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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. November 2017 (02.11.2017)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/186218 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 41/87 (2006.01) *B05B 5/16* (2006.01)
C04B 41/00 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01) *C23C 16/513* (2006.01)
B05B 5/047 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2017/100303

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2017 (13.04.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 107 992.8
29. April 2016 (29.04.2016) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **JÄGER, Benjamin**; Dorfstraße 119a, 07639 Tautenhain (DE). **VOGEL, Andy**; Dorfstraße 19, 07646 Tautendorf (DE). **PIPPARDT, Ute**; Holzbornweg 15, 07639 Bad Klosterlausnitz (DE). **HOFFMANN, Robert**; Anna-Siemsen-Straße 42, 07745 Jena (DE).

(74) Anwalt: **OEHMKE, Volker** et al.; Neugasse 13, 07743 Jena (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,

(54) Title: METHOD FOR THE DRY COATING OF SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR TROCKENBESCHICHTUNG VON TRÄGERN

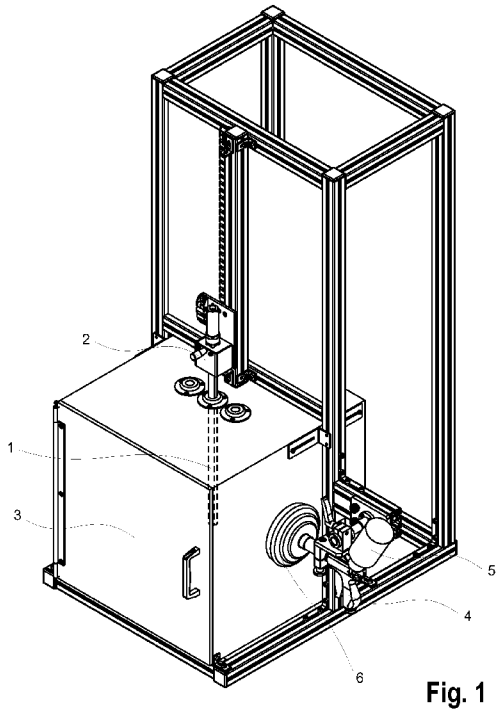


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to the production of layers with a catalytic or gas-separating effect on metallic or ceramic substrates by dry coating. The invention addresses the problem of depositing layers of ceramic powders with a catalytic or gas-separating effect on metallic or ceramic substrates (1) in such a way that the surface morphology is suitable for the respective application, and can be optimized, without mixing the starting powder with any auxiliaries. According to the invention, this problem is solved by the ceramic powders undergoing tribological charging within a spray applicator (4) and the charge of the applicator being discharged to the substrate (1) so as to achieve bonding of the ceramic powder as a layer on the substrate (1).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Erzeugung katalytisch oder gastrennend wirkender Schichten auf metallischen oder keramischen Trägern durch Trockenbeschichtung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, katalytisch oder gastrennend wirkende Schichten keramischer Pulver ohne Versatz der Ausgangspulver mit Hilfsstoffen auf metallischen oder keramischen Trägern (1) so abzuscheiden, dass die Oberflächenmorphologie für die jeweilige Anwendung geeignet und optimierbar ist. Erfindungsgemäß wird diese Aufgabenstellung dadurch gelöst, dass eine tribologische Aufladung der keramischen Pulver innerhalb eines Sprühorgans (4) durchgeführt und eine Ableitung der Applikatorladung auf den Träger (1) erfolgt, so dass eine Haftung des keramischen Pulvers als Schicht auf dem Träger (1) erreicht wird.

WO 2017/186218 A1

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zur Trockenbeschichtung von Trägern

Die Erfindung betrifft die Erzeugung katalytisch oder gastrennend wirkender Schichten auf metallischen oder keramischen Trägern durch Trockenbeschichtung.

Es existieren nach dem Stand der Technik zahlreiche Beschichtungsverfahren zur Applikation von keramischen Pulvern auf verschiedenartigen Bauteilen oder Werkstücken für verschiedene Anwendungen.
Bei der häufig eingesetzten Tauchbeschichtung werden die zu beschichtenden Substrate in ein Sol oder in einen Schlicker eingetaucht. Nach einer geringen Verweildauer in der Suspension bildet sich je nach Anteil der offenen Porosität des Trägers und der Verweilzeit in der Suspension ein Teilchenfilm auf der Oberfläche. Das beschichtete Substrat wird im Anschluss getrocknet und gesintert. Vorteile der Tauchbeschichtung liegen in dem einfachen technologischen Ablauf und der Ausbildung einer gleichmäßigen Schichtdicke. Als nachteilig erweist sich die relativ aufwendige Schlickeraufbereitung und das erforderliche relativ große Schlickervolumen. Außerdem müssen dem Schlickeransatz neben dem Feststoffpulver auch Lösungs- bzw. Verflüssigungsmittel sowie Binder und Dispergatoren zugesetzt werden, um eine ausreichende Langzeitstabilität zu erreichen und Sedimentation oder Entmischung zu vermeiden. Die Herstellungsdauer beträgt in der Regel mehrere Stunden. Insgesamt ist ein relativ hoher Entwicklungsaufwand erforderlich, da die Optimierung zahlreicher Einflussparameter notwendig ist.
Bei der Rotationsbeschichtung (spin coating) wird eine Suspension auf eine Probe aufgetragen und durch Rotation abgeschleudert, wobei vor dem Abschleudern auch eine entsprechende Verweildauer zur Erzeugung dickerer Schichten genutzt werden kann. Bei diesem Beschichtungsverfahren ist ebenfalls die aufwendige Herstellung einer geeigneten Suspension mit optimierten Eigenschaften erforderlich. Der Vorteil dieser Methode zur Erzeugung katalytisch oder gastrennend wirkender Schichten liegt in der Ausbildung einer besonders gleichmäßigen und dünnen Schicht und den geringeren Mengen an Suspension. Nachteilig sind die Begrenzung auf planare und ebene Substratgeometrien sowie der hohe Entwicklungsaufwand der Suspensionen, der wiederum durch die Optimierung zahlreicher Einflussparameter hervorgerufen wird.

