

(19)



(11)

EP 2 308 607 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.04.2011 Patentblatt 2011/15

(51) Int Cl.:
B05D 5/02^(2006.01) B05D 5/08^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10187278.6**

(22) Anmeldetag: **12.10.2010**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(71) Anmelder: **RHENOTHERM Kunststoffbeschichtungs GmbH 47906 Kempen (DE)**

(72) Erfinder: **Eigenbrod, Volkmar 47804 Krefeld (DE)**

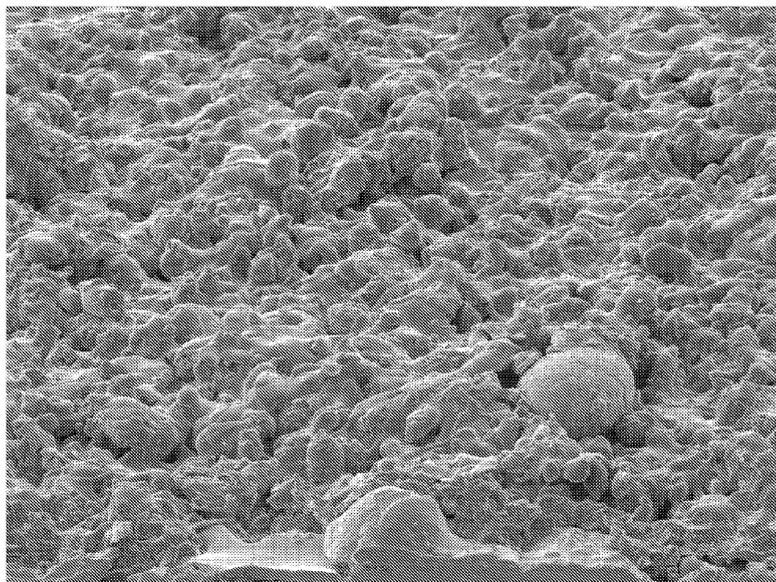
(30) Priorität: **12.10.2009 DE 102009049137**

(74) Vertreter: **Lenzing Gerber Stute Partnerschaft von Patentanwälten Bahnstraße 9 40212 Düsseldorf (DE)**

(54) Beschichtungsaufbau

(57) Die Erfindung betrifft eine Antihafbeschichtung für eine Oberfläche eines Substrats. Um die Antihafteigenschaften gegenüber den vorbekannten Oberflächenbeschichtungen deutlich zu verbessern und ausreichende Stabilität zu gewährleisten, enthält die Oberflächenbeschichtung mindestens ein Fluorpolymer und ist gekennzeichnet durch einen Schichtaufbau mit mindestens

einer mikrostrukturierten ersten Schicht und mindestens einer diese überlagernden, submikrostrukturierten zweiten Schicht. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Oberflächenbeschichtung, bei dem der mikrostrukturierte Untergrund durch Aufbringen einer mikrostrukturierten Schicht auf eine makrostrukturierte Oberfläche erzeugt wird.



SEM MAG: 500 x
HV: 15.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 03/19/09
Device: TS5130MM

200 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
987_E09
C.Hensch

Fig. 1

EP 2 308 607 A1

BeschreibungTechnisches Gebiet

5 **[0001]** Die Erfindung betrifft eine Antihafbeschichtung für eine Oberfläche eines Substrats, die mindestens ein Fluorpolymer enthält, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Stand der Technik

10 **[0002]** Unter einer Antihafbeschichtung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Schichtaufbau zu verstehen, der so beschaffen ist, dass er sich insbesondere für Walzen oder andere Maschinenteile in der Klebstoff-, Gummi- und/oder lackverarbeitenden Industrie besonders gut eignet. Gute Antihafteigenschaften sind besonders dort relevant, wo bestimmte Flächenbereiche, beispielsweise von Etiketten, Klebebändern, Windeln und anderen Produkten, die Eigen-
15 schaft aufweisen sollen, dass dort Klebstoff oder andere klebrige Medien nicht haften. Damit können gezielt begrenzte Klebebereiche geschaffen werden, während die Nachbarbereiche nicht ankleben können. D.h., der Klebstoff bzw. andere klebrige Medien können maschinell gezielt und lokal begrenzt aufgebracht werden. Die entsprechend beschichteten Werkzeuge, wie beispielsweise Walzen in der Papierindustrie zur Herstellung mehrlagigen oder kaschierten Papiers bleiben kleberfrei.

20 **[0003]** 1997 haben Barthlott und Neinhuis unter dem Titel "Purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces" in Planta 202, Nr. 1, Seiten 1-8, den sogenannten Lotus-Effekt beschrieben. In der Natur findet man Wasser abstoßende Oberflächen wie die Blätter der Lotuspflanze mit einem Wasserkontaktwinkel von 165°. Diese weisen eine hierarchische Struktur in der Weise auf, dass mindestens ein Set von zwei unterschiedlichen Rauheitsstrukturen vorhanden ist. Bei der Lotuspflanze ist dies eine mikroskalierte Struktur, die sog. Papillae, die von einer nanoskalierten Struktur aus kolloidalen Wachskristallen überzogen ist. Diese Ausgestaltung sorgt dafür, dass Wassertropfen
25 beim Abperlen Schmutzpartikel aufnehmen und abtransportieren. Damit ist sichergestellt, dass die Oberfläche des Blattes der Lotus-Pflanze stets sauber gehalten wird.

30 **[0004]** Dieser Effekt wird auch industriell angewendet. Es sind Materialien mit einer Oberflächenstruktur bekannt, bei der die Struktur des Lotus-Blattes nachempfunden ist. Dabei wird als Oberflächenmaterial Silikon verwendet, das sich in der Weise verarbeiten bzw. behandeln lässt, dass sich eine Art "Doppelstruktur" an der Oberfläche ergibt. Die Oberfläche besteht aus einer noppenartigen Mikrostruktur, wobei die einzelnen Noppen wiederum Nanoerhebungen aufweisen.

35 **[0005]** Nachteilig ist, dass die in dieser Weise mit Silikon beschichteten Oberflächen keine Resistenz gegenüber Lösungsmitteln und Korrosion aufweisen. Des Weiteren sind diese Oberflächen nicht für Lebensmittelanwendungen zugelassen. Schließlich kommt eine entsprechende Oberfläche auch aufgrund der Materialeigenschaft des Silikons für manche Anwendungen nicht in Frage. Bei Lackierungs-Anwendungen (z. B. bei der Autolackierung) ist eine so beschichtete Oberfläche untauglich, da der Lack vom Silikon abgestoßen wird und es so zur Ausbildung sog. "Fischaugen" kommt. Nachteilig ist schließlich, dass die Härte der Oberfläche relativ gering ist.

40 **[0006]** Andererseits sind Oberflächenbeschichtungen unter Einsatz von Fluorkunststoffen (beispielsweise Teflon) bekannt, die zu einer härteren Oberfläche führen. Der Fluorkunststoff wird dabei auf einer Trägerschicht bei erhöhten Temperaturen (ca. 400 °C) eingesintert, um einen stabilen Verbund zu erhalten. Durch das Verfließen des Fluorpolymers im Zuge des Sinterprozesses wird jedoch die Grundstruktur des Substrats eingeebnet; ein Lotus-Effekt ist auf diese Weise nicht zu erhalten.

45 **[0007]** In der EP 0 485 801 B1 ist ein Wärmetauscher offenbart, der eine Vielzahl von plattenförmigen Rippen aufweist. Auf der Rippenoberfläche ist eine Mischung aufgebracht, die aus einer Silikonharzverbindung enthaltenden Lösung und feinverteilten anorganischen Partikeln besteht. Als Basisschicht kommt dabei Silikon zum Einsatz. Weiterhin ist vorgesehen dass die Oberfläche der Schicht regelmäßig verteilte Mikroerhebungen aufweist.

50 **[0008]** Die DE 35 44 211 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Bügeleisensole. Durch die Abfolge verschiedener Verfahrensschritte wird ein metallisches Trägersubstrat mit einer adhäsionsarmen Kunststoffoberfläche versehen, die möglichst glatt ausgebildet und versiegelt ist. Zur Versiegelung wird ein Bindemittel organischer Art eingesetzt.

55 **[0009]** In der DE 198 33 375 A1 wird ein Gegenstand beschrieben, der aus Metall, Keramik, Email oder Glas besteht und der mit einer zumindest einlagigen Beschichtung versehen ist, die anorganisches und/oder organisches Pigment, Fluorpolymer und als Bindeharz wenigstens eines vom Typ der Polyamidimide, Polyimide, Polyetherimide sowie ähnliche Substanzen aufweist. Die Spezifikation der Beschichtung ist dabei sowohl hinsichtlich der Mengen der Bestandteile als auch hinsichtlich deren Partikelgröße vorgegeben.

[0010] Aus der WO 01/49424 A2 ist ein Verfahren bekannt, bei dem auf einem Substrat mit einer strukturierten Oberfläche eine Schicht aus einem Kunststoffmaterial aufgebracht wird, wobei die Oberfläche der Schicht mit einer Vielzahl von im Wesentlichen regelmäßig verteilten Mikroerhebungen versehen wird, indem dem Kunststoffmaterial vor dem Aufbringen auf das Substrat Bestandteile in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-% und einer Korngröße von 2 bis

200 μm zugegeben werden. Zu einer nach diesem Verfahren hergestellten Beispieloberfläche wird ein Wasserkontaktwinkel von 128° angegeben.

Darstellung der Erfindung

5

[0011] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, Oberflächenbeschichtungen zur Verfügung zu stellen, die den Lotus-Effekt aufweisen, deren Antihafteigenschaften gegenüber den vorbekannten Oberflächenbeschichtungen deutlich verbessert sind und die ausreichend mechanisch stabil sind. Auch soll mit der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Oberflächenbeschichtung zur Verfügung gestellt werden.

10 **[0012]** Diese Aufgabe wird mit einer Antihaftbeschichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 1 sowie einem Verfahren zum Erzeugen einer Antihaftbeschichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 5 gelöst.

[0013] Als Substrate werden hier und im Folgenden insbesondere solche verstanden, die zumindest teilweise aus Metall, Keramik, Glas, Email oder einem Composite-Material hieraus bestehen, aber auch solche aus anderen geeigneten Materialien. Materialien sind insbesondere dann als Bestandteil eines Substrats geeignet, sofern sie bei Temperaturen, die bei einem gegebenenfalls vorgesehenen Sintervorgang auftreten, ausreichend thermisch stabil sind.

