



(19)  
 Bundesrepublik Deutschland  
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 023 466 A1** 2006.11.30

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 023 466.6**

(22) Anmeldetag: **20.05.2005**

(43) Offenlegungstag: **30.11.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B05D 7/24** (2006.01)

**C03C 17/25** (2006.01)

**C04B 41/85** (2006.01)

**F24C 15/16** (2006.01)

**C09D 1/00** (2006.01)

**C08K 7/06** (2006.01)

**D01F 9/12** (2006.01)

(71) Anmelder:

**BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH,  
 81739 München, DE**

(74) Vertreter:

**Dehmel & Bettenhausen, Patentanwälte, 80331  
 München**

(72) Erfinder:

**Jördens, Frank, 83278 Traunstein, DE; Salomon,  
 Jürgen, 83308 Trostberg, DE; Schmidmayer,  
 Gerhard, 83093 Bad Endorf, DE; Meyer, Kerstin,  
 46483 Wesel, DE**

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

**DE 197 14 949 A1**

**DE 103 19 954 A1**

**US2004/02 19 093 A1**

**US2003/02 11 029 A1**

**US 54 20 081**

**JP 2004-2 56 728 A**

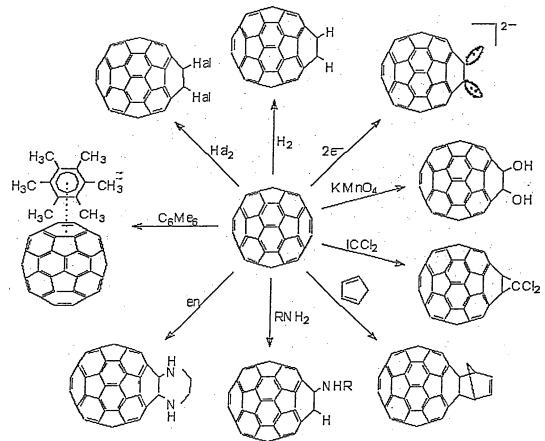
**JP 2003-0 03 119 A**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Sol-Gel-Antihaft-Beschichtungen mit verbesserter thermischer Stabilität**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Beschichtung auf thermisch hoch belastetem bzw. hoch belastbarem Substrat, wobei die Beschichtung ein Sol-Gel-Schichtsystem auf silikatischer Basis, auf Basis von Titanaten, Aluminaten, Boraten oder Zirkonaten bzw. auf Basis der nanoskaligen Oxide des Titans, Aluminiums, Bors oder Zirkoniums ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Sol-Gel-Schichtsystem ein Additiv enthält und das Additiv Fulleren, ein C-Nanotube, ein Derivat von diesen oder ein Gemisch von wenigstens zwei von diesen umfaßt.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Beschichtungen auf thermisch hoch belastetem bzw. hoch belastbaren Substraten sowie Beschichtungslösungen für hoch belastete bzw. hoch belastbare Substrate, mit diesen Beschichtungen beschichtete Substrate bzw. Gegenstände, Verfahren zur Herstellung der Beschichtungslösungen sowie die Verwendung von Fulleren, Fulleren-Derivaten, C-Nanotubes und deren Derivaten in Basis-Beschichtungssystemen unter Ausbildung von "dotierten" Beschichtungslösungen.

**[0002]** Eine in den letzten Jahren zunehmend angewandte Methode, stark verschmutzende Oberflächen leichter abreinigbar zu machen, ist deren nachträgliche Beschichtung mit Niedrigenergie- bzw. Antihaft-Beschichtungen. Zu solchen stark verschmutzenden Oberflächen zählen z.B. emaillierte Backrohre und Brat-/Backbleche, die sich durch eine hohe mechanische Härte, durch chemische Beständigkeit und durch eine hohe Temperaturbeständigkeit auszeichnen. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung des Emails ist heutzutage infolge der polarisierten Metall-Sauerstoff-Bindung immer mit einer hohen freien Oberflächenenergie ( $>40$  mN/m) zu rechnen, die eine Reinigung der beim Gebrauch verschmutzten Oberflächen mühsam und den Einsatz von scheuernden Reinigungsmitteln nötig macht.

## Stand der Technik

**[0003]** Eine im Stand der Technik bekannte Beschichtung von metallischen Oberflächen ist in der DE-A 197 14 949 beschrieben. Das dort beschriebene Monolagen- oder Sol-Gel-Schichtsystem (Sol-Gel-Antihaft-Beschichtung) zeigt eine gute Haftung auf der metallischen Oberfläche, eine gute Kratzfestigkeit sowie eine niedrige Oberflächenenergie von  $<20$  mN/m, die unter moderaten Bedingungen (bis ca.  $180^{\circ}\text{C}$  Gebrauchstemperatur; Backanwendung) eine leichte Abreinigbarkeit ermöglicht. Bei höheren Temperaturen (d.h., oberhalb  $180\text{--}200^{\circ}\text{C}$ ) und insbesondere fettigen Verschmutzungen versagen derartige Schichtsysteme allerdings sehr schnell, das heißt, derartige Schichtsysteme lassen sich nicht mehr leicht bzw. nur unter Zerstörung des Schichtsystems reinigen. So sinkt z.B. der Kontaktwinkel derartiger Schichtsysteme zu Wasser bei einer Lagerung bei  $350^{\circ}\text{C}$  innerhalb von 4 h auf unter  $80^{\circ}$  ab. Auch durch Zugabe von klassischen Antioxidantien wie Russ kann die Temperaturbeständigkeit nicht deutlich erhöht werden. Dies bedeutet letztendlich eine unbefriedigend kurze Haltbarkeit der Beschichtungen.

**[0004]** Gute Erfahrungen in Bezug auf ihre Funktionalität gibt es z.B. mit teflonisierten Oberflächen, die Niedrigenergie-Funktionen besitzen. Die Haltbarkeit dieser Beschichtungen hängt jedoch stark von den Belastungsbedingungen ab, denen sie ausgesetzt werden, und ist bis heute noch nicht zufriedenstellend. Oft kommt es zu einer Kombination unterschiedlicher Belastungen, die einen mechanischen, thermischen und chemischen Angriff auf die Beschichtung darstellen und auch ihre Lebensdauer und Leistungsfähigkeit stark einschränken.

**[0005]** Besonders problematisch ist die Diskrepanz zwischen den bekannten Substrat-Eigenschaften und der zu erwartenden Haltbarkeit bei Beschichtungen von thermisch hoch belasteten bzw. hoch belastbaren Substraten (z.B. bei den vorstehend bereits erwähnten Brat-/Backblechen und Backrohren), wie es die meisten anorganischen Werkstoffe wie Glas, Email, Keramik (alle silikatisch) oder Metalle darstellen.

