

(11) **EP 2 674 226 A2**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:18.12.2013 Patentblatt 2013/51

(51) Int Cl.: **B05D** 5/00 (2006.01)

C09D 139/06 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: 13003016.6

(22) Anmeldetag: 12.06.2013

(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

(30) Priorität: 14.06.2012 DE 102012011853

(71) Anmelder: Liebherr-Hausgeräte Ochsenhausen GmbH 88416 Ochsenhausen (DE)

(72) Erfinder:

 Siegmann, Konstantin, Dr. 8606 Greifensee (CH)

- Dänhardt, Karin, Dr. 8406 Winterthur (CH)
- Gindele, Thomas 88299 Leutkirch (DE)
- Grube, Svenja, Dr. 8404 Winterthur (CH)
- Hirayama, Martina, Dr. 8537 Nussbaumen (CH)
- (74) Vertreter: Herrmann, Uwe et al Lorenz - Seidler - Gossel Widenmayerstrasse 23 80538 München (DE)

(54) Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung einer oder mehrerer Oberflächen eines Kühl- und/oder Gefriergerätes, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: Aufbringen einer Polyvinylpyrrolidon, einen Radikalstarter und

H₂O₂ enthaltenden Lösung auf die zu beschichtende Oberfläche des Kühl- und/oder Gefriergerätes und Aushärten der aufgetragenen Lösung durch UV-Belichtung.

EP 2 674 226 A2

Beschreibung

10

15

20

30

35

40

45

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung einer oder mehrerer Oberflächen eines Kühl- und/oder Gefriergerätes.

[0002] Aus dem Stand der Technik bekannte Kühl- bzw. Gefriergeräte umfassen einen Korpus mit einem gekühlten Innenraum sowie eine Tür, einen Deckel oder dergleichen, mit welcher der gekühlte Innenraum verschließbar ist.

[0003] Der gekühlte Innenraum wird durch den Innenbehälter sowie die Innenwand des Verschlusselementes begrenzt. Innerhalb des gekühlten Raumes befinden sich üblicherweise Einbauelemente, wie Schubladen oder Ablageböden oder dergleichen, die zur Aufnahme bzw. Ablage von Kühl- bzw. Gefriergut dienen.

[0004] Bei derartigen Geräten besteht mitunter das Problem, dass die kalten Oberflächen der Geräte zur Kondensation und zur anschließenden Vereisung neigen. Die Vereisung beispielweise der Innenbehälterwandungen ist mit dem Nachteil verbunden, dass der Wärmedurchgang von dem gekühlten Innenraum zum Verdampfer durch eine Eisschicht behindert wird, wodurch die Effizienz des Gerätes entsprechend abnimmt. Entsprechendes gilt für die Vereisung eines Verdampfers. Um einem erhöhten Energieverbrauch entgegenzuwirken, werden daher die Eisschichten von Zeit zu Zeit automatisch oder manuell entfernt.

[0005] Aus dem Stand der Technik gemäß der DE 196 53 574 A1 ist es bekannt, die Oberflächen eines Kühl- und/ oder Gefriergerätes mit einer Folie oder mit einer Kunststoffbeschichtung zu überziehen, auf der eine Anhaftung des gebildeten Eises verhindert oder minimiert wird. Die Entfernung des gebildeten Eises wird auf diese Weise vereinfacht.

[0006] Die DE 94 14 828 U1 offenbart ein Kühlgerät, in dessen Kühlfach ein behälterähnlicher Einsatz aus einer Kunststofffolie eingebracht ist. Zum Entfernen des Eises kann der Einsatz infolge der leicht lösbaren Lagerung nach der Entnahme des Gutes leicht entnommen und das Eis ausgeschüttelt werden.

[0007] Die Verwendung derartiger Folien ist vergleichsweise aufwändig. Insbesondere ist es auch bei der Verwendung von Folien erforderlich, das Eis in bestimmten Zeitabständen zu entfernen.

[0008] Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art dahingehend weiterzubilden, dass zumindest die Eisbildung auf der Oberfläche des Gerätes bzw. eines Gerätebauteils verhindert wird.

[0009] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

[0010] Danach ist vorgesehen, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- a) Aufbringen einer Polyvinylpyrrolidon, einen Radikalstarter und H_2O_2 enthaltenden Lösung auf die zu beschichtende Oberfläche des Kühl- und/oder Gefriergerätes und
- b) Aushärten der aufgetragenen Lösung durch UV-Belichtung.

