



(11)

EP 2 737 100 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
19.12.2018 Patentblatt 2018/51

(51) Int Cl.:
C23C 4/129 ^(2016.01) **C23C 4/04** ^(2006.01)
C23C 4/12 ^(2016.01) **C23C 24/04** ^(2006.01)
C23C 4/123 ^(2016.01) **C23C 4/134** ^(2016.01)

(21) Anmeldenummer: **12741313.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2012/064638

(22) Anmeldetag: **25.07.2012**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2013/014213 (31.01.2013 Gazette 2013/05)

(54) **VERFAHREN ZUR SUBSTRATBESCHICHTUNG UND VERWENDUNG ADDITIVVERSEHENER, PULVERFÖRMIGER BESCHICHTUNGSMATERIALIEN IN DERARTIGEN VERFAHREN**

METHODS FOR SUBSTRATE COATING AND USE OF ADDITIVE-CONTAINING POWDERED COATING MATERIALS IN SUCH METHODS

PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT DE SUBSTRAT ET UTILISATION DE MATÉRIAUX DE REVÊTEMENT PULVÉRULENTS AVEC ADDITIFS DANS DE TELS PROCÉDÉS

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

- **RUPPRECHT, Markus**
92265 Edelsfeld (DE)
- **WOLFRUM, Christian**
91052 Erlangen (DE)
- **GREB, Marco**
63571 Gelnhausen (DE)
- **REIS, Andreas**
90425 Nürnberg (DE)

(30) Priorität: **25.07.2011 DE 102011052119**
25.07.2011 DE 102011052120

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.06.2014 Patentblatt 2014/23

(74) Vertreter: **Louis Pöhlau Lohrentz**
Patentanwälte
Postfach 30 55
90014 Nürnberg (DE)

(73) Patentinhaber: **Eckart GmbH**
91235 Hartenstein (DE)

(72) Erfinder:
• **HÖFENER, Sebastian**
90482 Nürnberg (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 0 459 115 **WO-A1-2012/123530**
WO-A2-02/24970 **DE-A1-102006 047 103**
DE-A1-102007 006 820

EP 2 737 100 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung behandelt die Verwendung pulverförmiger Beschichtungsmaterialien zur Beschichtung von Substraten. Ferner umfasst die vorliegende Erfindung Verfahren zur Substratbeschichtung unter Verwendung derartiger pulverförmiger Beschichtungsmaterialien. Ferner umfasst die vorliegende Erfindung pulverförmige Beschichtungsmaterialien, die für die vorgenannten Verwendungen und/oder Verfahren geeignet sind.

[0002] Es sind bereits eine Vielzahl an Beschichtungsverfahren für unterschiedliche Substrate bekannt. Beispielsweise werden Metalle oder deren Vorstufen aus der Gasphase auf einer Substratoberfläche abgeschieden, siehe z.B. PVD- oder CVD-Verfahren. Ferner können entsprechende Stoffe beispielsweise aus einer Lösung mittels galvanischer Verfahren abgeschieden werden. Zudem ist es möglich, Beschichtungen beispielsweise in der Form von Lacken auf die Oberfläche aufzubringen. Alle Verfahren besitzen jedoch spezifische Vor- und Nachteile. Beispielsweise werden bei der Auftragung in Form von Lacken große Mengen an Wasser und/oder organische Lösemittel benötigt, eine Trocknungszeit ist erforderlich, das aufzubringende Beschichtungsmaterial muss mit dem Basislack kompatibel sein und ein Rest der Basislackes verbleibt ebenfalls auf dem Substrat. Beispielsweise die Aufbringung mittels PVD-Verfahren erfordert große Mengen an Energie, um schwerflüchtige Stoffe in die Gasphase zu bringen.

[0003] In Anbetracht der vorgenannten Einschränkungen wurde eine Vielzahl von Beschichtungsverfahren entwickelt, um die für den jeweiligen Verwendungszweck gewünschten Eigenschaften bereitzustellen. Bekannte Verfahren nutzen zur Erzeugung der Beschichtungen beispielsweise kinetische Energie, thermische Energie oder Mischungen hiervon, wobei die thermische Energie beispielsweise aus einer konventionellen Verbrennungsflamme oder einer Plasmaflamme stammen kann. Letztere werden weiter unterschieden in thermische und nichtthermische Plasmen, denen gemein ist, dass ein Gas partiell oder vollständig in freie Ladungsträger wie Ionen oder Elektronen aufgetrennt wurde.

[0004] Beim Kaltgasspritzen erfolgt die Bildung der Beschichtung durch Aufbringen eines Pulvers auf eine Substratoberfläche, wobei die Pulverpartikel stark beschleunigt werden. Hierzu wird ein erhitztes Prozessgas durch Expansion in einer Lavalldüse auf Überschallgeschwindigkeit beschleunigt und anschließend das Pulver injiziert. Infolge der hohen kinetischen Energie bilden die Partikel beim Auftreffen auf der Substratoberfläche eine dichte Schicht.

[0005] Beispielsweise offenbart die WO 2010/003396 A1 die Verwendung des Kaltgasspritzens als Beschichtungsverfahren zum Aufbringen von Verschleißschutzbeschichtungen. Weiterhin finden sich Offenbarungen des Kaltgasspritzverfahrens beispielsweise in EP 1 363 811 A1, EP 0 911 425 B1 und US 7,740,905 B2.

[0006] Das Flammsspritzen gehört zur Gruppe der thermischen Beschichtungsverfahren. Hierbei wird ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial in die Flamme eines Brenngas-Sauerstoff-Gemisches eingebracht. Hierbei können beispielsweise mit Acetylen-Sauerstoffflammen Temperaturen von bis zu ungefähr 3200 °C erreicht werden. Details zum Verfahren können Publikationen wie z.B. EP 830 464 B1 und US 5,207,382 A entnommen werden.

[0007] Beim Thermischen Plasmaspritzen wird ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial in ein thermisches Plasma injiziert. Im typischerweise verwendeten thermischen Plasma werden Temperaturen von bis zu ca. 20 000 K erreicht, wodurch das injizierte Pulver aufschmilzt und als Beschichtung auf einem Substrat abgeschieden wird.

[0008] Das Verfahren des thermischen Plasmaspritzens und spezifische Ausführungsformen sowie Verfahrensparameter sind dem Fachmann bekannt. Exemplarisch wird auf die WO 2004/016821 verwiesen, die den Einsatz des thermischen Plasmaspritzens zum Aufbringen einer amorphen Beschichtung beschreibt. Ferner offenbart beispielsweise EP 0 344 781 den Einsatz des Flammsspritzens und des thermischen Plasmaspritzens als Beschichtungsverfahren unter Einsatz eines Wolframcarbidpulvergemisches. Spezifische Geräte zur Verwendung in Plasmaspritzverfahren sind vielfach in der Literatur beschrieben, wie beispielsweise in EP 0 342 428 A2, US 7,678,428 B2, US 7,928,338 B2 und EP 1 287 898 A2.

