(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Januar 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/016015 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 13/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/061034

(22) Internationales Anmeldedatum:
29. Mai 2013 (29.05.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 212 981.2 24. Juli 2012 (24.07.2012) DE

(71) Anmelder: **SCHAEFFLER TECHNOLOGIES AG & CO. KG** [DE/DE]; Industriestraße 1-3, 91074 Herzogenaurach (DE).

(72) Erfinder: **WINDRICH, Jürgen**; Bgm.-Weidemaier-Straße 10, 69181 Leimen (DE). **HOSENFELDT, Tim Matthias**; Drosselweg 8, 90480 Nürnberg (DE). **SCHILLINGER, Helmut**; Buchenstraße 13, 91074 Herzogenaurach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

WO 2014/016015 A2

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AN ANTIFRICTION COATING AND DIP VARNISH THEREFOR

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR ERZEUGUNG EINER GLEITLACKSCHICHT UND TAUCHLACK HIERZU

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an antifriction coating on a workpiece made of steel using a dip varnish containing cationic functional groups, and a dip varnish therefor. To be able to produce thin antifriction coatings with an even coating thickness, a tribologically active pigment is added to the dip varnish for producing the antifriction coating with a reduced coefficient of friction, and the antifriction coating is applied to the workpiece by means of a cathodic dip varnish method at direct voltage, the antifriction coating being applied to the workpiece by means of cations.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Gleitlackschicht auf einem Werkstück aus Stahl unter Verwendung eines kationische funktionelle Gruppen enthaltenden Tauchlacks und einen Tauchlack hierzu. Um dünnen Gleitschichten mit gleichmäßiger Schichtdicke herstellen zu können, werden dem Tauchlack zur Erzeugung der Gleitlackschicht mit einem verminderten Reibbeiwert ein tribologisch aktives Pigment beigemengt und die Gleitlackschicht in einem kathodischen Tauchlackverfahren unter Gleichspannung bei kationischer Beschaltung des Werkstücks auf das Werkstück aufgebracht.

Bezeichnung der Erfindung

Verfahren zur Erzeugung einer Gleitlackschicht und Tauchlack hierzu

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer Gleitlackschicht auf einem Werkstück aus Stahl unter Verwendung eines kationische, kataphoretische oder autophoretische funktionelle Gruppen enthaltenden Tauchlacks und einen Tauchlack hierzu.

Hintergrund der Erfindung

Tribologisch belastete Bauteile, beispielsweise Lagerringe von Gleit- oder Wälzlagern, Steuerkolben von Ventilen, Büchsen beispielsweise von Kreuzgelenken und dergleichen müssen neben der Reib- beziehungsweise Wälzbelastung zunehmend elektrisch isolierend ausgelegt werden. Hierzu können bei Hinnahme von Schichtabweichungen keramische Beschichtungen vorgesehen werden. Weiterhin können Pulverbeschichtungen und andere Feststoffbeschichtungen vorgesehen werden, die den Anforderungen von gleichmäßigen, dünnen Schichten beispielsweise im Bereich von 1 bis 10 Mikrometern nicht gerecht werden. Weiterhin sind derartige Beschichtungsmethoden auf Materialzusammensetzungen des Werkstücks begrenzt, die nicht kostengünstige Stähle wie beispielsweise 16MnCr5, C45, 100Cr6, 31CrMoV9, 80Cr2 und dergleichen umfassen. Weiterhin können beispielsweise tribologisch vorteilhafte metallhaltige Kohlenstoffschichten (a-C:Me), die mittels Bedampfung aufgebracht werden, aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit nicht eingesetzt werden. Metallfreie Kohlenstoffschichten (a-C:H, a-C:H:a, ta.C:H, ta-C) wiederum eignen sich bezüglich ihrer Isolationseigenschaften und tribologischen Eigenschaften, weisen aber unzureichende mechanische Eigenschaften auf.

Weiterhin sind beispielsweise aus der DE 102 35 117 A1 eine Vorrichtung mit optimierten Anoden, aus den Dokumenten US 3,799,854, US 3,984,299, US 4,031,050, US 4,332,711 und DE 31 08 073 A1 kathodische Tauchlackverfahren und Tauchlacke bekannt, mittels derer gleichmäßige und ausreichend dünne Lackschichten auf Werkstücken aus Stahl herstellbar sind. Die tribologischen Eigenschaften dieser Lackschichten sind jedoch nicht ausreichend.

