de que la recuperación elástica del grafito en general depende de su grado de cristalinidad. Un grafito que tiene una baja cristalinidad generalmente tendrá altas propiedades de recuperación elástica y viceversa. La alta recuperación elástica da como resultado una baja compresibilidad y se reduce la densidad

comprimida del polvo de grafito.

Los materiales de fricción que comprenden materiales gráficos con la combinación de parámetros físicos de acuerdo con la presente invención no se han presentado previamente.

5

Materiales gráficos

Según la presente invención, el grafito comprendido en el material de fricción tiene un valor  $c/2$  de 0,3358 nm o menos, tal como 0,3357 nm o menos, o 0,3356 nm o menos, y una recuperación elástica de 65 % o más, tal como, por ejemplo, una recuperación elástica de 70 % o más, tal como, por ejemplo, una recuperación elástica de 75 % o más.

10

Según la presente invención, el grafito comprendido en el material de fricción tiene un valor  $c/2$  de 0,3358 nm o menos, tal como por ejemplo un valor  $c/2$  de 0,3357 nm o menos, o 0,3356 nm o menos.

15

Será claro para el experto en la técnica que es más ventajoso tener un alto grado de grafitización y una alta recuperación elástica. Por lo tanto, también se considerará una parte de la presente invención un material de fricción que comprende un grafito que tiene un valor de  $c/2$  de 0,3358 nm o menos y una recuperación elástica de 65 % o más, e incluso un material de fricción que comprende un grafito que tiene un grado de grafitización de 95,3 % o más y una recuperación elástica de 70 % o más, e incluso un material de fricción que comprende un grafito que tiene un valor de  $c/2$  de 0,3356 nm o menos (un grado de grafitización de 98 % o más) y una recuperación elástica de 75 % o más.

20

Como se analizó en la porción introductoria anterior, un alto grado de grafitización provoca una buena conductividad térmica del grafito y, por lo tanto, una buena disipación de calor en el material de fricción que comprende el grafito. Además, una buena recuperación elástica conduce a una buena compresibilidad del material, que a su vez provoca mejoras de amortiguación de vibraciones y reducción de ruido.

25

De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito comprendido en el material de fricción tiene un grado de grafitización de 95,3 % o más y una recuperación elástica de 65 % o más, tal como por ejemplo un grado de grafitización de 96 % o más, o un grado de grafitización de 97 % o más, o incluso un grado de grafitización de 98 % o más.

30

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de fricción comprende un grafito que tiene una cristalinidad  $L_c$  de 50 nm o más. Por ejemplo, el material de fricción comprende un grafito que tiene una cristalinidad  $L_c$  de 100 nm o más, o una cristalinidad  $L_c$  de 150 nm o más, o una cristalinidad  $L_c$  de 200 nm o más, o incluso una cristalinidad  $L_c$  de 250 nm o más. Como se usa en la presente, la cristalinidad  $L_c$  designa el tamaño de cristalito promedio del grafito.

35

Según una realización de la presente invención, el material de fricción comprende un grafito que tiene una densidad de xileno de 2,0 g/cm<sup>3</sup> o más, tal como, por ejemplo, una densidad de xileno de 2,1 g/cm<sup>3</sup> o más, tal como, por ejemplo, una densidad de xileno de 2,2 g/cm<sup>3</sup> o más, tal como, por ejemplo, una densidad de xileno de 2,23 g/cm<sup>3</sup> o más, tal como, por ejemplo, una densidad de xileno de 2,25 g/cm<sup>3</sup> o más, o incluso una densidad de xileno de 2,26 g/cm<sup>3</sup> o más. Por ejemplo, el grafito comprendido en el material de fricción de acuerdo con una realización de la presente invención puede tener una densidad de xileno no mayor que 2,26 g/cm<sup>3</sup>.

40

45

Una mayor densidad de xileno en general indica una mayor cristalinidad del grafito, sin dar información directa de los valores numéricos del tamaño de cristalito de la distancia  $c/2$ , por lo tanto, indica una difusividad térmica mejorada del material, dando propiedades mejoradas para su uso en un material de fricción.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el material de fricción comprende un grafito que tiene un área de superficie BET de 9 m<sup>2</sup>/g o menos. Por ejemplo, el grafito comprendido en el material de fricción de acuerdo con la presente invención puede tener un área de superficie BET de 8 m<sup>2</sup>/g o menos, o un área de superficie BET de 8,0 m<sup>2</sup>/g o menos, o un área de superficie BET de 7,0 m<sup>2</sup>/g o menos, o un área de superficie BET de 6,0 m<sup>2</sup>/g o menos, o un área de superficie BET de 5,0 m<sup>2</sup>/g o menos, o un área de superficie BET de 4,5 m<sup>2</sup>/g o menos, o incluso un área de superficie BET de 4,0 m<sup>2</sup>/g o menos. Una ventaja de un área de superficie BET más baja es en general el menor consumo de resina.