15 **[0014]** Unter einem antiadhäsiven Kunststoff wird hier und im Folgenden insbesondere ein Fluorpolymer wie beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE), Perfluoralkoxylalkan (PFA), Perfluorethylenpropylen-Copolymer (FEP), aber auch andere geeignete Materialien, die perfluorierte Kohlenstoffketten enthalten und vergleichbare hydrophobe Eigenschaften haben, verstanden.

20 **[0015]** Unter einem mikrostrukturierten Untergrund wird hier und im Folgenden ein solcher mit einer Rauheit im Mikrometerbereich, insbesondere im Bereich von 2 bis 50 μm Ra, verstanden. Der Untergrund kann durch das Substrat selbst gebildet sein, aber auch durch eine auf das Substrat aufgebrachte oder aufgelegte Schicht, erzeugt werden.

[0016] Unter einem hierarchischen Schichtaufbau wird ein solcher verstanden, bei dem einer ersten Schicht mit einer ersten Oberflächenstruktur eine zweite Oberflächenstruktur einer zweiten Schicht überlagert wird, ohne dass die erste Oberflächenstruktur dabei egalisiert wird.

25 **[0017]** Unter einer ersten mikrostrukturierten Schicht des hierarchischen Schichtaufbaus wird eine solche mit Mikroerhebungen im Bereich von 2 bis 50 μm verstanden, unter einer submikrostrukturierten zweiten Schicht, die die erste überlagert, eine solche mit Erhebungen insbesondere in einem Bereich von 0,1 bis 5 μm , deren Erhebungen kleiner sind als die Erhebungen der ersten mikrostrukturierten Schicht.

30 **[0018]** In bevorzugter Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Antihaftbeschichtung enthält die erste mikrostrukturierte Schicht einen Zuschlag von 5 bis 30 Gew.-% organischen und/oder anorganischen Partikeln, insbesondere von Polyphenylsulfon (PPSO₂) oder Siliziumkarbid (SiC), um eine zusätzliche Strukturierung der Schicht zu erzeugen. Die Partikelgröße der Zuschlagsstoffe und der Füllgrad kann entsprechend dem gewünschten Effekt variiert werden. Es werden zum Beispiel gute Ergebnisse erzielt mit PPSO₂-Zuschlägen mit einem durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 20 μm .

35 **[0019]** Die erfindungsgemäße Antihaftbeschichtung zeichnet sich durch einen Wasserkontaktwinkel $CA \geq 150^\circ$, insbesondere in Verbindung mit einer Wasserkontaktwinkel-Hysterese $CAH \leq 8^\circ$ und/oder einem Ablaufwinkel $\leq 10^\circ$ aus. Wasserkontaktwinkel von $\geq 165^\circ$ mit einer Hysterese und einem Ablaufwinkel, die gegen 0 gehen, sind mit der erfindungsgemäßen Antihaftbeschichtung möglich. So kann die Abzugskraft eines Tesa® - Tapes von einer mit der erfindungsgemäßen Antihaftbeschichtung beschichteten Oberfläche gegen Null gehen.

40 **[0020]** Zum Erzeugen einer erfindungsgemäßen Haftbeschichtung wird der mikrostrukturierte Untergrund vorzugsweise durch Aufbringen einer mikrostrukturierten Schicht auf eine makrostrukturierte Oberfläche erzeugt. Die Oberfläche des Substrats kann dabei bereits selbst eine Makrostruktur aufweisen, wenn sie eine entsprechende Rauheit hat. Die Makrostruktur kann aber auch durch die Art des Substrats vorgegeben sein, wie beispielsweise bei einem feinen Drahtgewebe. Auch kann eine geeignete Makrostruktur der Substratoberfläche erzeugt werden, beispielsweise durch Sandstrahlen oder aber durch Auflegen und Befestigen eines makrostrukturierten Gittergewebes. Ergänzend und/oder alternativ hierzu kann durch thermisches Aufspritzen einer makrostrukturierten Schicht auf das Substrat, insbesondere durch Flammgespritzen eines Metalldrahtes oder Metallpulvers wie beispielsweise Chrom/Nickel-Draht oder aufgeschmolzenes Chrom/Nickel-Pulver, eine makrostrukturierte Oberfläche erzeugt werden.

50 **[0021]** Die mikrostrukturierte Schicht des mikrostrukturierten Untergrunds wird auf der makrostrukturierten Oberfläche vorzugsweise durch Aufbringen von Oxidkeramiken, insbesondere Titaniumoxid (TiO₂) und/oder Aluminiumoxid (Al₂O₃), erzeugt, besonderes bevorzugt durch thermisches Spritzen.

[0022] Alternativ kann die mikrostrukturierte Schicht des mikrostrukturierten Untergrunds auch auf eine mikrostrukturierte Substratoberfläche aufgebracht sein, deren Struktur vorzugsweise durch Sandstrahlen erzeugt wird, wobei die Rauigkeit der Oberfläche, ebenso wie bei dem Erzeugen einer makrostrukturierten Substratoberfläche, durch die Körnung des gewählten Korunds beeinflusst werden kann (von Feinkorund bis Grobkorund).

55 **[0023]** In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine erste mikrostrukturierte Schicht auf dem mikrostrukturierten Untergrund erzeugt, indem ein mindestens ein Fluorpolymer enthal-

tendes Pulver mit einer Korngröße im Bereich von 500 nm - 30 µm aufgetragen wird, wobei das Pulver nach dem Auftragen vorzugsweise genau so erhitzt wird, dass die Pulverkörner am Untergrund anschmelzen und sich damit verbinden, aber im Wesentlichen ihre Form beibehalten. Hierdurch wird verhindert, dass die sich durch die Mikrostruktur des Untergrundes ergebenden Täler und Kavitäten von der mikrostrukturierten Fluorpolymer-Schicht zugesetzt werden.

[0024] Durch Füllstoffe in der mikrostrukturierten Fluorpolymerschicht wird die mikrostrukturierte Schicht zusätzlich strukturiert. Dabei ist es von Vorteil, wenn das Pulver eine Beimischung von anorganische Partikeln wie insbesondere von SiC oder Al₂SO₃ und/oder organischen Partikeln wie Polyamide oder PPSO₂, oder Mischungen hiervon, vorzugsweise mit einem Anteil von 5 bis 30 Gew.-%, enthält. Die Partikel sorgen für eine verbesserte Mikrostruktur und gleichzeitig für eine ausreichende mechanische Stabilität der Beschichtung.

[0025] Die erste mikrostrukturierte Fluorpolymerschicht wird vorzugsweise in Beschichtungsdicken von 5 bis 15 µm pro Auftrag aufgebracht. Ein Mehrfachauftrag ist möglich und sinnvoll, eine bevorzugte Schichtdicke liegt bei 20 µm - 50 µm.

[0026] Die zweite, submikrostrukturierte Schicht, die vorzugsweise eine Nanostruktur aufweist, deren Erhebungen kleiner als 1 µm sind, wird vorzugsweise durch Auftragen eines feindispersen Fluorpolymers mit einer Korngröße von 90 - 300 nm auf die mikrostrukturierte erste Fluorpolymer-Schicht erzeugt. Auch beim Einbrennen dieser zweiten Schicht ist es von Vorteil, wenn die Beschichtung gerade so erhitzt wird, dass die Partikel der zweiten Schicht lediglich angeschmolzen werden, so dass sie sich mit der darunter liegenden Schicht verbinden, ihre Form aber im Wesentlichen beibehalten.

[0027] In noch einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das feindisperse Fluorpolymer einen Zuschlag von Whiskern, insbesondere von Kaliumtitanat-Whiskern, und/oder von Kohlenstoffnanoröhrchen, vorzugsweise mit einem Anteil von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere in Bezug auf Kaliumtitanat-Whisker weiter bevorzugt mit einem Anteil von 10 bis 40 Gew.-%. Hierdurch bildet sich eine Oberflächenstruktur mit Whiskern bzw. Röhrchen aus, mit der größte Wasserkontaktwinkel erreicht werden können.

[0028] Schließlich kann zwischen dem hierarchischen Schichtaufbau aus erster und zweiter Schicht und dem mikrostrukturierten Untergrund noch eine Primerschicht vorgesehen sein, deren Dicke vorzugsweise 5 µm nicht über- und 1 µm nicht unterschreitet. Damit kann eine bessere Haftung des Fluorpolymers auf dem Untergrund und damit eine erhöhte mechanische Stabilität der Antihafbeschichtung erzielt werden.

Wege zur Ausführung der Erfindung

[0029] Im Folgenden werden das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Beschichtung anhand von verschiedenen bevorzugten Ausführungsbeispielen beschrieben.

[0030] Es zeigen

- | | | |
|----|----------------------|---|
| 35 | Figur 1 | eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche mit anorganischer Mikrostruktur; |
| | Figur 2 | zeigt einen skizzierten Beschichtungsaufbau mit Grundstruktur und einer ersten, mehrlagig aufgetragenen Fluorpolymer-Schicht; |
| | Figuren 3 und 3a | Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer weiteren erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche mit einer Clusterstruktur in unterschiedlichen Auflösungen; |
| 40 | Figuren 4, 4a und 4b | Rasterelektronenmikroskopaufnahmen einer weiteren erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche mit einer Whiskerstruktur (Figuren 4 und 4a mit Kaliumtitanat-Whisker, Figur 4b mit Kohlenstoffnanoröhrchen) in unterschiedlichen Auflösungen; |
| | Figur 5 | eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche auf einem Edelstahlsubstrat mit einer Clusterstruktur; |
| 45 | Figur 6 | eine weitere schematische Darstellung einer erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche auf einem Edelstahlsubstrat mit Whiskerstruktur; |
| | Figur 7 | eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer weiteren erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche mit einer Röschenstruktur; und |
| 50 | Figuren 8a und 8b | weitere schematische Darstellungen von erfindungsgemäß beschichteten Oberflächen auf Aluminiumsubstrat (Figur 8a mit Cluster- und Figur 8b mit Whiskerstruktur) |

[0031] Wie bereits eingangs erwähnt, wird der hierarchische Schichtaufbau auf einen mikrostrukturierten Untergrund aufgebracht. Dieser mikrostrukturierte Untergrund kann bereits durch die Substratoberfläche gegeben sein, wird aber üblicherweise durch eine Behandlung und/oder Beschichtung der Substratoberfläche erzeugt, insbesondere durch Erzeugen einer Hartgrundschicht.