[0009] Beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen wird ein Kraftstoff unter hohem Druck verbrannt, wobei als Kraftstoff sowohl Brenngase, flüssige Brennstoffe und Mischungen hiervon eingesetzt werden können. In die hochbeschleunigte Flamme wird ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial injiziert. Dieses Verfahren ist bekannt dafür, dass es sich durch verhältnismäßig dichte Spritzschichten auszeichnen soll. Auch das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen ist dem Fachmann gut bekannt und wurde bereits in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Beispielsweise offenbart EP 0 825 272 A2 eine Substratbeschichtung mit einer Kupferlegierung unter Einsatz des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens. Ferner offenbaren beispielsweise WO 2010/037548 A1 und EP 0 492 384 A1 das Verfahren des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens und Geräte zur Verwendung hierin.

[0010] Das nichtthermische Plasmaspritzen erfolgt weitgehend analog zum thermischen Plasmaspritzen und Flammsspritzen. Ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial wird in ein nichtthermisches Plasma injiziert und hiermit auf eine Substratoberfläche aufgetragen. Wie beispielsweise der EP 1 675 971 B1 entnommen werden kann, zeichnet sich dieses Verfahren durch eine besonders niedrige thermische Belastung des beschichteten Substrats aus. Auch dieses Verfahren, besondere Ausführungsformen und entsprechende Verfahrensparameter sind dem Fachmann aus verschiedenen Publikationen bekannt. Beispielsweise beschreibt die EP 2 104 750 A2 die Anwendung dieses Verfahrens und eine Vorrichtung zu dessen Durchführung. Beispielsweise DE 103 20 379 A1 beschreibt die Herstellung eines elektrisch beheizbaren Elementes unter Einsatz dieses Verfahrens. Weitere Offenbarungen hinsichtlich des Verfahrens oder Vor-

richtungen für das nichtthermische Plasmaspritzen finden sich beispielsweise in EP 1 675 971 B1, DE 10 2006 061 435 A1, WO 03/064061 A1, WO 2005/031026 A1, DE 198 07 086 A1, DE 101 16 502 A1, WO 01/32949 A1, EP 0 254 424 B1, EP 1 024 222 A2, DE 195 32 412 A1, DE 199 55 880 A1 und DE 198 56 307 C1.

[0011] Ein allgemeines Problem von Beschichtungsverfahren unter Einsatz eines pulverförmigen Beschichtungsmaterials ist die Förderung der Pulver. Insbesondere zur Herstellung von beispielsweise besonders dünnen Schichten ist eine sehr gleichmäßige Zuführung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials notwendig. Aus diesem Grund finden sich zusätzlich verschiedene speziell ausgestaltete Fördervorrichtungen als Thema eigener Patentanmeldungen. Beispiele finden sich in WO 03/029762 A1 und WO 2011/032807 A1.

[0012] Die EP 0 459 115 A1 betrifft ein thermisches Spritzpulver.

[0013] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Erzeugung neuartiger Beschichtungen zu ermöglichen oder die Herstellung bekannter Beschichtungen zu verbessern. Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Erzeugung hochwertiger besonders dünner Beschichtungen zu ermöglichen. Ferner ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, bestehende Probleme hinsichtlich der Förderbarkeit des in einem Beschichtungsverfahren eingesetzten pulverförmigen Beschichtungsmaterials zu lösen.

[0014] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Verfahren zur Substratbeschichtung bereitzustellen, die sich durch neuartige Beschichtungen oder eine verbesserte Qualität der Beschichtung auszeichnen.

[0015] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial bereitzustellen, das für eine der vorgenannten Verwendungen in Beschichtungsverfahren besonders geeignet ist.

[0016] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung eines Partikel-haltigen pulverförmigen Beschichtungsmaterials gemäß Anspruch 1.

[0017] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendung beträgt der Gewichtsanteil des Additivs bzw. der Additive höchstens 32 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0018] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen beträgt der Gewichtsanteil des Additivs bzw. der Additive zwischen 0,02 % und 32 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0019] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen beträgt der Kohlenstoffgehalt der additivversehene Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0020] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen beträgt der Gewichtsanteil des Additivs bzw. der Additive mindestens 0,02 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0021] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen weist die als Additiv eingesetzte Verbindung bzw. weisen die als Additiv eingesetzten Verbindungen mindestens 6 Kohlenstoffatome auf.

[0022] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen umfassen oder sind die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials Metallpartikel und das Metall wird ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon.

[0023] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen wird das Beschichtungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus. Flamspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen. Besonders bevorzugt ist das nichtthermische Plasmaspritzen.

[0024] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen umfasst das mindestens eine Additiv keine Stearinsäure und/oder Ölsäure und vorzugsweise keine gesättigte und ungesättigte C18-Carbonsäuren, mehr bevorzugt keine gesättigte und ungesättigte C14 bis C18-Carbonsäuren, noch mehr bevorzugt keine gesättigte und ungesättigte C12 bis C18-Carbonsäuren und am meisten bevorzugt keine gesättigte und ungesättigte C10 bis C20-Carbonsäuren.

[0025] Erfindungsgemäß wird das Additiv bzw. werden die Additive ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polymeren, Monomeren, Silanen, Wachsen, oxidierten Wachsen, Carbonsäuren, Phosphonsäuren, Derivaten der vorgenannten und Mischungen davon.

[0026] Erfindungsgemäß weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen Span-Wert im Bereich von 0,4 bis 2,9 auf, der wie folgt definiert ist:

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

[0027] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen ist das Additiv bzw. sind die Additive von den beschichteten Partikeln mit organischem und/oder wässrigem Lösungsmittel ablösbar.

[0028] Erfindungsgemäß weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem

D₅₀-Wert im Bereich von 1,5 bis 53 µm auf.

[0029] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D₉₀-Wert im Bereich von 9 bis 103 µm auf.

[0030] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verwendungen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D₁₀-Wert im Bereich von 0,2 bis 5 µm auf.

[0031] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Verfahren zur Beschichtung eines Substrats gemäß Anspruch 10.

[0032] Bei bestimmten Ausführungsformen des vorgenannten Verfahrens wird das Verfahren ausgewählt, wird aus der Gruppe bestehend aus Flamspritzen und nichtthermisches Plasmaspritzen. Vorzugsweise ist das Verfahren in bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen das nichtthermische Plasmaspritzen.

[0033] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verfahren wird das pulverförmige Beschichtungsmaterial als Aerosol gefördert.