**[0006]** Bei lange anhaltenden thermischen Belastungen versagen die bekannten Antihaft-Beschichtungen in einem für den praktischen Einsatz zu kurzen Zeitraum. Dies kommt insbesondere daher, daß der thermische Angriff auf die Beschichtung mit einem chemischen Angriff durch die Verschmutzung und ihre thermischen Zersetzungsprodukte sowie mit einer Reaktion in der Gasphase einhergeht. Dazu kommt meist auch eine starke chemische und mechanische Belastung durch sich anschließende Reinigungsprozesse.

**[0007]** Bei der thermischen Alterung von Sol-Gel-Antihaft-Beschichtungen (häufig unter Einwirkung von organischen Verschmutzungen in oxidierender Atmosphäre) greifen während der Verwendung (z.B. während des Backvorgangs) gebildete hochreaktive chemische (Zersetzungs)produkte die Beschichtungen an und zerstören sie parallel zu den in den Beschichtungen selbst ablaufenden Zerstörungsprozessen irreversibel.

**[0008]** Durch den Einfluss von Wärme, Licht, insbesondere UV-Strahlen, durch die Anwesenheit von katalytisch aktiven Spezies (z.B. Spuren von Metallen) und durch die Anwesenheit von Sauerstoff der in seine hochreaktive Singulett-Form übergehen kann, laufen in der Beschichtung vielfältige desmolytische Prozesse ab. Dabei spielt die Bildung von hochreaktiven chemischen Radikalen für den Ablauf der Zerstörungsprozesse eine entscheidende Rolle. So können bei Autoxidationsprozessen durch die Ablösung eines H-Atoms an einer Doppelbindung in alpha-Stellung (aktivierte  $\text{CH}_2$ -Gruppe) in einer ersten Stufe Kohlenstoff-Radikale gebildet

werden, die anschließend mit Sauerstoff unter Bildung von Peroxid-Radikalen und Hydroperoxiden weiterreagieren.

**[0009]** Die bei diesen Prozessen entstehenden hochreaktiven Radikale sind in erster Linie für die Zerstörung der Antihaf-Beschichtung verantwortlich und führen letztendlich zu einer drastischen Verschlechterung der Funktion und zum Versagen der Beschichtung bis hin zu ihrer völligen Zerstörung.

**[0010]** Ein weiteres Schichtsystem mit niedriger Oberflächenenergie beruht auf einem SiO<sub>2</sub>-Basissystem, das z.B. das in der DE-A 197 14 949 beschriebene sein kann, das durch POSS-Verbindungen (polyhedral oligomeric silsesquioxan), Polyglycerine und/oder Fluoralkylsilane als Additive modifiziert wird. Ein solches System ist in der DE-A 103 19 954 beschrieben. Es hat sich gezeigt, daß die thermische Stabilität und Alterungsbeständigkeit der jeweils erhaltenen Beschichtung durch die Zugabe der genannten Additive verbessert werden konnte.

#### Definitionen:

**[0011]** Als Basis-Beschichtungssystem wird hier jedes im Stand der Technik beschriebene silikatische oder nicht-silikatische Beschichtungssystem, insbesondere auf Sol-Gel-Basis (Monolagen- oder Sol-Gel-Schichtsystem), verstanden (silikatische Beschichtungssysteme sind erfindungsgemäß bevorzugt). Insbesondere bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die Basis-Beschichtungssysteme, die in den DE-As 197 14 949 und 103 19 954 beschrieben werden. Wird dem Basis-Beschichtungssystem eine "aktivierte Spezies" (siehe weiter unten) zugesetzt, wird aus dem Basis-Beschichtungssystem eine "dotierte" (= erfindungsgemäße) Beschichtungslösung. Nicht-silikatische Systeme sind insbesondere (Sol-Gel-)Systeme auf Basis von hydrolysierbaren Titanaten, Aluminaten, Boraten und Zirkonaten oder nanoskalige Oxide des Titans, Aluminiums, Bors oder des Zirkoniums.

**[0012]** Bei den Basis-Beschichtungssystemen handelt es sich bevorzugterweise zwar um Systeme auf Sol-Gel-Basis, erfindungsgemäß kann es sich aber auch um andere Schichtsysteme (z.B. organische Bindemittel) handeln.

**[0013]** Als Beschichtungslösungen im Sinn der vorliegenden Erfindung werden Gemische definiert, die letztlich auf das Substrat (z.B. Metalloberfläche) bzw. das Gerät, Geräte- oder Bauteil aufgetragen und dort z.B. thermisch verdichtet werden. Diese Beschichtungslösungen sind erfindungsgemäß immer "dotiert", das heißt, sie enthalten als Additiv immer eine "aktivierte Spezies". "Undotierte" Beschichtungslösungen sind per definitionem Basis-Beschichtungssysteme. Bei ("dotierten") Beschichtungslösungen handelt es sich, in Abhängigkeit des jeweils verwendeten Lösungsmittels, entweder um eine Lösung im engen Sinn oder um kolloidale Lösungen oder Suspensionen.

**[0014]** Basis-Beschichtungssysteme und erfindungsgemäße Beschichtungslösungen können auf Substrate (z.B. Metalloberflächen) bzw. Geräte, Geräte- oder Bauteile aufgetragen und dort z.B. thermisch verdichtet werden. Ergebnis der durchgeführten Verdichtung der Basis-Beschichtungssysteme bzw. Beschichtungslösungen ist eine Beschichtung, teilweise bezeichnet auch als Antihaf-Beschichtung oder Sol-Gel-Antihaf-Beschichtung. Eine Beschichtung ist definitionsgemäß also ein Basis-Beschichtungssystem oder eine Beschichtungslösung nach seiner/ihrer thermischen Verdichtung.

#### Aufgabenstellung

**[0015]** Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben sich angesichts dieser im Stand der Technik vorhandenen Mängel die Aufgabe gestellt, diese Mängel zu beseitigen und eine Beschichtung zur Verfügung zu stellen, deren Haltbarkeit und Temperaturbeständigkeit deutlich verbessert sind, so daß die Entfernung von Verschmutzungen (z.B. Backverschmutzungen) auch über einen längeren Benutzungszeitraum leichter erfolgen kann, ohne daß die Beschichtung beeinträchtigt oder gar unnötig schnell zerstört wird.