55

Preparación de materiales gráficos con las propiedades deseadas mediante tratamiento de superficie.

De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el material gráfico para su uso en el material de fricción puede ser un grafito natural, o un grafito sintético, o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, el material gráfico puede ser un grafito natural tratado en la superficie o un grafito sintético tratado en la superficie.

60

De acuerdo con una realización, este grafito se puede elegir de grafito expandido y/o grafito no expandido.

De acuerdo con una realización adicional, el grafito se elige de grafito no expandido.

5 De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, el tratamiento de superficie del material grafitico puede ser un tratamiento térmico. Por ejemplo, el tratamiento térmico puede ser un tratamiento térmico bajo  $N_2$  a una temperatura de 600 °C o mayor, tal como una temperatura de 800 °C o mayor, o una temperatura de 1000 °C o mayor, o una temperatura de 1200 °C o mayor, tal como por ejemplo una temperatura de 1400 °C.

10 De acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención, el tratamiento de superficie del material grafitico puede ser un tratamiento de recubrimiento de superficie tal como un tratamiento de deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés), o tal como un recubrimiento de las partículas de grafito con un precursor de carbono y posterior carbonización en una atmósfera de gas inerte.

15 Los procesos de recubrimiento de superficie habituales se basan en un recubrimiento de un precursor de carbono tal como alquitrán de hulla o brea de petróleo (habitualmente denominado recubrimiento de brea), o un polímero orgánico tal como una resina de fenol o poliestireno, alcohol polivinílico, resina de furano o alcohol furfurílico (conocido por dar como resultado un alto rendimiento de carbono tras la carbonización) en la superficie de grafito en un proceso de mezcla seco o húmedo y una posterior carbonización a temperatura elevada en una atmósfera de gas inerte [ Wan et al., Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39, 1081 ; Yoon et al. Journal of Power Sources, 2001, 94, 68 ]. Otro proceso conocido descrito en la técnica incluye el recubrimiento de carbono pirolítico en la superficie de grafito logrado mediante el tratamiento de las partículas de grafito en un gas o vapor de hidrocarburo a temperaturas elevadas (deposición química de vapor), habitualmente denominado recubrimiento de CVD. Los recubrimientos de superficie descritos crean recubrimientos de carbono amorfo en la superficie de las partículas de grafito.

25 Estos ejemplos de modificaciones superficiales comprenden tratamientos térmicos y tratamientos de recubrimiento superficial, que son por ejemplo simultáneos en el caso de un recubrimiento de CVD e independientes en el caso de un recubrimiento de brea de un precursor de carbono con carbonización posterior

30 Durante los procesos de CVD, una fuente de carbono en fase gaseosa, usualmente hidrocarburo, se descompone a temperaturas elevadas y las partículas de carbono se depositan como el llamado carbono pirolítico en la superficie de grafito. Un efecto de endurecimiento del carbono pirolítico, especialmente el carbono isotrópico, se ha demostrado en la literatura (ver, por ejemplo, Handbook Of Carbon, Graphite, Diamond And Fullerenes, Properties, Processing and Applications, Hugh O. Pierson, publicado en 1993 por Noyes Publications, ISBN: O-8155-1339-9, Impreso en los Estados Unidos, Publicado en los Estados Unidos de América por Noyes Publications Mill Road, Park Ridge, Nueva Jersey 07656). Con su estructura aleatoria, el carbono pirolítico isotrópico depositado carece de orientación y como resultado es muy duro.

40 De acuerdo con ciertas realizaciones, un proceso de CVD se puede realizar usando, por ejemplo, un horno giratorio, un horno de lecho fluidizado o un horno de lecho fijo como se conoce a partir de las aplicaciones de la técnica anterior WO 2016/008951 o EP 0 977 292. De acuerdo con los métodos descritos en estas publicaciones, un gas hidrocarburo tal como propano, metano o vapores de tolueno y benceno se descomponen a temperaturas entre 600 °C y 1200 °C. Los materiales finales obtenidos se revisten con una capa continua de carbono amorfo de 10 nm a 100 nm y 0,5 a 30 % en peso puede tener naturaleza hidrófoba o hidrófila. También se puede emplear cualquier otro proceso de CVD conocido para depositar carbono pirolítico, tal como, por ejemplo, CVD térmico, CVD mejorado con plasma, CVD de filamento caliente, CVD de baja presión, CVD de inyección de líquido, etc.

45 Se analizan más adelante métodos más detallados para hacer los materiales grafiticos tratados en la superficie para su uso en materiales de fricción.