[0032] Zum Erzeugen einer Hartgrundschicht auf einem metallischen Substrat wurden die Oberflächen eines Aluminiumkörpers, eines Edelstahlkörpers und eines Normalstahlkörpers, nachdem sie entfettet worden sind, zunächst mit

EP 2 308 607 A1

Grobkorund (Al_2O_3) gesandstrahlt. Durch das Sandstrahlen wurden die Oberflächen von etwaigen Oxidschichten und anderen Verunreinigungen befreit. Außerdem erhielten die Oberflächen eine erste Struktur, die einer nachfolgenden Beschichtung, die beispielsweise wie nachfolgend beschrieben durch thermisches Spritzen aufgetragen wird, eine mechanische Verklammerung mit der Körperoberfläche ermöglicht.

[0033] Die mit einem Tastschnitt-Messgerät der Firma Mahr gemessenen Rauheitswerte für mit Grobkorund gesandstrahlte Oberflächen, basierend auf einer Messstrecke von 5,6 mm mit einer Grenzwellenlänge von 0,8 mm, lassen sich der nachfolgenden Tabelle 1 entnehmen.

Tabelle 1

	Grobkorundstrahlung auf Aluminium	Grobkorundstrahlung auf Edelstahl	Grobkorundstrahlung auf Normalstahl
R_a (μm)	5,67	2,78	4,53
R_z (μm)	35,43	17,45	29,47
R_{max} (μm)	43,48	20,59	32,06
R_{Sk}	-0,53	0,24	0,19
R_{Ku}	3,82	3,06	3,11

[0034] Nach dem Sandstrahlen wurden die Oberflächen mit Metco® 36C, ein Wolframkarbid enthaltendes Nickel-Chrom-Legierungspulver, flammgespritzt. Hierdurch erhält die Oberfläche eine Makrostruktur, die unabhängig ist von der Oberflächenstruktur des Substrats. Die mit dem Tastschnitt-Messgerät gemessenen Rauheitswerte der flammgespritzten Oberfläche sind in Tabelle 2 wiedergegeben (Messstrecke: 5,6mm, Grenzwellenlänge: 0,8mm).

Tabelle 2

R_a (μm)	5,69
R_z (μm)	41,94
R_{max} (μm)	62,28
R_{Sk}	-0,11
R_{Ku}	4,33

[0035] In einer alternativen Beschichtung wurden die Oberflächen mit einem Keramikpulver des Typs AC130 (Metco 130) der Firma Sulzer-Metco flammgespritzt. Hierdurch wird eine feinere Oberflächenstruktur erzeugt, was sich bereits aus der Partikelgröße des Pulvers, die im Bereich von 5 bis 30 μm liegt, ergibt. Die Rauheitswerte der sich hieraus ergebenden Oberfläche sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

[0036] Die Rauheit ist nach der Gauß'schen Normalverteilung aufgebaut und entsprechend dem Verfahren recht gleichmäßig.

Tabelle 3

R_a (μm)	5,08
R_z (μm)	31,99
R_{max} (μm)	46,58
R_{Sk}	0,37
R_{Ku}	3,96

[0037] Eine Überlagerung der beiden Flammgespritzsysteme, wobei zunächst Metco 36C und danach das Keramikpulver Metco 130 durch Flammgespritzen aufgetragen wurde, führt zu einer festzustellenden hierarchischen Struktur mit einer Gesamtschichtdicke von 50 μm -150 μm .

[0038] Zu der sich hieraus ergebenden Oberfläche wurden die in Tabelle 4 wiedergegebenen Rauheitswerte gemessen. Die Oberflächenstruktur ist in Figur 1 als Bild wiedergegeben. Der R_a -Wert ist mit 6,59 stark ausgeprägt. Die Rauheitsverteilung ist schön gleichmäßig. So ist R_{max} mit 39,23 nicht stark abweichend von $R_z = 36,64$ und der R_{Sk} -Wert

EP 2 308 607 A1

liegt mit - 0,09 im vorteilhaften Bereich, ebenso ist R_{Ku} mit 2,43 nahe der Gauß'schen Verteilung.

Tabelle 4

R_a (μm)	6,59
R_z (μm)	36,64
R_{max} (μm)	39,23
R_{Sk}	-0,09
R_{Ku}	2,43

[0039] Das beschriebene Verfahren zum Erzeugen einer Hartgrundschrift ist zwar ein bevorzugtes Verfahren, es können aber auch andere Verfahren verwendet werden, sofern mit diesem eine vergleichbare mikrostrukturierte Schicht erzeugt wird.

[0040] Auf den vorliegend erzeugten, mikrostrukturierten Untergrund wurde dann ein hydrophober Schichtaufbau aufgebracht. Zum Beschichten wurden die Fluorpolymere PTFE, PFA und auch FEP verwendet. Alle drei Materialien sind vollfluorierte Kunststoffe, die sich in einigen Eigenschaften, wie z. B. im Schmelzpunkt, unterscheiden.

[0041] Wesentliche Eigenschaften der verwendeten Fluorpolymere und anderer, grundsätzlich verwendbarer hydrophober Beschichtungsmaterialien sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5

Material	Schmelzpunkt	Kontaktwinkel	Abrollwinkel	Hysterese	Freie Oberflächenenergie (SFE) nach Wu		
		Tangente 1			Total	Disperser Teil	Polarer Teil
	[°C]	[°]	[°]	[°]	[mN/m]	[m N/m]	[mN/m]
PTFE	323	114	34	35,1	21,8	22,2	-0,4
PFA	310	110	20	21,5	16,7	14,3	2,4
FEP	270	104	16	6,6	20	13,9	6,1
Silikon		111	40	41	19,4	16,7	2,7
Sol-Gel		98	19	21,4	24,1	16,6	7,5

[0042] Zum Auftragen einer ersten mikrostrukturierten Fluorpolymer-Schicht wurde es als wichtig erachtet, die Mikrostruktur des Untergrunds beizubehalten. Um dies sicherzustellen, wurde das Fluorpolymer als Pulver aufgetragen, und zwar durch elektrostatisches Beschichten. Das Beschichten erfolgte in mehreren Vorgängen bis zu einer Schichtdicke von $20\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$. Die Pulverschichten folgen nach dem Auftrag der Kontur der Grundstruktur.

[0043] Nach dem Auftragen der Fluorpolymere wurden diese versintert, d. h. sie wurden über ihren Schmelzpunkt gebracht, um eine Verschmelzung zu erreichen. Die Temperatur beim Versintern liegt üblicherweise mindestens 20°C , meist üblicherweise mindestens über 50°C über dem Schmelzpunkt.

[0044] Um die Schmelzviskosität heraufzusetzen, so dass die Struktur des Untergrunds nicht egalisiert wird, und gleichzeitig der Beschichtung eine eigene Struktur zu verleihen, wurde dem zum beschichten verwendeten Fluorpolymerpulver ein Zuschlag von 5% PPSO₂, 5% SiC bzw. 20 % PPSO₂ beigemischt. Von den grundsätzlich geeigneten organischen Zuschlagstoffen eignet sich PPSO₂ wegen seines hohen Schmelzpunktes, der über 400°C liegt, besonders gut. Das verwendete PPSO₂ hatte einen mittleren Durchmesser von $20\mu\text{m}$.

[0045] Beim Verschmelzen, d. h. Sintern der Schicht war die Viskosität der Schmelze so hoch, dass sie nicht in die Täler des mikrostrukturierten Untergrundes abfließen konnte. Die sich ergebende Schichtstruktur ist in Figur 2 dargestellt.

[0046] Mit der Auswahl der verwendeten Fluorpolymere, deren Füllstoffe und der gewählten Schichtdicke wurde eine mikrostrukturierte erste Schicht mit bereits sehr guten Gebrauchseigenschaften erzielt, nämlich mit einer hohen mechanischen Stabilität, leichter Applizierbarkeit auf Substrate verschiedenster Größen und Geometrien und guten Antihafteigenschaften.

[0047] Bei einem Muster mit einer hierarchisch aufgebauten anorganischer Hartgrundstruktur aus Metco 36C und Metco 130, die mit einem PFA Fluorpolymer mit einem Zuschlag von 5 % PPSO₂ beschichtet wurde, wurde ein Wasserkontaktwinkel von 140° und ein Ablaufwinkel von 12° gemessen. Bei einem Muster mit gleicher Hartgrundstruktur,

die mit einem PFA Fluorpolymerpulver mit einem Zuschlag von 5% SiC beschichtet wurde, wurde ein Wasserkontaktwinkel von 144 ° und ein Ablaufwinkel von 12° gemessen. Bei einem weiteren Muster mit gleicher, hierarchisch aufgebauter Hartgrundstruktur, die mit einem PFA Fluorpolymerpulver mit einem Zuschlag von 20% PPSO₂ beschichtet wurde, wurde ein Wasserkontaktwinkel von 156° und ein Ablaufwinkel von 21 ° gemessen.

[0048] Auf ein Muster mit hierarchisch aufgebauter Hartgrundstruktur aus Metco 36C und Metco 130, die in der oben beschriebenen Weise appliziert und auf die eine mikrostrukturierte erste Schicht aus einem PFA Fluorpolymerpulver mit 20% PPSO₂ Zuschlag aufgebracht wurde, wurde dann eine Fluorpolymerdispersion aufgespritzt. Durch eine hohe Zerstäubung (Atomisierung) beim Aufspritzen der Dispersion mit einer Korngröße von 90 nm - 150 nm bei einer Oberflächentemperatur der ersten mikrostrukturierten Schicht von 100°C und durch anschließendes Sintern der Schicht bei einer Temperatur von 360°C für die Dauer von 10 Minuten wurde erreicht, dass sich festgeschmolzene Partikel in der Größe von etwa 500 nm bis 5 µm an der Oberfläche ausbilden. Diese sogenannten Cluster sind fest mit dem darunterliegenden Fluorpolymer verschmolzen. Dadurch sind sie beachtlich stabil und lassen sich nicht mit einem Klebeband-Abzugstest, einem sogenannten 90°-Peeltest, bei dem ein Tesa® - Klebeband (Tesa Testband zum Testen von Oberflächen Nr. 07475) auf die Oberfläche aufgebracht und danach wieder abgezogen wird, entfernen. Der Wasserkontaktwinkel der so hergestellten Oberfläche lag bei 165°, der Ablaufwinkel bei 5°.