Aufgabe der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist daher, ein Verfahren zur Erzeugung ausreichend fester, dünner und reproduzierbarer Gleitschichten und ein entsprechendes Beschichtungsmittel zur Durchführung des Verfahrens vorzuschlagen.

Allgemeine Beschreibung der Erfindung

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß den Merkmalen des Anspruchs 1 und einen Tauchlack gemäß den Merkmalen des Anspruchs 8 gelöst. Die von diesen Ansprüchen abhängigen Unteransprüche geben vorteilhafte Ausführungsformen wieder.

Das vorgeschlagene Verfahren zur Erzeugung einer tribologisch vorteilhaften, elektrisch isolierenden und ausreichend mechanischen Belastbarkeit wird in Form eines elektrophoretischen Tauchlackverfahrens zur Erzeugung einer Gleitlackschicht auf einem Werkstück aus Stahl unter Verwendung eines kationische, kataphoretische oder autophoretische funktionelle Gruppen enthaltenden Tauchlacks vorgesehen, wobei dem Tauchlack zur Erzeugung der Gleitlackschicht mit einem verminderten Reibbeiwert ein tribologisch aktives Pigment beigemengt wird und die Gleitlackschicht unter Gleichspannung bei kationischer Beschaltung oder mittels eines stromlosen Verfahrens (ACC) des Werkstücks auf das Werkstück aufgebracht wird. In entsprechender Weise können kataphoretische oder autophoretische Beschichtungen vorgesehen sein. Durch die Beimengung des tribologisch aktiven Pigments, welches bei geeignetem Anteil von beispielsweise 0,05 bis 5 Gewichtsprozent keine Stö-

rung des Gefüges eines Bindemittels der Gleitlackschicht, beispielsweise ein Kunststoffharz und dergleichen verursacht sondern in dessen Gitter quasi als Schmierstoffdepot untergebracht ist. Hierdurch vermindert das Schmierstoffpigment den eigentlichen Reibbeiwert des Bindemittels, so dass dieses trotz geringer Schichtdicke des Gleitschichtbelags von beispielsweise 1 bis 10 Mikrometern abriebfest ausgebildet werden kann.

Das das Schmierstoffpigment bildende tribologisch aktive Pigment kann aus Polytetrafluorethylen (PTFE) in Pulverform oder beispielsweise in Wasser oder verdünnter Säure wie Essigsäure dispergiert gebildet sein. Zusätzlich kann dem Schmierstoffpigment feinverteiltes Bornitrid beigefügt sein. Die Partikelgröße des Schmierstoffpigments beträgt vorteilhafterweise 5 bis 30 Mikrometer. Eine Dispersion des Schmiermittelpigments kann beispielsweise aus 0,1 bis 5 Gewichts-% handelsüblich erhältlichem CERFLON(®)-Pulver und/oder einer unter Aufbereitung auf einen kathodischen Tauchlack-Prozess handelsüblich unter der Bezeichnung Algoflon(®) D1223X hergestellt werden. Das pulverförmige oder bevorzugt dispergierte Schmierstoffpigment wird beispielsweise unter Rühren einer Bindemitteldispersion beigemengt. Diese kann zur besseren Verarbeitbarkeit eines Tauchlacks beispielsweise mit Wasser und/oder Säure auf einen vorgegebenen Festkörpergehalt von beispielsweise 30 Gewichts-% eingestellt werden. Um die Schmierstoffkomponente mit dem Bindemittel zu vernetzen, können beispielsweise durch chemisches Pfropfen an dem Molekülgerüst des PTFE funktionelle Gruppen, beispielsweise Säurereste, Hydroxylreste, Aminoreste oder dergleichen vorgesehen werden, die mit funktionellen Gruppen des Bindemittels, beispielsweise Ester-, Amidgruppen und dergleichen chemisch vernetzen. Zur weiteren Steigerung der Härte und damit Verschleißfestigkeit des Gleitschichtbelags kann ein Härter, beispielsweise in Form von einer Siliziumdioxid-Komponente, beispielsweise Partikel mit geringem Durchmesser in die Bindemitteldispersion eingebracht werden und gegebenenfalls mit dem Bindemittel verankert werden. Hierzu kann beispielsweise vorgesehen sein, Siliziumdioxid-Komponente zu silanisieren und mittels dieser Silanisierung eine chemische Verbindung zu funktionellen Gruppen des Bindemittels herzustellen.