50 De acuerdo con la presente invención, se analizaron estos materiales de grafito recubiertos de carbono preparados y se observó efectivamente un aumento de recuperación elástica. Además del efecto del carbono pirolítico que actúa como un endurecedor como se describió anteriormente, un tratamiento térmico en una atmósfera inerte tiene el efecto de aumentar la recuperación elástica. Se especula que ya a temperaturas de > 500 °C con un tiempo de residencia significativo, pequeñas cantidades de carbono no grafitico dentro de las partículas de grafito experimentan cambios estructurales que conducen a un aumento en la recuperación elástica.

60 Por estas razones, es parte de la presente invención proporcionar materiales de fricción que comprenden materiales grafiticos derivados de grafito sintético o natural tratado en superficie, en donde el tratamiento de superficie comprende un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte, o un tratamiento de recubrimiento de superficie tal como tratamiento de CVD, o ambos de estos pueden llevarse a cabo simultáneamente o posteriormente.

#### Material de fricción

65 De acuerdo con una realización de la presente invención, se proporciona un material de fricción, que comprende un material grafitico como se analizó anteriormente, en donde el material grafitico está comprendido en el material de fricción en una cantidad de 0,1 % en peso a 30 % en peso, basado en el peso total del material de fricción.

5 Por ejemplo, este material grafitico puede estar presente en el material de fricción en una cantidad de 0,1 % en peso o más, tal como, por ejemplo, en una cantidad de 0,1 % en peso o más, o en una cantidad de 0,5 % en peso o más, o en una cantidad de 1 % en peso o más, o en una cantidad de 5 % en peso o más, o en una cantidad de 10 % en peso o más, o en una cantidad de 15 % en peso o más, o en una cantidad de 20 % en peso o más, o en una cantidad de 25 % en peso o más, tal como, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 30 % en peso.

10 Por ejemplo, este material grafitico puede estar presente en el material de fricción en una cantidad de 30 % en peso o menos, tal como por ejemplo en una cantidad de 25 % en peso o menos, o en una cantidad de 20 % en peso o menos, o en una cantidad de 15 % en peso o menos, o en una cantidad de 10 % en peso o menos, o en una cantidad de 5 % en peso o menos, o en una cantidad de 1 % en peso o menos, o en una cantidad de 0,5 % en peso o menos, o en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso.

15 Por ejemplo, este material grafitico de acuerdo con la invención puede estar presente en el material de fricción en una cantidad de 0,5 % en peso a 30 % en peso, tal como por ejemplo de 1 % en peso a 25 % en peso, o por ejemplo de 2 % en peso a 10 % en peso, con base en la cantidad total de material de fricción.

20 El material de fricción puede comprender además otros materiales adecuados para su uso en un material de fricción tal como se conoce por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, aglutinantes de resina o cemento, trisulfuro de antimonio, cobre, sulfato de bario, polvos y fibras metálicas, fibras minerales, sulfuros de hierro, coque, otro grafito natural, sintético o expandido, carbonato de calcio, mica, talco y zirconio y similares. Por ejemplo, el material de fricción puede comprender además grafito expandido (por ejemplo, TIMREX, C-THERM) en el caso de materiales de fricción de alta conductividad térmica. De acuerdo con ciertas realizaciones, el material de fricción comprende menos de 5 % en peso de cobre, tal como por ejemplo menos de 1 % en peso de cobre, o menos de 0,5 % en peso de cobre, o menos de 0,1 % en peso de cobre. De acuerdo con ciertas realizaciones, el material de fricción está libre de cobre. Como se usa en la presente, un material de fricción se considera libre de cobre si comprende menos de 0,05 % en peso de cobre, o ningún cobre detectable. El material de fricción puede comprender además grafito expandido (por ejemplo, TIMREX C-THERM), por ejemplo, en el caso de una mayor necesidad de conductividad térmica.

30 El material de fricción de acuerdo con la presente invención puede tener una conductividad térmica en el plano de 1,5 W/mK o más, tal como por ejemplo 5 W/mK o más, tal como se mide de acuerdo con ASTM E1461 usando Laserflash por NETZSCH LFA447.

35 El material de fricción de acuerdo con la presente invención puede tener un coeficiente de fricción de 0,5 o menos, por ejemplo entre 0,2 y 0,5, o entre 0,3 y 0,5.

#### Método para hacer un material de fricción

40 De acuerdo con una realización de la presente invención, se puede formar un material de fricción al proporcionar un material grafitico que tiene una recuperación elástica de 40 % o más, o 41 % o más, y un valor  $c/2$  de 0,3358 nm o menos, tal como 0,3357 nm o menos, o 0,3356 nm o menos. Estos grafitos se pueden obtener usando los métodos como se analizó anteriormente, incluyendo un paso de tratamiento térmico y/o tratamiento de recubrimiento superficial de un grafito en partículas sintético o natural, tal como tratamiento de CVD.