[0049] Die so erzielten Mikrostrukturen haben einen Durchmesser von ca. 25 µm und eine Höhe von ca. 20 µm. In anderen Testmustern wurden Mikrostrukturen mit einem Durchmesser von ca. 25 µm und einer Höhe bis zu 100 µm erzielt. Die Abstände der Erhebungen liegen bei ca. 30 - 50 µm und können bis etwa 100 µm betragen. Die durch die Cluster gebildeten Submikrostrukturen sind ungefähr 2 bis 5 µm hoch und ca. 10 - 15 µm lang. Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Oberfläche sind in Figur 3 (250-fache Vergrößerung) und Figur 3a (1000-fache Vergrößerung) zu sehen.

[0050] Weitestgehend gleiche Ergebnisse wurden erzielt bei Verwendung von FEP als Fluorpolymer.

[0051] Auf ein anderes Muster mit hierarchisch aufgebauter Hartgrundstruktur aus Metco 36C und Metco 130, die in der oben beschriebenen Weise appliziert wurde, und mikrostrukturierter erster Schicht aus einem PFA Fluorpolymerpulver mit 20% PPSO₂ darauf aufgebrachtem Zuschlag wurde dann eine Fluorpolymerdispersion aufgespritzt, die mit 30 Gew.-% eines Whiskers, hier eines Kaliumtitanat-Whiskers, gefüllt war. Die Whisker hatten einen Durchmesser in der Größenordnung von 150 bis 300 nm und eine Länge in der Größenordnung von 1 - 5 µm. Die PFA-Dispersion hatte eine Partikelgröße von 90 - 150 nm. Das Dispersionsgemisch wurde auf die über 100° heiße Oberfläche des Musters bei hohem Zerstäubungsdruck mit einer Spritzpistole aufgetragen. Dabei verdampfte das Wasser der Dispersion sofort bei Auftreffen auf das Werkstück, und die PFA-Partikel mit den Whiskern wurden auf die Oberfläche geschleudert. Anschließend wurde die Schicht durch Sintern bei einer Temperatur von 360°C für die Dauer von 10 Minuten mit der darunter liegenden PFA-Schicht fest verbunden. Durch die eingelagerten Whisker entsteht die gewünschte Struktur.

[0052] Ebenso wie die Clusterstruktur ist die Whiskerstruktur mechanisch stabil. Über einen 90°-Peeltest mit einem Tesa®-Testklebeband (Tesa Testband zum Testen von Oberflächen Nr. 07475) lässt sich die Struktur nicht entfernen.

[0053] Die erzeugte Oberfläche (siehe Figur 4 (250-fache Vergrößerung) und Figur 4a (1000-fache Vergrößerung)) hat Mikrostrukturen mit einem Durchmesser im Bereich von 30 µm, die in einem Abstand von ca. 50-100 µm zueinander stehen und deren Höhe etwa 20-70 µm beträgt. Die überlagerte Submikrobeschichtung hat Strukturen, die sich anhand der Fasern orientiert. Der Durchmesser der Fasern beträgt ca. 300 - 500 nm, ihre Länge beträgt ca. 1 - 5 µm. Der Wasserkontaktwinkel der so erzeugten Beschichtung beträgt 175°, der Ablaufwinkel 0°. Die Rauigkeitskennwerte dieser Oberflächenstruktur sind besonders hoch. R_a liegt bei ca. 8 µm, R_z = 50 µm und R_{max} ist gleich 61 µm; R_{Sk} = - 0,18, und R_{Ku} liegt bei 3.

[0054] Bei sämtlichen Messungen zu Wasserkontaktwinkel, Abrollwinkel und Hysterese wurden Dreifach-Messungen durchgeführt. Dazu wurden auf einer beschichteten Platte drei gleichmäßig verteilte Punkte gewählt.

[0055] Zur Messung des Kontaktwinkels wurden Wassertropfen mit einem Volumen von 10 µl verwendet. Eine Fotoaufnahme des Tropfens auf der Oberfläche wurde mit Hilfe einer Software ausgewertet. Die Berechnung des Kontaktwinkels erfolgt über die als Tangente 1 (ggf. Laplace) bezeichnete Methode.

[0056] Bei der Abrollwinkelbestimmung wurde die beschichtete Platte mit einem Wassertropfen mit 60 µl Volumen belegt. Die Platte, bzw. das gesamte Gerät, wurde gekippt, bis der Tropfen begann abzurollen. Dieser Winkel ist der Abrollwinkel.

[0057] Zur Bestimmung der Hysterese wurde die Versuchsplatte mit einem Wassertropfen mit 60 µl Volumen belegt. Die Platte wurde bis kurz vor den Abrollwinkel gekippt. Dabei bilden sich zwei verschiedene Kontaktwinkel aus. Der eine an der dem Gefälle zugewandten, der Andere an der abgewandten Seite. Die Kontaktwinkel wurden auf die oben beschriebene Art bestimmt, jedoch wurde die Methode Tangente 2 zur Berechnung verwendet.

[0058] Zur Bestimmung von Wasserkontaktwinkel, Abrollwinkel und Hysterese wurden das Tropfenkonturanalyse-System DSA 100 und die Software zur Tropfenkonturanalyse "Drop Shape Analysis 3" für Windows 2000/XP Version 1.50, beides von der Firma Krüss, Hamburg, Deutschland, verwendet.

[0059] Die in Figur 4b dargestellte Oberflächenstruktur wurde im Wesentlichen genauso erzeugte wie die in den Figuren 4 und 4a dargestellte Oberflächenstruktur mit dem einzigen Unterschied, dass der Fluorpolymerdispersion anstelle von

Kaliumtitanat-Whiskern Kohlenstoffnanoröhrchen in gleicher Menge zugesetzt wurden.

[0060] In Figur 5 ist beispielhaft ein Querschnitt einer erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche schematisch dargestellt. Auf ein sandgestrahltes Substrat aus Metall, das eine Mikrostruktur mit Erhebungen von etwa 40 μm aufweist, ist eine erste Schicht des Materials Metco® 36C und darauf eine zweite Schicht des Materials Metco 130 durch Flamm-
5 spritzen aufgetragen, darauf eine Primerschicht. Die beiden flammgespritzten Schichten und die Primerschicht bilden einen mikrostrukturierten Untergrund, auf den eine hierarchische Struktur einer mikrostrukturierten ersten Schicht aus PFA bzw. FEP, die mit PPS02-Füllstoffen versetzt ist, und einer diese überlagernden submikrostrukturierten zweiten Schicht einzelner Cluster aus PFA/FEP aufgebracht sind. Im Bereich der Maxima der Erhebungen der Mikrostruktur weist die Metco 36 Schicht eine Dicke von etwa 40-80 μm auf, die Metco 130 Schicht eine Dicke von etwa 30-80 μm
10 und die Primerschicht eine Dicke von etwa 5 μm . Die mikrostrukturierte Fluorpolymer-Schicht des hierarchischen Schichtaufbaus weist eine Dicke von 20-40 μm und die Cluster der submikrostrukturierten Fluorpolymer-Schicht eine Höhe von etwa 5 μm . Wie deutlich zu erkennen ist, wird die Rauheit der mikrostrukturierten anorganischen Schicht nicht durch die mikrostrukturierte Fluorpolymer-Schicht egalisiert. Vielmehr wird die Rauheit der ersten mikrostrukturierten anorganischen Schicht durch die Rauheit der zweiten mikrostrukturierten Fluorpolymer-Schicht ergänzt. So haben die Erhebungen der Oberflächenbeschichtung eine Höhe von etwa 50 - 100 μm , und ihre Maxima sind etwa 50 - 150 μm
15 voneinander beabstandet. Durch die Cluster der submikrostrukturierten Fluorpolymer-Schicht ist die Oberfläche zusätzlich aufgeraut.

[0061] In Figur 6 ist ein zu dem der Figur 5 ähnlicher Schichtaufbau schematisch dargestellt. Der Schichtaufbau unterscheidet sich lediglich in der submikrostrukturierten Schicht, die anstelle von PFA/FEP-Cluster mit Kaliumtitanat-
20 Whiskern gebildet wird. Hier haben die Erhebungen der Oberflächenbeschichtung eine Höhe von etwa 50 - 130 μm , und ihre Maxima sind etwa 50 - 150 μm voneinander beabstandet. Durch die Kaliumtitanat-Whisker oder die Kohlenstoffnanoröhrchen der submikrostrukturierten Schicht ist die Oberfläche zusätzlich aufgeraut.

[0062] In der in Figur 7 gezeigten Rasterelektronenmikroskopaufnahme ist eine Röschenstruktur erkennbar, die in dem dargestellten Beispiel mit einem Schichtaufbau auf einem aluminiumbasierten Substrat hergestellt wurde. Sie kann
25 beispielsweise erzeugt werden durch Aufbringen einer PTFE-Schicht als submikrostrukturierte Schicht auf einen Schichtaufbau aus mikrostrukturiertem Untergrund und erster, mikrostrukturierter Schicht. Der mikrostrukturierte Untergrund wird durch Sandstrahlen (vorzugsweise mit Fein oder Grobkorund) einer Oberfläche aus Aluminium bzw. einer Aluminiumlegierung erzeugt, wodurch eine mikrostrukturierte Substratoberfläche entsteht. Die Substratoberfläche wird anodisch oxidiert, so dass eine Eloxalschicht bzw. vorzugsweise eine Harteloxalschicht erzeugt wird. Damit wird ein Untergrund mit einer anorganischen Mikrostruktur gebildet. Mittels Spritzpistole werden Dispersionen von PFA, FEP oder PTFE auf die anorganische Struktur zum Erzeugen der ersten, mikrostrukturierten Schicht aufgebracht. Das Aufbringen der Submikro- und/oder Nanostruktur wird in der gleichen Weise durchgeführt, wie bei Edelstahlsubstraten. Die Röschenstruktur entsteht bei einem besonderen Zeit-Temperatur-Sinterzyklus. Üblicherweise wird PTFE bei 380 bis 400
30 °C für 15 Minuten gesintert. In dem für das Erzeugen der Röschenstruktur verwendeten, besonderen Sinterzyklus wählt man eine deutlich niedrigere Temperatur, vorzugsweise wie im vorliegenden Beispiel von 340 °C, über einen deutlich längeren Zeitraum, vorzugsweise wie im vorliegenden Beispiel von 2 Stunden. Die Erhebungen haben einen Durchmesser von 1 bis 3 μm . Die Höhe liegt bei etwa 500 nm bis 2 μm . Die Entfernung voneinander beträgt 2 bis 10 μm . Die Bildung dieser Strukturen ist reproduzierbar und lässt sich auf verschiedenen PTFE-Oberflächen nachweisen. Der Wasserkontaktwinkel beträgt 168° mit einem Ablaufwinkel von 3°.

