



(10) **DE 10 2012 010 603 B4** 2013.11.21

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 010 603.3**

(22) Anmeldetag: **30.05.2012**

(43) Offenlegungstag: **03.01.2013**

(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **21.11.2013**

(51) Int Cl.: **F16J 15/10 (2012.01)**
C23C 16/30 (2012.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(66) Innere Priorität:
10 2011 107 341.1 29.06.2011

(73) Patentinhaber:
Carl Freudenberg KG, 69469, Weinheim, DE

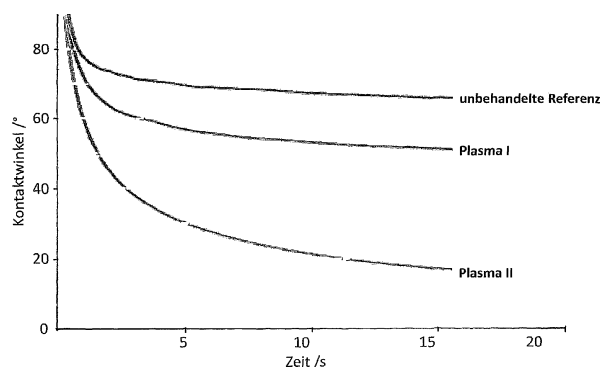
(72) Erfinder:
Leitner, Helmut, Dr., 69502, Hemsbach, DE;
Prem, Erich, 69502, Hemsbach, DE; Rutz,
Stephan, 69469, Weinheim, DE; Riehm, Till,
Dr., 68163, Mannheim, DE; Kubasch, Julia, Dr.,
68163, Mannheim, DE; Lange, Birger, Dr., 64295,
Darmstadt, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE	100 34 737	A1
DE	10 2005 025 253	A1
DE	10 2007 022 787	A1
DE	10 2008 002 515	A1
EP	2 280 201	A1
WO	97/ 01 656	A1

(54) Bezeichnung: **Beschichteter Dichtungsartikel**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein beschichteter Dichtungsartikel, umfassend einen elastomeren Grundkörper, der mindestens teilweise mit einer Beschichtung versehen ist, wobei der Grundkörper im unbeschichteten Zustand eine Oberflächenenergie von weniger als 50 mN/m aufweist und die Beschichtung eine Oberflächenenergie von mehr als 50 mN/m aufweist. Die Erfindung betrifft auch Verwendungen der Dichtungsartikel in Gegenwart von Schmierstoffen, die Herstellung der Dichtungsartikel und Vorrichtungen, welche die Dichtungsartikel enthalten.



Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft beschichtete Dichtungsartikel und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die Erfindung betrifft auch Verwendungen der Dichtungsartikel und Vorrichtungen, welche die Dichtungsartikel enthalten.

Stand der Technik

[0002] Dichtringe und andere Dichtungsartikel bestehen im Allgemeinen aus elastomeren Kunststoffen, die wegen ihrer Elastizität gute dichtende Eigenschaften aufweisen. Sie müssen eine Vielzahl von Eigenschaften in sich vereinen, um den dauerhaften Betrieb zu gewährleisten. So müssen Dichtungen an beweglichen Bauteilen, wie Achsen, Lagern oder Kolben, gute tribologische Eigenschaften aufweisen. Die Tribologie bezeichnet das Gebiet wechselwirkender Oberflächen in relativer Bewegung.

[0003] Dichtungsartikel werden im Allgemeinen in Verbindung mit Schmierstoffen eingesetzt. Die Dichtungsartikel sollen unter anderem eine geringe Reibung und einen niedrigen Verschleiß aufweisen. Sie sollen auch inert gegenüber den Schmierstoffen sein, um eine hohe Lebensdauer der Dichtungsartikel zu ermöglichen. Wenn ein elastomerer Dichtungsartikel nicht inert gegenüber dem Schmierstoff ist, kann dies unter anderem zum Verhärten, Erweichen, Quellen oder Schrumpfen des elastomeren Werkstoffes führen.

[0004] In der Praxis ist es problematisch, die genannten unterschiedlichen und zum Teil gegenläufigen Eigenschaften von Dichtungsartikeln in optimaler Weise in Einklang zu bringen. Beispielsweise führen Schmierstoffe, die eine geringe Reibung in der Verzahnung von Getrieben bewirken, oft zu einem hohen Verschleiß der Dichtung, da sie unter den Einsatzbedingungen das Dichtungsmaterial angreifen. Dies kann kurzfristig zu Undichtigkeiten im System führen.

[0005] Da Dichtungsartikel, wie Dichtringe, für eine Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen unter verschiedenen Einsatzbedingungen benötigt werden, besteht ein grundsätzliches Bedürfnis nach neuen Dichtungsartikeln mit verbesserten und optimierten Eigenschaften. Insbesondere besteht ein Bedürfnis nach Dichtungsartikeln, welche gute tribologische Eigenschaften in Verbindung mit einer hohen Stabilität aufweisen.

[0006] Ein besonderes Problem stellen Dichtungen von Vorrichtungen, wie Getrieben oder Motoren, in Gegenwart von Schmierstoffen dar. Als Schmierstoffe werden üblicherweise Mineralöle oder synthetische Öle, wie Polyalphaolefinöle oder Polyglykolöle, eingesetzt. Die Optimierung der Dichtungseigenschaften ist von hoher Bedeutung, um einen hohen Wirkungsgrad zu erreichen und damit Energie einzusparen sowie den reibungslosen Betrieb über lange Zeiträume zu gewährleisten. Beispielsweise kann die Reibung in der Verzahnung von Schneckengetrieben durch den Einsatz von synthetischen Getriebeölen reduziert werden. Die Reibungsreduzierung beeinflusst einerseits direkt die Temperatur des Schmierstoffes, die dadurch gesenkt wird, und andererseits den Wirkungsgrad des Getriebes, der dadurch erhöht wird. Bereits die Verringerung der Betriebstemperatur des Schmierstoffes um nur 10 K kann die Lebensdauer des Schmierstoffes und der Dichtung verdoppeln. Daher ist die Optimierung der tribologischen Eigenschaften bei solchen Dichtungsanwendungen von hoher Bedeutung.