45 De acuerdo con la presente invención, se puede formar un material de fricción al proporcionar un grafito, al someter el grafito proporcionado a un tratamiento térmico a 600°C o más durante 30 minutos o más; y al mezclar el grafito tratado obtenido con ingredientes adicionales y tratando para formar un material de fricción.

50 Los ingredientes adicionales se pueden seleccionar del grupo que consiste en aglutinantes de resina o cemento, trisulfuro de antimonio, cobre, sulfato de bario, polvos y fibras metálicas, fibras minerales, sulfuros de hierro, coque, otro grafito natural, sintético o expandido, carbonato de calcio, mica, talco y zirconio, y/u otros ingredientes utilizados habitualmente en materiales de fricción y mezclas de los mismos.

55 Después de mezclarse con estos ingredientes adicionales, la mezcla se podría tratar mediante moldeo por compresión, tal como moldeo por compresión en frío, o moldeo por compresión en caliente, o mediante curado por tratamiento térmico, o combinaciones de estos.

60 El grafito proporcionado en el método de acuerdo con la invención se puede seleccionar de un grafito natural, un grafito sintético y mezclas de los mismos. Por ejemplo, el grafito puede ser un grafito natural molido o un grafito sintético molido, o una combinación molida de grafitos naturales y sintéticos.

65 El tratamiento térmico se puede llevar a cabo a una temperatura de 700 °C o más, u 800 °C o más, u 850 °C o más. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo durante una duración de 30 minutos o más, preferentemente 60 minutos o más, o incluso 120 minutos o más. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se puede llevar a cabo a una temperatura comprendida entre 600 °C y 850 °C durante una duración de 120 minutos o más.

De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1000 °C, durante al menos 30 minutos. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1000 °C, durante al menos 60 minutos. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1200 °C, durante al menos 30 minutos. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1200 °C, durante al menos 60 minutos. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1300 °C, durante al menos 30 minutos. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1300 °C, durante al menos 60 minutos. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1500 °C, durante al menos 30 minutos. De acuerdo con una realización, el tratamiento térmico se lleva a cabo a aproximadamente o por encima de 1500 °C, durante al menos 60 minutos.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el paso (b) del método para fabricar el material de fricción puede incluir un recubrimiento de superficie, tal como tratamiento de CVD, en donde el tratamiento térmico se puede llevar a cabo simultáneamente al tratamiento de recubrimiento, o el tratamiento de recubrimiento de superficie se puede llevar a cabo antes del tratamiento térmico, por ejemplo, recubrimiento de la superficie de grafito con un precursor de carbono con carbonización posterior bajo gas inerte, siendo la carbonización en este caso el tratamiento térmico. De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el tratamiento de CVD, por ejemplo, utiliza un gas hidrocarburo amorfo, tal como metano, etano, propano, butano, benceno o tolueno, en presencia de un gas portador tal como nitrógeno o argón.

De acuerdo con una realización separada, el paso (b) comprende un tratamiento de CVD separado (que comprende un tratamiento térmico y un tratamiento de recubrimiento de superficie) y un tratamiento térmico separado (que no es parte de un tratamiento de CVD), como se describe anteriormente. En esta realización, el tratamiento térmico es independiente del tratamiento de CVD, y ambos tratamientos se pueden llevar a cabo posteriormente entre sí, con o sin cualquier otro paso intermedio tal como enfriamiento, templado o tratamiento químico.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito proporcionado comprende un grafito natural y el paso (b) incluye un tratamiento térmico y un tratamiento de recubrimiento de superficie.

De acuerdo con una realización adicional, el paso (b) del método puede incluir un primer tratamiento térmico, que es parte de un tratamiento de recubrimiento de superficie (tal como recubrimiento de CVD o recubrimiento de brea con carbonización posterior) y un segundo tratamiento térmico (que no es parte de un tratamiento de recubrimiento de superficie), cuyo segundo tratamiento térmico se puede llevar a cabo antes o después del tratamiento de recubrimiento de superficie. De acuerdo con una realización adicional, el segundo tratamiento térmico es un tratamiento posterior.

De acuerdo con una realización adicional, el paso (b) del método puede no incluir un tratamiento de recubrimiento de superficie.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito proporcionado comprende un grafito sintético y el paso de procedimiento (b) puede comprender o no un tratamiento de recubrimiento de superficie, tal como un tratamiento de CVD.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan varios otros materiales para formar un material de fricción, tal como, por ejemplo, aglutinantes de resina o cemento, trisulfuro de antimonio, cobre, sulfato de bario, polvos y fibras metálicas, fibras minerales, sulfuros de hierro, coque, otro grafito natural, sintético o expandido, carbonato de calcio, mica, talco y zirconio y similares.