Eine Alternative zu den genannten Verfahren bietet die elektrophoretische Abscheidung von Schichten. Dabei wird in einer Elektrophoresezelle eine gerichtete Partikelbewegung durch Anlegen eines elektrischen Feldes erzeugt und die Partikel auf dem aufgeladenen Substrat mittels des elektrischen Feldes abgeschieden. Die Bewegungsrichtung der Partikel und somit die Abscheidung auf Anode oder Kathode wird durch ihre Ladung bestimmt. Die Partikelgeschwindigkeit im elektrischen Feld ist dabei abhängig von der Partikelgröße. Je nach Beschaffenheit des Ausgangspulvers und dessen Korngrößenverteilung entsteht eine Schicht mit oft hoher Packungsdichte, besonders wenn multimodale Verteilungen vorliegen (S. Liu, Z. Ha; „Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures"; Powder Technology 126 (2002), S. 283-296 bzw. C. J. Brinker, G. W. Scherer; „Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic Press, Inc.; San Diego, 1990). Auch für die Elektrophorese werden Feststoffsuspensionen eingesetzt. Zur Erzeugung einer homogenen Suspension mit einer geringen Sedimentationsneigung mit möglichst wenigen organischen Zusätzen ist meist wie bei den vorhergehend genannten Methoden eine aufwändige Pulvervor- und -aufbereitung erforderlich. Die Geometrie des zu beschichtenden Bauteils oder Werkstücks ist bei der Elektrophorese weitestgehend frei. Maßgeblicher Nachteil dieses Verfahrens ist einerseits die zwingend erforderliche elektrische Leitfähigkeit des Substrates und andererseits die Verbringung in eine Elektrophoresezelle, die eine entsprechende Beschichtungssuspension enthält. Auch diese Suspension muss aufwendig hergestellt und optimiert werden.

Durch das Foliengießverfahren können planare Substrate kontinuierlich beschichtet werden, wobei das Gesamtverfahren die Einzelschritte Schlickerherstellung und Schlickeraufbereitung, Foliengießen, Trocknen, Grünfolienbearbeitung, Entbindern und Sintern umfasst. Es können hierbei sehr einheitliche Schichten erhalten werden. Auch bei diesem Verfahren ist die aufwendige Schlickerherstellung unter Verwendung zahlreicher Hilfsstoffe notwendig. Die Beschichtung ist weitestgehend auf planare Substrate beschränkt.

Der Siebdruck ermöglicht die strukturierte Beschichtung unter Verwendung einer Beschichtungspaste. Der Vorteil dieses Beschichtungsverfahrens besteht insbesondere in der Beschichtung vergleichsweise komplexer Substratgeometrien ohne scharfe Konturen und in der Aufbringung lateral strukturierter Schichten. Außerdem ist auch die Beschichtung von dichten flachen Trägern möglich, die keine offene Porosität

aufweisen und damit nicht kapillar saugend auf die Paste oder die Suspension wirken. Die rasterförmig strukturierte und nicht komplett geschlossene Druckoberfläche schränkt die Anwendungsbreite der Schicht für den Aufbau gastrennender Membranen ein. Beim Siebdruckverfahren sind ebenfalls die Herstellung und Aufbereitung einer entsprechenden Siebdruckpaste mit Bindern und Dispergatoren erforderlich. Die Herstellung der hochviskosen Suspension durch wiederholte Mischvorgänge mit anschließendem mehrfachen Walzen ist ebenfalls relativ aufwendig.

Alternative Beschichtungsverfahren aus dem Bereich der Vakuumtechnik, z. B. Chemical Vapour Deposition, Physical Vapour Deposition, Sputtern, erfordern i. d. R. den Ausschluss der Atmosphäre und sind deshalb von vornherein wesentlich aufwendiger und teurer. Weiterhin ist auch die Aufbringung mittels in einem Gasstrahl stark beschleunigter Partikel, wobei unter Nutzung einer Heizquelle die Partikel in den thermoplastisch formbaren Bereich erhitzt werden, möglich (US 6 915 964 B2). Die adhäsive bzw. interpartikuläre Haftung wird mit Hilfe der thermoplastischen Verformung beim Auftreffen der Partikel auf das zu beschichtende Substrat erzeugt, benötigt aber zwingend die Beheizung der Partikel bis in den thermoplastischen Bereich.