[0007] Besonders Polyglykolöle zeigen innerhalb der Klasse der synthetischen Getriebeöle ideale Eigenschaften zur Verbesserung des Wirkungsgrades von Getrieben. Sie sind aber wegen ihres chemischen Aufbaus nur mit wenigen Dichtungsmaterialien kompatibel. Allgemein müssen Dichtungsmaterialien bei den Einsatzbedingungen, wie z. B. der Einsatztemperatur, gegenüber Schmierstoffen chemisch inert sein, um das Eigenschaftsprofil des Materials und damit auch die Funktion der Dichtung zu erhalten. Durch Quellung des Dichtungsmaterials mit dem Schmierstoff kann die Dichtung beispielsweise ihre Form verlieren und erweichen, so dass sie ihre Dichtfunktion nicht mehr erfüllen kann.

[0008] Insbesondere bei Dichtringen, die in geschmierten Systemen eingesetzt werden, wie Radialwellendichtringen, ist es von hoher Bedeutung, die ausreichende Versorgung mit einem Schmierstoff bei gleichzeitig hoher Stabilität des Dichtungsmaterials gegenüber dem Schmierstoff zu gewährleisten. Bei unzureichender Versorgung des elastomeren Dichtringes mit dem Schmierstoff tritt eine Mangelschmierung und gegebenenfalls ein Trockenlaufen der Dichtlippe auf, was zu einer erhöhten Reibung zwischen der Dichtlippe und der Wellenoberfläche als Gegenauflage führt. Die hohe Reibung wiederum führt zu einer lokalen Temperaturer-

höhung unter der Dichtlippe sowie einem starken Verschleiß an der Dichtlippe und der Welle. Dadurch kann der Ausfall des Dichtungssystems ausgelöst werden und eine Leckage auftreten.

[0009] Im Stand der Technik wird zur Verbesserung der Stabilität des Dichtungsartikels vorgeschlagen, elastomere dichtende Grundkörper mit einer Beschichtung auszustatten. Die DE 10 2005 025 253 A1 betrifft Dichtungen für Klappenventile, die mit einer Beschichtung versehen sind, die mittels Plasmapolymersation aufgetragen wird. Die silikonbasierte Beschichtung führt dabei zu einem reduzierten Drehmoment zwischen der Dichtung und der zu dichtenden Vorrichtung und verbessert auch die Stabilität des Dichtungsartikels, da die Quellung bei Kontakt mit flüssigen Medien verringert wird.

[0010] Elastomere Dichtungen mit silikonbasierten Beschichtungen werden auch in der DE 10 034 737 A1 offenbart. Dabei erfolgt der Aufbau der Beschichtung in Form eines Gradienten, um die Stabilität zu verbessern.

[0011] Die DE 10 2008 002 515 A1 offenbart einen Dichtungsartikel aus einem elastomeren Grundkörper und einer durch Plasmapolymersation hergestellten Beschichtung, die aus Kohlenstoff, Silicium, Sauerstoff und Wasserstoff in einem vorgegebenen Verhältnis besteht. Auch in diesem Dokument wird auf die besonderen Schwierigkeiten hingewiesen, die Optimierung der Eigenschaften einer elastomeren Dichtung insbesondere hinsichtlich Abriebfestigkeit, Reibungsreduktion, Wärmeleitfähigkeit, Temperaturstabilität, chemischer Stabilität und Elastizität zu erreichen. Die Oberflächenenergie der Beschichtung soll zwischen 25 und 40 mN/m und die Härte zwischen 0,1 und 5 GPa eingestellt werden (Abschnitt [0025]). Dadurch soll eine gute Benetzbarkeit der Beschichtung gewährleistet werden. Gleichzeitig soll die geringe Oberflächenenergie das Ablagern von Abbauprodukten des Öls im Dichtspalt verhindern. Die höhere Härte der Beschichtung gegenüber dem elastomeren Material soll das Verschleißverhalten der Dichtung verbessern, ohne gleichzeitig zu Verhärten oder zu Verspröden (Abschnitte [0054]–[0056]).

[0012] Die EP 2 280 201 A1 setzt Beschichtungen von elastomeren Dichtungen mit mindestens einer Dichtlippe ein, die zur Herabsetzung der Benetzbarkeit gegenüber polaren und unpolaren Medien führen. Diese werden komplett oder auch nur partiell im Funktionsbereich der Dichtlippe aufgebracht, um eine durchgehende Benetzung der Dichtlippe mit dem Schmiermedium zu vermeiden und damit eine Mikroleckage des Schmiermediums auf die Gehäuseaußenseite zu verhindern. Auf diese Weise können Kontaktwinkel erreicht werden, die über 90° liegen. Es wird jedoch nicht offenbart, wie bei einer solchen Dichtung die tribologischen Eigenschaften in optimaler Weise aufeinander abgestimmt werden können.

[0013] Die im Stand der Technik beschriebenen Dichtungsartikel und Dichtringe sind jedoch hinsichtlich der Optimierung der Eigenschaften, insbesondere der tribologischen Eigenschaften in Gegenwart von Schmierstoffen in Verbindung mit der dafür nötigen Stabilität des Dichtungsartikels, noch verbesserungsbedürftig.

Aufgabe der Erfindung

[0014] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Dichtungsartikel bereitzustellen, welche die oben beschriebenen Nachteile überwinden. Insbesondere sollen Dichtungsartikel für geschmierte Systeme bereitgestellt werden, die bei hoher Stabilität des Dichtungsmaterials gegenüber dem Schmierstoff gute tribologische Eigenschaften aufweisen und eine ausreichende Versorgung der Dichtlippe mit einem Schmierstoff gewährleisten können. Die Dichtungsartikel sollen eine gute Benetzbarkeit der Oberflächen mit verschiedenen Schmierstoffen zeigen, die zum Aufbau eines optimalen Schmierfilms zwischen Dichtkante und Gegenauflfläche führt. Damit soll sich ein gut funktionierendes tribologisches System ausbilden, das ein gutes Reibungsverhalten aufweist. Die Dichtungsartikel sollen insbesondere eine effiziente Dichtung gegenüber Schmierstoffen, wie Fetten und Ölen bewirken. Die Materialeigenschaften sollen auch über längere Anwendungszeiträume im Wesentlichen nicht oder nur unwesentlich beeinträchtigt werden. Die Dichtungsartikel sollen mit verschiedenen Schmierstoffen kompatibel sein, insbesondere auch mit synthetischen Schmierölen, wie hydrophilen Polyalkylenglykolen. Dichtringe, wie Radialwellendichtringe, sollen durch die Erfindung bevorzugt eine geringe Laufspurbreite und keinen bzw. nur einen geringen Welleneinlauf aufweisen. Es soll ein System mit hoher Lebensdauer erhalten werden, bei dem ein Ausfall des Dichtungssystems und eine auftretende Leckage sehr unwahrscheinlich sind.