[0063] In den Figuren 8a und 8b wird jeweils das Schema des Schichtaufbaus auf einem aluminiumhaltigen Substrat mit einer Harteloxalschicht dargestellt. Die Substratoberfläche ist mikrostrukturiert und weist Erhebungen in einer Höhe von ca. 40 μm auf. Die an der Substratoberfläche erzeugte Harteloxalschicht ist ca. 50 μm dick. Auf die Harteloxalschicht ist eine Primerschicht mit einer Dicke von etwa 2 μm aufgetragen, worauf eine Fluorpolymerschicht einer Dicke von etwa 5 μm angeordnet ist. Die Mikrostruktur der Fluorpolymerschicht entspricht dabei etwa der Mikrostruktur des Metallsubstrats.
45

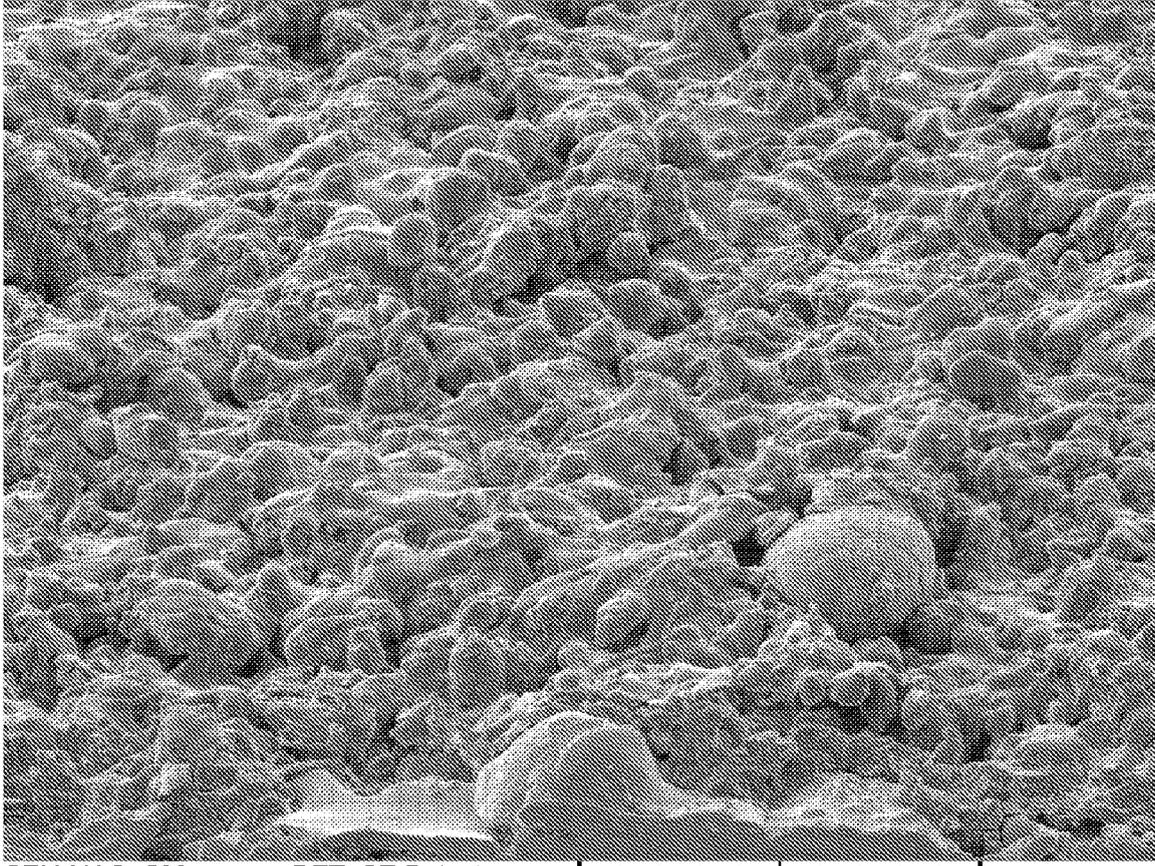
[0064] Die in den Figuren 8a und 8b dargestellten Oberflächenbeschichtungen unterscheiden sich durch die auf die mikrostrukturierte Fluorpolymerschicht aufgebrachte submikrostrukturierte Schicht, die in Figur 8a durch PFA- bzw. FEP-Cluster mit einer Höhe von etwa 5 μm gebildet ist, während die Oberfläche in Figur 8b durch Whisker einer Länge von ca. 5 μm und einem Durchmesser von ca. 150 - 300 nm zusätzlich strukturiert ist. Alternativ kann die Oberfläche auch mit einer unter Bezugnahme auf Figur 7 beschriebenen Röschenstruktur submikrostrukturiert sein.
50

Patentansprüche

1. Antihaftbeschichtung für eine Oberfläche eines Substrats, die mindestens einen antiadhäsiven Kunststoff, insbesondere mindestens ein Fluorpolymer, enthält, **gekennzeichnet durch** einen auf einen mikrostrukturierten Untergrund aufgetragten hierarchischen Schichtaufbau mit mindestens einer mikrostrukturierten ersten Schicht und mindestens einer diese überlagernden, submikrostrukturierten zweiten Schicht.

EP 2 308 607 A1

2. Antihafbeschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die erste Schicht einen Zuschlag von 5 bis 30 Gew.-% organischen oder anorganischen Partikeln, insbesondere von PPSO₂ oder SiC, enthält.
- 5 3. Antihafbeschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einem Wasserkontaktwinkel CA $\geq 150^\circ$, insbesondere in Verbindung mit einer Wasserkontaktwinkel-Hysterese CAH $\leq 8^\circ$ und/oder einem Ablaufwinkel $\leq 10^\circ$.
4. Antihafbeschichtung nach einem der vorstehenden Ansprüche mit einer Klebeband-Abzugskraft, die gegen 0 geht.
- 10 5. Verfahren zum Erzeugen einer Antihafbeschichtung, bei dem auf einen mikrostrukturierten Untergrund eine erste mikrostrukturierte Schicht und darauf eine submikrostrukturierte Schicht aufgebracht wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mikrostrukturierte Untergrund erzeugt wird durch Aufbringen einer mikrostrukturierten Schicht auf eine makrostrukturierte Oberfläche.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Substratoberfläche zum Erzeugen der makrostrukturierten Oberfläche gesandstrahlt wird.
- 20 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** zum Erzeugen der makrostrukturierten Oberfläche eine makrostrukturierte Schicht auf das Substrat, insbesondere durch Flammgespritzen eines Metalldrahtes oder Metallpulvers, insbesondere von Chrom/Nickel-Draht oder von aufgeschmolzenem Chrom/Nickel-Pulver, aufgebracht wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mikrostrukturierte Schicht erzeugt wird durch Aufbringen von Oxidkeramiken, insbesondere TiO₂ und/oder Al₂O₃, in die makrostrukturierte Oberfläche, vorzugsweise durch thermisches Spritzen.
- 30 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf den mikrostrukturierten Untergrund mindestens eine erste Schicht aufgebracht wird, indem ein mindestens ein Fluorpolymer enthaltendes Pulver mit einer Korngröße im Bereich von 500 nm - 30 μm aufgetragen wird.
- 35 11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Pulver eine Beimischung von organischen oder anorganischen Partikeln, insbesondere von SiC, Al₂SO₃ und/oder PPSO₂, vorzugsweise mit einem Anteil von 5 bis 30 Gew.-%, enthält.
- 40 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** auf die erste Schicht eine zweite Schicht in Form eines feindispersen Fluorpolymers mit einer Korngröße von 90 - 300 nm aufgetragen wird.
- 45 13. Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Beschichtung so erhitzt wird, dass die Partikel der zweiten Schicht lediglich angeschmolzen werden, so dass sie sich mit der darunter liegenden Schicht verbinden, ihre Form aber im Wesentlichen beibehalten.
- 50 14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das feindisperse Fluorpolymer einen Zuschlag von Whiskern, insbesondere von Kaliumtitanat-Whiskern, vorzugsweise mit einem Anteil von 10 bis 40 Gew.-%, enthalten ist.
- 55 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor Aufbringen des Schichtaufbaus eine Primerschicht auf den mikrostrukturierten Untergrund aufgebracht wird, deren Dicke 5 μm , insbesondere 1 μm , nicht überschreitet.