También parte de la presente invención es el uso de los materiales gráficos tal como se describen en la presente en la formación de un material de fricción, y el uso del material de fricción en la formación de pastillas de freno para frenos de disco, frenos de tambor o embragues, y para su aplicación en vehículos tal como automóviles, incluidos automóviles eléctricos, vehículos de carga pesada, ferrocarriles y similares.

Para los vehículos eléctricos, como no hay ruido proveniente del motor, es aún más ventajoso utilizar una pastilla de freno que genere un ruido reducido.

El material de fricción de acuerdo con la invención también se puede usar, por ejemplo, en cepillos de carbono y placas bipolares para celdas de combustible, o para frenos de disco, frenos de tambor o embragues, y para su aplicación en vehículos tal como automóviles, vehículos de carga pesada, molinos de viento, ferrocarriles y similares.

De acuerdo con una realización de la presente invención, el grafito proporcionado se puede utilizar, por ejemplo, en cepillos de carbono y placas bipolares para celdas de combustible, para compuestos de polímero autolubricante.

También forman parte de la presente invención métodos para mejorar el rendimiento de las pastillas de freno, que comprenden emplear un material de fricción de acuerdo con la presente invención, que incluye un grafito que tiene un valor  $c/2$  de 0,3358 nm o menos, tal como 0,3357 nm o menos, o 0,3356 nm o menos, y una recuperación elástica de 65

% o más. El rendimiento de la pastilla de freno se puede evaluar en términos de reducción de ruido, durabilidad, amortiguación de vibraciones, potencia de frenado, estabilización del coeficiente de fricción y similares.

5 También forman parte de la presente invención las pastillas de freno que comprenden el material de fricción de acuerdo con la invención.

#### Recuperación elástica de grafito

10 La recuperación elástica es una fuente de información con respecto a la resistencia de los polvos de grafito compactados. Se vierte una cantidad definida de polvo en una boquilla de 20 mm de diámetro. Después de insertar el punzón y sellar la boquilla, el aire se evacua de la boquilla. Se aplica una fuerza de compresión de 1,5 toneladas métricas que da como resultado una presión de  $0,477 \text{ t/cm}^2$  y se registra la altura del polvo. Esta altura se registra de nuevo después de que se haya liberado la presión. La recuperación elástica es la diferencia de altura en porcentaje con respecto a la altura bajo presión.

15 Espaciado entre capas  $c/2$  y grado de grafitización

20 El espacio entre capas  $c/2$  se determinó mediante difracción de rayos X. Se determinó la posición angular del pico máximo de los perfiles de reflexión [002] y, aplicando la ecuación de Bragg, se calculó el espaciado entre capas (Klug y Alexander, X-ray diffraction Procedures, John Wiley & Sons Inc., Nueva York, Londres (1967)). Para evitar problemas debido al bajo coeficiente de absorción de carbono, la alineación del instrumento y la no planaridad de la muestra, se añadió a la muestra un patrón interno, polvo de silicio, y se volvió a calcular la posición del pico de grafito con base en la posición del pico de silicio. La muestra de grafito se mezcló con el polvo estándar de silicio mediante la adición de una mezcla de poliglicol y etanol. La suspensión obtenida se aplicó posteriormente en una placa de vidrio por medio de una cuchilla con separación de  $150 \mu\text{m}$  y se secó.

25 La separación entre capas ( $d_{002}$ ) y el grado de grafitización ( $g$ ) están directamente relacionados por la siguiente ecuación:

$$30 \quad \text{Grado de grafitización } g = \frac{0,3440 - d_{002}}{(0,3440 - 0,3354)}$$

#### Grafito cristalito tamaño $L_c$

35 El tamaño de cristalito  $L_c$  se determina por análisis de los perfiles de difracción (002) y (004). Para la presente invención, se utiliza el método sugerido por Iwashita (N. Iwashita, C. Rae Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi y M. Inagaki, Carbon 42, 701-714 (2004)). El algoritmo propuesto por Iwashita ha sido desarrollado específicamente para materiales de carbono. Se miden los anchos de los perfiles de línea en la mitad máxima de la muestra y la referencia. Mediante una función de corrección, se puede determinar el ancho del perfil de difracción pura. El tamaño de cristalito se calcula posteriormente aplicando la ecuación de Scherrer (P. Scherrer, Gottinger-Nachrichten 2 (1918) p. 98).

#### 40 Densidad de xileno

El análisis se basa en el principio de exclusión líquida como se define en la norma DIN 51 901. Se pesan aproximadamente 2,5 g (precisión 0,1 mg) de polvo en un picnómetro de 25 mL. El xileno se agrega bajo vacío (15 Torr). Después de unas horas de permanencia bajo presión normal, el picnómetro se acondiciona y se pesa. La densidad representa la relación de masa y volumen. La masa viene dada por el peso de la muestra y el volumen se calcula a partir de la diferencia de peso del picnómetro lleno de xileno con y sin polvo de muestra.