[0034] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorgenannten Verfahren ist das auf das Substrat gerichtete Medium Luft oder wurde aus Luft erzeugt. Die vorgenannte Luft kann aus der Umgebungsatmosphäre entnommen werden. Bei bestimmten Ausführungsformen, bei denen beispielsweise eine besonders hohe Reinheit der Beschichtung gewünscht ist, wird die Luft vor ihrem Einsatz gereinigt, wobei beispielsweise Staub und/oder Wasserdampf abgetrennt wird. Ebenfalls kann es bevorzugt sein, dass auch die gasförmigen Bestandteile der Luft außer Stickstoff und Sauerstoff weitgehend vollständig abgetrennt werden, wobei die Gesamtmenge der Verunreinigungen vorzugsweise < 0,01 Vol.-%, weiter bevorzugt < 0,001 Vol.-% ist.

[0035] Der Begriff "pulverförmiges Beschichtungsmaterial" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf ein Partikelgemisch, das auf das Substrat als Beschichtung aufgebracht wird. Das Versehen der Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mit dem Additiv bzw. den Additiven muss hierbei nicht vollständig sein, um die erfindungsgemäße Verwendung zu ermöglichen. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die Wirkung der aufgetragenen Additive unter anderem durch eine Wirkung als Abstandhalter zwischen den einzelnen Partikeln verursacht wird, wobei ein Aufbringen oder eine Belegung der Oberfläche über einen bestimmten Grad hinaus mit keiner merklich verbesserten Förderbarkeit verbunden ist, jedoch einen vermehrten Einsatz des Additivs bzw. der Additive erfordert, welcher daher nur Kosten verursacht und somit wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Daher ist es bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass höchstens 90 %, vorzugsweise höchstens 85 %, mehr bevorzugt höchstens 80 %, noch mehr bevorzugt höchstens 75 % und am meisten bevorzugt höchstens 70 % der Oberfläche der Partikel mit dem Additiv bzw. den Additiven belegt sind. Gleichzeitig bietet eine möglichst vollständige Belegung der Oberfläche der Partikel jedoch eine gewisse Schutzwirkung beispielsweise vor oxidierenden Einflüssen aus der Umgebung. Daher ist es bei bestimmten besonders bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung bevorzugt, dass mindestens 20 %, vorzugsweise mindestens 25 %, mehr bevorzugt mindestens 30 % und noch mehr bevorzugt mindestens 35 % der Oberfläche der Partikel mit dem Additiv bzw. den Additiven belegt sind. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass mindestens 40 %, vorzugsweise mindestens 50 %, mehr bevorzugt mindestens 55 % und noch mehr bevorzugt mindestens 60 % der Oberfläche der Partikel mit dem Additiv bzw. den Additiven belegt sind. Eine Bestimmung der Oberflächenbelegung der erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterialien erfolgt mittels REM, wobei 30 zufällig ausgewählte Partikel betrachtet werden.

[0036] Überraschenderweise haben die Erfinder festgestellt, dass die Förderbarkeit eines pulverförmigen Beschichtungsmaterials durch die zumindest partielle Belegung der Oberfläche der Partikel mit mindestens einem Additiv deutlich erhöht wird. Dies ist in Beschichtungsverfahren, insbesondere bei solchen, bei denen eine dünne Schicht aufgetragen werden soll, von großer Bedeutung, um hochqualitative und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Eine Erhöhung der Reproduzierbarkeit des Verfahrens und gleichmäßigere Zuführung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials ermöglicht ferner die Herstellung deutlich homogenerer Beschichtungen mit wenig Fehlstellen und einem sehr hohen Vernetzungsgrad der Partikel. Derartige Merkmale sind insbesondere von Bedeutung für die Herstellung besonders dünner Beschichtungen. Zudem resultiert eine derart verbesserte Förderbarkeit in einer deutlich vereinfachten Zuführung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials und einer drastischen Verringerung des apparativen Aufwands.

[0037] Erfindungsgemäße Verfahren, die zum Aufbau von Beschichtungen eingesetzt werden, sind Kaltgasspritzen, thermisches Plasmaspritzen, nichtthermisches Plasmaspritzen, Flamspritzen und Hochgeschwindigkeitsflamspritzen. Von besonders großer Bedeutung erweist sich eine verbesserte Förderbarkeit insbesondere bei Beschichtungsverfahren, bei denen eine möglichst geringe thermische Belastung des Substrats hervorgerufen werden soll und keine oder nahezu keine thermische Komponente für die Aufbringung der Beschichtung eingesetzt wird. Bei bestimmten Ausführungsformen ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterials beim Flamspritzen, nichtthermischen Plasmaspritzen, Kaltgasspritzen und Hochgeschwindigkeitsflamspritzen bevorzugt. In bestimmten Fällen ist es zudem erwünscht, auch empfindliche Substrate mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichten zu können, weshalb das pulverförmige Beschichtungsmaterial mit lediglich begrenzter kinetischer Energie aufgebracht werden darf. Bei bestimmten der vorgenannten

Ausführungsformen wird das Verfahren daher bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Flamspritzen

und nichtthermischen Plasmaspritzen. Der industrielle Einsatz des Flammsspritzens erfordert jedoch den Einsatz und zur Sicherstellung eines kontinuierlichen Betriebs die Lagerung großer Mengen des eingesetzten Gases. Da beim Flammsspritzen brennbare Gase zum Erzeugen der Flamme erforderlich sind, ist deren Lagerung mit einem entsprechenden Sicherheitsrisiko verbunden und erfordert daher spezielle Sicherheitsvorschriften. Ein Plasma kann hingegen auch unter Einsatz nichtbrennbarer Gase erzeugt werden, so dass die Lagerung entsprechender Gasmengen mit geringeren Sicherheitsstandards und daher verminderten Kosten verbunden ist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es daher ganz besonders bevorzugt, dass das nichtthermische Plasmaspritzen als Beschichtungsverfahren genutzt wird.

[0038] Der Begriff "Additiv" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezieht sich auf Stoffe die auf der Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials unvernetzt vorliegen, d.h. nicht vernetzt wurden. Insbesondere bezieht sich der Begriff "Additiv" bei bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung auf kohlenstoffhaltige Verbindung, die auf der Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials nicht vernetzt wurden. Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird unter "nicht auf der Oberfläche vernetzt" verstanden, dass während oder nach dem Aufbringen des Additivs auf die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials keine kovalenten Bindungen zwischen den einzelnen Additivmolekülen aufgebaut werden, mithin keine Nachvernetzung auf der Pigmentoberfläche erfolgt. Insbesondere werden unter dem Begriff "Additiv" keine vernetzten Polymere verstanden, wie sie beispielsweise in der EP 2115075 A1 offenbart werden.