SEM MAG: 500 x
HV: 15.0 kV
VAC: HiVac

DET: SE Detector
DATE: 03/19/09
Device: TS5130MM

200 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
987_E09
C.Hensch

Fig. 1

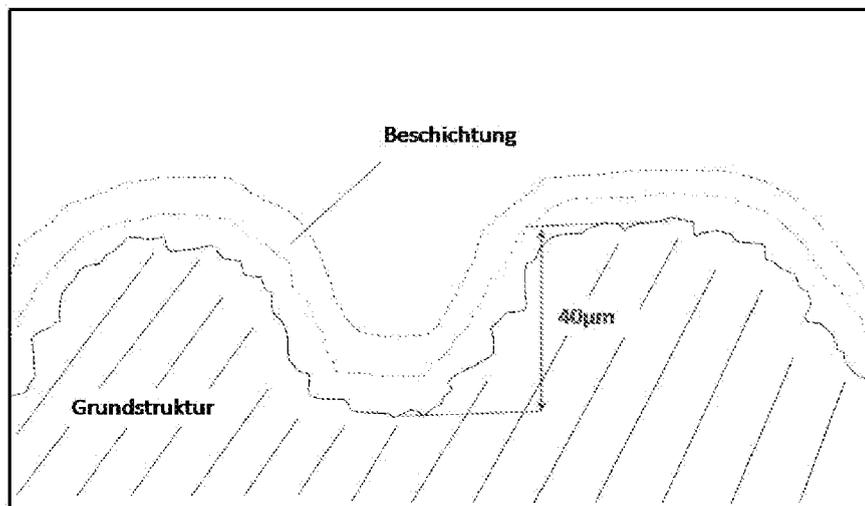
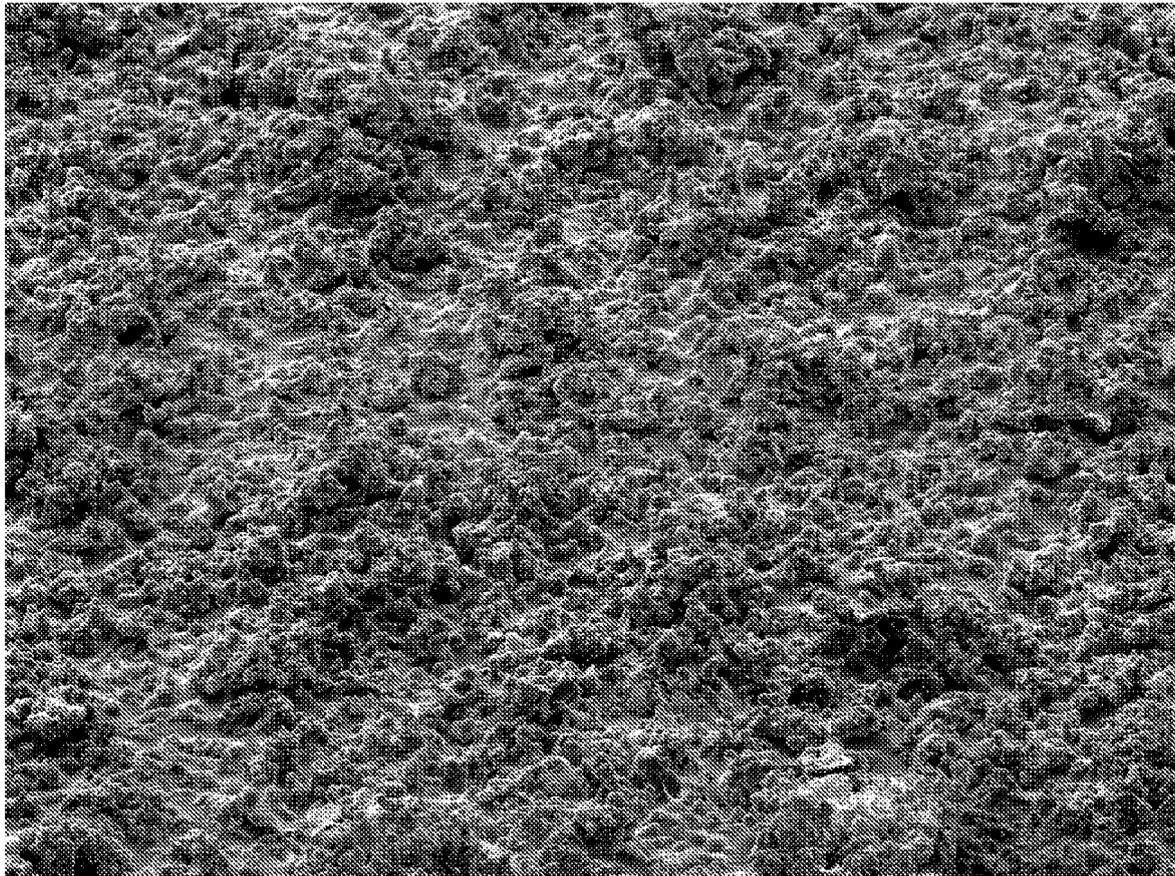