**[0016]** Diese Aufgabe haben die Erfinder mit der Bereitstellung der Beschichtung (auch Antihaf-Beschichtung) gemäß Patentanspruch 1 bzw. der Beschichtungslösung gemäß Patentanspruch 9 gelöst, die beide zusätzlich zu dem (kondensierten/polymerisierten bzw. kondensier-/polymerisierbaren) Basis-Beschichtungssystem (vorzugsweise auf Sol-Gel-Basis) gewisse Additive ("aktivierte Spezies") aufweisen. Das Basis-Beschichtungssystem ist z.B. das in der DE-A 197 14 949 oder in der DE-A 103 19 954 beschriebene Beschichtungssystem, kann aber auch jedes beliebige andere silikatische oder nicht-silikatische (Sol-Gel-) Beschichtungssystem sein.

**[0017]** Das Vorteilhafte der vorliegenden Erfindung bzw. der erfindungsgemäßen Antihaf-Beschichtung besteht darin, daß sie bestimmte Additive ("aktivierte Spezies") aufweist, die in dem z.B. silikatischen Basis-Beschichtungssystem fehlen und die die Temperaturbeständigkeit und das Verschmutzungsverhalten der Antihaf-Beschichtung auf Glas, Email, Keramik und Metallen (drastisch) verbessern (ggf. gemäß Stand der Technik in dem Basis-Beschichtungssystem verwendete Antioxidantien können erfindungsgemäß entfallen). Als Additiv sind erfindungsgemäß Fullerene (insbesondere C<sub>60</sub>- oder C<sub>70</sub>-Fullerenen, aber auch C<sub>76</sub>-, C<sub>78</sub>- und C<sub>84</sub>-Fullerenen), Fulleren-Derivate und/oder C-Nanotubes oder deren Derivate einschließlich der Gemische von wenigstens zwei dieser Stoffklassen besonders bevorzugt. Die Fullerene, die Fulleren-Derivate und/oder die C-Nanotubes oder deren Derivate können als Reinstoff eingesetzt werden. Sie können aber auch mit anderen Substanzen wie Ruß vermischt verwendet werden. Es handelt sich bei den zu verwendenden Substanzen vorzugsweise um Radikalfänger. Diese können die während des Gebrauchs (z.B. des Backofens) gebildeten Radikale abfangen und verhindern somit die sich normalerweise anschließenden radikalischen (Ketten-)Reaktionen. Da die Radikalfänger im Verlauf des Gebrauchs (also im Laufe der Reaktion zwischen z.B. Verschmutzung und Beschichtung) verbraucht werden und deshalb nur einen zeitlich begrenzten Schutz liefern können, ist es bevorzugt, möglichst hochwirksame Radikalfänger zum Einsatz kommen zu lassen. Eine neue Klasse von hochwirksamen Radikalfängern stellen eben die oben genannten Fullerene (insbesondere C<sub>60</sub>- oder C<sub>70</sub>-Moleküle, aber auch die C<sub>76</sub>-, C<sub>78</sub>- und C<sub>84</sub>-Moleküle), ihre Derivate, aber auch C-Nanotubes und deren Derivate dar. Schon die Gegenwart von nur 0,01% (w/w) "aktivierter Spezies" (als aktivierte Spezies wird z.B. ein Additiv bezeichnet, das ein Gemisch aus 6% (w/w) Fulleren C<sub>60</sub>, 1,5% (w/w) Fulleren C<sub>70</sub> und 92,5% (w/w) Russ ist oder enthält), bezogen auf die Beschichtungslösung, also vor Verdichtung der Beschichtungslösung, bewirken bei thermischer Alterung der Beschichtung eine Verbesserung der thermischen Stabilität von über 100%.

**[0018]** Es konnte außerdem gezeigt werden, daß die erfindungsgemäße Antihaf-Beschichtung zusätzlich unter Verwendung klassischer Antioxidantien wie Graphit oder Ruß in seinem Alterungsverhalten positiv beeinflusst werden kann. Auch andere Additive, die erst im Prozess der Alterung, also während des Gebrauchs (z.B. bei Temperaturen von etwa 300°C oder höher) verkohlen, vermögen einen positiven Beitrag zur Verbesserung der Langzeitstabilität zu leisten.

**[0019]** Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft demgemäß eine Beschichtung gemäß Patentanspruch 1. Gemäß einiger bevorzugter Ausführungsformen dieses Aspektes der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Beschichtung gemäß Patentanspruch 1 um (1) eine Beschichtung, deren Sol-Gel-Schichtsystem ein silikatisches Sol-Gel-Schichtsystem ist, (2) eine Beschichtung, die auf einem anorganischen Werkstoff als Substrat aufgetragen ist, (3) eine Beschichtung, die auf Glas, Email, Keramik, Halbleiter oder Metall aufgetragen ist, (4) eine Beschichtung, die als Additiv ein Additiv aufweist, das zusätzlich Russ umfasst, (5) eine Beschichtung, bei der das Additiv, bezogen auf die Beschichtung, 0,0002 bis 0,5 Gew.-% (2 bis 5000 ppm), insbesondere 0,0016 bis 0,25 (16 bis 2500 ppm) bzw. 0,002 bis 0,1 Gew.-% (20 bis 1000 ppm) ausmacht, (6) eine Beschichtung, dessen Additiv ein Gemisch aus 6% (w/w) Fulleren C<sub>60</sub>, 1,5% (w/w) Fulleren C<sub>70</sub> und 92,5% (w/w) Russ ist oder (7) eine Beschichtung, die als Additiv ein Additiv aufweist, das zusätzlich zu Fulleren, C-Nanotubes, Derivaten oder Gemischen von diesen, oder zusätzlich zu Fulleren, C-Nanotubes, Derivaten oder Gemischen von diesen und Russ, (weiterhin) Graphit umfaßt.

**[0020]** Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft demgemäß eine Beschichtungslösung gemäß Patentanspruch 9. Gemäß einiger weiterer bevorzugter Ausführungsformen dieses Aspektes der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Beschichtungslösung gemäß Patentanspruch 9 um (1) eine Beschichtungslösung, deren Sol-Gel-Schichtsystem ein silikatisches Sol-Gel-Schichtsystem ist, (2) eine Beschichtungslösung, die auf einen anorganischer Werkstoff als Substrat aufgetragen wird, (3) eine Beschichtungslösung, die auf Glas, Email, Keramik, Halbleiter oder Metall aufgetragen wird, (4) eine Beschichtungslösung, die als Additiv ein Additiv aufweist, das zusätzlich Russ umfasst, (5) eine Beschichtungslösung, bei der das Additiv, bezogen auf die Beschichtungslösung, 0,0001 bis 0,05 Gew.-% (1 bis 500 ppm), insbesondere 0,0008 bis 0,025 (8 bis 250 ppm) bzw. 0,001 bis 0,01 Gew.-% (10 bis 100 ppm) ausmacht, (6) eine Beschichtungslösung, dessen Additiv ein Gemisch aus 6% (w/w) Fulleren C<sub>60</sub>, 1,5% (w/w) Fulleren C<sub>70</sub> und 92,5% (w/w) Russ ist bzw. enthält oder (7) eine Beschichtungslösung, die als Additiv ein Additiv aufweist, das zusätzlich zu Fulleren, C-Nanotubes, Derivaten oder Gemischen von diesen, oder zusätzlich zu Fulleren, C-Nanotubes, Derivaten oder Gemischen von diesen und Russ, (weiterhin) Graphit umfaßt. Die vorstehenden Gew.-%-Angaben beziehen sich auf Additiv-Zusammensetzungen von etwa 5–10% (w/w) Fulleren C<sub>60</sub>, 1–5% (w/w) Fulleren C<sub>70</sub> und 85–94% (w/w) Russ/85–94% (w/w) Russ und Graphit, sind aber nicht auf diese Zusammensetzungen beschränkt, solange der Russ- oder Russ- und Graphit-Anteil nicht größer als 96 Gew.-% ist.

