

(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
24. August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/087113 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 183/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/000989

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Februar 2006 (04.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2005 006 670.4
15. Februar 2005 (15.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KS KOLBENSCHMIDT GMBH** [DE/DE]; Karl-
Schmidt-Strasse, 74172 Neckarsulm (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BÜRKLE, Günter**
[DE/DE]; Lange Strasse 49, 71726 Benningen (DE).

(74) Anwalt: **THUL, Hermann**; Thul Patentanwaltsge-
sellschaft mbH, Rheinmetall Allee 1, 40476 Düsseldorf
(DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: COMPONENT ANTIADHESIVE COATING FOR PREVENTING CARBON BUILD-UP

(54) Bezeichnung: ANTIADHÄSIVE BESCHICHTUNG VON BAUTEILEN ZUR VERHINDERUNG VON ÖLKOHLEAN-
BACKUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a coating for a component coming in contact with carbon compounds, wherein said coating
consists of a heat-resistant organic/inorganic hybrid polymer.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Beschichtung für ein Bauteil, das mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in
Berührung kommt, wobei erfindungsgemäß vorgesehen ist, dass die Beschichtung aus einem thermisch beständigen organisch-an-
organischen Hybridpolymer besteht.



WO 2006/087113 A1

BESCHREIBUNG

5

Antiadhäsive Beschichtung von Bauteilen zur Verhinderung von Ölkohleanbackungen

Die Erfindung betrifft eine Beschichtung für ein Bauteil, das mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Berührung kommt, gemäß den Merkmalen des Oberbegriffes des Patentan-
10 spruchs 1.

Schädliche Anlagerungen an einem Bauteil, wie z. B. Ölkohle, bilden sich auf Bauteilen, die mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Berührung kommen. Die sogenannte Ölkohle bildet
15 sich bei Temperaturen etwa zwischen 180° C (darunter findet keine Verkokung statt) und etwa 380° C (über dieser Temperatur findet schon eine Verbrennung der Ölkohle statt). Zur Ablagerung von Ölkohle, sogenannten Ölkohleanbackungen, kommt es beispielsweise bei Kolben, Ventilen und dergleichen von Brennkraftmaschinen, bei denen ein kohlenstoffhaltiges Kraftstoff-Luft-Gemisch im Verbrennungsraum, in dem der Kolben angeordnet ist, einer
20 Brennkraftmaschine verbrannt wird. Aufgrund der dort herrschenden Temperaturen kommt es nicht zu der Verbrennung der Ölkohle, sondern zu der nachteiligen Ölkohleanbackung.

Aus dem Stand der Technik sind schon Maßnahmen bekannt, um zu versuchen, solche Ölkohleanbackungen an Bauteilen zu verhindern, die allesamt bisher unzufriedenstellend sind.
25 Aus der EP 0 874 066 B1 ist eine siliziumhaltige amorphe hydrierte Kohlenstoffschicht bekannt, die durch eine Plasmaabscheidung hergestellt wird. Eine solche Plasmaabscheidung ist bei der Serienherstellung von Bauteilen aufwändig und kostenintensiv, wobei auch die beschriebene Kohlenstoffschicht nicht die gewünschten Eigenschaften hat. Aus der DE 100 04 132 A1 ist eine Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung schmutzabweisender
30 Schichten bekannt, wobei die Problematik der Ölkohleanbackung hier nicht genannt ist. Die DE 101 18 352 A1 zeigt selbstreinigende Oberflächen durch hydrophobe Strukturen, genauso wie die DE 101 06 213 A1 selbstreinigende Lackbeschichtungen und Verfahren und Mittel zur Herstellung derselben beschreiben, wobei auch hier nicht erwähnt ist, dass die Oberflächen mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Berührung kommen.

35

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung für ein Bauteil, das mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Berührung kommt, zu schaffen, mit der die Ablagerung von Ölkohle wirksam verhindert wird.

5 Diese Aufgabe ist durch die Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass die Beschichtung eine Beschichtung aus einem thermisch beständigen organisch-anorganischen Hybridpolymer besteht. Eine solche Beschichtung kann beispielsweise in einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden.

10

Das organisch-anorganischen Hybridpolymer wird durch einbrennbare Metall-Alkoxide und/oder polymerisierbare organometallische Verbindungen als Precursoren in organischen Lösungsmitteln gebildet.