Die Herstellung des Tauchlacks aus der Bindemitteldispersion, dem Schmiermittelpigment, gegebenenfalls einem Härter und einem farbgebenden Farbpigment erfolgt durch Einstellen eines vorgegebenen Gehalts dieser und eines vorgegebenen sauren pH-Werts mittels Wasser und bevorzugt Essigsäure.

Vor der Beschichtung von Werkstücken wird der auf diese Weise hergestellte Tauchlack bevorzugt mittels Rühren beispielsweise über drei Tage gealtert. Die Werkstücke können weiterhin in vorteilhafter Weise zur Erzielung einer besseren Haftung des Tauchlacks beziehungsweise des Bindemittels silanisiert werden.

Die Beschichtung erfolgt in Wannen, in welchen eine Anordnung der Anoden bevorzugt so ausgebildet ist, dass deren Form der räumlichen Außenoberfläche des Werkstücks folgt, so dass gleichmäßig geringe Abstände zwischen dem als Kathode geschalteten Werkstück und einer oder mehreren Anoden vorgesehen werden können. Die Anoden können zur Verbesserung deren Beständigkeit mit Titan beschichtet oder aus Titan gebildet sein. Die Anode(n) können als für Vor- und Rücklauf vorgesehene Anolytzellen ausgebildet sein. Durch Anlegen einer Gleichspannung von beispielsweise 300 V über eine Dauer von beispielsweise 2 Minuten kann infolge der kathodischen Ausbildung des Bindemittels des Tauchlacks eine Koagulation an der Oberfläche des Werkstücks vorgesehen werden. Infolge der gleichmäßig an dem Werkstück auftretenden Oberflächenladungen, die an blanken Stellen größer als an bereits beschichteten Stellen sind, kann eine sehr homogene, dünne, aus dem Bindemittelgerüst gebildete Gleitlackschicht erzielt werden. Durch die Vermengung des Schmierstoffpigments sowie gegebenenfalls des Härters und/oder Farbpigments mit dem Bindemittel in der Bindemitteldispersion werden diese in das an der Oberfläche des Werkstücks aus dem Bindemittel gebildete Bindemittelgerüst eingebaut und dort ausreichend fest deponiert. Eine Verbesserung der Festigkeit des Bindemittelgerüsts kann durch nachträgliches Brennen bei beispielsweise 175°C über einen Zeitraum von beispielsweise 20 Minuten erfolgen.

Der für das vorgeschlagene Verfahren vorteilhafte Tauchlack zur Erzeugung einer tribologisch aktiven, elektrisch isolierenden und abriebfesten Gleitlackschicht besteht zumindest aus einer mit kationisch, kataphoretisch oder au-

tophoretisch wirksamen funktionellen Gruppen versehenem Kunstharz gebildeten Bindemitteldispersion in einem Anteil von zumindest 36 Gewichts-% und zumindest 2 Gewichts-% tribologisch aktivem Pigment in einer essigsauren wässrigen Dispersion.

Nachfolgend werden bevorzugte Rezepturen einer Bindemitteldispersion und eines aus dieser hergestellten Tauchlacks explizit beschrieben:

Bindemitteldispersion:

5-10 Gewichts-% Schmierstoffpigment werden mit 0,1 bis 0,25 Gewichts-% Essigsäure (10%ig) und 3 bis 10 Gewichts-% entionisiertem Wasser vermischt. Die daraus entstehende Mischung wird langsam, beispielsweise mittels eines Tropftrichters zu 80 bis 90 Gewichtsprozent einer Dispersion eines Epoxidharzes mit betreffend Funktion und Anteil bekanntem Umfang an kationisch, kataphoretisch wirksamen Funktionsgruppen zugefügt. Danach erfolgt eine Einstellung eines Festkörpergehalts von 30 Gewichts-% mittels 3 bis 10 Gewichts-% entionisiertem Wasser.