Die genannten Verfahren haben spezifische Vor- und Nachteile, sind aber häufig auf ausgewählte Bauteil- oder Werkstückgeometrien begrenzt. Weiterhin eignen sich diese Verfahren nicht zur Erzeugung von Schichten, die sowohl für katalytische Anwendungen als auch zur Gastrennung geeignet sind. Für katalytische Anwendungen werden im Regelfall Oberflächen mit großer zugänglicher Oberfläche sowie offene Poren oder Kornzwischenräume benötigt. Schichten für die Trennung von Gasen nutzen hingegen im Regelfall spezifische Eigenheiten kristalliner Strukturen, z. B. Strukturporen in Zeolithen, Vakanzen in Festelektrolyten und Mischleitern oder intrakristalline Netzebenenabstände in graphitähnlichen Substanzen. Diese gastrennenden Schichten müssen dementsprechend ohne interkristalline Poren oder Defekte als kompakte, dichte, porenfreie Schichten abgeschieden werden können. Die genannten Verfahren sind typischerweise nicht in der Lage, beide Anwendungsbereiche abzudecken.

Eine Methode zur Erzeugung katalytisch aktiver oder gastrennender Schichten mit einem sehr geringen präparativen Aufwand ist die Trockenbeschichtung mittels elektrostatischer Auftragung unter Verwendung entsprechender Generatoren, die ein entsprechendes Hochspannungsfeld erzeugen. Hierbei wird ein trockenes Pulver

eingesetzt, wobei im Prinzip keine Zusätze wie Lösungsmittel, Binder oder Dispergatoren benötigt werden. Alternativ kann auf den Einsatz von Hochspannungsgeneratoren verzichtet werden, wenn die Verwendung von zwei Pulvern entgegengesetzter Polarität aus zwei Emissionsvorrichtungen möglich ist (DE 196 36 234 C5), was aber zur Erzeugung katalytisch aktiver oder gastrennender Schichten wegen Fremdstoffeintrags ungeeignet ist. Die Geometrie des Bauteils oder Werkstücks ist dabei weitgehend frei. Die Pulverpartikel bewegen sich in dem angelegten elektrischen Feld hin zum zu beschichtenden Substrat. Für den Aufbau eines entsprechenden elektrischen Feldes und die gerichtete Bewegung der Partikel zum Substrat spielen die elektrischen Eigenschaften von Pulver und Substrat eine wichtige Rolle. Durch Modifizierung der Prozessparameter oder der Eigenschaften von versprühtem Pulver und Substrat kann die resultierende Schicht in verschiedener Weise beeinflusst werden. So verlangsamt ein hoher elektrischer Widerstand des Pulvers das Abfließen der Ladungen aus der frisch aufgebrachten Schicht. Aus diesem Grund wird z. B. das Rohpulver häufig mit einem isolierenden Material überzogen, um eine verbesserte statische Aufladung zu erreichen (EP 0 382 003 A2). Auch ein Versatz mit entsprechenden Additiven (EP 0 667 889 B1) wirkt in ähnlicher Weise. Hierdurch wird allerdings die ursprüngliche Pulveroberfläche bleibend bedeckt, so dass die Eigenschaften nachhaltig verändert werden. Alternativ können auch Haftmittel (DE 197 26 778 A1) zugesetzt werden, wobei auch diese Hilfsmittel die ursprünglichen Pulvereigenschaften, sofort oder spätestens bei notwendiger Entfernung des Hilfsstoffes verändern. Durch den Fremdstoffeintrag wird speziell die oberflächennahe chemische Zusammensetzung beeinflusst, was bei Katalysatoren bereits zu deutlichen Veränderungen führen kann. Alternativ zur Vorbehandlung des Pulvers bietet sich eine Vorbehandlung oder Vorbeschichtung des zu beschichtenden Werkstückes oder Bauteils an (DE 25 51 837 A1, DE 10 2010 016 926 A1). Häufig erfüllt die abgeschiedene Schicht die Funktion einer Haftvermittlung, indem zunächst die Oberflächeneigenschaften des zu beschichtenden Substrates verändert werden. Im Bereich katalytisch aktiver oder gastrennender Beschichtungen sind zusätzliche Zwischenschichten jedoch im Regelfall nicht erwünscht, da wichtige Träger-Katalysator-Wechselwirkungen erschwert oder unterbunden oder die Transportprozesse der Gastrennung bedeutend beeinflusst bzw. verlangsamt werden.