[0039] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es insbesondere bevorzugt, dass die Additive nur mittels physikalischer Bindungen an die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials gebunden sind, beispielsweise mittels Van-der-Waals-Wechselwirkungen, Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken. Es ist jedoch auch möglich, dass die Additive zusätzlich oder alternativ mittels chemischer Bindungen wie beispielsweise kovalenten oder ionischen Bindungen an die Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials gebunden sind.

[0040] Generell ist es bevorzugt, dass die erfindungsgemäßen Additive durch den Einsatz organischer und/oder wässriger Lösungsmittel wieder von den Partikeln abgelöst werden können. Derartige Additive besitzen insbesondere den Vorteil, dass sie leicht und kostengünstig aufzubringen sind. Bei bestimmten Ausführungsformen können bestimmte bevorzugte Additive beispielsweise in einem Lösungsmittel dispergiert und durch mechanische Kräfte auf die Pulverpartikel aufgebracht werden. Zusätzlich oder alternativ können bei bestimmten Ausführungsformen die Additive in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, dann mit den Pulverpartikeln gemischt und durch Abdampfen des Lösungsmittels auf die Pulverpartikel aufgebracht werden.

[0041] Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die erfindungsgemäßen Additive die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln herabsetzen und dadurch die Förderbarkeit erhöhen.

[0042] Stoffe, die als Additive im Sinne der vorliegenden Erfindung sind insbesondere kohlenstoffhaltige Verbindungen, die chemisch und/oder physikalisch auf der Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials gebunden werden.

[0043] Ohne dass es als Einschränkung der vorliegenden Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass eine besonders starke Verbesserung der erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen bei der Verwendung von Additiven mit hohem Kohlenstoffgehalt in einer Verbrennungsflamme oder einer Plasmaflamme dadurch hervorgerufen wird, dass das Additiv in der Flamme verbrennt und hierbei vorhandene Agglomerate des pulverförmigen Beschichtungsmaterials aufbricht. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der Kohlenstoffatome des additivbelegten pulverförmigen Beschichtungsmaterials mindestens 0,01 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,05 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,1 Gew.-% und noch mehr bevorzugt mindestens 0,17 Gew.-% ist. Insbesondere ist es in bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der Kohlenstoffatome des additivbelegten pulverförmigen Beschichtungsmaterials mindestens 0,22 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,28 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,34 Gew.-% und noch mehr bevorzugt mindestens 0,4 Gew.-% ist. Die vorgenannten Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0044] Andererseits ist es bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der Kohlenstoffatome des additivbelegten pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 15 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 7 Gew.-% und noch mehr bevorzugt höchstens 5 Gew.-% beträgt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Kohlenstoffgehalt höchstens 4 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 3 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 2 Gew.-% und noch mehr bevorzugt höchstens 1 Gew.-% beträgt. Die vorgenannten Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0045] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es insbesondere bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der Kohlenstoffatome des additivbelegten pulverförmigen Beschichtungsmaterials im Bereich zwischen 0,01 Gew.-% und 15 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich zwischen 0,05 Gew.-% und 10 Gew.-%, mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,1 Gew.-% und 7 Gew.-% und noch mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,17 Gew.-% und 5 Gew.-% liegt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der Kohlenstoffatome des

additivbelegten pulverförmigen Beschichtungsmaterial im Bereich zwischen 0,22 Gew.-% und 4 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich zwischen 0,28 Gew.-% und 3 Gew.-%, mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,34 Gew.-% und 2 Gew.-% und noch mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,4 Gew.-% und 1 Gew.-% liegt. Die vorgenannten Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs. Die Bestimmung des Gewichtsanteils der Kohlenstoffatome am Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs erfolgt beispielsweise mit einem CS 200 Gerät der Firma Leco Instruments GmbH.

[0046] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es ferner bevorzugt, dass die als Additiv eingesetzten Verbindungen mindestens 6 Kohlenstoffatome, vorzugsweise mindestens 7 Kohlenstoffatome, mehr bevorzugt mindestens 8 Kohlenstoffatome und noch mehr bevorzugt mindestens 9 Kohlenstoffatome enthalten. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass die als Additiv eingesetzten Verbindungen mindestens 10 Kohlenstoffatome, vorzugsweise mindestens 11 Kohlenstoffatome, mehr bevorzugt mindestens 12 Kohlenstoffatome und noch mehr bevorzugt mindestens 13 Kohlenstoffatome enthalten. Die Anzahl der im erfindungsgemäßen Additiv enthaltenen Kohlenstoffatome kann beispielsweise durch Bestimmung des jeweiligen Additivs bestimmt werden. Hierbei können alle dem Fachmann bekannten Verfahren zur Bestimmung einer Substanz herangezogen werden. Beispielsweise kann ein Additiv unter Einsatz organischer und/oder wässriger Lösungsmittel von den Partikeln des pulverförmigen Beschichtungsmaterials abgelöst werden und anschließend mittels HPLC, GCMS, NMR, CHN oder Kombinationen der vorgenannten untereinander oder mit anderen routinemäßig genutzten Verfahren identifiziert werden.

[0047] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es ferner bevorzugt, dass der Gewichtsanteil des Additivs bzw. der Additive mindestens 0,02 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,08 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,17 Gew.-% und noch mehr bevorzugt mindestens 0,30 Gew.-% beträgt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der C-Gehalt des Beschichtungsmaterials und des Additivs mindestens 0,35 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 0,42 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 0,54 Gew.-% und noch mehr bevorzugt mindestens 0,62 Gew.-% beträgt. Die vorgenannten Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0048] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen ist es ferner bevorzugt, dass der Gewichtsanteil des Additivs höchstens 32 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 18 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 13 Gew.-% und noch mehr bevorzugt höchstens 9 Gew.-% beträgt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der C-Gehalt des Beschichtungsmaterials und des Additivs höchstens 7 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 6 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 4,5 Gew.-% und noch mehr bevorzugt höchstens 2,3 Gew.-% beträgt. Die vorgenannten Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0049] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen ist es ferner bevorzugt, dass der Gewichtsanteil des Additivs im Bereich zwischen 0,02 Gew.-% und 32 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich zwischen 0,08 Gew.-% und 18 Gew.-%, mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,17 Gew.-% und 13 Gew.-% und noch mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,30 Gew.-% und 9 Gew.-% liegt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Gewichtsanteil der Kohlenstoffatome des Beschichtungsmaterials und des Additivs im Bereich zwischen 0,35 Gew.-% und 7 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich zwischen 0,42 Gew.-% und 6 Gew.-%, mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,54 Gew.-% und 4,5 Gew.-% und noch mehr bevorzugt im Bereich zwischen 0,62 Gew.-% und 2,3 Gew.-% liegt. Die vorgenannten Gew.-% beziehen sich auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.