#### 50 Área de superficie BET específica

El método se basa en el registro de la isoterma de absorción de nitrógeno líquido en el intervalo  $p/p_0 = 0,04 - 0,26$ , a 77 K. Siguiendo el procedimiento propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319), se puede determinar la capacidad de monocapa. Con base en el área de sección transversal de la molécula de nitrógeno, la capacidad de monocapa y el peso de la muestra, se puede calcular la superficie específica.

60 Cabe señalar que la presente invención puede comprender cualquier combinación de las características y/o limitaciones a las que se hace referencia en la presente memoria, excepto por las combinaciones de las características que son mutuamente excluyentes. La descripción anterior se refiere a realizaciones particulares de la presente invención con el propósito de ilustrarla. Será evidente, sin embargo, para un experto en la técnica, que muchas modificaciones y variaciones a las realizaciones descritas en la presente son posibles. Se propone que todas estas modificaciones y variaciones estén dentro del alcance de la presente invención, como se define en las reivindicaciones anexas.

## Ejemplos

**Ejemplo 1: grafito sintético recubierto con CVD hidrófobo, utilizando horno giratorio**

Se usó grafito sintético molido "Grafito SGA", que tiene una distribución de tamaño de partícula de  $D_{10}= 5 \mu\text{m}$  y  $D_{90}= 73 \mu\text{m}$ , como un material inicial para mejorar su recuperación elástica y otras propiedades para usarse como material de fricción que comprende grafito. El material de inicio se alimentó usando un solo tornillo en un reactor de horno giratorio calentado a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  de manera continua durante dos horas y produciendo aproximadamente 2000 g de material. El tratamiento de deposición química de vapor (CVD) se realizó usando una mezcla de hidrocarburo y gas inerte (precursor de carbono amorfo:  $\text{C}_3\text{H}_8$  (3 L/min) y gas portador:  $\text{N}_2$  (1 L/min)), alimentado en el reactor para mantener la presión en el reactor a 0 a 8 mbar por encima de la presión atmosférica. La inclinación del tubo se ajustó a  $4^\circ$  y la velocidad de rotación a 6 rpm, con un tiempo de residencia en el horno de aproximadamente 30 minutos. Para eliminar cualquier cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH), se aplicó un tratamiento adicional en un horno de mufla o en un horno giratorio a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ).

Las propiedades del material inicial no tratado "Grafito SGA" y del material de alta recuperación elástica obtenido "Grafito SG HSB A" se enumeran en la tabla 1:

Tabla 1

Grafito	SGA (comparativo)	SG HSB A (invención)
Tipo	sintético	sintético tratado
Humectabilidad	hidrófilo	hidrófobo
$D_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	5	8
$D_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	73	85
Recuperación elástica [%]	19,4	69,4
$L_c$ [nm]	150	150
$c/2$ [nm]	0,3358	0,3358
grado de grafitización [%]	95,3	95,3
Densidad de xileno [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	2,25	2,25
B.E.T. [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	6	2,4

**Ejemplo 2: grafito natural recubierto con CVD hidrófilo, utilizando horno giratorio y tratamiento térmico adicional**

Se usó grafito natural escamoso "Grafito NGB", que tiene una distribución de tamaño de partícula de  $D_{10}= 6 \mu\text{m}$  y  $D_{90}= 42 \mu\text{m}$ , como un material inicial para un material de fricción gráfitico hidrófilo, basado en un grafito natural tratado con una alta recuperación elástica. El material de inicio se alimentó continuamente usando en un reactor de horno giratorio calentado externamente a  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  durante dos horas y produciendo aproximadamente 700 g de material. El tratamiento de deposición química de vapor (CVD) se realizó usando una mezcla de hidrocarburo y gas inerte (precursor de carbono amorfo:  $\text{C}_3\text{H}_8$  (3 L/min) y gas portador:  $\text{N}_2$  (1 L/min)), alimentado en el reactor para mantener la presión en el reactor a 0 a 8 mbar por encima de la presión atmosférica. La inclinación del tubo se ajustó a  $4^\circ$  y la velocidad de rotación a 6 rpm, con un tiempo de residencia en el horno de aproximadamente 30 minutos.

Para mejorar la humectabilidad del "Grafito NGB" modificado con CVD obtenido, se añadió un paso de proceso adicional sobre el Ejemplo 1. El "Grafito NGB" modificado con CVD obtenido se introdujo en el horno giratorio calentado a  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  y se llenó con una atmósfera que contenía oxígeno (flujo de aire sintético de 2 L/min) con una inclinación ajustada a  $6^\circ$  y una velocidad de rotación de 6 rpm. 350 g de material se introdujeron en aproximadamente 30 minutos.