Die Aufladung der Pulverpartikel hat bei der elektrostatischen Beschichtung eine doppelte Funktion. Einerseits wird damit der Overspray verringert, d. h. der Anteil der Partikel, die nicht auf der Trägeroberfläche zur Haftung kommen. Andererseits ist die Aufladung für die elektrostatische Haftung der Partikel auf dem Substrat und für deren Fixierung bis zum Einsintern verantwortlich. Die Aufladung kann beispielsweise mittels einer Hochspannungsquelle (meist Corona-Aufladung) durch entsprechende Hochspannungselektroden erfolgen. Die elektrostatische Aufladung des Substrats kann beispielsweise durch Ableitung der am Applikator entstehenden Ladungen oder durch Anlegen kleinerer Spannungen erfolgen.

Alternativ zum Einsatz von Hochspannungsgeneratoren besteht auch die Möglichkeit, das aufzubringende Pulver mittels tribologisch-elektrostatischer Aufladung über Trockensprühbeschichtung zu applizieren. Dabei erfolgt die Aufladung der Partikel im Falle der Triboaufladung durch turbulente Strömung und damit verbundene Reib- und Stoßprozesse im Sprühkanal des Applikators (DE 101 55 633 A1, DE 10 2006 019 643 B4). Bisher wird die elektrostatisch unterstützte Sprühbeschichtung mit Triboaufladung für Kunststoffpulver und -lacke oder Harze genutzt (WO 99/41323 A2). Die Bewegung der Pulverpartikel erfolgt dabei nicht streng entlang der Feldlinien eines elektrischen Hochspannungsfeldes wie bei der Corona-Aufladung, sondern die Partikel sind frei beweglich, da keine aufeinander ausgerichteten Elektroden vorhanden sind. Die elektrostatisch aufgeladenen Pulverpartikel bewegen sich deshalb in Form einer Pulverwolke zum entgegengesetzt aufgeladenen Substrat und werden von diesem angezogen (u.a. Coulomb'sche Anziehung). So können auch beispielsweise Hinterschneidungen und komplex geformte Bauteile gleichmäßig beschichtet werden, sodass die Geometrie des zu beschichtenden Trägers weitestgehend frei ist.

Nach aktuellem Stand der Technik können durch elektrostatisch unterstützte Trockensprühbeschichtung jedoch nur elektrisch leitfähige Trägermaterialien oder durch Zusatzschichten in ihrer Leitfähigkeit veränderte Werkstücke oder Bauteile beschichtet werden, wobei ausgeprägte isolierende Eigenschaften des Beschichtungspulvers in jedem Fall nötig sind bzw. eine entsprechend starke Modifizierung der Leitfähigkeit erforderlich ist. Nicht entsprechend modifizierte keramische Pulver gelten im Allgemeinen als nicht bzw. schlecht tribologisch aufladbar. Dementsprechend ist der Einsatz einer Hochspannungsquelle zur Aufladung derartiger keramischer Pulver Stand

der Technik. Deren Einsatz wirkt sich wiederum begrenzend auf die beschichtbaren Probenformen aus. Darüber hinaus resultieren aus dem Einsatz eines Hochspannungsgenerators ein wesentlich komplizierterer Anlagenaufbau sowie höhere Prozess- und Investitionskosten. Hinzu kommt auf Grund der eingesetzten Hochspannung ein erhöhtes Sicherheitsrisiko für den Anwender.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, katalytisch oder gastrennend wirkende Schichten keramischer Pulver ohne Versatz der Ausgangspulver mit Hilfsstoffen auf metallischen oder keramischen Trägern so abzuscheiden, dass die Oberflächenmorphologie für die jeweilige Anwendung geeignet und optimierbar ist. Außerdem soll eine Beschichtung variabler Trägerformen mit minimalem Arbeitsaufwand und mit nur geringem Pulververlust ermöglicht werden, wobei das Verfahren den Einsatz unterschiedlicher Materialien mit stark variierenden Materialeigenschaften tolerieren soll.
Erfindungsgemäß wird diese Aufgabenstellung dadurch gelöst, dass eine tribologische Aufladung der keramischen Pulver innerhalb eines Sprühorgans mittels eines mit Druck beaufschlagten Transportgases durchgeführt wird und eine Ableitung der Applikatorladung auf den Träger erfolgt, so dass eine Haftung des keramischen Pulvers als Schicht auf dem Träger erreicht wird. Hierfür ist im Gegensatz zum Stand der Technik der elektrostatischen Beschichtung keine Vorbehandlung, keine Glasierung und auch keine Aufladung des Trägers über eine zusätzliche Hochspannungsquelle erforderlich. Dies ist speziell für Träger geringer elektrischer Leitfähigkeit nicht zu erwarten, insbesondere nicht in Kombination mit keramischen Pulvern, die keine Zusätze zur Anpassung ihrer Leitfähigkeit enthalten. Durch den Verzicht auf den Einsatz von Hochspannungselektroden und entsprechenden Hochspannungsgeneratoren können so freie Probenformen beschichtet werden. Das Sicherheitsrisiko wird dadurch deutlich gesenkt, ebenso die Prozess- und Investitionskosten. Eine Vorbehandlung bzw. angepasste und optimierte Präparation der zu versprühenden Pulver erfolgt lediglich durch Anpassung der Pulvereigenschaften, namentlich der Partikelgrößen bzw. der Partikelgrößenverteilungen. Ein Zusatz von Hilfsstoffen ist typischerweise nicht erforderlich.