[0050] Stoffe, die als Additive im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, sind:

Polymere (z.B. Polysaccharide, Kunststoffe), Monomere, Silane, Wachse, oxidierte Wachse, Carbonsäuren (z.B. Fettsäuren), Phosphonsäuren, Derivate der vorgenannten (insbesondere Carbonsäurederivate und Phosphorsäurederivate) und Mischungen hiervon. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass Polysaccharide, Kunststoffe, Silane, Wachse, oxidierte Wachse, Carbonsäuren (z.B. Fettsäuren) Carbonsäurederivate, Phosphonsäuren, Phosphorsäurederivate oder Mischungen hiervon, vorzugsweise Polysaccharide, Silane, Wachse, oxidierte Wachse, Carbonsäuren (z.B. Fettsäuren) Carbonsäurederivate, Phosphonsäuren, Phosphorsäurederivate oder Mischungen hiervon, mehr bevorzugt Polysaccharide, Silane, Wachse, oxidierte Wachse, Phosphonsäuren, Phosphorsäurederivate oder Mischungen hiervon, als Additiv eingesetzt werden.

[0051] Die vorgenannten Wachse umfassen natürliche Wachse als auch synthetische Wachse. Beispiele derartiger Wachse sind Paraffinwachse, Petroleumwachse, Montanwachse, tierische Wachse (z.B. Bienenwachs, Shellack, Wollwachs), pflanzliche Wachse (z.B. Carnaubawachs, Candelillawachs, Reiswachs), Fettsäureamidwachse (wie z.B. Erucamid), Polyolefinwachse (wie z.B. Polyethylenwachse, Polypropylenwachse), gefropfte Polyolefinwachse, Fischer-Tropsch Wachse, und oxidierte Polyethylenwachse und modifizierte Polyethylen und Polypropylenwachse (z.B. Metallocen-Wachse). Die erfindungsgemäßen Wachse sind bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt über physikalische Bindungen gebunden. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Wachse bei weiteren bestimmten Ausführungsformen über funktionelle Gruppen verfügen, die alternativ oder zusätzlich eine ionische und/oder kovalente Bindung ermöglichen.

[0052] Der Begriff "Polymer" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst auch Oligomere. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen sind die erfindungsgemäß eingesetzten Polymere jedoch bevorzugt aus mindestens 25

Monomereinheiten, mehr bevorzugt aus mindestens 35 Monomereinheiten, noch mehr bevorzugt aus mindestens 45 Monomereinheiten und am meisten bevorzugt aus mindestens 50 Monomereinheiten aufgebaut. Die Polymere können hierbei an die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials gebunden sein, ohne dass kovalente oder ionische Bindung ausgebildet werden. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es jedoch bevorzugt, dass das erfindungsgemäße

Additiv mindestens eine ionische oder kovalente Bindung zu den Partikeln des pulverförmigen Beschichtungsmaterials ausbilden kann. Eine derartige Bindung erfolgt bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen vorzugsweise über eine im Polymer enthaltene Phosphorsäure-, Carbonsäure-, Silan- oder Sulfonsäuregruppe.

[0053] Der Begriff "Polysaccharid" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst auch Oligosaccharide. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen sind die erfindungsgemäß eingesetzten Polysaccharide jedoch bevorzugt aus mindestens 4 Monomereinheiten, mehr bevorzugt aus mindestens 8 Monomereinheiten noch mehr bevorzugt aus mindestens 10 Monomereinheiten und am meisten bevorzugt aus mindestens 12 Monomereinheiten aufgebaut sind. Bei bestimmten Ausführungsformen besonders bevorzugte Polysaccharide sind Cellulose, Cellulosederivate wie z.B. Methylcellulose, Ethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, Nitrocellulose (z.B. Ethocel, oder Methocel von der Dow Wolff cellulosics), Celluloseester (z.B. Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, und Cellulosepropionat), Stärke wie z.B. Maisstärke, Kartoffelstärke und Weizenstärke und modifizierte Stärken.

[0054] Der Begriff "Kunststoff" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst thermoplastische, duroplastische oder elastomere Kunststoffe. Besonders bevorzugt sind hierbei thermoplastische Kunststoffe, wobei alle dem Fachmann bekannten Thermoplaste in Betracht kommen. Eine Zusammenstellung entsprechender Thermoplaste findet sich z.B. im Kunststoff-Taschenbuch, Hrsg. Saechtling, 25. Ausgabe, Hanser-Verlag, München, 1992, insbesondere Kapitel 4 sowie darin zitierte Verweise, und im Kunststoff-Handbuch, Hrsg. G. Becker und D. Braun, Bände 1 bis 11, Hanser-Verlag, München, 1966 bis 1996. Ohne hierauf beschränkt zu sein, sollen zur Verdeutlichung die folgenden Thermoplaste exemplarisch genannt werden: Polyoxyalkylene, Polycarbonate (PC), Polyester wie Polybutylenterephthalat (PBT) oder Polyethylenterephthalat (PET), Polyolefine wie Polyethylen oder Polypropylen (PP), Poly(meth)acrylate, Polyamide, vinylaromatische (Co)polymere wie Polystyrol, schlagzähmodifiziertes Polystyrol wie Hl-PS, oder ASA-, ABS- oder AES-Polymerisate, Polyarylenether wie Polyphenylenether (PPE), Polysulfone, Polyurethane, Polylactide, halogenhaltige Polymerisate, imidgruppenhaltige Polymere, Celluloseester, Silicon-Polymere und thermoplastische Elastomere. Es können auch Mischungen unterschiedlicher Thermoplaste in der Form von ein- oder mehrphasigen Polymerblends eingesetzt werden.

[0055] Polyoxyalkylenhomo- oder -copolymerisate, insbesondere (Co)polyoxymethylene (POM), und Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Polymerhauptkette dieser Polymere weist mindestens 50 Mol-% an wiederkehrenden Einheiten $-CH_2O-$ auf. Die Homopolymeren werden im Allgemeinen durch Polymerisation von Formaldehyd oder Trioxan, vorzugsweise katalytisch, hergestellt. Beispiele sind Polyoxymethylencopolymere und Polyoxymethylenterpolymerisate.

[0056] Geeignete Polycarbonate sind an sich bekannt und sind z.B. gemäß DE 1 300 266 B1 mittels Grenzflächenpolykondensation oder gemäß DE 14 95 730 A1 durch Umsetzung von Biphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich.