Darstellung der Erfindung

[0015] Die vorliegende Erfindung löst die zuvor genannte Aufgabe durch Dichtungsartikel, Vorrichtungen, Verwendungen und Verfahren gemäß den Patentansprüchen.

[0016] Gegenstand der Erfindung ist ein beschichteter Dichtungsartikel, umfassend einen elastomeren Grundkörper, der mindestens teilweise mit einer Beschichtung versehen ist, wobei der Grundkörper im unbeschichteten Zustand eine Oberflächenenergie von weniger als 50 mN/m aufweist und die Beschichtung eine Oberflächenenergie von mehr als 50 mN/m aufweist.

[0017] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Grundkörper eine Oberflächenenergie von weniger als 30 mN/m, besonders bevorzugt weniger als 20 mN/m, und/oder die Beschichtung eine Oberflächenenergie von mehr als 60 mN/m auf. Die Oberflächenenergie des Grundkörpers bezeichnet den Wert vor Auftrag der Beschichtung. In weiteren Ausführungsformen der Erfindung liegt die Oberflächenenergie der Beschichtung zwischen 50 und 100 mN/m, insbesondere zwischen 60 und 90 mN/m, und/oder die Oberflächenenergie des Grundkörpers zwischen 5 und 40 mN/m, insbesondere zwischen 10 und 30 mN/m. Bevorzugt beträgt die Differenz zwischen der Oberflächenenergie der Beschichtung und der Oberflächenenergie des Grundkörpers mindestens 10 mN/m, bevorzugt mindestens 30 mN/m, mindestens 40 mN/m oder mindestens 50 mN/m.

[0018] Die Oberflächenenergie (Oberflächenspannung) ist die gesamte potenzielle Energie der Moleküle, die sich an oder nahe der Oberfläche eines Feststoffs befinden. In einem Festkörper wirken Anziehungskräfte zwischen den Molekülen, die diesen zusammenhalten. Auf Moleküle an der Oberfläche wirken diese Kräfte nicht von allen Seiten, sondern nur vom Innern her. Es resultiert eine Zugkraft, welche auf an der Oberfläche befindliche Moleküle nach Innen hin wirkt. Um ein Molekül aus dem Innern an die Oberfläche zu bringen, ist daher Arbeit zu leisten und Moleküle an der Oberfläche besitzen eine entsprechende potenzielle Energie. Die Oberflächenenergie ist ein charakteristischer Wert für die Wechselwirkung der Oberfläche einer kondensierten Phase (Feststoff oder Flüssigkeit) mit ihrer Umgebung. Sie wird in mN/m angegeben. Die Oberflächenenergie ist ein Kriterium für die Benetzbarkeit eines Materials. Sie kann durch verschiedene Plasmaverfahren erhöht werden. Die Oberflächenenergien von Feststoffen betragen von unter 20 mN/m (z. B. PTFE) bis einige tausend mN/m (Metalle, Diamant).

[0019] Die Messung der Oberflächenenergie erfolgt indirekt über den Kontaktwinkel, der zwischen dem Festkörper und einer Flüssigkeit mit bekannter Oberflächenspannung an der Phasengrenze ausgebildet wird. Die Youngsche Gleichung beschreibt die Beziehung zwischen dem Kontaktwinkel, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit, der Grenzflächenspannung zwischen beiden Phasen und der Oberflächenenergie des Festkörpers. Erfindungsgemäß wird die Oberflächenenergie gemäß der Methode der statischen Kontaktwinkelmessung mit Wasser und Diiodmethan als polare bzw. unpolare Flüssigkeit gemessen. Die Auswertung der Kontaktwinkelmessungen erfolgt nach der Gleichung von Owens und Wendt. Zur Bestimmung ist insbesondere die DIN 55660-2 geeignet (Beschichtungsstoffe-Benetzbarkeit – Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels).

[0020] Bevorzugt ist der Kontaktwinkel des erfindungsgemäß beschichteten Artikels bei Raumtemperatur, bestimmt im Gleichgewichtszustand mit Polyglykolöl (Marke Klübersynth GH 6-220, Klüber Lubrication, DE) gemäß DIN 55660-2, kleiner als 50°, insbesondere kleiner 40° oder kleiner 30°. Bevorzugt liegt der Kontaktwinkel zwischen 5 und 50°, insbesondere zwischen 10 und 40° oder zwischen 15 und 30°.

[0021] Die Oberflächenenergie einer Beschichtung kann durch verschiedene Maßnahmen bei der Herstellung einer Beschichtung im Plasma eingestellt werden. So wird die Oberflächenenergie durch die Veränderung des Anteils sauerstoffhaltiger Gase, die gewählte Gesamtgasmenge, die Leistung oder die Nachaktivierung der Oberfläche, beispielsweise durch Variation der Bestandteile im Plasma, beeinflusst. Eine geeignete Maßnahme zur Erhöhung der Oberflächenenergie ist die Verwendung von Prozessgasen, die polare Atome enthalten, wie Stickstoff oder Sauerstoff.

[0022] Der erfindungsgemäße Dichtungsartikel umfasst einen elastomeren Grundkörper. Mit dem Begriff „Grundkörper“ wird allgemein ein Formkörper bezeichnet, der aus einem Elastomer besteht oder im Wesentlichen besteht.

[0023] Das Elastomer verleiht dem Dichtungsartikel aufgrund seiner Elastizität dichtende Eigenschaften. Elastomere sind üblicherweise dreidimensional vernetzte Polymere.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung umfasst der elastomere Grundkörper mindestens ein Polymer, ausgewählt aus Fluorelastomeren (FKM, FFKM), Silikonen, Nitril-Butadien-Elastomeren (NBR), Hydrierten Nitril-Butadien-Elastomeren (HNBR), und Polyacrylat-Elastomeren (ACM). Bevorzugt besteht der

Grundkörper aus einem solchen Polymer. Dabei kann der Grundkörper übliche Zusätze enthalten, wie Farbstoffe, Stabilisatoren oder Weichmacher.