Erfindungsgemäß wird bei dem Verfahren zur Trockenbeschichtung von metallischen oder keramischen Trägern keramisches Pulver mit Leitfähigkeiten von > 0,05 S/cm verwendet, wobei das keramische Pulver in trockener Form mittels eines Sprühorgans auf den Träger appliziert wird. Der Träger sollte dabei eine Leitfähigkeit von 200.000 bis 0,01 S/cm aufweisen. Das Sprühorgan weist einen mindestens teilweise aus PTFE bestehenden Sprühkanal auf, der elektrisch leitend mit dem Träger verbunden ist. Der Sprühkanal ist derart dimensioniert, dass Pulverdurchsätze von 10 bis 10.000 g/h realisiert werden können. Zur endgültigen Anhaftung des keramischen Pulvers am Träger wird abschließend eine Versinterung durchgeführt.

Vorteilhaft erfolgt die Beschichtung in einer geschlossenen Kabine, so dass das überschüssige, nicht am Träger angehaftete keramische Pulver abgesaugt und damit einem weiteren Beschichtungsprozess wieder zugeführt werden kann. Der Abstand zwischen Sprühorgan und Träger sollte zwischen 5 und 500 mm variiert werden können. Ferner erweist es sich als vorteilhaft, wenn der Träger bezüglich des Sprühorgans frei positionierbar ist und während und/oder vor der Beschichtung gehoben, gesenkt oder gedreht werden kann. Der erfindungsgemäß beschichtete Träger ist geeignet für elektrokatalytische Anwendungen zur anodischen Sauerstoffentwicklung oder für katalytische Anwendungen zur Reinigung von Prozessabgasen oder für gastrennende Anwendungen zur Sauerstoffseparation aus Luft.

Die Erfindung soll nachfolgend durch Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. In der dazugehörigen Zeichnung zeigt

Fig. 1 eine Anordnung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Gemäß Fig. 1 wird ein Träger 1 in eine Vorrichtung 2 eingespannt und in eine Kabine 3 eingelassen. Über die Vorrichtung 2 kann der Träger 1 in seiner Eintauchtiefe innerhalb der Kabine 3 variiert sowie zusätzlich um 360° rotiert werden. Die Beschichtung erfolgt mittels eines Sprühorgans 4, wobei in einem Vorratsbehälter 5 das Pulver vorgelegt wird. Ein Faltenbalg 6 ist so gestaltet, dass der Abstand zwischen Pulveraustrittsdüse und Träger 1 gezielt variiert werden kann. Nicht anhaftende Partikel der versprühten Pulverwolke werden über einen geführten Luftaustausch aus der Kabine 3 abgesaugt und können aufgefangen und einer Wiederverwertung zugeführt werden. Im Übrigen

bietet die Kabine 3 gegenüber der Umgebung einen entsprechenden Schutz vor versprühten Stäuben. Zur Applikation der Pulver kommt eine Pulversprühpistole mit einem aus PTFE gestalteten Sprühkanal zum Einsatz. Die ermittelten elektrischen Ströme während des Sprühvorgangs unter tribologischer Aufladung betragen mindestens 0,2 µA, typischerweise mindestens 1,0 µA, idealerweise mindestens ca. 1,8-2,9 µA, was einer Pulveraufladung von mindestens 0,3 µC/g Pulver, typischerweise mindestens 5 µC/g Pulver und idealerweise mindestens 12 bis 57 µC/g Pulver entspricht und somit eine Trockenbeschichtung mittels tribologischer Aufladung ermöglicht. Die Pulverdurchsätze liegen dabei zwischen 72 und 792 g/h.

Ausführungsbeispiel 1:

Beschichtung eines metallischen Trägers 1 mit keramischem Pulver:

Ein keramisches Pulver der Summenformel $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (ca. 250 g) mit einem mittleren Korndurchmesser (d_{50}) von ca. 3 µm und einer spezifischen Leitfähigkeit des Bulkmaterials von 0,1 S/cm bei Raumtemperatur wird im Vorratsbehälter 5 des Sprühorgans 4 vorgelegt. Der metallische Träger 1 in Form von vernickeltem Stahlblech ist über eine elektrisch leitfähige Verbindung mit dem aus PTFE bestehenden Sprühkanal des Sprühorgans 4 verbunden. Das für den Beschichtungsvorgang notwendige Pulver-Transportgas-Gemisch wird mittels Druckluft mit einem Vordruck von 3,5 bar im Sprühorgan 4 erzeugt. Die tribologische Aufladung der Pulverteilchen erfolgt durch Reibung in Folge einer turbulenten Strömung während des Beschichtungsvorganges im PTFE- Sprühkanal des Sprühorgans 4. Der Träger 1 wird mit einem Pulverdurchsatz von ca. 380 g/h für ca. 1 s mit einem kurzen Sprühstoß beschichtet. Der Abstand zwischen Träger 1 und Düsenausgang beträgt 350 mm. Anschließend an den Beschichtungsvorgang erfolgt die Sinterung der aufgetragenen Pulverteilchen mit dem Träger 1. Im Ergebnis erhält man eine fest haftende, homogene Schicht mit einer Beladung von ca. 20 g/m² mit großer Oberflächenrauigkeit, optimiert für elektrokatalytische Anwendungen zur anodischen Sauerstoffentwicklung.