Las propiedades del material inicial no tratado "Grafito NGB" y del material de alta recuperación elástica obtenido "Grafito NG HSB B" se enumeran en la tabla 2:

Tabla 2

Grafito	NGB (comparativo)	NG HSB B (referencia*)
Tipo	natural	natural tratado

Humectabilidad	hidrófilo	hidrófilo
D <sub>10</sub> [μm]	6	7
D <sub>90</sub> [μm]	42	45
Recuperación elástica [ %]	6,7	55,6
L <sub>c</sub> [nm]	450	370
c/2 [nm]	0,3356	0,3355
grado de grafitización [ %]	97,7	98,8
Densidad de xileno [g/cm <sup>3</sup> ]	2,25	2,256
B.E.T. [m <sup>2</sup> /g]	4,5	4,5
*) no de acuerdo con la invención		

**Ejemplo 3: grafito sintético tratado con CVD, utilizando lecho fluidizado**

5 Se usó grafito sintético en forma de patata "Grafito PSG", que tiene una distribución de tamaño de partícula de D<sub>10</sub>= 7 μm y D<sub>90</sub>= 36 μm, como un material inicial para un proceso de lote de lecho fluidizado. El material inicial (8500 g) se cargó en un reactor de lecho fluidizado, que luego se calentó a 920°C bajo una atmósfera de nitrógeno. El tratamiento de CVD se realizó usando una mezcla de hidrocarburo y gas inerte (precursor de carbono amorfo: tolueno C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> y gas portador: N<sub>2</sub>) durante 260 minutos. Después, el reactor y el grafito tratado se enfriaron bajo una atmósfera de nitrógeno. Cuando el material alcanzó la temperatura ambiente, se descargó del lecho fluidizado.

10 Las propiedades del material inicial no tratado "Grafito PSG" y del material de alta recuperación elástica obtenida "Grafito PSG HSB C" se enumeran en la tabla 3:

Tabla 3

Grafito	PSG (comparativo)	PSG HSB C (invención)
Tipo	sintético	sintético tratado
Humectabilidad	hidrófilo	hidrófobo
D <sub>10</sub> [μm]	7	8
D <sub>90</sub> [μm]	36	34
Recuperación elástica [ %]	11,7	72,8
L <sub>c</sub> [nm]	170	160
c/2 [nm]	0,3357	0,3357
grado de grafitización [ %]	96,5	96,5
Densidad de xileno [g/cm <sup>3</sup> ]	2,26	2,254
B.E.T. [m <sup>2</sup> /g]	6,9	1,8

15 **Ejemplo 4: grafito sintético tratado térmicamente, utilizando horno de caja**

20 Se colocaron aproximadamente 450 g de grafito sintético molido "GRAFITO PSG" (ver Ejemplo 3) en un crisol y se colocaron en un horno de caja hermético al gas de alta temperatura. El material inicial que tiene una recuperación elástica de 12 % se calentó con una rampa de aumento de 10 °C/min a 1500 °C. Esto se realizó bajo un flujo constante de nitrógeno de 10 L/min. Al alcanzar los 1500 °C, la temperatura se mantuvo durante un tiempo de permanencia de 60 minutos. Después, la muestra se enfrió en una atmósfera de nitrógeno (aún bajo flujo de 10 L/min), se descargó y se analizó una vez que se alcanzó la temperatura ambiente.

25 Las propiedades del material inicial no tratado "GRAFITO PSG" y del material de alta recuperación elástica tratada

térmicamente "GRAFITO PSG HSB HT" se enumeran en la tabla 4:

Tabla 4

Grafito	PSG (comparativo)	PSG HSB HT (referencia *)
Tipo	sintético	sintético tratado
Humectabilidad	hidrófilo	hidrófilo
$D_{10}$ [ $\mu\text{m}$ ]	6	8
$D_{90}$ [ $\mu\text{m}$ ]	37	34
Recuperación elástica [ %]	12,3	53,2
$L_c$ [nm]	145	
$c/2$ [nm]	0,3357	$\leq 0,3357$
grado de grafitización [ %]	96,5	
B.E.T. [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	7,4	7,6
*) no de acuerdo con la invención		