**[0021]** Ein zusätzlicher Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung dieser Beschichtungslösung gemäß Patentanspruch 17. Gemäß weiterer bevorzugter Ausführungsformen dieses As-

pektes der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Verfahren gemäß Patentanspruch 17 um (1) ein Verfahren, bei dem das Additiv bzw. die "aktivierte Spezies" in Schritt b1) in einem wässrig/alkoholischen Lösungsmittel aufgenommen wird oder um (2) ein Verfahren, bei dem zwischen dem Ende von Schritt a) und dem Beginn von Schritt b) 0–30 min vergehen.

**[0022]** Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft, gemäß Patentanspruch 20, Verwendung von Fullerenen, Fulleren-Derivaten, von C-Nanotubes und/oder von Derivaten der C-Nanotubes in einem Basis-Beschichtungssystem unter Ausbildung einer "dotierten" Beschichtungslösung gemäß Patentanspruch 9.

**[0023]** Schließlich ist, gemäß Patentanspruch 21, ein weiterer Aspekt der Erfindung die Verwendung von Fullerenen, Fulleren-Derivaten, von C-Nanotubes und/oder von Derivaten der C-Nanotubes in einer Beschichtung gemäß Patentanspruch 1.

**[0024]** Noch ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung betrifft ein Gerät, Geräte- oder Bauteil gemäß Patentanspruch 22. Gemäß weiterer bevorzugter Ausführungsformen dieses Aspektes der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Gerät, Geräte- oder Bauteil gemäß Patentanspruch 22 um (1) ein Gerät, Geräte- oder Bauteil, bei dem die Oberfläche einen anorganischen Werkstoff wie Glas, Email, Keramik, Halbleiter oder Metall aufweist oder (2) ein Gerät, Geräte- oder Bauteil, das eine Backofenmuffel, deren Innenwände beschichtet sind, oder ein Brat- oder Backblech ist.

**[0025]** Aus der Struktur des  $C_{60}$ -Fulleren können wichtige Eigenschaften abgeleitet werden, die sein chemisches Verhalten wesentlich bestimmen. Ein wesentliches Merkmal der Struktur von  $C_{60}$  ist z.B., daß alle Kohlenstoffatome  $sp^2$ -hybridisiert und in ihren Eigenschaften identisch sind. Jedes Atom ist mit drei weiteren über eine Doppel- und zwei Einfachbindungen verknüpft, wobei Doppel- und Einfachbindungen alternierend auftreten. Für ein derartiges Molekül würde man annehmen, daß es aromatischen Charakter besitzt, d.h. daß die  $\pi$ -Elektronen delokalisiert und alle Bindungen gleich lang sind. Dies ist im  $C_{60}$  jedoch nicht der Fall; die Bindungen zwischen zwei Kohlenstoff-Sechsringen sind mit 138 pm deutlich kürzer als die Bindungen zwischen einem Fünf- und einem Sechsring (145 pm). Erstere besitzen Doppelbindungscharakter, während letztere Einfachbindungscharakter besitzen. Dies schließt eine vollständige Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen aus. Tatsächlich zeigt  $C_{60}$  Reaktionen, die denen konjugierter, elektronenarmer Polyalkene gleichen.

**[0026]** Bevorzugte Reaktionen von  $C_{60}$  sind Additionsreaktionen. Das normalerweise planare  $sp^2$ -System ist auf der gewölbten Oberfläche des  $C_{60}$ -Moleküls stark gespannt. Die Spannungsenergie beträgt ca. 80% der Bildungswärme des Moleküls und schafft damit eine energetisch ungünstige Situation. Bei der Addition an ein  $C_{60}$ -Kohlenstoffatom geht dieses vom  $sp^2$ - in den  $sp^3$ -Zustand über. Reaktionspartner des  $C_{60}$ -Moleküls in Additionsreaktionen können z.B. Halogene, Wasserstoff, Elektronen,  $KMnO_4$ ,  $CCl_2$ , Cyclopentadien (Cp), primäre oder sekundäre Amine ( $R-NH_2$ ,  $R_2NH$ ), Ethylendiamin(en) oder Aromaten wie Hexamethylbenzol sein. Dabei entstehen dann  $C_{60}-Hal_2$ ,  $C_{60}-H_2$ , das  $C_{60}$ -Dianion,  $C_{60}-(OH)_2$ , etc. gemäß dem in [Fig. 1](#) dargestellten Reaktionsschema. Erfindungsgemäß sind Fulleren-Derivate die Produkte dieser und weiterer Additionsreaktionen. Entsprechende Reaktionen, wie sie in [Fig. 1](#) für  $C_{60}$  dargestellt werden, sind auch mit C-Nanotubes unter Erhalt von Derivaten der Nanotubes möglich. Besonders bevorzugt sind die Umsetzung (i) mit molekularem Fluor (Fluorierung), die zu einer deutlichen Verbesserung der jeweiligen Löslichkeit führt, und (ii) mit  $LiClO_4$  (Carboxylierung). Die carboxylierten Fullerene/C-Nanotubes können dann mit Alkoholen verestert werden. Besonders bevorzugt sind für die Fullerene die Fluorierung und für die C-Nanotubes die Carboxylierung und ggf. Veresterung.