[0057] Geeignete Polyester sind ebenfalls an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Polyester können durch Umsetzung von aromatischen Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderer esterbildender Derivate derselben mit aliphatischen Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise hergestellt werden. Bei bestimmten Ausführungsformen werden als Dicarbonsäuren Naphthalindicarbonsäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure oder deren Mischungen eingesetzt. Bis zu 10 mol-% der aromatischen Dicarbonsäuren können durch aliphatische oder cycloaliphatische Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäuren und Cyclohexandicarbonsäuren ersetzt werden. Beispiele aliphatischer Dihydroxyverbindungen sind Diole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1,2-Ethandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol und Neopentylglykol oder deren Mischungen.

[0058] Beispiele der vorgenannten Polyolefine sind Polyethylen und Polypropylen sowie Copolymerisate auf der Basis von Ethylen oder Propylen, ggf. auch mit höheren α -Olefinen. Der Begriff "Polyolefin" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfasst auch Ethylen-Propylen-Elastomere und Ethylen-Propylen-Terpolymere.

[0059] Beispiele der vorgenannten Poly(meth)acrylate sind Polymethylmethacrylat (PMMA) und Copolymere auf der Basis von Methylmethacrylat mit bis zu 40 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomeren, wie z.B. n-Butylacrylat, t-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat.

[0060] Die vorgenannten Polyamide umfassen auch Polyetheramide wie Polyetherblockamide und werden beispielsweise in den Offenbarungen der US 2,071,250, US 2,071,251, US 2,130,523, US 2,130,948, US 2,241,322, US 2,312,966, US 2,512,606 und US 3,393,210 beschrieben. Ferner umfassen die vorgenannten Polyamide beispielsweise Polycaprolactame, Polycapryllactame, Polylaurinlactame und Polyamide, die durch Umsetzung von Dicarbonsäuren mit Diaminen erhalten werden. Beispiele hierfür geeigneter Dicarbonsäuren sind Alkandicarbonsäuren mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatomen und aromatische Dicarbonsäuren einsetzbar. Beispiel geeigneter Diamine sind Alkandiamine mit 6 bis 12, insbesondere 6 bis 8 Kohlenstoffatomen sowie m-Xylylendiamin, Di-(4-aminophenyl)methan, Di-(4-aminocyclohexyl)-methan, 2,2-Di-(4-aminophenyl)-propan oder 2,2-Di-(4-aminocyclohexyl)-propan.

[0061] Beispiele der vorgenannten vinylaromatischen (Co)polymere sind Polystyrol, Styrol-Acrylnitril-Copolymere (SAN) und schlagzähmodifiziertes Polystyrol (HIPS = High Impact Polystyrene). Die Herstellung derartiger vinylaromatischen (Co)polymere ist dem Fachmann bekannt und findet sich beispielsweise in der EP-A-302 485. Weitere Beispiele sind ASA-, ABS- und AES-Polymerisate (ASA = Acrylnitril-Styrol-Acrylester, ABS = Acrylnitril-Butadien-Styrol, AES = Acrylnitril-EPDM-Kautschuk-Styrol). Die Herstellung von ABS-Polymerisaten findet sich beispielsweise in DE 197 28 629 A1 und von ASA-Polymerisaten beispielsweise in EP 99 532 A2. Angaben über die Herstellung von AES-Polymerisaten finden sich ferner beispielsweise in der US 3,055,859 oder in der US 4,224,419.

[0062] Beispiele der vorgenannten Polyarylenether sind Polyarylenether an sich, Polyarylenethersulfide, Polyarylenethersulfone und Polyarylenetherketone. Deren Arylengruppen können gleich oder verschieden und unabhängig voneinander beispielsweise einen aromatischen Rest mit 6 bis 18 C-Atomen sein. Beispiele geeigneter Arylenreste sind Phenylen, Bisphenylen, Terphenylen, 1,5-Naphthylen, 1,6-Naphthylen, 1,5-Anthrylen, 9,10-Anthrylen oder 2,6-Anthrylen. Exemplarische Herstellungsangaben von Polyarylenethersulfonen finden sich in EP 113 112 A1 und EP 135 130 A2.

[0063] Weitere Beispiele von Kunststoffen, die bei bestimmten Ausführungsformen als Additive eingesetzt werden können, sind Polyurethane, Polyisocyanurate und Polyharnstoffe.

[0064] Beispiele der Polymere der Milchsäure, Polylactide, sowie Verfahren zu deren Herstellung sind dem Fachmann bekannt. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es insbesondere bevorzugt, Co- oder Blockcopolymere auf der Basis von Milchsäure und weiteren Monomeren einzusetzen.

[0065] Beispiele halogenhaltiger Polymerisate sind die Polymerisate des Vinylchlorids, wie Polyvinylchlorid (PVC) (z.B. Hart-PVC und Weich-PVC), und Copolymerisate des Vinylchlorids (z.B. PVC-U-Formmassen).

[0066] Weitere Beispiele von Kunststoffen, die bei bestimmten Ausführungsformen als Additive eingesetzt werden können, sind fluorhaltige Polymere wie Polytetrafluorethylen (PTFE), Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen-Copolymere (FEP), Copolymere des Tetrafluorethylens mit Perfluoralkylvinylether, Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymere (ETFE), Polyvinylidenfluorid (PVDF), Polyvinylfluorid (PVF), Polychlorotrifluorethylen (PCTFE) und Ethylen-Chlortrifluorethylen-Copolymere (ECTFE).

[0067] Beispiele der vorgenannten imidgruppenhaltigen Polymere sind Polyimide, Polyetherimide, und Polyamidimide. Derartige Polymere werden beispielsweise in Römpp Chemie Lexikon, CD-ROM Version 1.0, Thieme Verlag Stuttgart 1995, beschrieben.

[0068] Die vorgenannten thermoplastischen Elastomere (TPE) sind dadurch gekennzeichnet, dass sie sich wie Thermoplaste verarbeiten lassen, jedoch kautschukelastische Eigenschaften aufweisen. Nähere Informationen finden sich beispielsweise in G. Holden et al., Thermoplastic Elastomers, 2. Auflage, Hanser Verlag, München 1996. Beispiele sind thermoplastische Polyurethanelastomere (TPE-U oder TPU), Styrol-Oligoblock-Copolymere (TPE-S) wie SBS (Styrol-Butadien-Styrol-oxyBlockcopolymer) und SEES (Styrol-Ethylen-Butylen-Styrol-Blockcopolymer, erhältlich durch Hydrieren von SBS), thermoplastische Polyolefin-Elastomere (TPE-O), thermoplastische Polyester-Elastomere (TPE-E), thermoplastische Polyamid-Elastomere (TPE-A) und thermoplastische Vulkanisate (TPE-V).