Ausführungsbeispiel 2:

Beschichtung eines keramischen Trägers 1 mit keramischem Pulver:

Ein keramisches Pulver der Summenformel $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ mit einem d_{50} von ca. 3 µm und einer spezifischen Leitfähigkeit des Bulkmaterials von 0,1 S/cm bei

Raumtemperatur (ca. 250 g) wird im Vorratsbehälter 5 des Sprühorgans 4 vorgelegt. Der keramische Träger 1 in Form eines Cordierit-Formkörpers (50 x 25 mm) ist über eine elektrisch leitfähige Verbindung mit dem aus PTFE bestehenden Sprühkanal des Sprühorgans 4 verbunden. Das notwendige Pulver-Transportgas-Gemisch wird mittels Druckluft mit einem Vordruck von 3,5 bar im Sprühorgan 4 erzeugt. Die tribologische Aufladung der Pulverteilchen erfolgt durch Reibung in Folge einer turbulenten Strömung während des Beschichtungsvorganges im PTFE-Sprühkanal des Sprühorgans 4. Der Träger 1 wird mit einem Pulverdurchsatz von 296 g/h für ca. 20 s mit 5 Sprühstößen beschichtet. Danach wird der Träger 1 mittels der Vorrichtung 2 um 180° gedreht und ein weiteres Mal mit einem Pulverdurchsatz von 296 g/h für ca. 20 s mit 5 Sprühstößen beschichtet. Der Abstand zwischen Träger 1 und Düsenausgang beträgt 70 mm. Anschließend an den Beschichtungsvorgang erfolgt der Einbrand der Schicht. Im Ergebnis erhält man eine fest haftende, homogene Schicht mit einer Beladung von ca. 65 g/m² mit großer Oberflächenrauigkeit, optimiert für katalytische Anwendungen zur Reinigung von Prozessabgasen.

Ausführungsbeispiel 3:

Beschichtung eines weiteren keramischen Trägers 1 mit einem weiteren keramischen Pulver:

Ein keramisches Pulver der Summenformel Co_3O_4 mit einem d_{50} von ca. 3 µm und einer spezifischen Leitfähigkeit des Bulkmaterials von ca. 0,08 S/cm bei Raumtemperatur (ca. 50 g) wird im Vorratsbehälter 5 des Sprühorgans 4 vorgelegt. Der keramische Träger 1 in Form eines Cordierit-Formwabenkörpers (50 x 25 mm) ist über eine elektrisch leitfähige Verbindung mit dem aus PTFE bestehenden Sprühkanal des Sprühorgans 4 verbunden. Das notwendige Pulver-Transportgas-Gemisch wird mittels Druckluft mit einem Vordruck von 3,5 bar im Sprühorgan 4 erzeugt. Die tribologische Aufladung der Pulverteilchen erfolgt durch Reibung in Folge einer turbulenten Strömung während des Beschichtungsvorganges im PTFE-Sprühkanal des Sprühorgans 4. Der Träger 1 wird mit einem Pulverdurchsatz von 296 g/h für ca. 20 s mit 5 Sprühstößen beschichtet. Danach wird der Träger 1 wieder mittels der Vorrichtung 2 um 180° gedreht und ein weiteres Mal mit einem Pulverdurchsatz von 296 g/h für ca. 20 s mit 5 Sprühstößen beschichtet. Der Abstand zwischen Träger 1 und Düsenausgang beträgt 70 mm. Anschließend an den Beschichtungsvorgang erfolgt der Einbrand der Schicht.

Im Ergebnis erhält man eine haftende, homogene Schicht mit einer Masse von ca. 200 mg je Formwabenkörper mit großer Oberflächenrauigkeit, optimiert für katalytische Anwendungen zur Reinigung von Prozessabgasen.

Ausführungsbeispiel 4:

Beschichtung eines weiteren keramischen Trägers 1 mit einem weiteren keramischen Pulver:

Ein keramisches Zr-dotiertes Pulver der Summenformel $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}/Zr$ (ca. 250 g) mit einem d_{50} von ca. 3 µm und einer spezifischen Leitfähigkeit des Bulkmaterials von 0,09 S/cm bei Raumtemperatur wird im Vorratsbehälter 5 des Sprühorgans 4 vorgelegt. Der keramische Träger 1 in Form eines Rohres aus $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (70 cm Länge, 0,7 cm Außendurchmesser) wird über eine elektrisch leitfähige Verbindung mit dem aus PTFE bestehenden Sprühkanal des Sprühorgans 4 verbunden. Das notwendige Pulver-Transportgas-Gemisch wird mittels Druckluft mit einem Vordruck von 3,5 bar im Sprühorgan 4 erzeugt. Die tribologische Aufladung der Pulverteilchen erfolgt durch Reibung in Folge einer turbulenten Strömung während des Beschichtungsvorganges im PTFE-Sprühkanal des Sprühorgans 4. Der Träger 1 wird mit einem Pulverdurchsatz von ca. 295 g/h für ca. 7 s mit 2 Sprühstößen beschichtet. Danach wird der Träger 1 wieder mittels der Vorrichtung 2 um 180 ° gedreht und ein weiteres Mal mit einem Pulverdurchsatz von 295 g/h für ca. 7 s mit 2 Sprühstößen beschichtet. Der Abstand zwischen Träger 1 und Düse beträgt ca. 150 mm. Anschließend an den Beschichtungsvorgang erfolgt der Einbrand der Schicht. Im Ergebnis erhält man eine fest haftende, homogene und dichte Schicht mit mittlerer Oberflächenrauigkeit und einer mittleren Schichtdicke von 30 µm bei einer Beladung von ca. 30 g/m², optimiert für gastrennende Anwendungen zur Sauerstoffseparation aus Luft.

Bezugszeichenliste

1	Träger
2	Vorrichtung
3	Kabine
4	Sprühorgan
5	Vorratsbehälter
6	Faltenbalg

Patentansprüche

1. Verfahren zur Trockenbeschichtung von metallischen oder keramischen Trägern (1) mit keramischem Pulver, wobei
   - keramische Pulver mit Leitfähigkeiten von > 0,05 S/cm verwendet werden,
   - das keramische Pulver in trockener Form mittels eines Sprühorgans (4) auf den Träger (1) appliziert wird,
   - der Träger (1) eine Leitfähigkeit von 200.000 bis 0,01 S/cm aufweist,
   - das Sprühorgan (4) einen mindestens teilweise aus PTFE bestehenden Sprühkanal aufweist, der vor Beschichtung mit dem keramischen Pulver elektrisch leitend mit dem Träger (1) verbunden wird,
   - der Sprühkanal derart dimensioniert ist, dass Pulverdurchsätze von 10 bis 10.000 g/h realisiert werden können,
   - zur endgültigen Anhaftung des keramischen Pulvers am Träger (1) eine Versinterung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung in einer geschlossenen Kabine (3) erfolgt und das überschüssige, nicht am Träger (1) angehaftete keramische Pulver abgesaugt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen Sprühorgan (4) und Träger (1) zwischen 5 und 500 mm variiert werden kann.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, das der Träger (1) bezüglich des Sprühorgans (4) frei positionierbar ist und während und/oder vor der Beschichtung gehoben, gesenkt oder gedreht werden kann.