[0025] Bevorzugte weitere elastomere Grundkörper sind solche aus NR (Naturgummi), CR (Chloropren-Elastomer), IIR (Isobuten-Isopren-Elastomer), [H]NBR [Hydriertes] (Nitril-Butadien-Elastomer), AU (Polyester-Urethan), EU (Polyether-Urethan), EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Elastomer), MQ (Methylen-Silikon-Elastomer), VMQ (Vinyl-Methyl-Silikon-Elastomer), PMQ (Phenyl-Methyl-Silikon-Elastomer), FMQ (Fluor-Methyl-Silikon-Elastomer), FKM (Fluor-Elastomer), FEPM (Tetrafluorethylen-Propylen-Elastomer), FFKM (Perfluor-Elastomer) oder Mischungen solcher Elastomere.

[0026] Erfindungsgemäß ist der Einsatz von Fluorelastomeren besonders bevorzugt. Damit werden Fluorhaltige Elastomere bezeichnet, insbesondere solche, die durch Polymerisation von fluorierten Monomeren hergestellt wurden. Fluorkautschuke (FPM oder FKM) sind fluorierte Elastomere, die durch Polymerisation von Vinyliden(di)fluorid (VDF) hergestellt wurden. Weitere geeignete fluorierte Elastomere sind Perfluorelastomere (FFKM), Tetrafluorethylen/Propylen-Kautschuke (FEPM) und fluorierter Silikonkautschuk. Geeignete Typen von Fluorkautschuken sind beispielsweise Copolymere von Vinylidenfluorid (VDF) und Hexafluorpropylen (HFP) und Terpolymere von VDF, HFP und Tetrafluorethylen (TFE). Insbesondere bevorzugt sind Fluorelastomere FKM gemäß der Definition von ASTM D1418.

[0027] Fluorelastomere sind erfindungsgemäß bevorzugt, da sie relativ geringe Oberflächenenergien, beispielsweise im Bereich von 10 bis 20 mN/m, aufweisen. PTFE weist eine Oberflächenenergie von etwa 17 mN/m auf. Durch die erfindungsgemäße Kombination von Fluorelastomeren mit einer Beschichtung kann die Oberflächenenergie des Dichtungsartikels signifikant erhöht werden.

[0028] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtung mittels Plasmapolymerisation hergestellt. Beschichtungen, die durch Plasmapolymerisation hergestellt werden, weisen eine charakteristische Struktur auf, die von Beschichtungen verschieden ist, die durch Polymerisation von Monomeren in Lösung hergestellt werden. Bevorzugt weist die Beschichtung einen Gehalt an Silicium auf.

[0029] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der elastomere Grundkörper ein Fluorelastomer und eine durch Plasmapolymerisation hergestellte Beschichtung auf. Bevorzugt besteht dabei der Grundkörper aus einem Fluorelastomer.

[0030] Die Plasmapolymerisation ist ein Verfahren, bei dem sich gasförmige Vorläufer (Precursor, Monomere), angeregt durch ein Plasma, auf einem Substrat als vernetzte Schicht niederschlagen. Die Monomere in der Gasphase werden durch beispielsweise Beschuss mit Elektronen und/oder energiereichen Ionen angeregt oder fragmentiert. Dabei entstehen radikalische oder ionische Molekülfragmente, die in der Gasphase miteinander reagieren und auf der Oberfläche des Substrats abgeschieden werden. Auf die so abgeschiedene Schicht wirkt die elektrische Entladung des Plasmas und dessen intensiver Ionen- und Elektronenbeschuss fortwährend ein, so dass weitere Reaktionen ausgelöst und eine Vernetzung der abgeschiedenen Moleküle erreicht wird. Das Plasma ist bevorzugt ein Niederdruckplasma, es kann jedoch auch ein Atmosphärendruckplasma eingesetzt werden. Die Beschichtung von Elastomeren mittels Plasmapolymerisation ist im Stand der Technik bekannt und wird beispielsweise in DE 10 2005 025 253 A1 offenbart. Auf das darin offenbarte Verfahren wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Erfindungsgemäß erfolgt die Plasmapolymerisation so, dass die gewünschte hohe Oberflächenenergie der Beschichtung erhalten wird.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist die Beschichtung eine Schichtdicke im Nanometerbereich auf. Beispielsweise liegt die Schichtdicke zwischen 1 und 1000 nm, insbesondere zwischen 10 und 500 nm.

[0032] Im Stand der Technik werden Dichtungssysteme mit hoher Lebenserwartung bevorzugt aus Elastomeren hergestellt, die eine hohe Lebensdauer und eine hohe Beständigkeit gegenüber Schmierstoffen aufweisen. Dieses Profil von Eigenschaften zeigt sich insbesondere bei Fluorelastomeren (FKM), die jedoch eine geringe Oberflächenenergie zeigen und sich deswegen mit Schmierstoffen nur schlecht benetzen lassen. Dagegen ist beispielsweise das Elastomer NBR, das eine vergleichsweise hohe Oberflächenenergie aufweist und daher gut mit verschiedenen Schmierstoffen benetzbar ist, im Allgemeinen für Dichtungssysteme mit hoher Lebenserwartung nicht geeignet, da NBR wegen der geringeren Grundstabilität nur eine kürzere Lebensdauer aufweist.

[0033] Der erfindungsgemäß beschichtete Dichtungsartikel weist dagegen wegen der besonderen Kombination eines elastomeren Grundkörpers niedriger Oberflächenenergie mit einer Beschichtung hoher Oberfläche-

nenergie eine hohe Lebensdauer auf. Zudem weist er überraschenderweise eine Kombination verschiedener vorteilhafter Eigenschaften auf.

[0034] Es wurde festgestellt, dass die erfindungsgemäße Kombination eines elastomeren Substrats mit einer geringen Oberflächenenergie mit einer Beschichtung mit hoher Oberflächenenergie eine Benetzbarkeit mit nahezu allen üblichen Schmierstoffen gewährleistet. Die gute Benetzbarkeit wird sowohl mit hydrophilen als auch hydrophoben und oleophilen Schmierstoffen erreicht. Insbesondere für Schmierstoffe mit hoher eigener Oberflächenspannung von beispielsweise mehr als 40 mN/m, wie Polyglykolöle, wurde eine hohe Benetzbarkeit festgestellt.