Fig. 2



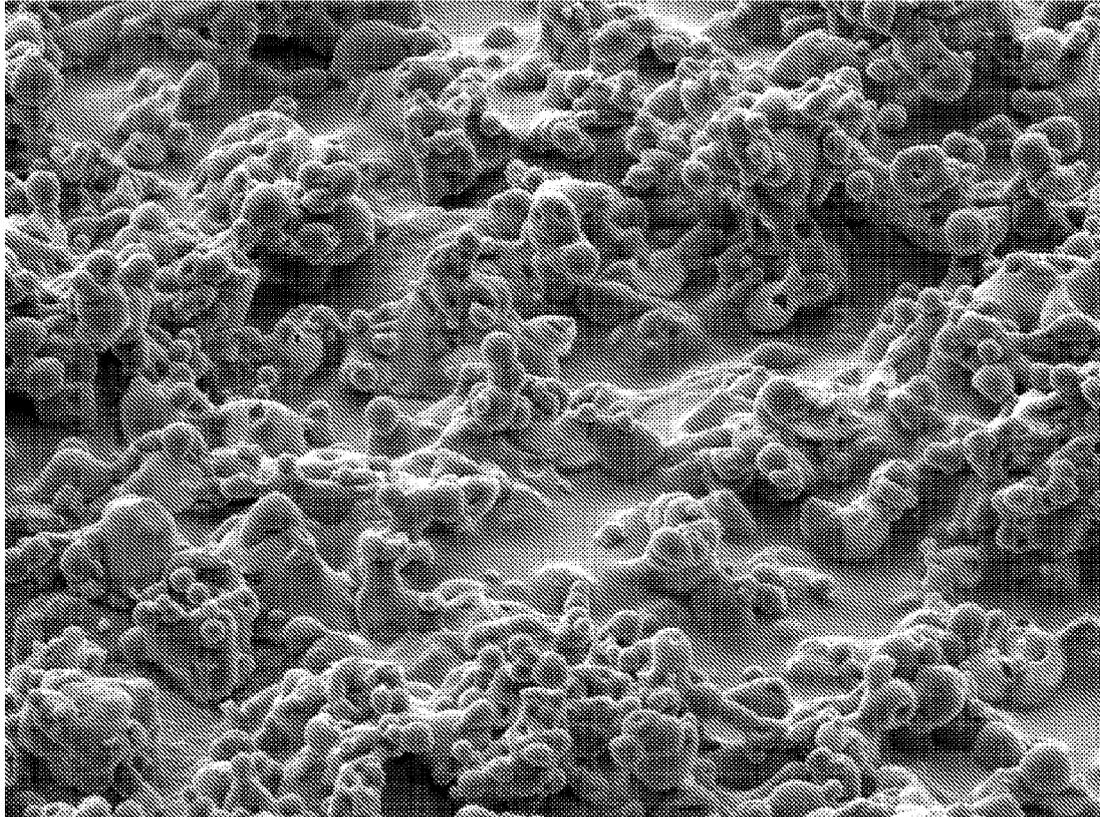
SEM MAG: 250 x
HV: 15.0 kV
Franc Vtic

DET: SE Detector
DATE: 06/30/09
Device: TS5130MM



Vega ©Tescan
Rhenotherm
1414_E09
FV

Fig. 3



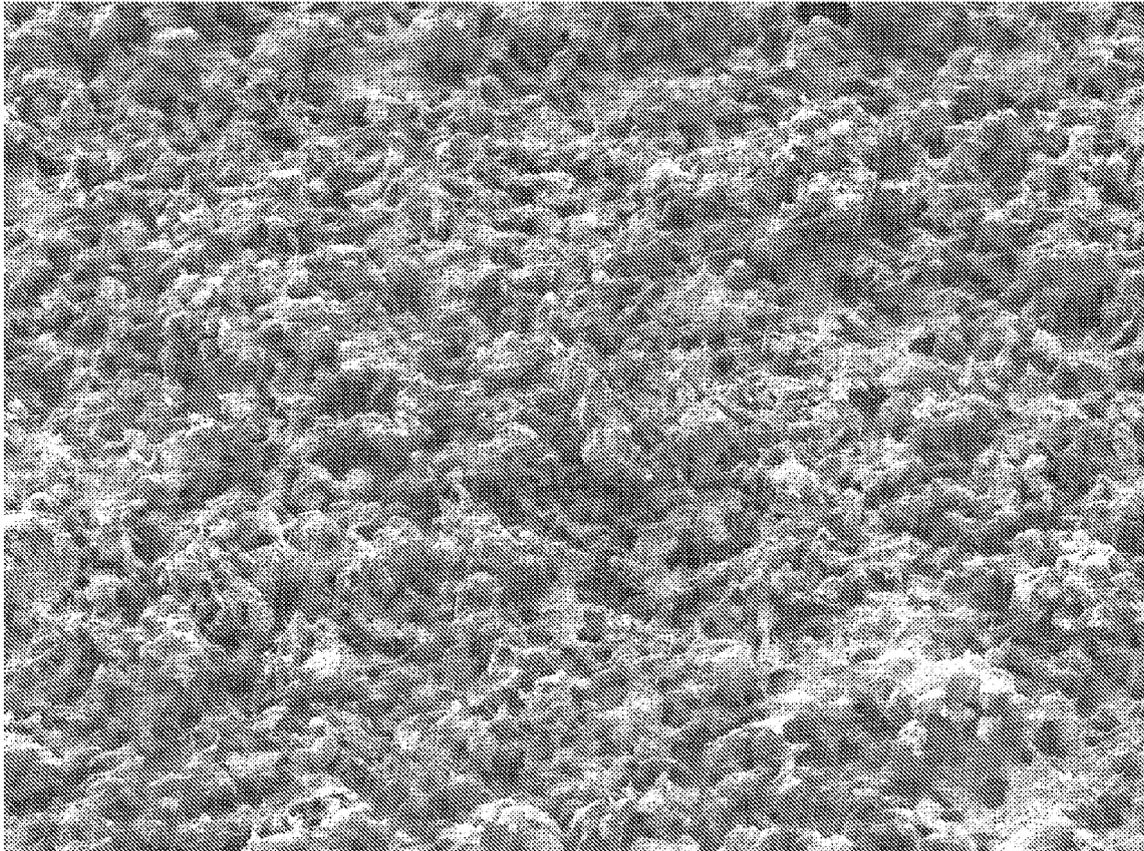
SEM MAG: 1.00 kx
HV: 15.0 kV
Franc Vtic

DET: SE Detector
DATE: 06/30/09
Device: TS5130MM

100 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
1414_E09
FV

Fig. 3a

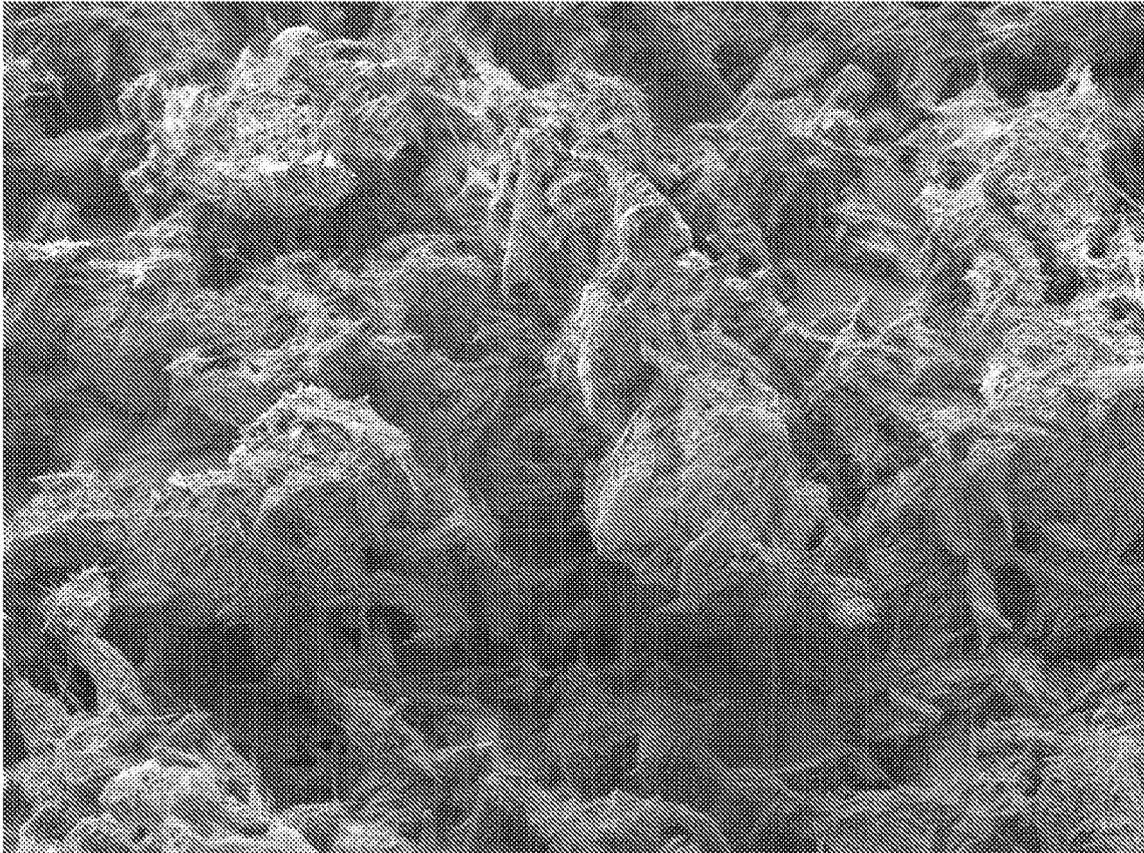


SEM MAG: 250 x DET: SE Detector
HV: 5.0 kV DATE: 08/07/09
Name: 1561-E09_50°_250x_01

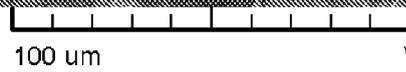


Vega ©Tescan
Rhenotherm
1561-E09_50°_x250
MP

Fig. 4

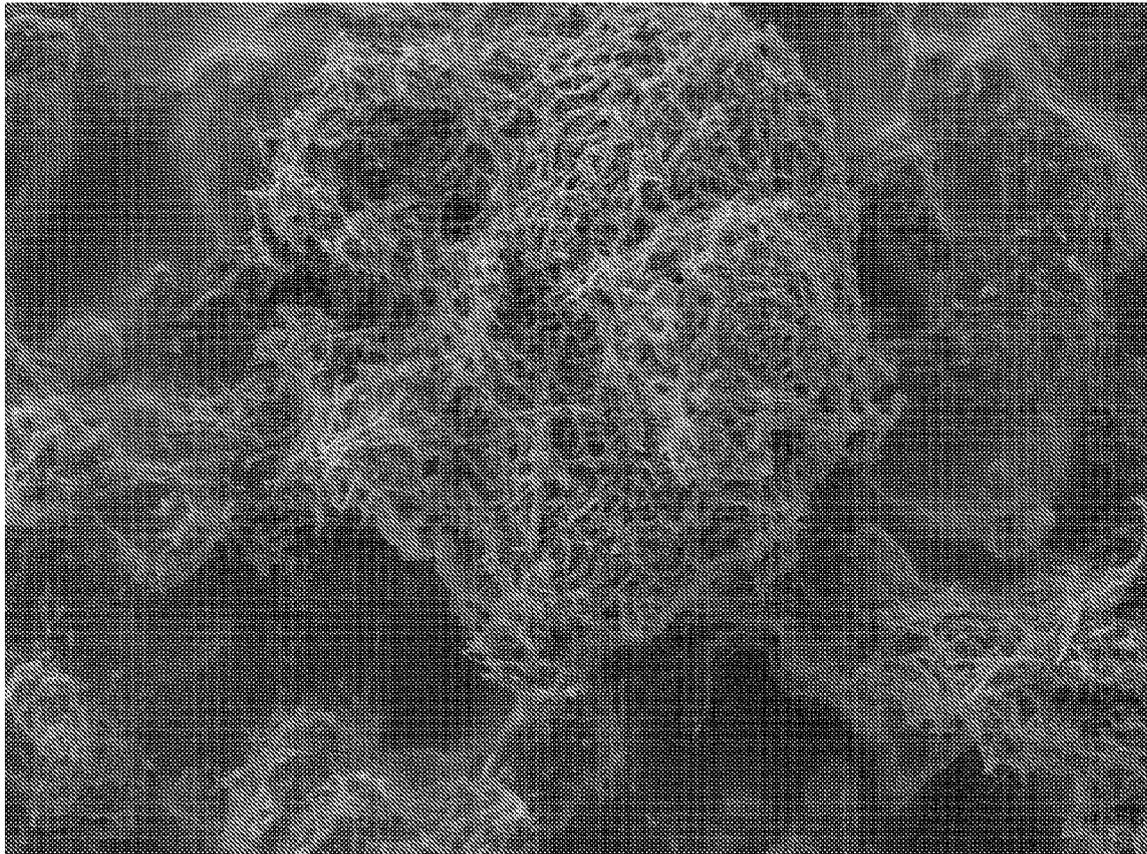


SEM MAG: 1.00 kx DET: SE Detector
HV: 5.0 kV DATE: 08/07/09
Name: 1561-E09_50°_1000x_01



Vega ©Tescan
Rhenotherm
1561-E09_50°_x1000
MP

Fig. 4a



SEM MAG: 2.00 kx DET: SE Detector
HV: 10.0 kV DATE: 12/16/09
Name: 1625-E09_0°_2000x_03