[0069] Beispiele für die vorgenannten Polyacrylate sind Poly(meth)acrylate, welche bevorzugt als Homopolymere oder als Blockpolymere vorliegen. Derartige Polymere werden beispielsweise von der Fa. Evonik unter dem Handelsnamen Degalan vertrieben.

[0070] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Additive ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus den Produkten der Copolymerisation von PE oder PP mit Maleinsäure(anhydrid) oder Acrylsäure.

[0071] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die als Additive eingesetzten Polymere ein Molekulargewicht von höchstens 200 000, vorzugsweise von höchstens 170 000, mehr bevorzugt von höchstens 150 000 und noch mehr bevorzugt höchstens 130 000 aufweisen. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass die als Additive eingesetzten Verbindungen ein Molekulargewicht von höchstens 110 000, vorzugsweise von höchstens 90 000, mehr bevorzugt von höchstens 70 000 und noch mehr bevorzugt von höchstens 50 000 aufweisen.

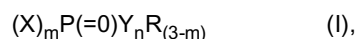
[0072] Die vorgenannten Carbonsäuren umfassen bei bestimmten Ausführungsformen insbesondere auch Dicarbonsäuren, Tricarbonsäuren und Tetracarbonsäuren. Beispiele von Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure und Sebacinsäure.

[0073] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen sind die vorgenannten Carbonsäurederivate insbesondere auf Carbonsäureester ausgerichtet.

[0074] Beispiele der vorgenannten Fettsäuren sind Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Tridecansäure, Myristinsäure, Pentadecansäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Nonadecansäure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerin-säure, Cerotinsäure, Melissinsäure, Undecylensäure, Palmitoleinsäure, Elaidinsäure, Vaccensäure, Icosensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Sorbinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachidonsäure, Timnodonsäure, Clupanodonsäure, Docosahexaensäure, Stearinsäure und Ölsäure. Bei bestimmten ganz besonders bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen die Additive keine Stearinsäure und Ölsäure und vorzugsweise keine gesättigte und ungesättigte C18-Carbonsäuren, mehr bevorzugt keine gesättigte und ungesättigte C14 bis C18-Carbonsäuren, noch mehr bevorzugt keine gesättigte und ungesättigte C12 bis C18-Carbonsäuren und

am meisten bevorzugt keine gesättigte und ungesättigte C10 bis C20-Carbonsäuren. Der Begriff "C" gefolgt von einer Zahl bezieht sich im Sinne der vorliegenden Erfindung auf die in einem Molekül bzw. Molekülbestandteil enthaltenen Kohlenstoffatome, wobei die Zahl die Anzahl der Kohlenstoffatome wiedergibt.

[0075] Die vorgenannten Phosphonsäuren werden durch Formel (I) wiedergegeben:



wobei m 0, 1 oder 2 ist, n 0 oder 1 ist, X gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, Hydroxy, Halogen oder NR'_2 ist, R' gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte C1-C9 Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe ist, Y gleich oder verschieden sein kann und -O-, -S-, -NH- oder -NR- ist und R gleich oder verschieden sein kann und ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C1-C30 Alkylgruppen, C2-C30 Alkenylgruppen, C2-C30 Alkynylgruppen, C5-C30 Arylgruppen, C6-C30 Arylalkylgruppen, C4-C30 Heteroarylgruppen, C5-C30 Heteroarylalkylgruppen, C3-C30 Cycloalkylgruppen, C4-C30 Cycloalkylalkylgruppen, C2-C30 Heterocycloalkylgruppen, C3-C30 Heterocycloalkylalkylgruppen, C1-C30 Estergruppen, C1-C30 Alkylethergruppen, C1-C30 Cycloalkylethergruppen, C1-C30 Cycloalkenylethergruppen, C6-C30 Arylethergruppen, C7-C30 Arylalkylethergruppen, wobei die vorgenannten Gruppen substituiert oder unsubstituiert und gegebenenfalls geradkettig oder verzweigt sein können.

[0076] Der Begriff "substituiert" im Sinne der vorliegenden Erfindung beschreibt, dass mindestens ein Wasserstoffatom der betreffenden Gruppe durch eine Halogen-, Hydroxy-, Cyano-, C1-C8 Alkyl-, C2-C8 Alkenyl, C2-C8 Alkynyl, C1-C5 Alkanoyl, C3-C8 Cycloalkyl-, heterocyclische, Aryl-, Heteroaryl, C1-C7 Alkylcarbonyl, C1-C7 Alkoxy-, C2-C7 Alkenyloxy-, C2-C7 Alkinyloxy-, Aryloxy-, Acyl, C1-C7 Acryloxy-, C1-C7 Methacryloxy-, C1-C7 Epoxy-, C1-C7 Vinyl-, C1-C5 Alkoxy-carbonyl-, Aroyl-, Aminocarbonyl-, Alkylaminocarbonyl-, Dialkylaminocarbonyl-, Amincarbonyloxy-, C1-C7 Alkylaminocarbonyloxy-, C1-C7 Dialkylaminocarbonyloxy-, C1-C7 Alkanoylamin-, C1-C7 Alkoxy-carbonylamin-, C1-C7 Alkylsulfonylamin-, Aminosulfonyl-, C1-C7 Alkylaminosulfonyl-, C1-C7 Dialkylaminsulfonyl-, Carboxy-, Cyano-, Trifluoromethyl-, Trifluoromethoxy-, Nitro-, Sulfonsäure-, Phosphorsäure-, Amin-, Amid- (wobei das Stickstoffatom optional unabhängig voneinander einfach oder zweifach substituiert mit C1-C5 Alkyl oder Arylgruppen ist), Ureido- (wobei die Stickstoffatome optional unabhängig voneinander einfach oder zweifach substituiert mit C1-C5 Alkyl oder Arylgruppen ist) oder C1-C5 Alkylthiogruppe.

[0077] Die Begriffe "Cycloalkylgruppe" und "Heterocycloalkylgruppe" im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen gesättigte, partiell gesättigte und ungesättigte Systeme ausgenommen aromatische Systeme, die als "Arylgruppen" bzw. "Heteroarylgruppen" bezeichnet werden.