[0035] Erfindungsgemäß wurde zudem festgestellt, dass die hohe Benetzbarkeit mit verbesserten tribologischen Eigenschaften einhergeht. Beispielsweise zeigen erfindungsgemäß beschichtete Radialwellendichtringe eine ausgezeichnete schmale Laufspurbreite und nur geringen bzw. keinen Welleneinlauf bei dynamischen Prüfläufen.

[0036] Gleichzeitig weisen die erfindungsgemäßen Dichtungsartikel eine hohe Stabilität auf. Die hohe Stabilität wird unter anderem durch die hohe Stabilität des Grundkörpers gewährleistet. Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass die beschichteten Dichtungsartikel eine hohe Beständigkeit gegenüber Schmierstoffen aufweisen. Bei Einsatz eines erfindungsgemäßen Dichtungsartikels als Radialwellendichtring gegenüber einer Gegenauflfläche zeigt sich durch die gute Benetzung der elastomeren Dichtkante mit dem Schmierstoff der Aufbau eines Schmierfilms und dadurch ein Übergang zur gewünschten hydrodynamischen Reibung im System. Die chemische und physikalische Beständigkeit gegenüber Schmierstoffen kann im statischen Einlagerungstest von Elastomerprüfkörpern in Schmierstoffen bei verschiedenen Temperaturen getestet werden. Es stehen auch dynamische Untersuchungen zur Prüfung der Stabilität zur Verfügung.

[0037] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Dichtungsartikel in Form eines Dichtrings, insbesondere eines Wellendichtrings, einer Rotationsdichtung oder Kassettendichtung. Wellendichtringe dichten Maschinengehäuse an austretenden Elementen, wie Wellen oder Schubstangen, gegen die Umgebung ab. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Dichtungsartikel ein Radialwellendichtring (RWDR). Radialwellendichtringe sind insbesondere solche, die in DIN 3760 definiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Dichtring ein Axialwellendichtring.

[0038] Der elastomere Grundkörper ist mindestens teilweise mit einer Beschichtung versehen. In einer Ausführungsform der Erfindung ist der elastomere Grundkörper vollständig mit der Beschichtung versehen. In einer bevorzugten Ausführungsform sind lediglich Teilbereiche des Grundkörpers beschichtet. Die beschichteten Teilbereiche können beispielsweise 5 bis 90%, insbesondere 5 bis 50% der Oberfläche des Grundkörpers ausmachen.

[0039] Dabei sind bevorzugt nur oder im Wesentlichen nur die Teilbereiche beschichtet, die bei der Anwendung in Kontakt mit dem Schmierstoff stehen. Insbesondere sind lediglich die Abschnitte des Grundkörpers, die den Dichtspalt bilden und an diesen angrenzen, beschichtet. Dadurch wird erreicht, dass wegen der guten Benetzbarkeit der Beschichtung am Dichtspalt ausreichend Schmierstoff zur Verfügung steht.

[0040] Die vorteilhaften Eigenschaften eines erfindungsgemäßen Dichtungsartikels können selbst dann gewährleistet werden, wenn die Beschichtung beim Einlaufen im Dichtspalt verschlissen oder zum Teil abgetragen wird. Wegen der guten Benetzbarkeit der angrenzenden beschichteten Bereiche wird auch dann gewährleistet, dass genügend Schmierstoff am Dichtspalt zur Verfügung steht. In einem Testlauf konnte so bei verschlissenen Dichtspalt eine ausreichende Performance aufgrund der beschichteten Flanken nach über 2000 Stunden aufrechterhalten werden. Auf diese Weise kann eine Kombination konventioneller Reibungseigenschaften, die durch den Elastomergrundkörper gewährleistet werden, mit guten Benetzungseigenschaften durch die Beschichtung an den Seitenrändern erreicht werden. Der Dichtungsartikel verbindet so auch ausgezeichnete tribologische Eigenschaften im geschmierten Zustand mit guten Notlaufeigenschaften in Abwesenheit eines Schmierstoffes.

[0041] Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung eines erfindungsgemäßen Dichtungsartikels zum Abdichten einer Vorrichtung. Die Verwendung erfolgt dabei bevorzugt in Gegenwart eines Schmierstoffes. Dies bedeutet, dass der Dichtungsartikel zumindest teilweise von dem Schmierstoff benetzt wird. Die Verwendung kann auch zur Verringerung von Reibung und Verschleiß und damit zu einer Verlängerung der Lebensdauer eines Dichtungssystems dienen.

[0042] Gegenstand der Erfindung ist auch eine Vorrichtung, umfassend eine zu dichtende Einrichtung, einen erfindungsgemäßen Dichtungsartikel und einen Schmierstoff, der in Kontakt mit dem Dichtungsartikel steht. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die Vorrichtung ein Getriebe oder Motor.

[0043] Mit dem Begriff "Schmierstoff" werden Materialien bezeichnet, die in einer Vorrichtung die Reibung oder den Verschleiß verringern. Schmierstoffe sind unter Betriebsbedingungen flüssig oder schmierfähig. Übliche Schmierstoffe sind beispielsweise Fette oder Öle. Dabei können Fette auch eine Barriere für Flüssigkeiten oder Gase aus der Umgebung oder aus dem Inneren der Vorrichtung ausbilden und dadurch auch zum Abdichten einer Vorrichtung dienen.

[0044] Bevorzugt ist der Schmierstoff ausgewählt aus Schmierölen, insbesondere synthetischen Schmierölen, insbesondere Polyalphaolefinen, Silikonölen und Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus beiden. Allgemein kann der Schmierstoff hydrophil, also mit Wasser mischbar, oder oleophil, also mit Ölen mischbar sein. Der erfindungsgemäße Dichtungsartikel eignet sich wegen der besonderen Oberflächenbeschaffenheit sowohl zur Dichtung in Gegenwart von hydrophilen als auch von oleophilen Schmierstoffen. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von synthetischen Schmierölen, insbesondere Polyglykolölen, da diese ein hohes Potential zur Reibungsminimierung in Verzahnungen zeigen und hohe Temperaturbeständigkeiten aufweisen. Polyglykolöle sind in besonderem Maße mit den erfindungsgemäßen beschichteten Dichtungsartikeln kompatibel.