**[0027]** Bei nunmehr vier Bindungspartnern bevorzugt der Kohlenstoff im Fulleren-Molekül (gilt für  $C_{60}$ -,  $C_{70}$ -, aber auch für  $C_{76}$ -,  $C_{78}$ - und  $C_{84}$ -Fulleren), eine tetraedrische Bindungsanordnung (unter gleichzeitigem Übergang vom  $sp^2$ - in den  $sp^3$ -Zustand – bei Addition eines Nucleophils). Dies führt im  $C_{60}$  unter Ausbeulung der kugeligen Struktur zunächst zu einem Abbau von Spannungsenergie. Dabei wird aber nicht die Anlagerung an alle 30 Doppelbindungen des  $C_{60}$  beobachtet, da die Ausbeulung der kugeligen Struktur nur bis zu einem gewissen Grad erfolgen kann. Man hat z.B. die Anlagerung von maximal 24 Brom-Atomen oder 26 Hydroxyl-Gruppen beobachtet. Darüber hinaus würde das Molekül aufgrund der erneut auftretenden starken Spannungen instabil.

**[0028]** Aus denselben Gründen besitzt  $C_{60}$  die Eigenschaften eines Elektronenakzeptors. Bei der Aufnahme von Elektronen bilden sich negativ geladene Kohlenstoffatome (Carbanionen), die eine tetraedrische Geometrie ausbilden und somit die Spannung im Molekül erniedrigen. Bei der Abgabe von Elektronen würden sich hingegen positiv geladene Carbenium-Ionen bilden, die eine planare Struktur anstreben und somit die Spannung erhöhen.

**[0029]** Aufgrund der Eigenschaften als Elektronenakzeptor lassen sich vor allem Nukleophile leicht an das  $C_{60}$ -Molekül addieren. Fullerene sind also mehr als nur eine neue Kohlenstoffmodifikation. Sie sind keine wasserstofffreien, polykondensierten, aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Sie sind vielmehr Riesenalkene.

**[0030]** Durch verbesserte Verfahren zur Herstellung und Isolierung (D. Parker; J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7499–7503) sind  $C_{60}$  und  $C_{70}$ -Fulleren, aber auch  $C_{76}$ -,  $C_{78}$ - und  $C_{84}$ -Fulleren mittlerweile allgemein verfügbar geworden. Um ggf. die Kosten für die Herstellung von  $C_{60}$ -,  $C_{70}$ -,  $C_{76}$ -,  $C_{78}$ - und  $C_{84}$ -Fulleren zu reduzieren, kann es auch aus dem wesentlich billigeren fullerenhaltigen Ruß bzw. aus einem käuflichen Fulleren-Gemisch (Fullerit) isoliert werden. Es sind einfache Verfahren zur Isolierung von Fulleren, insbesondere  $C_{60}$  aus Ruß oder Fullerit bekannt (R. Taylor, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 1423; C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chappelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J. E. Fischer, Nature 388 (1997) 756.; A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, Science 273 (1996) 483.; P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith, R. E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 313 (1999) 91.). Ein weiteres wirtschaftlich interessantes Verfahren zur Herstellung von Fulleren, das insbesondere für die Herstellung von  $C_{60}$ -,  $C_{70}$ -,  $C_{76}$ -,  $C_{78}$ - und  $C_{84}$ -Fulleren geeignet ist, ist beschrieben in "Fullerene: Fussballförmige Moleküle mit erfolversprechenden Eigenschaften", einer Informationsschrift des Departement Chemie der ETH Zürich Hönggerberg (Informationen bei Prof. Dr. Francois Diederich und Dr. Carlo Thilgen, Laboratorium für Organische Chemie).

**[0031]** Fullerene, Fulleren-Derivate, C-Nanotubes oder deren Derivate und alle ihre Gemische haben nur eine verschwindend geringe Löslichkeit in wässrigen/alkoholischen (Beschichtungs) Lösungen. Daher müssen sie (z.B. tribochemisch) aktiviert werden, da nur auf diese Weise eine ausreichende Menge von ihnen in den genannten (polaren) Lösungsmitteln bzw. in der Beschichtungslösung gelöst werden kann. Alternativ kommt aber auch eine Plasma-Aktivierung in Betracht, um die Löslichkeit der Radikalfänger (Fullerene, Fulleren-Derivate, C-Nanotubes, deren Derivate) in polaren Lösungsmitteln zu verbessern. Für die Plasma-Aktivierung wird (werden) z.B. Fulleren(e) und/oder Fulleren-Derivat(e), ggf. in Abmischung mit Russ, in Sauerstoff-, Stickstoff- oder Edelgas-Atmosphäre bei erhöhtem Druck im Plasma-Ofen behandelt. Statt Sauerstoff-, Stickstoff- oder Edelgas sind aber auch reaktive Gase oder Gasgemische (z.B. Ammoniak, Wasserstoff, Kohlenoxide) geeignet. Erfindungsgemäß ist es besonders vorteilhaft, eine möglichst starke Plasma-Aktivierung (z.B. durch höhere Mikrowellenleistungen und/oder längere Aktivierungszeiten) zu erzielen, da diese eine weitere Steigerung der Leistung der erfindungsgemäßen Beschichtung bewirkt. C-Nanotubes und deren Derivate lassen sich grundsätzlich ebenfalls und ebenso gut plasma-aktivieren.

**[0032]** Zur Aktivierung der Fullerene, Fulleren-Derivate, C-Nanotubes oder von deren Derivaten sei verwiesen auf E. Pasch und S. Strehle: Plasmabehandlung von VGCF Kohlefasern; IX. Workshop Plasmatechnik, Ilmenau, 21.–22.6.2001. Dabei handelt es sich hier bei der Plasma-Aktivierung um energetische (thermische) Abbauprozesse an der Oberfläche, die zu ihrer Aufräumung führen, während die plasmachemische Aktivierung einen bekannten chemischen Prozess mit Bindungsspaltung und Bindungsneubildung sowie den üblichen Redoxprozessen mit den benutzten reaktiven Gaskomponenten umfasst (z.B. anodische Oxidationsprozesse sowie chemische Reaktionen, z.B. mit anorganischen Säuren). Nachfolgend wird in beiden Fällen jedoch von der Plasma-Aktivierung gesprochen, d.h., nicht differenziert zwischen der eigentlichen Plasma-Aktivierung und der plasmachemischen Aktivierung.

**[0033]** Schließlich kommt eine, ggf. zusätzliche, chemische Modifikation der Fullerene (erfindungsgemäß gemeint sind mit Fullerenen, wie schon vorstehend erläutert,  $C_{60}$ -,  $C_{70}$ -,  $C_{76}$ -,  $C_{78}$ - und  $C_{84}$ -Fulleren), und der C-Nanotubes in Frage, um ihre Löslichkeit zu verbessern: die schlecht löslichen Fullerene/C-Nanotubes werden chemisch so umgesetzt, daß Fulleren-Verbindungen bzw. Derivate oder Derivate der Nanotubes entstehen, die polare Gruppen, gebunden an das Kohlenstoffgerüst, aufweisen. Insbesondere ist die Verwendung von fluor-modifizierten Fullerenen bzw. von carboxylierten C-Nanotubes (wenigstens zwei F- bzw. COOH-Reste sind gebunden an Fulleren/C-Nanotube) und ihrer Gemische als Radikalfänger vorteilhaft, da diese Derivate nicht nur eine erhöhte Löslichkeit aufweisen und die Funktionalität der erfindungsgemäßen Antihaf-Beschichtung erhöhen (Verbesserung der Antihaf-Wirkung der Beschichtung), sondern auch die Haltbarkeit der Beschichtung erhöhen.