[0011] Durch ein solches Verfahren wird eine Beschichtung der Oberfläche hergestellt, die den Vorteil mit sich bringt, dass die Eisbildung und vorzugsweise auch die Kondensation von Wasser an der Oberfläche verhindert wird.

[0012] Bei dem Radikalstarter kann es sich beispielsweise um Benzophenon handeln. Grundsätzlich ist die Erfindung nicht auf Benzophenon beschränkt; auch andere Radikalstarter sowie Kombinationen unterschiedlicher Radikalstarter kommen in Betracht und sind von der Erfindung mit umfasst.

[0013] Beispielsweise können im Rahmen der vorliegenden Erfindung Radikalstarter folgender Klassen verwendet werden. Der im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendete Begriff "Radikalstarter" umfasst beispielsweise die nachfolgend genannten. Klassen (Initiatoren bzw. Strahlung), ist jedoch nicht auf diese Beispiele beschränkt:

1.Photoinitiatoren

- a. Typ I (Radikalerzeugung durch intramolekulare homolytische Bindungsspaltung)
- b. Typ II (Radikalerzeugung durch intermolekulare WasserstoffAbstraktion)
 - i. Sowohl mit als auch ohne Coinitiator (dieser Punkt ist nur auf 1 b bezogen)
- 50 2.Thermische Initiatoren
 - 3.Redox-Initiatoren
 - 4.lonisierende Strahlung

[0014] Exemplarisch können folgende Substanzen bzw. Strahlung genannt werden:

Zu 1a: 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (Irgacure 651) 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (Irgacure

184)

Zu 1b: Benzophenon

2

55

Campherchinon

Zu 1bi (Coinitiator): Triethylamin

30

35

50

Zu 2: 2,2'-Azobis(2-methylpropionitril) (AIBN) Ammoniumperoxodisulfat (APS)

Zu 3: APS + N,N,N',N'-Tetramethylethan-1,2-diamin (TEMED) Fentons Reagenz (Fe²⁺/H₂O₂)

Zu 4: Röntgen-, Gammastrahlung

[0015] Vorzugsweise werden Photoinitiatoren des Typs II ohne Coinitiator verwendet. Ein Beispiel dafür ist Benzophenon.

[0016] Grundsätzlich ist darauf hinzuweisen, dass die Erfindung nicht auf die genannten Klassen beschränkt ist, sondern dass auch andere Klassen von Radikalstartern verwendet werden können und von der Erfindung mit umfasst sind.

[0017] Bei der Oberfläche kann es sich beispielsweise um eine Polystyrol-Oberfläche handeln. Vorzugsweise handelt es sich um eine plasmaaktivierte Oberfläche und besonders bevorzugt um eine plasmaaktivierte Polystyrol-Oberfläche.

[0018] Die UV-Belichtung hat eine Vernetzung des PVP und dessen Anbindung an die Oberfläche bzw. Substratoberfläche zur Folge, was die gewünschte Aushärtung bewirkt.

[0019] Es besteht daher keine Notwendigkeit zur Abtauung von Eis oder zur manuellen Entfernung von Eisschichten. Vielmehr wird die Eisbildung von vornherein verhindert.

[0020] Auch wird vorzugsweise auf das Einbringen einer Folie verzichtet, was eine Vereinfachung der Herstellung des Gerätes mit sich bringt.

[0021] Vorzugsweise wird die Kondensation des Wassers unter vereisenden Bedingungen auf der Oberfläche verhindert. Somit kann es auch nicht zu einer Eisbildung kommen.

[0022] In bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Lösung vor der UV-Belichtung getrocknet wird.

[0023] Diese Trocknung findet vorzugsweise bei Raumtemperatur statt.

[0024] In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Lösung ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol enthält.

[0025] Denkbar ist es beispielsweise eine Lösung von Polyvinylpyrrolidon (im Folgenden PVP genannt) dadurch herzustellen, dass PVP in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Ethanol gelöst wird und dieser Lösung der Radikalstarter bzw. Photoinitiator, wie beispielsweise Benzophenon, und $\rm H_2O_2$ zugesetzt werden. Grundsätzlich kann es sich statt Ethanol auch um ein anderes Lösungsmittel handeln, in dem das hydrophile PVP löslich ist.

[0026] Auch ist es denkbar, das PVP in einem Lösungsmittel in Lösung zu bringen, das bereits den Radikalstarter, wie z.B. einen Photoinitator und H_2O_2 enthält oder auch jede beliebige andere Reihenfolge in der Zugabe der einzelnen Substanzen zu wählen.