15 Die Metalle können aus der Gruppe Si (Silicium), Ti (Titan), Zr (Zirkonium), Al (Aluminium), Sn (Zinn) oder Ce (Cer) sein, wobei die Aufstellung nicht vollständig ist. Diese Metalle werden im Verlauf des Einbrennens (Pyrolyse) bei Temperaturen insbesondere im Brennraum vollständig oder teilweise in Oxide umgewandelt und miteinander versintert, so dass die hochtemperaturfeste Schicht entsteht.

20

Die Beschichtung zeichnet sich durch eine hohe Haftfestigkeit an dem Bauteil und eine hohe thermische Beständigkeit aus. Die anorganisch-organischen Hybridpolymere, die selbst schlecht von Flüssigkeiten benetzbar und damit antiadhäsiv sind, können zum Beispiel durch Anlagerung perfluorierter Gruppen gute antiadhäsive Eigenschaften besitzen, wie sie z. B.
25 von dem Material Teflon bekannt sind. Allerdings hat Teflon den Nachteil, dass seine thermische Einsatzgrenze derzeit bei etwa 300° C liegt, wobei die erfindungsgemäßen organisch-anorganischen Hybridpolymere oberhalb dieser Grenze ohne weiteres einsetzbar sind.

Weiterhin kann die gewünschte antiadhäsive Eigenschaft durch eine Nanostrukturierung der
30 Oberfläche und die Verwendung eines schlecht benetzbaren Materials erzielt werden, so dass sich der in der Fachwelt als „Lotus-Effekt“ bekannte Wirkung ergibt.

In Weiterbildung der Erfindung sind der Beschichtung Farbpigmente beigemischt. Dabei versteht es sich von selbst, dass die beigemischten Farbpigmente ebenfalls hitzebeständig
35 sind. So können zum Beispiel schwarze oder sonstige dunkle Pigmente zur Erhöhung der Strahlungsabsorption verwendet werden, woraus eine verbesserte Wärmeableitung resultiert.

In Weiterbildung der Erfindung sind der Beschichtung metallische Pigmente beigemischt. Solche metallischen Pigmente dienen der Erhöhung des Reflexionsgrades, was zu einer Verringerung der Bauteiltemperatur führt, woraus wiederum die wirksame Verhinderung der
5 Heißgaskorrosion resultiert.. Außerdem lassen sich auch durch die metallischen Pigmente die Wärmeausdehnungskoeffizienten des Bauteiles und der Beschichtung aneinander anpassen, so dass die thermischen Spannungen zwischen der Beschichtung und dem Bauteil abgebaut werden.

10 In Weiterbildung der Erfindung sind der Beschichtung keramische Nanopartikel beigemischt. Diese keramischen Nanopartikel erhöhen die Gleitfähigkeit der Beschichtung, so dass nicht nur Heißgaskorrosionen verhindert, sondern auch die Reibung der Beschichtung herabgesetzt wird.

15 In einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung können auch mehrere der vorgenannten Pigmentarten miteinander kombiniert werden.

Die erfindungsgemäße Beschichtung ist besonders vorteilhaft anwendbar bei Bauteilen von Brennkraftmaschinen, die mit den kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Verbindung kommen.
20 So wird zum einen eine Einspritzdüse einer Brennkraftmaschine mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehen. Damit verhindert sich eine Ölkohleanbackung an der Einspritzdüse, da diese ansonsten eine Störung der Strahlformung des eingespritzten Kraftstoffes zur Folge hätte, woraus Leistungsminderungen bzw. Verbrauchs- und Emissionssteigungen in nachteiliger Weise resultieren würden. Dies wird mit der beschichteten Einspritzdüse wirk-
25 sam verhindert. Außerdem kann es mit der beschichteten Einspritzdüse nicht zu den Ölkohleanbackungen kommen, die eine Erhöhung des Gegendruckes zur Folge hätten, der die Einspritzpumpe der Brennkraftmaschine zerstören könnte.

Weiterhin ist vorgesehen, dass eine Zündelektrode einer Zündkerze einer Brennkraftma-
30 schine mit der erfindungsgemäßen Beschichtung versehen ist. Dadurch kann der Teil der Zündkerze, insbesondere die Zündelektrode, frei von Ölkohleanbackungen gehalten werden, so dass die Bildung des Zündfunken in keiner Weise beeinträchtigt oder verhindert wird.