Herstellung eines Tauchlacks:

Vorlage von 30 bis 40 Gewichts-% entionisiertem Wasser,
Ansäuerung mit 0,5 Gewichts-% Essigsäure (10%ig),
Zugabe von 40 bis 50 Gewichts-% der vorstehenden Bindemitteldispersion,
Zugabe von 15 Gewichts-% farbgebendem Pigment,
Auffüllung mit 5 Gewichts-% entionisiertem Wasser.

In alternativer Ausführung kann auf einen handelsüblichen, nicht für ein kationisch, kataphoretisch oder autophoretisch wirksames Tauchlackverfahren geeigneten PTFE-Gleitlack beispielsweise zur Herstellung dicker Gleitschichten durch Aufsprühen und dergleichen zurückgegriffen werden und dieser zu einem dem kationisch, kataphoretisch oder autophoretisch wirksamen Tauchverfahren zugänglichen Tauchlack modifiziert werden. Hierzu kann beispielsweise ein handelsüblicher, wasserlöslicher PTFE-Gleitlack (Klübertop-Reihe der Fa. Klüber Lubrication München KG) verwendet werden. Gemäß einer vorteilhaften Rezeptur werden hierzu 20 Gewichts-% des PTFE-Gleitlacks mit 10 Gewichts-% der zuvor beschriebenen Dispersion des Schmiermittelpigments aus CERFLON(®)-Pulver und/oder Algoflon(®) D1223X langsam vermischt und

mit 70 Gewichts-% entionisiertem Wasser aufgefüllt. Anschließend wird mit Essigsäure (10%ig bis 20%ig) auf einen für Tauchlacke vorteilhaften pH-Wert angesäuert.

Mittels beispielsweise 5 Mikrometer starker, auf diese Weise hergestellter Gleitlackschichten können bei Reibkräften von 10N/mm^2 Reibbeiwerte zwischen 0,1 und 0,2, insbesondere zwischen 0, 1 und 0,2 und Verschleißzeiten von ca. 60 Minuten nach DIN 51 834 erzielt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren in Form eines elektrophoretischen Tauchlackverfahrens zur Erzeugung einer Gleitlackschicht auf einem Werkstück aus Stahl unter Verwendung eines kationische, kataphoretische oder autophoretische funktionelle Gruppen enthaltenden Tauchlacks, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem Tauchlack zur Erzeugung der Gleitlackschicht mit einem verminderten Reibbeiwert ein tribologisch aktives Pigment beigemengt wird und die Gleitlackschicht unter Gleichspannung bei bestromter oder stromloser Beschaltung des Werkstücks auf das Werkstück aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das tribologisch aktive Pigment mit Wasser und verdünnter organischer Säure vermischt und dieses Gemisch unter Rühren einer Bindemitteldispersion beigemengt und anschließend die Bindemitteldispersion mit Wasser auf einen vorgegebenen Festkörpergehalt eingestellt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Bindemitteldispersion ein Härter auf Basis einer silanisierten Siliziumdioxid-Komponente beigefügt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Tauchlack unter weiterer Zugabe von Wasser und organischer Säure und gegebenenfalls Zugabe eines Farbpigments zu der Bindemitteldispersion hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Tauchlack vor einer Abscheidung auf dem Werkstück mittels Rühren gealtert wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Werkstück vor dem Abscheiden des Tauchlacks silanisiert wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gleitlackschicht nach dem Abscheiden auf dem Werkstück eingebrannt wird.

8. Tauchlack zur Erzeugung einer Gleitlackschicht mittels des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7 zumindest bestehend aus einer mit kationisch, kataphoretisch oder autophoretisch wirksamen funktionellen Gruppen versehenem Kunstharz gebildeten Bindemitteldispersion in einem Anteil von zumindest 36 Gewichts-% und zumindest 2 Gewichts-% tribologisch aktivem Pigment in einer essigsauren wässrigen Dispersion.

9. Tauchlack nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass das tribologisch aktive Pigment aus einer Polytetrafluorethylen-Dispersion gebildet ist.

10. Tauchlack nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Bindemitteldispersion ein aus silanisiertem Siliziumdioxid gebildeter Härter beigefügt ist.