[0027] Die Beschichtungslösung wird auf das jeweilige, vorzugsweise plasmaaktivierte Substrat, wie beispielsweise auf einen zur Vereisung neigenden Bereich des Innenbehälters, auf die Oberfläche des Verdampfers, eines Sensors oder dergleichen aufgebracht, dann einige Zeit getrocknet und schließlich durch die Einwirkung von UV-Strahlung ausgehärtet.

[0028] Die Lösung ist somit derart ausgeführt, dass eine Aushärtung durch die Einwirkung von UV-Strahlung erfolgt.

[0029] Der Radikalstarter, insbesondere Benzophenon wird der Lösung von PVP in dem Lösungsmittel vorzugsweise in einer Konzentration von bis zu 7,5 Gew.-% bezogen auf die Menge von PVP zugesetzt.

[0030] Bei dem H_2O_2 , das der Lösung von PVP und dem Radikalstarter in dem Lösungsmittel zugesetzt wird, kann es sich beispielsweise um eine 25 - 35 Gew.-% oder Vol.-% Lösung von H_2O_2 , vorzugsweise in Wasser handeln.

[0031] Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren die Verwendung einer Polyvinylpyrrolidon, einen Radikalstarter, wie z.B. Benzophenon und H₂O₂ enthaltenden Lösung als Beschichtungsmittel, das zum Auftragen auf eine oder mehrere vorzugsweise plasmaaktivierte Oberflächen eines Kühl- und/oder Gefriergerätes dient. Dieser Auftrag dient zur Verhinderung der Kondensation von Wasser und/oder zur Verhinderung der Eisbildung auf der wenigstens einen Oberfläche.

[0032] In bevorzugter Ausgestaltung wird die Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt bzw. zusam-

[0032] In bevorzugter Ausgestaltung wird die Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt bzw. zusammengesetzt. Vorzugsweise ist somit vorgesehen, dass die Lösung zunächst getrocknet und dann durch UV-Bestrahlung ausgehärtet wird.

[0033] Die vorliegende Erfindung betrifft des Weiteren ein Kühl- und/oder Gefriergerät mit wenigstens einem gekühlten Innenraum, in dem wenigstens eine Oberfläche vorliegt, wobei die Oberfläche wenigstens bereichsweise mit einer Beschichtung versehen ist, die gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.

[0034] Bei der genannten Oberfläche kann es sich beispielsweise um die Oberfläche des Innenbehälters und/oder der Innenwand der Tür oder eines sonstigen Verschlusselementes und/oder um die Oberfläche eines in dem gekühlten Innenraum befindlichen Elementes, insbesondere eines Ablagebodens und/oder einer Schublade handeln. Auch andere Elemente eines Kühl- und/oder Gefriergerätes sind umfasst, wie beispielsweise Sensoren, Beleuchtungsmittel und -einrichtungen, elektrische oder elektronische Bauteile etc.

[0035] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung werden anhand eines im Folgenden beschriebenen Ausfüh-

rungsbeispiels näher erläutert:

10

15

20

25

30

35

40

50

55

Auf eine Oberfläche eines Kühl- bzw. Gefriergerätes, beispielsweise auf die aus Polystyrol bestehenden Fronten der Schubladen des Gefrierfaches oder auf die Innenbehälterwandung des Gefrierfaches wird eine Lösung aufgetragen, die wie folgt hergestellt wird:

Das hydrophile Polymer PVP wird in Ethanol gelöst und dieser Lösung wird Benzophenon sowie H₂O₂ in folgendem Verhältnis zugesetzt:

PVP 360'000 g/mol 6.9 Gew.-% Ethanol unvergällt 81.3 Gew.-% H₂O₂30 Gew.-%ig 11.5 Gew.-% Benzophenon 0.3 Gew.-%

[0036] Die auf diese Weise hergestellte Lösung wird auf die genannten, plasmaaktivierten (vorzugsweise Argon- oder Sauerstoff-Plasma) Gefrierfachfronten etc. aufgetragen und bei Raumtemperatur trocknen gelassen.

[0037] Nach der Trocknung erfolgt die Aushärtung der Beschichtung durch UV-Bestrahlung. Die auf diese Weise erhaltene Beschichtung ist mechanisch bzw. gegen äußere Einwirkungen stabil und nicht ohne weiteres entfernbar.

[0038] Diese Beschichtung hat den Vorteil, dass selbst unter vereisenden Bedingungen (T < 0 °C) weder eine Kondensation von Wasser aus der Luft noch eine Vereisung der beschichteten Oberfläche stattfindet. Auf die Entfernung von Eis kann somit verzichtet werden.