[0045] Die erfindungsgemäße Beschichtung ist wegen der hohen Oberflächenenergie relativ hart und verhindert dadurch, dass Bauteile, die mit ihr in Kontakt stehen, in unerwünschter Weise aneinander kleben. Bei der Verwendung des Dichtungsartikels und/oder der Montage kann daher auf Zusätze, Trennmittel, Wachse, Öle, Abstandsnoppen oder Montagehilfsmittel verzichtet werden.

[0046] Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung eines Dichtungsartikels gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte

- (a) Bereitstellen eines elastomeren Grundkörpers, der eine Oberflächenenergie von weniger als 50 mN/m aufweist, und
- (b) Beschichten des Grundkörpers mittels Plasmapolymersation.

[0047] Die erfindungsgemäßen Dichtungsartikel unterscheiden sich von den im Stand der Technik bekannten Dichtungsartikeln. Es war bislang nicht bekannt, dass eine Beschichtung mit hoher Oberflächenenergie oberhalb 50 mN/m auf einem elastomeren Grundkörper mit vergleichsweise niedriger Oberflächenenergie eine Optimierung der Benetzbarkeit und damit der tribologischen Eigenschaften in einem geschmierten System ermöglicht. Im Unterschied zur vorliegenden Erfindung sieht beispielsweise DE 10 2008 002 515 die Bereitstellung von harten Beschichtungen mit einer vergleichsweise geringen Oberflächenenergie im Bereich von 25 bis 40 mN/m, bevorzugt zwischen 25 und 35 mN/m, vor. Derartige Oberflächen sind zwar relativ stabil gegen Verschleiß, lassen sich jedoch in Gegenwart von flüssigen Medien und Fetten nur unzureichend benetzen, wodurch die hydrodynamische Schmierung beeinträchtigt wird. Solche Dichtungsartikel können Belastungen im Dichtbereich nicht oder nur unzureichend widerstehen, so dass sie bei dauerhafter Beanspruchung rasch verschleifen oder abplatzen und keine ausreichenden Dichtungseigenschaften erzielen. So wurde erfindungsgemäß gefunden, dass der Verschleiß einer abzudichtenden Oberfläche etwa sechs Mal größer sein kann, wenn die Oberflächenenergie statt 70 mN/m nur etwa 40 mN/m beträgt.

[0048] Die erfindungsgemäßen Dichtungsartikel lösen die Aufgabe, die der Erfindung zugrunde liegt. Sie weisen eine hohe Benetzbarkeit gegenüber unterschiedlichen Schmierstoffen auf und erhalten dadurch zum einen gute Dichtungseigenschaften, zum anderen wird der Verschleiß verringert. Zudem ermöglicht die Erfindung den Einsatz nicht oder nur schwer benetzbarer Elastomere als Grundkörper, die eine hohe Grundstabilität aufweisen. Die Dichtungsartikel weisen daher insgesamt eine hohe Stabilität und ausgezeichnete tribologische Eigenschaften auf, die auch im Dauerbetrieb einen hohen Wirkungsgrad und eine lange Lebensdauer ermöglichen.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0049] **Fig. 1:** zeigt für Polyglykolöl (Marke Klübersynth GH 6-220, Klüber Lubrication München KG, DE) auf FKM-Elastomer die Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der Zeit bei Raumtemperatur. Gezeigt sind die Messergebnisse für ein nicht beschichtetes Referenzelastomer (obere Kurve), für ein im Plasma I beschichtetes Elastomer (mittlere Kurve) und ein mit Plasma II beschichtetes Elastomer (untere Kurve).

Ausführungsbeispiele

1. Prüfmethode

[0050] Bei der Auswahl der geeigneten Kombination von Dichtungswerkstoff und Schmierstoff muss neben dem Temperatureinsatzbereich auch die chemische und physikalische Beständigkeit des Elastomers im Schmierstoff geprüft werden. Dies wird sowohl in statischen Einlagerungstest von Elastomerprüfkörpern in Schmierstoff unter Temperaturbelastung getestet [DIN ISO 1817 [Elastomere-Bestimmung des Verhaltens gegenüber Flüssigkeiten (ISO 1817:2005)], als auch in dynamischen Untersuchungen geprüft. Diese werden in speziellen Prüfständen durchgeführt, bei denen der hinsichtlich des Dichtungsmaterials als auch Geometrie geeignete Radialwellendichtring auf eine Welle über 96 h in den ausgewählten Schmierstoff dynamisch belastet wird. Dabei können die Parameter Temperatur, Druck und Umdrehungsgeschwindigkeit an die späteren Einsatzbedingungen angepasst werden. Nach dem Versuch wird beurteilt, ob der Dichtring seine Dichtfunktion erfüllt hat, wie die Dichtlippe sich im Verlauf des Versuchs verändert hat und ob eine Schädigung der Welle aufgetreten ist. Bei dieser Untersuchung findet auch die Vermessung der so genannten Laufspurbreite des Radialwellendichtringes statt, bei der pro getesteten Ring ein Minimal- und ein Maximalwert angegeben werden. Außerdem wird bei der Untersuchung der Welle ein möglicherweise aufgetretener Einlauf der Welle vermessen, bei dem der Maximalwert angegeben wird. Je breiter die Laufspur bzw. tiefer der Welleneinlauf ist, desto schlechter ist das Ergebnis der dynamischen Prüfung.

[0051] Üblicherweise werden mehrere Radialwellendichtringe unter identischen Bedingungen getestet, um ein möglichst aussagekräftiges Ergebnis für den späteren Einsatz im Feld zu erzielen. Dabei werden mindestens 2 identische Versuche durchgeführt, idealerweise 4–6.

[0052] Eine direkte Charakterisierung der Benetzbarkeit eines Materials mit einem flüssigen Medium kann über die Messung des Kontaktwinkels (KW) erfolgen. Dieser wird nach Aufbringen eines Tropfens des flüssigen Mediums auf das Material bestimmt, indem der Randwinkel des Tropfens gemessen wird. Je kleiner der Kontaktwinkel ist, desto besser benetzt das flüssige Medium das Material, auf das es aufgebracht wurde. Da sich der Tropfen nach dem Aufbringen auf die Oberfläche mit der Zeit etwas verändert, wird der Kontaktwinkel idealerweise immer nach einer definierten Zeit gemessen oder direkt der Verlauf des Kontaktwinkels über die Zeit aufgenommen. Die Bestimmung erfolgt gemäß DIN 55660-2.