**[0034]** Ist der Radikalfänger gemäß vorliegender Erfindung (das Fulleren, das Fulleren-Derivat, das C-Nanotube oder das entsprechende Derivat) aktiviert worden (z.B. mittels Plasma-Aktivierung), oder ist das Fulleren wenigstens in ein besser lösliches Fulleren-Derivat bzw. das C-Nanotube in ein besser lösliches entsprechendes Derivat überführt worden, liegt er (der Radikalfänger) also als "aktivierte Spezies" vor, kann er in Alkohol oder Alkohol/Wasser als Lösungsmittel eingearbeitet werden (gemäß der vorliegenden Erfindung können aber

auch andere Lösungsmittel verwendet werden, siehe nachfolgender Absatz), so daß stabile kolloidale Lösungen erhalten werden. Diese können dann einem Basis-Beschichtungssystem zugesetzt werden (das Basis-Beschichtungssystem wird mit der "aktivierten Spezies" "dotiert"). Genauso sinnvoll ist aber auch der direkte Einbau (die direkte "Dotierung") in das Basis-Beschichtungssystem. Vorteilhaft ist dabei erfindungsgemäß die sofortige Einarbeitung der "aktivierten Spezies" in das Lösungsmittelgemisch bzw. Basis-Beschichtungssystem. Vorzugsweise vergehen zwischen der Herstellung der "aktivierten Spezies" und ihrer Einarbeitung in das Lösungsmittel oder in das Basis-Beschichtungssystem. nur 0–30 min, wobei 5–10 min ein bevorzugter Zeitraum zwischen Herstellung der "aktivierten Spezies" und ihrer Einarbeitung ist. Wenn man nach der Aktivierung des Fulleren/C-Nanotubes in inerter Atmosphäre arbeitet, kann die Zeitspanne auch länger als nur max. 30 min sein. Wenn die "aktivierte Spezies" ins Lösungsmittel eingearbeitet wird, kann sie im Lösungsmittel über einen Zeitraum von bis zu 5–10 d verwahrt werden, ehe das Lösungsmittel mit der "aktivierten Spezies" in das Basis-Beschichtungssystem gegeben wird.

**[0035]** Lösungsmittel, in die die "aktivierten Spezies" eingearbeitet werden können, sind erfindungsgemäß vorzugsweise organische Lösungsmittel, insbesondere die in der DE-A 103 19 954 genannten, also: Monoalkohole (z.B. Ethanol, Methanol, Isopropanol, Amylalkohol), Polyalkohole (Ethylenglycol, Butan-1,4-diol, Diethylenglycol, Polyethylenglycol, Pentaerythrol) oder Ketone (Dimethylketon, 4-Hydroxy-4methyl-2-pentanon = Diacetonalkohol). Besonders bevorzugte organische Lösungsmittel sind Ethanol und Diacetonalkohol. Außerdem bevorzugt ist aber auch Wasser (anorg. LM) mit einem basischen Katalysator, wobei der Katalysator z.B. ein Amin der allgemeinen Form  $R-NH_2$ ,  $R_2-NH$ ,  $R_3N$  oder ein quarternäres Ammoniumsalz sein kann.

**[0036]** Andere bevorzugte Lösungsmittel sind (organische oder anorganische) Hydroxide, z.B. Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Hydraziniumhydroxid, Diisopropylamin, Aminoethylethanolamin, LiOH, NaOH, KOH,  $Ba(OH)_2$ ,  $Ca(OH)_2$  und insbesondere Tetramethylammoniumhydroxid.

**[0037]** Erfindungsgemäß ist der Einbau größerer Mengen der "aktivierten Spezies" in das Basis-Beschichtungssystem bevorzugt, da dann eine größere Menge an Radikalfängern zur Verfügung steht. So werden bereits bei Verwendung von nur 0,0001–0,001 Gew.-% (bezogen auf die Beschichtungslösung) bzw. von 0,0002–0,01 Gew.-% der "aktivierten Spezies" (bezogen auf die Beschichtung) deutliche Verbesserungen der thermischen Stabilität der Beschichtung erreicht. Werden 0,001–0,025 oder gar 0,05 Gew.-% der "aktivierten Spezies" (bezogen auf die Beschichtungslösung) bzw. 0,002–0,25 oder gar 0,5 Gew.-% der "aktivierten Spezies" (bezogen auf die Beschichtung) verwendet, werden nochmals deutlichere Verbesserungen der thermischen Stabilität der Beschichtung erreicht. Die Konzentration der aktivierten Spezies kann unter Erzielung weiter verbesserter Resultate erhöht werden. Dies ist jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht bevorzugt (Fullerene etc., die die "aktivierte Spezies" ausmachen, sind relativ teuer). Andererseits gilt aber auch: ist die Konzentration der "aktivierten Spezies" zu hoch ( $> 0,1$  oder  $0,15$  Gew.-% der "aktivierten Spezies", bezogen auf die Beschichtungslösung, bzw.  $> 0,2$  oder  $1,5$  Gew.-% der "aktivierten Spezies", bezogen auf die Beschichtung, kann die Beschichtung ihre mechanische Stabilität verlieren. Bevorzugt sind daher erfindungsgemäß 0,0001 bis etwa 0,05 Gew.-% (bezogen auf die Beschichtungslösung) der "aktivierten Spezies" bzw. 0,0002 bis etwa 0,5 Gew.-% (bezogen auf die Beschichtung). Besonders bevorzugt sind 0,0008 bis 0,025 Gew.-% und 0,001 bis 0,01 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Beschichtungslösung) bzw. 0,0016 bis 0,25 und 0,002 bis 0,1 Gew.-% (jeweils bezogen auf die Beschichtung). Die Gew.-%-Angaben beziehen sich hier auf Additiv-Zusammensetzungen von etwa 5–10% (w/w) Fulleren  $C_{60}$ , 1–5% (w/w) Fulleren  $C_{70}$  und 85–94% (w/w) Russ (ggf. in Abmischung mit Graphit).