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Material de fricción, el material de fricción que comprende grafito que tiene un  $c/2$  de 0,3358 nm o menos, tal como 0,3357 nm o menos, o 0,3356 nm o menos, y una recuperación elástica de 65 % o más.
2. Material de fricción de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el grafito tiene un grado de grafitización de 95,3 % o más, tal como 96 % o más, tal como 97 % o más.
- 10 3. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el grafito tiene una densidad de xileno de  $2,0 \text{ g/cm}^3$  o más, tal como, por ejemplo, una densidad de xileno de  $2,1 \text{ g/cm}^3$  o más, tal como, por ejemplo, una densidad de xileno de  $2,2 \text{ g/cm}^3$  o más, tal como, por ejemplo, una densidad de xileno de  $2,23 \text{ g/cm}^3$  o más.
- 15 4. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el grafito tiene una cristalinidad ( $L_c$ ) de 50 nm o más.
- 20 5. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el grafito tiene un área de superficie BET de  $9 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos, tal como por ejemplo un área de superficie BET de  $8,0 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos, o un área de superficie BET de  $7,0 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos, o un área de superficie BET de  $6,0 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos, o un área de superficie BET de  $5,0 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos, o un área de superficie BET de  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos, o incluso un área de superficie BET de  $4,0 \text{ m}^2/\text{g}$  o menos.
- 25 6. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde el grafito es un grafito modificado en la superficie, tal como, por ejemplo, un grafito natural modificado en la superficie o un grafito sintético modificado en la superficie, o mezclas de los mismos, tal como, por ejemplo, un grafito modificado en la superficie mediante un tratamiento térmico y opcionalmente mediante un grafito recubierto con tratamiento de recubrimiento de superficie.
- 30 7. Material de fricción de acuerdo con la reivindicación 6, en donde la modificación de superficie del grafito incluye una modificación de superficie mediante tratamiento térmico y/o un tratamiento de recubrimiento de superficie, tal como un recubrimiento de superficie obtenido mediante un proceso de deposición química de vapor (CVD), opcionalmente, en donde la modificación de superficie incluye un tratamiento adicional para aumentar la humectabilidad, tal como, por ejemplo, un tratamiento de oxidación, y en donde el recubrimiento de superficie se puede realizar simultáneamente con o por separado del tratamiento térmico, tal como, por ejemplo, posteriormente al tratamiento térmico.
- 35 8. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende de 0,1 % en peso a 30 % en peso del grafito como se define en cualquier reivindicación anterior, con base en el peso total del material de fricción.
- 40 9. El material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene un contenido de cobre de 5 % en peso o menos, por ejemplo, un contenido de cobre de 0,5 % en peso o menos.
10. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que tiene una conductividad térmica en el plano de  $1,5 \text{ W/mK}$  o más, como se mide de acuerdo con ASTM E1461 usando Laserflash por NETZSCH LFA447.
11. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior que tenga un coeficiente de fricción de 0,5 o menos.
- 45 12. Material de fricción de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende además uno o más seleccionados de los grupos que consisten en aglutinantes de resina o cemento, trisulfuro de antimonio, cobre, sulfato de bario, polvos y fibras metálicas, fibras minerales, sulfuros de hierro, coque, otro natural, sintético, grafito expandido, carbonato de calcio, mica, talco y zirconio.
- 50 13. Método para fabricar un material de fricción de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende los pasos de
- (a) proporcionar un grafito,
- (b) someter el grafito proporcionado en el paso (a) a un tratamiento térmico a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  o más durante 30 minutos o más;
- 55 (c) mezclar el grafito tratado obtenido al final del paso (b) con ingredientes adicionales y tratar para formar un material de fricción, tal como mediante moldeo por compresión, o moldeo por compresión en caliente o curado por tratamiento térmico, o combinaciones de los mismos.
14. Método de acuerdo con la reivindicación 13, en donde el grafito proporcionado en el paso (a) se selecciona de un grafito natural, un grafito sintético o mezclas de los mismos.
- 60 15. Método de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, en donde el tratamiento térmico en el paso (b) incluye un tratamiento de recubrimiento de superficie, tal como un tratamiento de CVD o un tratamiento de recubrimiento de carbono amorfo.

16. Método de acuerdo con la reivindicación 15, en el tratamiento térmico incluye

un primer tratamiento térmico, que es parte de un tratamiento de recubrimiento de superficie, tal como recubrimiento de CVD o recubrimiento de brea con carbonización posterior, y

5 un segundo tratamiento térmico que no forma parte de un tratamiento de recubrimiento de superficie y que se puede llevar a cabo antes o después del primer tratamiento térmico, por ejemplo, como un postratamiento.

17. Método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el segundo tratamiento térmico no incluye un tratamiento de recubrimiento de superficie tal como un tratamiento de CVD.

10

18. Uso de un material de fricción como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en la producción de pastillas de freno, por ejemplo, en la producción de pastillas de freno bajas en cobre, o en la producción de pastillas de freno libres de cobre.

15

19. Uso de un material de fricción como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en cepillos de carbono, placas bipolares para celdas de combustible, frenos de disco, frenos de tambor o embragues, para su aplicación en automóviles, vehículos de carga pesada, molinos de viento o ferrocarriles.

20

20. Pastilla de freno que comprende un material de fricción como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, opcionalmente para uso en un vehículo eléctrico.