[0039] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf jedes beliebige Bauteil eines Kühl- und/oder Gefriergerätes.

[0040] So können mit der genannten Beschichtung auch eine oder mehrere Komponenten des Kältemittelkreislaufes versehen sein. In Betracht kommt beispielsweise der Verdampfer. Wird dessen Oberfläche mit der genannten Beschichtung versehen, kann eine Verdampfervereisung und damit eine Verringerung von dessen Effizienz verhindert werden.

[0041] Auch Bauteile, bei denen die Eisbildung zu einer Beschädigung oder gar zu einem Funktionsausfall führen kann, können mit der genannten Beschichtung versehen sein, um von vornherein eine Eisbildung zu verhindern. In Betracht kommen beispielsweise Temperatur- oder Luftfeuchtigkeitssensoren oder sonstige Sensoren oder andere elektronische und elektrische Bauteile, wie beispielsweise Beleuchtungseinrichtungen und/oder deren Leuchtmittel.

[0042] Durch die vorliegende Erfindung ist es möglich, die Eisbildung zu verhindern, ohne dass eigens dafür vorgesehene Folien verwendet werden müssen. Die erfindungsgemäße Beschichtung kann dauerhaft auf den Oberflächen verbleiben, wodurch sich entsprechend ein dauerhafter Schutz vor Vereisung ergibt.

Patentansprüche

- 1. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung einer oder mehrerer Oberflächen eines Kühl- und/oder Gefriergerätes, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren die folgenden Schritte umfasst: Aufbringen einer Polyvinylpyrrolidon, einen Radikalstarter und H₂O₂ enthaltenden Lösung auf die zu beschichtende Oberfläche des Kühl- und/oder Gefriergerätes und Aushärten der aufgetragenen Lösung durch UV-Belichtung.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Radikalstarter um einen Photoinitiator, thermischen Initiator, Redox-Initiator oder ionisierende Strahlung oder um eine Kombination dieser Radikalstarter und insbesondere um Benzophenon handelt.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Oberfläche um eine plasmaaktivierte Oberfläche und vorzugsweise um plasmaaktiviertes Polystyrol handelt oder dass das Verfahren den Schritt der Plasmaaktivierung, insbesondere mit Sauerstoff- oder Argon-Plasma umfasst.
 - **4.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Lösung vor der UV-Belichtung getrocknet wird.
 - 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung bei Raumtemperatur erfolgt.
 - **6.** Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Lösung ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise Ethanol enthält.
 - 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung dadurch erhalten wird, dass das Polyvinylpyrrolidon in einem Lösungsmittel, vorzugsweise in Ethanol gelöst wird und dass

dieser Lösung der Radikalstarter und H₂O₂ zugesetzt wird.

5

15

25

30

35

40

45

50

55

- **8.** Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** der Radikalstarter der Lösung in einer Konzentration bis 7,5 Gew.-% bezogen auf die Menge an Polyvinylpyrrolidon zugesetzt wird.
- Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem zugesetzten H₂O₂ um eine 25 - 35 Gew.-% oder Vol.-% Lösung von H₂O₂, vorzugsweise in Wasser handelt.
- 10. Verwendung einer Polyvinylpyrrolidon, einen Radikalstarter und H₂O₂ enthaltenden Lösung als Mittel zum Auftragen auf eine oder mehrere Oberflächen eines Kühl- und/oder Gefriergerätes zur Verhinderung der Kondensation von Wasser und/oder zur Verhinderung der Eisbildung auf der wenigstens einen Oberfläche.
 - **11.** Verwendung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Lösung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 behandelt wird bzw. zusammengesetzt ist.
 - 12. Kühl- und/oder Gefriergerät mit wenigstens einer Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche wenigstens bereichsweise mit einer Beschichtung versehen ist, die gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellt ist.
- 13. Kühl- und/oder Gefriergerät nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der genannten Oberfläche um die Oberfläche des Innenbehälters und/oder der Innenwand der Tür oder eines sonstigen Verschlusselementes und/oder um die Oberfläche eines in dem gekühlten Innenraum befindlichen Elementes, insbesondere eines Ablagebodens und/oder einer Schublade und/oder um die Oberfläche eines Sensors und/oder einer Komponente des Kältemittelkreislaufes, insbesondere des Verdampfers handelt.

5

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

• DE 19653574 A1 [0005]

DE 9414828 U1 [0006]