2. Herstellung beschichteter Dichtungsartikel durch Plasmapolymersation

[0053] Ein Dichtungsartikel des Typs Simmerring (Freudenberg Simrit GmbH & Co. KG, DE) aus FKM 585 (Typ. Werte: Dichte 2,05 g/cm³, Härte 75 Shore A, Spannungswert 6,9 N/mm², Zugfestigkeit 12,8 N/mm², Bruchdehnung 250%) der Bauform BAUMX7 (federbelastete Dichtlippe, ohne Schutzlippe) mit den Abmessungen 35-52-7, dessen Elastomerwerkstoff üblicherweise bei Raumtemperatur eine Oberflächenenergie von 14 mN/m aufweist und bei Raumtemperatur mit dem Polyglykolöl Klübersynth GH 6-220 einen Kontaktwinkel von ca. 70° im Gleichgewichtszustand erreicht, wird in einer Vakuumplasmaanlage mit einer Plasmapolymerschicht versehen. Plasmapolymerschichten, sind Schichten, die durch Plasmapolymersation hergestellt werden. In einem Vergleichsversuch wurde ein solcher Dichtungsartikel in einem Plasma I mit einer Beschichtung mit niedriger Oberflächenenergie versehen. Dabei wurde ein Verfahren eingesetzt, das exemplarisch in DE 10 2008 002 515 A1 beschrieben ist. Bei dem Verfahren werden Strukturen mit polymerartigem Aufbau generiert, beispielsweise kann es sich hierbei um eine Zusammensetzung mit Siloxanstrukturmotiv handeln. Außerdem wurde ein erfindungsgemäßer Dichtungsartikel hergestellt, indem der oben beschriebene Simmerring in einem Plasma II gemäß einem Verfahren, wie in WO97/01656 beschrieben, mit einer Beschichtung mit hoher Oberflächenenergie versehen wurde. Hierbei ist zu beachten, dass der Druck wie in WO 97/01 656 A1, Seite 9, zweiter Absatz beschrieben, eingestellt wird. Der Kontaktwinkel des verfahrensgemäß beschichteten Dichtungsartikels weist direkt nach der Herstellung mit dem Polyglykolöl Klübersynth GH 6-220 bereits einen deutlich geringeren Kontaktwinkel als der unbeschichtete Dichtungsartikel auf.

3. Bestimmung der Eigenschaften der gemäß Beispiel 2 hergestellten Dichtungsartikel

[0054] Es wurde der Verlauf des Kontaktwinkels bei Raumtemperatur von Polyglykolöl (Klübersynth GH 6-220, Klüber Lubrication München KG) auf FKM 585 (Freudenberg Sealing Technologies GmbH & Co. KG, DE) in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Die Ergebnisse sind in [Fig. 1](#) gezeigt. Angegeben sind die Werte für einen nicht erfindungsgemäßen unbeschichteten Grundkörper, einen nicht erfindungsgemäßen in einem Plasma I behandelten Grundkörper und einen erfindungsgemäßen in einem Plasma II behandelten Grundkörper. In der Tabelle 1 sind für diese drei Prüfkörper die Ergebnisse von Messungen der Oberflächenenergie, Tiefe

des Welleneinlaufes und Laufspurbreite aus dynamischen Prüfstandsversuchen angegeben, die über 96 h Laufzeit bei 45°C Ölsumpftemperatur, 0,3 bar Druckbeaufschlagung und 3000 U/min (schnelldrehende Wellen für Antriebsseite) durchgeführt wurden. Die Ergebnisse für Plasma I stammen aus 5 identischen Versuchen, für Plasma II aus 6 identischen Versuchen und die der unbeschichteten Dichtringe aus 2 identischen Versuchen.

Tabelle 1: Ergebnisse

	Oberflächenenergie [mN/m]	Tiefe des Welleneinlaufes* [µm]	Laufspurbreite ** [mm]
unbeschichtet	14	20–32,1 26,3	0,56–0,70 0,56–0,67
Plasma I	43	7,2–68,3 30,6	0,22–0,78 0,32–0,65
Plasma II	69	0–4,4 1,8	0,22–0,41 0,27–0,36

* obere Zeile: jeweils kleinster und größter gemessener Wert; untere Zeile: Mittelwert des maximalen Welleneinlaufes

** obere Zeile: jeweils kleinster und größter gemessener Wert; untere Zeile: Mittelwert der minimalen Laufspurbreite bzw. Mittelwert der maximalen Laufspurbreite (2–6 Versuche)

[0055] Die Versuche zeigen, dass der erfindungsgemäß beschichtete Dichtungsartikel mit einer Oberflächenenergie von 69 mN/m zu einer deutlichen Verringerung der Laufspurbreite des Radialwellendichtringes und einer starken Minimierung bzw. Verhinderung des Welleneinlaufes im Gegensatz zum unbeschichteten Dichtungsartikel mit einer Oberflächenenergie von 14 mN/m führt. Eine Beschichtung des Grundkörpers, welche die Oberflächenenergie nur auf 43 mN/m anhebt, zeigt im analogen Versuch nur eine minimale Verbesserung der Laufspurbreiten gegenüber den unbeschichteten Dichtungsartikel und keine Verringerung des Welleneinlaufes. Durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Beschichtung lässt sich die Oberflächenenergie des Dichtungswerkstoffes auf > 60 mN/m anheben, was zu einer deutlichen Verbesserung der Benetzbarkeit des Dichtungswerkstoffes mit dem Schmierstoff führt. Auf diese Weise liegt an der Dichtlippe ein ideal geschmieretes System vor, das in Kombination mit der hohen Lebensdauer von Schmierstoff und Dichtungswerkstoff ein Dichtungssystem mit geringer Reibung darstellt und damit zu dem gewünschten hohen Wirkungsgrad führt.