50 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
1625-E09_0°_x2000
MP

Fig. 4b

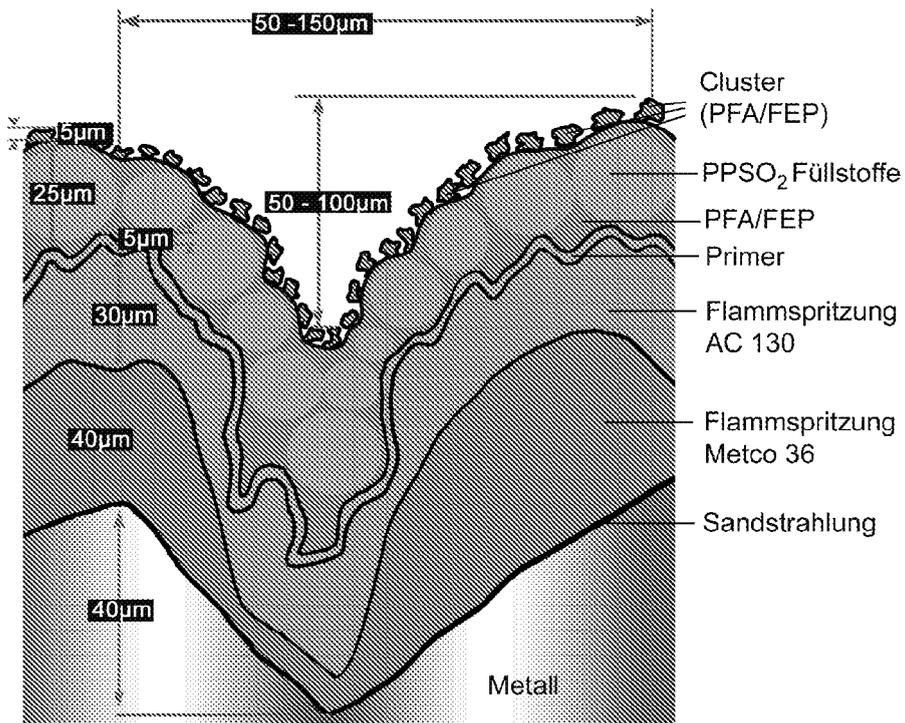


Fig. 5

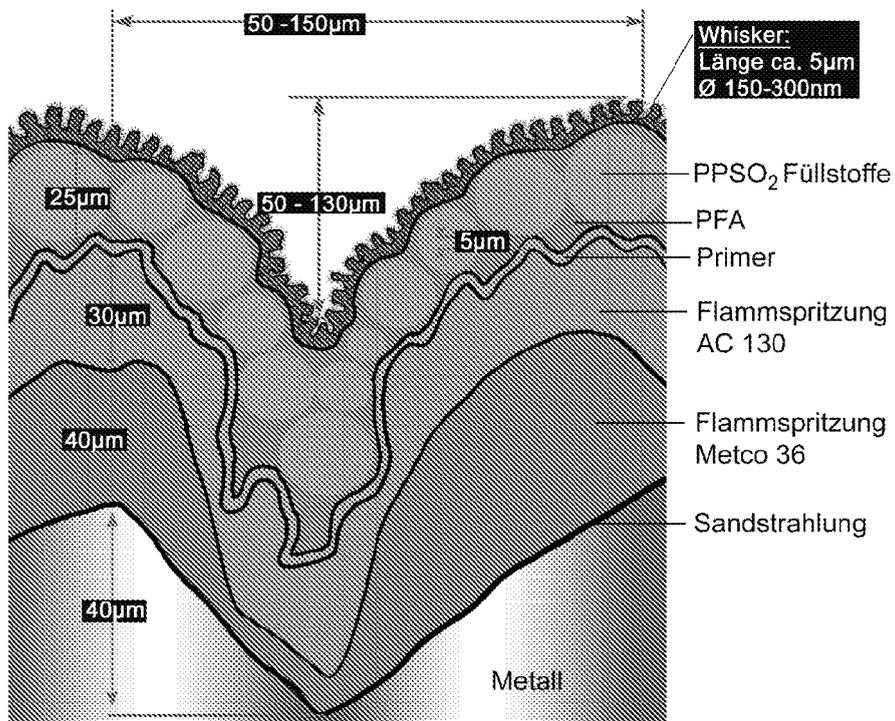
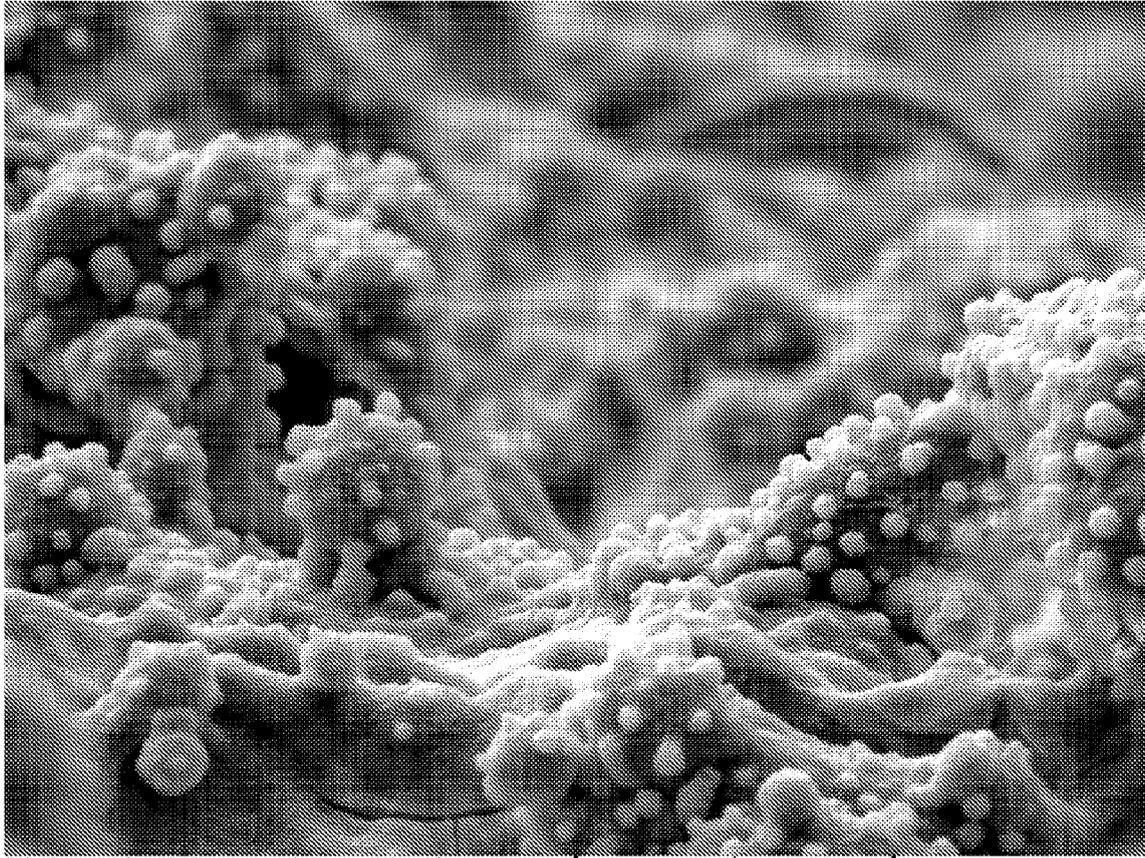


Fig. 6



SEM MAG: 4.00 kx
HV: 15.0 kV
CHensch

DET: SE Detector
DATE: 01/08/10
Device: TS5130MM

20 um

Vega ©Tescan
Rhenotherm
HC88_A09 85° gekippt

Fig. 7

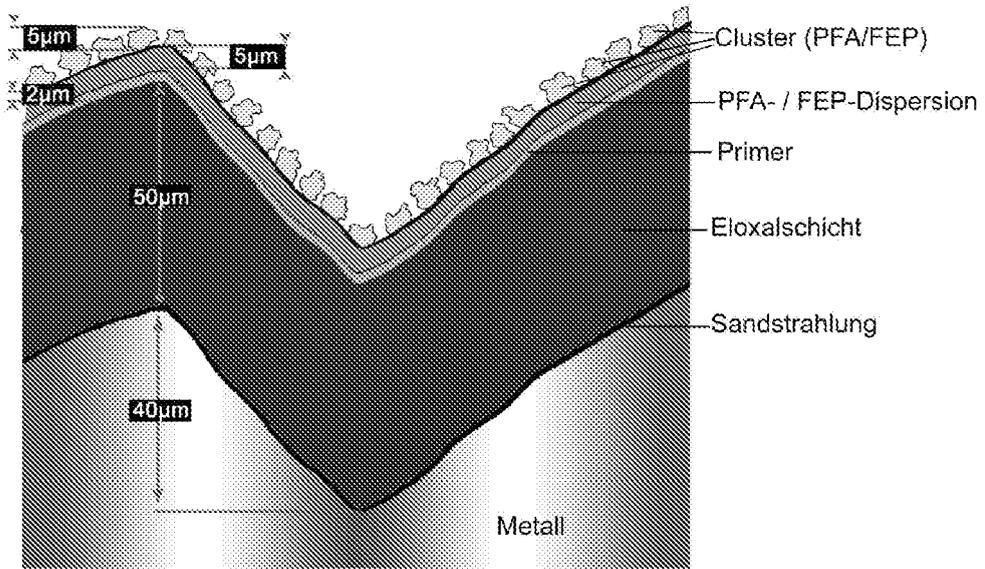


Fig. 8a

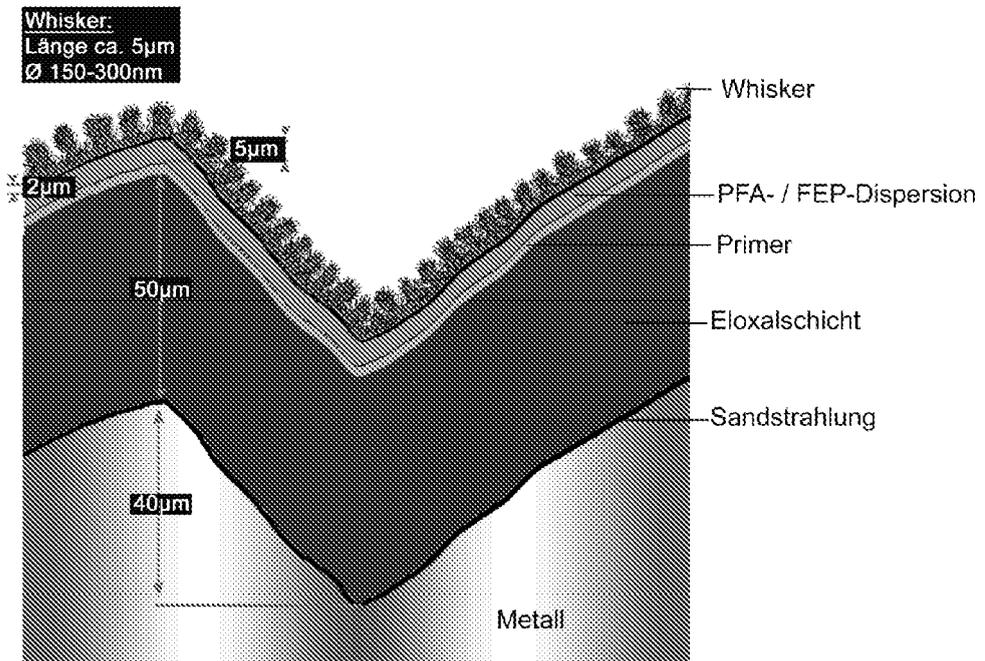


Fig. 8b



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 18 7278

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	WO 01/49424 A2 (EIGENBROD VOLKMAR [DE]) 12. Juli 2001 (2001-07-12) * Zusammenfassung * * Seite 2 * * Seite 4 - Seite 5 * * Seite 8, Absatz 3 - Absatz 5 * * Seite 10 - Seite 12 * * Ansprüche 1-9,12-14,16,19-23,26-28,34, * -----	1,2,5-7, 9-13	INV. B05D5/02 B05D5/08
X	EP 0 719 594 A1 (HORT STEFAN [CH]) 3. Juli 1996 (1996-07-03) * Zusammenfassung * * Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 56 * * Spalte 4, Zeile 4 - Zeile 19 * * Spalte 5, Zeile 32 - Zeile 56 * * Ansprüche 1,7,8 * -----	1,5-10	
X	WO 2006/116888 A1 (HORT COATING CT SA [CH]; HORT STEFAN [CH]) 9. November 2006 (2006-11-09) * Zusammenfassung * * Seite 11, Absatz 3 - Absatz 4 * * Seite 12, Absatz 3 * * Ansprüche 1-3,6,7,9,10 * -----	1,2,5-9, 11,13	RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (IPC) B05D
X	DE 36 44 211 A1 (BRAUN AG [DE]) 27. August 1987 (1987-08-27) * Zusammenfassung * * Ansprüche 1-3,5,8,12,16,20 * * Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 42 * * Spalte 4, Zeile 14 - Zeile 34 * * Spalte 7, Zeile 38 - Zeile 46 * -----	1	
A	US 2006/029808 A1 (ZHAI LEI [US] ET AL) 9. Februar 2006 (2006-02-09) * das ganze Dokument * -----	1	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 11. Januar 2011	Prüfer Riederer, Florian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P4/C03)



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 10 18 7278

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	EP 1 752 227 A1 (STARNBERGER BESCHICHTUNGEN GMB [DE]) 14. Februar 2007 (2007-02-14) * das ganze Dokument * -----	1	
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (IPC)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 11. Januar 2011	Prüfer Riederer, Florian
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

1
EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 18 7278

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

11-01-2011

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0149424	A2	12-07-2001	AT 254511 T	15-12-2003
			DE 19963670 A1	12-07-2001
			EP 1242195 A2	25-09-2002

EP 0719594	A1	03-07-1996	KEINE	

WO 2006116888	A1	09-11-2006	AU 2006243670 A1	09-11-2006
			CA 2607714 A1	09-11-2006
			CH 698017 B1	30-04-2009
			CN 101189355 A	28-05-2008
			EP 1874975 A1	09-01-2008
			JP 2008539099 T	13-11-2008
			KR 20080004518 A	09-01-2008
			US 2008187717 A1	07-08-2008

DE 3644211	A1	27-08-1987	KEINE	

US 2006029808	A1	09-02-2006	KEINE	

EP 1752227	A1	14-02-2007	DE 102005037338 A1	08-02-2007

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0485801 B1 [0007]
- DE 3544211 A1 [0008]
- DE 19833375 A1 [0009]
- WO 0149424 A2 [0010]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **haben Barthlott ; Neinhuis unter.** Purity of sacred lotus or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, 1997, vol. 202 (1), 1-8 [0003]