**[0038]** Ein entsprechend "dotiertes" Basis-Beschichtungssystem ist die erfindungsgemäße Beschichtungslösung. Sie kann als Lösung/Suspension z.B. auf Metall aufgebracht und z.B. thermisch verdichtet werden (d.h. es erfolgt eine thermische Härtung unter Ausbildung der erfindungsgemäßen Antihalt-Beschichtung). Alternativ kann die Härtung auch mit NIR (Nahes IR)-Strahlern erfolgen.

#### Ausführungsbeispiel

##### Beispiel 1:

**[0039]** 25 mg eines Gemisches aus 6% (w/w) Fulleren  $C_{60}$ , 1,5% (w/w) Fulleren  $C_{70}$  und 92,5% (w/w) Russ wurden 5 Minuten unter Sauerstoffatmosphäre (100 ml/min) bei 30 Pa und einer Mikrowellenleistung von 150 W im Plasmaofen aktiviert. Das Gemisch wurde anschließend in Ethylalkohol als Lösungsmittel eingearbeitet, so daß eine stabile (kolloidale) Lösung oder Suspension erhalten wurde. Dann, d.h. innerhalb von max. nach ca. 15 h, wurden Teile dieser Lösung/Suspension dem jeweiligen Basis-Beschichtungssystem in abgestufter Konzentration (0,001/0,01/0,02 Gew.-%, bezogen auf die Beschichtungslösung) zugesetzt, so daß beschich-

tungsfähige Lösungen/Suspensionen (Beispiele für erfindungsgemäße Beschichtungslösungen) erhalten wurden. Dabei wurden dem jeweiligen Basis-Beschichtungssystem so viel von der Lösung/Suspension zugesetzt, daß die fertige Beschichtungslösung 0,00006/0,0006/0,0012, 0,000015/0,00015/0,0003 bzw. 0,000925/0,00925/0,0185% (w/w) an Radikalfänger (Fulleren C<sub>60</sub>, Fulleren C<sub>70</sub> bzw. Russ) aufwies.

**[0040]** Als Basis-Beschichtungssysteme wurden folgende Systeme verwendet: die Systeme von Beispiel 1–3 der DE-A 197 14 949 und die Systeme von Beispiel 2, Unterabschnitt 1, 2 und 5, der DE-A 103 19 954.

**[0041]** Nun erfolgten die Beschichtung von Email- und Glasplatten mit den genannten Beschichtungslösungen mittels Spincoater und die thermische Härtung (Polymerisation unter Ausbildung der erfindungsgemäßen Antihaft-Beschichtung) der Beschichtungslösung im Umluftofen (ca. 250°C, 3h). Parallel dazu wurde dieselbe An von (zwei) Platten mit zwei weiteren Beschichtungslösungen (als Vergleich) entsprechend behandelt, d.h., die Platten wurden beschichtet und thermisch gehärtet. Die Basis-Beschichtungssysteme entsprachen jeweils den Systemen, die erfindungsgemäß dotiert worden waren. Anschließend wurden sowohl die erfindungsgemäß beschichteten als auch die Vergleichsplatten thermisch gealtert, d.h., 8h im Umluftofen einer Temperatur von 350°C ausgesetzt. Für den ersten Vergleich wurden 25 mg Russ aktiviert und das Basis-Beschichtungssystem mit diesem aktivierten Russ "dotiert".

**[0042]** Die erfindungsgemäß hergestellten bzw. beschichteten Platten zeigten (ermittelt an Hand von Grenzwinkelmessungen) gegenüber den Vergleichsplatten eine deutlich verbesserte thermische Stabilität und Antihaft-Wirkung. Platten mit Beschichtungen, die mit reinen Russgemischen "dotiert" worden waren (jeweils Vergleich 1), zeigten im Vergleich mit völlig "undotierten" Beschichtungen (jeweils Vergleich 2) nur geringfügige Verbesserungen der thermischen Stabilität der Beschichtung, und das auch nur bei Russ-Konzentrationen von mehreren Gew.-% (1–10, besser 5–10 Gew.-%).

#### Beispiel 2:

**[0043]** Die in Beispiel 1 hergestellten Platten, die erfindungsgemäß bzw. herkömmlich (mit oder ohne Russ) beschichtet worden waren, wurden auch bezüglich ihrer Abreinigbarkeit untersucht: Es wird die Zyklenzahl bis zum Nachlassen der Leichtreinigungswirkung bestimmt.

**[0044]** Ein Zyklus besteht aus:

1. Verschmutzung (Back- oder Bratverschmutzung) auf Prüfling aufbringen
2. Einbrennen, Abkühlen
3. Reinigung mit Spültuch (Baumwolle)+Pril

ad 1.

#### Herstellung der Testverschmutzung

##### Backverschmutzung:

105 g	Pflaumen aus dem Glas (Duc de Bacarol, Karlsruher Konservenfabrik)
105 ml	Schlagsahne (30% Fett)
105 g	Weizenmehl (Typ 405)
150 ml	Wasser

**[0045]** Die Zutaten werden in einem Mixbecher mit Hilfe eines elektrisches Mixstabes in ca. 2 Min. fein püriert.

**[0046]** Zur Prüfung wird ein antihafbeschichtetes Emailblech verwendet. In der Mitte des Bleches wird zentriert eine Fläche mit einer Größe von 6 cm mal 4 cm markiert, auf die die Testverschmutzung mit Hilfe einer Spritze (Ø2,2 mm am Spritzenauslauf) so aufgebracht wird, dass tropfenförmige Flecken von ca. 50 mg/cm<sup>2</sup> entstehen (Verschmutzung nicht verstreichen!).

ad 2.

**[0047]** Die Verschmutzungsarten werden im vorgeheizten Laborofen bei 275°C 15 min eingebrannt.

**[0048]** Die Bleche werden nach der Entnahme auf Raumtemperatur (20 ± 5°C) abgekühlt.



ad 3.

**[0049]** Die Verschmutzungen werden dann mit einem mit Pril getränkten Spüllappen mit mäßiger Kraft gereinigt.

Ergebnis:

Beschichtung	Zahl der Zyklen
ohne jede Dotierung (St. d. T.)	0, da nicht mit Spüllappen zu reinigen
mit Russ als Dotierung (St. d. T.)	1-2
mit Dotierung gemäß Bsp. 1 (Erfind.)	
mit 10 ppm, bezogen auf die Beschichtungslösung	3-4
mit 100 ppm, bezogen auf die Beschichtungslösung	4-5
mit 200 ppm, bezogen auf die Beschichtungslösung	5

### Patentansprüche

1. Beschichtung auf thermisch hoch belastetem bzw. hoch belastbarem Substrat, wobei die Beschichtung ein Sol-Gel-Schichtsystem auf silikatischer Basis, auf Basis von Titanaten, Aluminaten, Boraten oder Zirkonaten bzw. auf Basis der nanoskaligen Oxide des Titans, Aluminiums, Bors oder Zirkoniums nach seiner thermischen Verdichtung ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Sol-Gel-Schichtsystem ein Additiv enthält und das Additiv Fulleren, ein C-Nanotube, ein Derivat von diesen oder ein Gemisch von wenigstens zwei von diesen umfaßt.