Patentansprüche

1. Beschichteter Dichtungsartikel, umfassend einen elastomeren Grundkörper, der mindestens teilweise mit einer Beschichtung versehen ist, wobei der Grundkörper im unbeschichteten Zustand eine Oberflächenenergie von weniger als 50 mN/m aufweist und die Beschichtung eine Oberflächenenergie von mehr als 50 mN/m aufweist.
2. Dichtungsartikel nach Anspruch 1, wobei der Grundkörper eine Oberflächenenergie von weniger als 30 mN/m und/oder die Beschichtung eine Oberflächenenergie von mehr als 60 mN/m aufweist.
3. Dichtungsartikel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der elastomere Grundkörper mindestens ein Polymer umfasst, ausgewählt aus Fluorelastomeren (FKM, FFKM), Silikonen, Nitril-Butadien-Elastomeren (NBR), Hydrierten Nitril-Butadien-Elastomeren (HNBR) und Polyacrylat-Elastomeren (ACM).
4. Dichtungsartikel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung durch Plasmapolymersation hergestellt wurde.
5. Dichtungsartikel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der elastomere Grundkörper ein Fluorelastomer aufweist und die Beschichtung durch Plasmapolymersation hergestellt wurde.
6. Dichtungsartikel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung eine Schichtdicke von 1 bis 1000 nm aufweist.

7. Dichtungsartikel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in Form eines Dichtrings, insbesondere eines Wellendichtrings, einer Rotationsdichtung oder Kassettendichtung.

8. Dichtungsartikel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Grundkörper teilweise mit der Beschichtung versehen ist, wobei die Abschnitte des Grundkörpers, die den Dichtspalt bilden und an diesen angrenzen, beschichtet sind.

9. Verwendung eines Dichtungsartikels nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche zum Abdichten einer Vorrichtung, insbesondere in Gegenwart eines Schmierstoffes.

10. Vorrichtung, umfassend eine zu dichtende Einrichtung, einen Dichtungsartikel gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche und einem Schmierstoff, der in Kontakt mit dem Dichtungsartikel steht.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei der Schmierstoff ausgewählt ist aus Schmierölen, insbesondere synthetischen Schmierölen, insbesondere Polyalphaolefinen, Silikonölen und Polyalkylenglykolen, insbesondere Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus beiden.

12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, wobei die zu dichtende Vorrichtung ein Getriebe oder Motor ist.

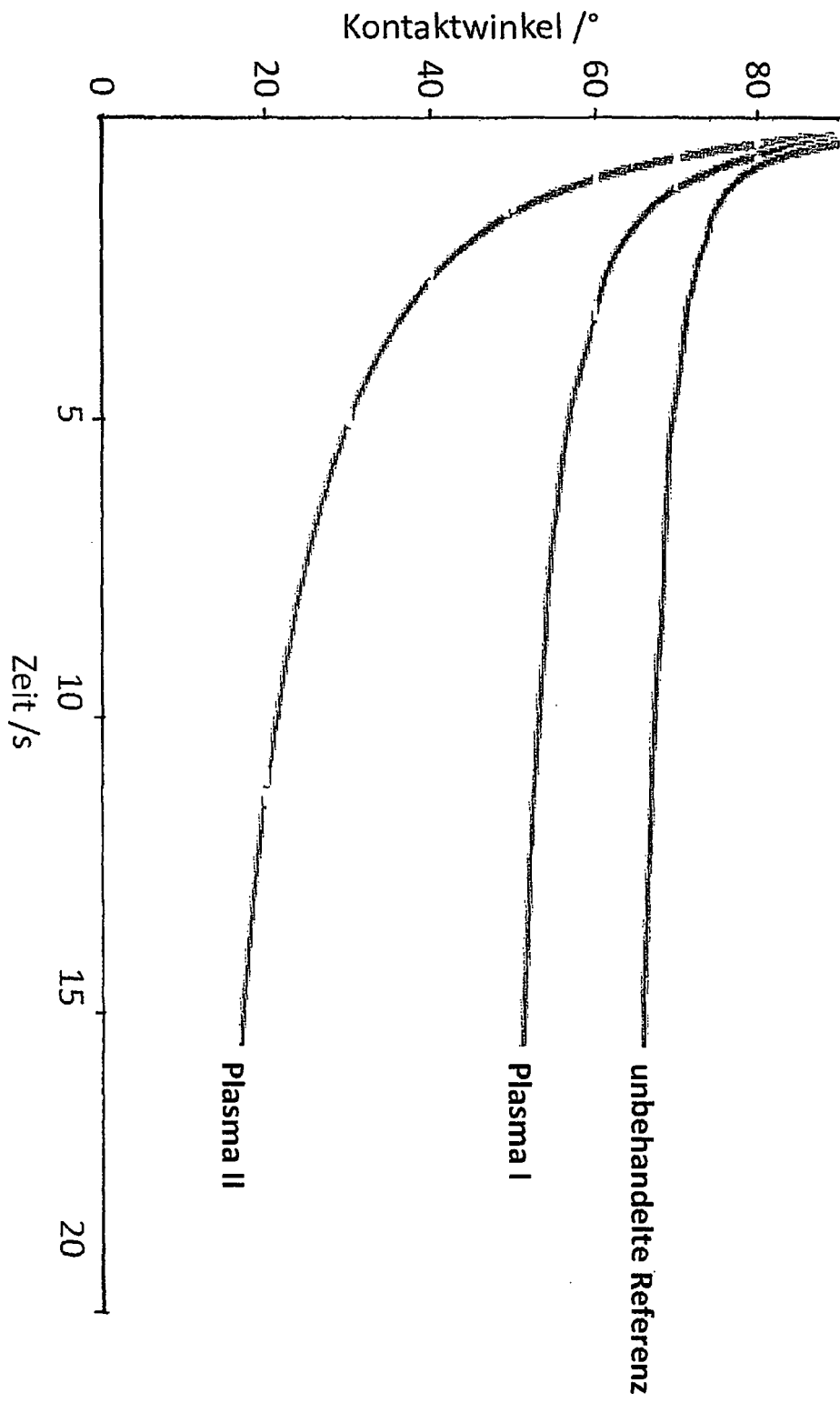
13. Verfahren zur Herstellung eines Dichtungsartikels gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte

(a) Bereitstellen eines elastomeren Grundkörpers, der eine Oberflächenenergie von weniger als 50 mN/m aufweist, und

(b) Beschichten des Grundkörpers mittels Plasmapolymerisation.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1