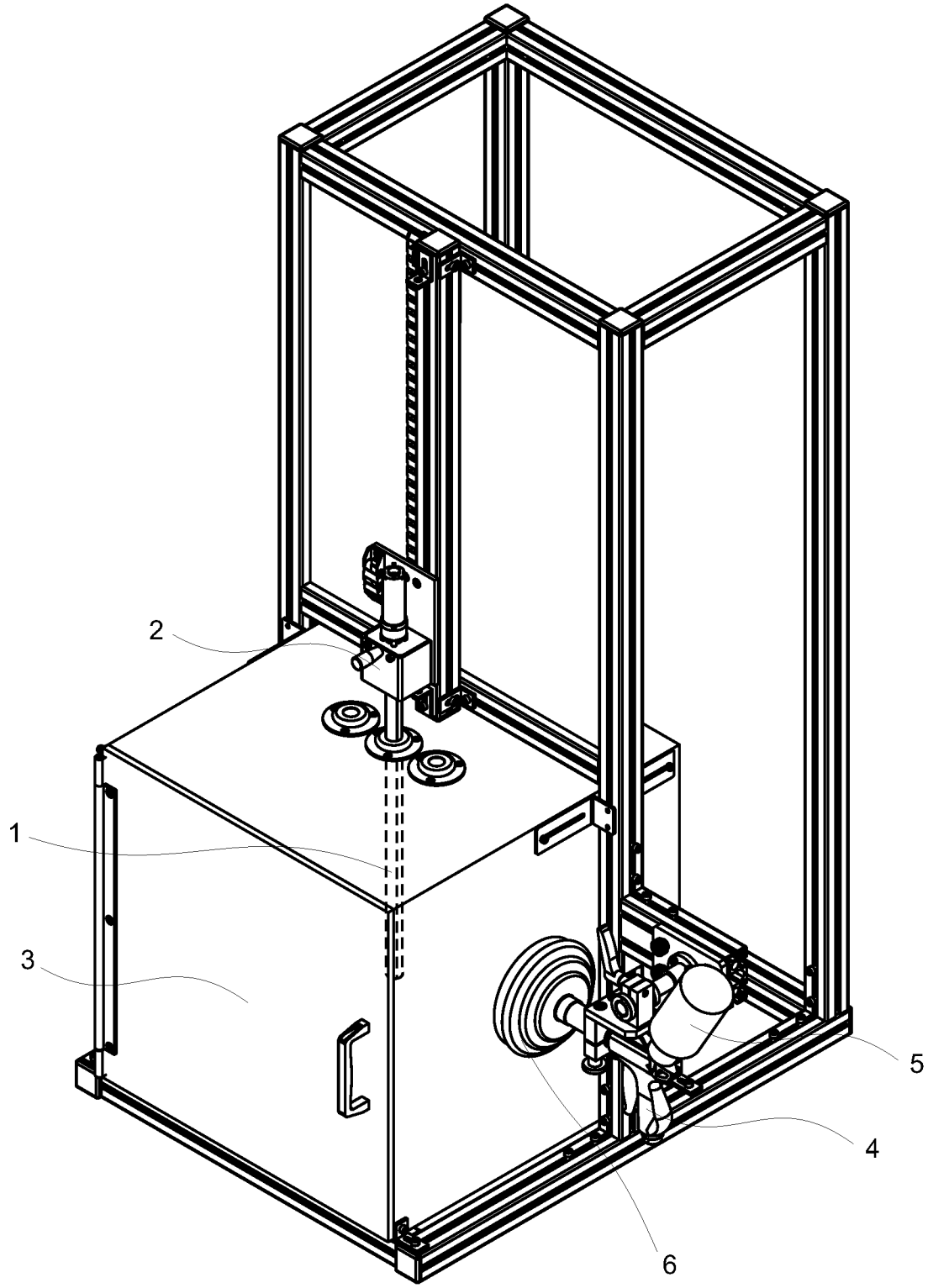


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/100303

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B41/87 C04B41/00 C04B41/45 B05B5/047 B05B5/16
C23C16/40 C23C16/513
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B05B C04B C23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 27 56 009 A1 (COORS CONTAINER CO) 28 June 1979 (1979-06-28) page 4, line 1 - line 8 page 5, line 7 - page 6, line 28 page 8, line 1 - line 11 page 10, line 1 - line 18 page 12, line 3 - line 7 page 20, line 1 - line 6; figure 1 -----	1-4
A	US 4 873 114 A (HARRIS JEFFREY A [GB]) 10 October 1989 (1989-10-10) column 1, line 3 - column 2, line 5; examples 1-4 column 2, line 65 - column 3, line 7; claims 1,2 -----	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
6 July 2017	13/07/2017

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bonneau, Sébastien

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DE2017/100303

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2756009 A1	28-06-1979	AU 505672 B2	29-11-1979
		DE 2756009 A1	28-06-1979
		GB 1552732 A	19-09-1979
		NL 7712910 A	28-05-1979
		US 4090666 A	23-05-1978
US 4873114 A	10-10-1989	AU 528100 B2	14-04-1983
		BE 881757 A1	30-05-1980
		CA 1141142 A	15-02-1983
		DE 3062145 D1	07-04-1983
		EP 0024067 A1	25-02-1981
		ES 8101945 A1	01-04-1981
		IT 1128227 B	28-05-1986
		JP S5834218 B2	25-07-1983
		JP S56500009 A	08-01-1981
		US 4873114 A	10-10-1989
		WO 8001654 A1	21-08-1980
		ZA 8000463 B	25-02-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2017/100303

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C04B41/87 C04B41/00 C04B41/45 B05B5/047 B05B5/16
C23C16/40 C23C16/513
ADD.
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B05B C04B C23C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 27 56 009 A1 (COORS CONTAINER CO) 28. Juni 1979 (1979-06-28) Seite 4, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 5, Zeile 7 - Seite 6, Zeile 28 Seite 8, Zeile 1 - Zeile 11 Seite 10, Zeile 1 - Zeile 18 Seite 12, Zeile 3 - Zeile 7 Seite 20, Zeile 1 - Zeile 6; Abbildung 1 -----	1-4
A	US 4 873 114 A (HARRIS JEFFREY A [GB]) 10. Oktober 1989 (1989-10-10) Spalte 1, Zeile 3 - Spalte 2, Zeile 5; Beispiele 1-4 Spalte 2, Zeile 65 - Spalte 3, Zeile 7; Ansprüche 1,2 -----	1-4

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
6. Juli 2017	13/07/2017

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bonneau, Sébastien

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE2017/100303

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2756009 A1	28-06-1979	AU 505672 B2	29-11-1979
		DE 2756009 A1	28-06-1979
		GB 1552732 A	19-09-1979
		NL 7712910 A	28-05-1979
		US 4090666 A	23-05-1978
US 4873114 A	10-10-1989	AU 528100 B2	14-04-1983
		BE 881757 A1	30-05-1980
		CA 1141142 A	15-02-1983
		DE 3062145 D1	07-04-1983
		EP 0024067 A1	25-02-1981
		ES 8101945 A1	01-04-1981
		IT 1128227 B	28-05-1986
		JP S5834218 B2	25-07-1983
		JP S56500009 A	08-01-1981
		US 4873114 A	10-10-1989
		WO 8001654 A1	21-08-1980
		ZA 8000463 B	25-02-1981