2. Die Beschichtung nach Anspruch 1, wobei das Sol-Gel-Schichtsystem ein silikatisches Sol-Gel-Schichtsystem ist.

3. Die Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Substrat ein anorganischer Werkstoff ist.

4. Die Beschichtung nach Anspruch 3, wobei der anorganische Werkstoff Glas, Email, Keramik, Halbleiter oder Metall ist.

5. Die Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Additiv zusätzlich Russ umfaßt.

6. Die Beschichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 5, wobei das Additiv, bezogen auf die Beschichtung, 0,0002 bis 0,5 Gew.-% (2 bis 5000 ppm), insbesondere 0,0016 bis 0,25 (16 bis 2500 ppm) bzw. 0,002 bis 0,1 Gew.-% (20 bis 1000 ppm) ausmacht.

7. Die Beschichtung nach einem der Ansprüche 1, 5 oder 6, wobei das Additiv ein Gemisch aus 6% (w/w) Fulleren C<sub>60</sub>, 1,5% (w/w) Fulleren C<sub>70</sub> und 92,5% (w/w) Russ ist.

8. Die Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 5 bis 7, wobei das Additiv weiterhin Graphit umfaßt.

9. Beschichtungslösung für thermisch hoch belastetes bzw. hoch belastbares Substrat, wobei die Beschichtungslösung ein Sol-Gel-Schichtsystem auf silikatischer Basis, auf Basis von Titanaten, Aluminaten, Boraten oder Zirkonaten bzw. auf Basis der nanoskaligen Oxide des Titans, Aluminiums, Bors oder Zirkoniums ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Sol-Gel-Schichtsystem ein Additiv enthält und das Additiv Fulleren, ein Fulleren-Derivat, C-Nanotubes, ein Derivat der C-Nanotubes oder ein Gemisch von wenigstens zwei von diesen umfaßt.

10. Die Beschichtungslösung nach Anspruch 9, wobei das Sol-Gel-Schichtsystem ein silikatisches Sol-Gel-Schichtsystem ist.

11. Die Beschichtungslösung nach Anspruch 9 oder 10, wobei das Substrat ein anorganischer Werkstoff ist.

12. Die Beschichtungslösung nach Anspruch 11, wobei der anorganische Werkstoff Glas, Email, Keramik, Halbleiter oder Metall ist.

13. Die Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei das Additiv zusätzlich Russ umfasst.
14. Die Beschichtungslösung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, insbesondere nach Anspruch 13, wobei das Additiv, bezogen auf die Beschichtungslösung, 0,0001 bis 0,05 Gew.-% (1 bis 500 ppm), insbesondere 0,0008 bis 0,025 (8 bis 250 ppm) bzw. 0,001 bis 0,01 Gew.-% (10 bis 100 ppm) ausmacht.
15. Die Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 9, 13 oder 14, wobei das Additiv ein Gemisch aus 6% (w/w) Fulleren C<sub>60</sub>, 1,5% (w/w) Fulleren C<sub>70</sub> und 92,5% (w/w) Russ ist bzw. enthält.
16. Die Beschichtungslösung nach einem der Ansprüche 9 oder 13 bis 15, wobei das Additiv weiterhin Graphit umfasst.
17. Verfahren zur Herstellung der in Patentanspruch 9 definierten ("dotierten") Beschichtungslösung, wobei das Verfahren, in dieser Reihenfolge, die Schritte a) und b) umfasst:  
a) mindestens einen der Schritte a1) bis a3) in beliebiger Reihenfolge:  
a1) ein Fulleren, ein Fulleren-Derivat, ein C-Nanotube, ein Derivat des Nanotubes oder ein Gemisch von diesen unter Erhalt eines Additivs bzw. einer "aktivierten Spezies" tribochemisch oder mittels Plasma-Aktivierung in eine besser lösliche Form zu bringen, oder  
a2) ein Fulleren oder ein C-Nanotube oder ein Gemisch von diesen unter Erhalt einer "aktivierten Spezies" mittels chemischer Umsetzung in ein besser lösliches Fulleren- bzw. C-Nanotube-Derivat umzusetzen, oder  
a3) ein Fulleren- oder ein C-Nanotube-Derivat oder ein Gemisch von diesen unter Erhalt eines Additivs bzw. einer "aktivierten Spezies" mittels chemischer Umsetzung in ein besser lösliches Fulleren- bzw. C-Nanotube-Derivat umzuwandeln, und  
b) einen der Schritte b1) und b2):  
b1) das Additiv bzw. die "aktivierte Spezies" entweder in einem Lösungsmittel aufzunehmen und die so erhaltene Suspension/(kolloidale) Lösung unter Bildung der ("dotierten") Beschichtungslösung einem Basis-Beschichtungssystem zuzusetzen, oder  
b2) das Additiv bzw. die "aktivierte Spezies" unter Bildung der ("dotierten") Beschichtungslösung einem wässrigen/alkoholischen Basis-Beschichtungssystem direkt zuzusetzen.
18. Das Verfahren nach Anspruch 17, wobei das Additiv bzw. die "aktivierte Spezies" in Schritt b1) in einem wässrig/alkoholischen Lösungsmittel aufgenommen wird.
19. Das Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, wobei zwischen dem Ende von Schritt a) und dem Beginn von Schritt b) 0–30 min vergehen.
20. Verwendung von Fullerenen, Fulleren-Derivaten, von C-Nanotubes und/oder von Derivaten der C-Nanotubes in einem Basis-Beschichtungssystem unter Ausbildung einer "dotierten" Beschichtungslösung gemäß Patentanspruch 9.
21. Verwendung von Fullerenen, Fulleren-Derivaten, von C-Nanotubes und/oder von Derivaten der C-Nanotubes in einer Beschichtung gemäß Patentanspruch 1.
22. Gerät, Geräte- oder Bauteil, wobei die Oberfläche des Geräts, Geräte- oder Bauteils mit der Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 versehen ist.
23. Das Gerät, Geräte- oder Bauteil nach Anspruch 22, wobei die Oberfläche des Geräts, Geräte- oder Bauteils einen anorganischen Werkstoff wie Glas, Email, Keramik, Halbleiter oder Metall aufweist.
24. Das Gerät, Geräte- oder Bauteil nach Anspruch 22 oder 23, wobei dieses eine Backofenmuffel, deren Innenwände beschichtet sind, oder ein Brat- oder Backblech ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

Fig. 1