Weiterhin kann auch ein Kolben bzw. ein Kolbenring einer Brennkraftmaschine mit der erfin-
35 dungsgemäßen Beschichtung versehen werden. Gleiches gilt für Ein- oder Auslaßventile der Brennkraftmaschine. Kommt es bei diesen Bauteilen nämlich zur Ablagerung von Ölkohle, wirkt sich dies negativ auf den Verbrauch und den Schadstoffausstoß der Brennkraftmaschi-

ne aufgrund der Porösität der Ölkohle aus. Bei bewegten Teilen, wie Kolben, Kolbenringe, Ventile, kann die angebackene Ölkohle die Gleiteigenschaften verschlechtern und zum Fressen führen. Außerdem bewirkt die schwarze Ölkohle eine Erwärmung, insbesondere des Kolbens durch Strahlungswärme, woraus ebenfalls die negativen geschilderten Wirkun-
5 gen resultieren. Und diese negativen Wirkungen werden eben durch die erfindungsgemäße Beschichtung beseitigt, so dass der Verbrauch und Schadstoffausstoß der Brennkraftmaschine gesenkt wird, was ansonsten nur durch eine Beimischung von Additiven zum Kraftstoff erzielbar wäre. Solche Additive sind aber teuer und stellen für den Benutzer eines Fahrzeuges, in dem eine Brennkraftmaschine eingebaut ist, eine zusätzliche Belastung dar.

Patentansprüche

1.

Beschichtung für ein Bauteil, das mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Berührung kommt,
5 dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Beschichtung aus einem thermisch
beständigen organisch-anorganischen Hybridpolymer ist.

2.

Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtung metalli-
10 sche Pigmente beigemischt sind.

3.

Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtung passivie-
rende Pigmente beigemischt sind.

15

4.

Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtung Farbpig-
mente beigemischt sind.

20 5.

Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Beschichtung kerami-
sche Nanopartikel beigemischt sind.

6.

25 Beschichtung nach einem der Ansprüche 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass die
Beschichtung zumindest zwei der Pigmentarten beigemischt sind.

7.

Einspritzdüse einer Brennkraftmaschine, versehen mit einer Beschichtung gemäß einem der
30 Ansprüche 1 bis 6.

8.

Zündkerze einer Brennkraftmaschine, bei der eine Zündelektrode versehen ist mit einer Be-
schichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

35

9.

Kolben einer Brennkraftmaschine, versehen mit einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

5 10.

Kolbenring einer Brennkraftmaschine, versehen mit einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

11.

10 Ein- oder Auslassventil einer Brennkraftmaschine, versehen mit einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/000989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C09D183/04

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)
C09D

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 630 244 B1 (MAO CHIEN-PEI ET AL) 7 October 2003 (2003-10-07) claims; table I	1-11
X	WO 02/061173 A (THE BOARD OF REGENTS FOR OKLAHOMA STATE UNIVERSITY; KNOBBE, EDWARD, T;) 8 August 2002 (2002-08-08) claims; examples	1-6
X	US 6 419 989 B1 (BETZ PETER ET AL) 16 July 2002 (2002-07-16) examples	1-6



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 document 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

13 April 2006

Date of mailing of the international search report

27/04/2006

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/000989

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6630244	B1	07-10-2003	CA 2376832 A1	23-09-2002
			EP 1243630 A2	25-09-2002
			JP 2003013745 A	15-01-2003
WO 02061173	A	08-08-2002	NONE	
US 6419989	B1	16-07-2002	DE 19843581 A1	30-03-2000
			WO 0016912 A1	30-03-2000
			EP 1115504 A1	18-07-2001
			ES 2192861 T3	16-10-2003
			JP 2002526248 T	20-08-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000989

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C09D183/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D

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, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 630 244 B1 (MAO CHIEN-PEI ET AL) 7. Oktober 2003 (2003-10-07) Ansprüche; Tabelle I -----	1-11
X	WO 02/061173 A (THE BOARD OF REGENTS FOR OKLAHOMA STATE UNIVERSITY; KNOBBE, EDWARD, T;) 8. August 2002 (2002-08-08) Ansprüche; Beispiele -----	1-6
X	US 6 419 989 B1 (BETZ PETER ET AL) 16. Juli 2002 (2002-07-16) Beispiele -----	1-6



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* älteres Dokument, 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 anderen 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

13. April 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/04/2006

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/000989

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6630244	B1	07-10-2003	CA 2376832 A1 23-09-2002
		EP 1243630 A2 25-09-2002	
		JP 2003013745 A 15-01-2003	
WO 02061173	A	08-08-2002	KEINE
US 6419989	B1	16-07-2002	DE 19843581 A1 30-03-2000
		WO 0016912 A1 30-03-2000	
		EP 1115504 A1 18-07-2001	
		ES 2192861 T3 16-10-2003	
		JP 2002526248 T 20-08-2002	