[0078] Der Begriff "Alkyl" im Sinne der vorliegenden Erfindung steht soweit nicht anders angegeben bevorzugt für gerade oder verzweigte C1 bis C27-, mehr bevorzugt für gerade oder verzweigte C1 bis C25- und noch mehr bevorzugt für gerade oder verzweigte C1 bis C20-Kohlenstoffketten. Die Begriffe "Alkenyl" und "Alkynyl" im Sinne der vorliegenden Erfindung stehen soweit nicht anders angegeben bevorzugt für gerade oder verzweigte C2 bis C27-, mehr bevorzugt für gerade oder verzweigte C2 bis C25- und noch mehr bevorzugt für gerade oder verzweigte C2 bis C20-Kohlenstoffketten. Der Begriff "Aryl" im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für aromatische Kohlenstoffringe, vorzugsweise für aromatische Kohlenstoffringe mit höchstens 7 Kohlenstoffatomen, mehr bevorzugt für den Phenylring, wobei die vorgenannten aromatischen Kohlenstoffringe Bestandteil eines kondensierten Ringsystems sein können. Beispiele für Arylgruppen sind Phenyl, Hydroxyphenyl, Biphenyl und Naphthyl. Der Begriff "Heteroaryl" im Sinne der vorliegenden Erfindung steht für aromatische Ringe, bei denen formal ein Kohlenstoffatom eines analogen Arylrings durch ein Heteroatom ersetzt wurde, vorzugsweise gegen ein Atom ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus O, S und N.

[0079] Die vorgenannten Silane sind gekennzeichnet durch eine Struktur gemäß Formel (II):



wobei p 0, 1, 2 oder 3 ist, X gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, Hydroxy, Halogen oder NR'_2 ist, R' gleich oder verschieden sein kann und Wasserstoff, eine substituierte oder unsubstituierte C1-C9 Alkylgruppe oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe ist und R gleich oder verschieden sein kann und ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus C1-C30 Alkylgruppen, C2-C30 Alkenylgruppen, C2-C30 Alkynylgruppen, C5-C30 Arylgruppen, C6-C30 Arylalkylgruppen, C4-C30 Heteroarylgruppen, C5-C30 Heteroarylalkylgruppen, C3-C30 Cycloalkylgruppen, C4-C30 Cycloalkylalkylgruppen, C2-C30 Heterocycloalkylgruppen, C3-C30 Heterocycloalkylalkylgruppen, C1-C30 Estergruppen, C1-C30 Alkylethergruppen, C1-C30 Cycloalkylethergruppen, C1-C30 Cycloalkenylethergruppen, C6-C30 Arylethergruppen, C7-C30 Arylalkylethergruppen, wobei die vorgenannten Gruppen substituiert oder unsubstituiert und gegebenenfalls geradkettig oder verzweigt sein können.

[0080] Das Additiv kann beispielsweise chemisch oder physikalisch an die Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials gebunden sein. Hierbei ist es nicht erforderlich, dass eine lückenlose Oberflächenbelegung der Partikel erfolgt, auch wenn dies bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist.

[0081] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es bevorzugt, dass die Additive möglichst leicht an der Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials gebunden sind. Beispielsweise ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Additive keine funktionelle Gruppe tragen. Der Begriff "funktionelle Gruppe" im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet Molekülgruppen in Molekülen, die die Stoffeigenschaften und das Reaktionsverhalten der Moleküle maßgeblich beeinflussen. Beispiele derartiger funktioneller Gruppen sind: Carbonsäuregruppen, Sulfonsäuregruppen, Phosphorsäuregruppen, Silangruppen, Carbo-

nylgruppen, Hydroxylgruppen, Amingruppen, Hydrazingruppen, Halogengruppen und Nitrogruppen.

[0082] Bei bestimmten anderen Ausführungsformen ist es hingegen bevorzugt, dass die Additive beispielsweise infolge von Reibung nicht zu leicht von der Oberfläche abgetragen werden können. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Additive mindestens eine funktionelle Gruppe, vorzugsweise mindestens zwei funktionelle Gruppen, mehr bevorzugt mindestens drei funktionelle Gruppen tragen.

[0083] Die Erfinder haben überraschenderweise gefunden, dass bei der Verwendung der erfindungsgemäß mit einem Additiv belegten pulverförmigen Beschichtungsmaterialien auch den Einsatz von Beschichtungsmaterialien mit einem unerwartet hohen Schmelzpunkt erlaubt. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die gleichmäßigere Förderung der Partikel bei verminderter Neigung zur Agglomeration es erlaubt, dass die Partikel vereinzelt auf der Substratoberfläche auftreten und die vorhandene kinetische Energie vollständig zur Verformung des Partikels genutzt werden kann. Im Falle einer ungleichmäßigen, also lokalisierten, Aufbringung von Agglomeraten wird scheinbar ein Teil der kinetischen Energie durch das Aufbrechen des Agglomerats aufgebraucht und später auftreffende Partikel durch bereits an dieser Stelle vorhandenes, jedoch noch nicht erstarrtes Beschichtungsmaterial abgefedert. Sofern das pulverförmige Beschichtungsmaterial zuvor durch eine Flamme geführt wird, wird die thermische Energie bei gleichmäßig zugeführten Partikeln ohne Agglomerate ferner wahrscheinlich besser auf die Partikel übertragen.

[0084] Beispielsweise können bei bestimmten Ausführungsformen erfindungsgemäß mit mindestens einem Additiv belegte pulverförmige Beschichtungsmaterialien auch zur Herstellung homogener Schichten eingesetzt werden, wenn der in [K] gemessene Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials bis zu 50 %, vorzugsweise bis zu 60 %, mehr bevorzugt bis zu 65% und noch mehr bevorzugt bis zu 70 % der in [K] gemessenen Temperatur des im Beschichtungsverfahren eingesetzten auf das Substrat gerichteten Mediums, beispielsweise des Gasstroms, der Verbrennungsflamme und/oder der Plasmaflamme, beträgt. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen können ferner erfindungsgemäß mit mindestens einem Additiv belegte pulverförmige Beschichtungsmaterialien auch zur Herstellung homogener Schichten eingesetzt werden, wenn der in [K] gemessene Schmelzpunkt des Beschichtungsmaterials bis zu 75 %, vorzugsweise bis zu 80 %, mehr bevorzugt bis zu 85% und noch mehr bevorzugt bis zu 90 % der in [K] gemessenen Temperatur des im Beschichtungsverfahren eingesetzten auf das Substrat gerichteten Mediums, beispielsweise des Gasstroms, der Verbrennungsflamme und/oder der Plasmaflamme, beträgt. Die vorgenannten Prozentzahlen beziehen sich auf das Verhältnis der Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials zur Temperatur des Gasstromes beim Kaltgasspritzen, der Verbrennungsflamme beim Flammsspritzen und Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder der Plasmaflamme beim nichtthermischen oder thermischen Plasmaspritzen in [K].

[0085] Der Begriff "homogene Schicht" im Sinne der vorliegenden Erfindung beschreibt, dass die betreffende Beschichtung weniger als 10 %, vorzugsweise weniger als 5 %, mehr bevorzugt weniger als 3 %, noch mehr bevorzugt weniger als 1 % und am meisten bevorzugt weniger als 0,1 % Hohlräume aufweisen. Insbesondere ist es bevorzugt, dass gar keine Hohlräume zu erkennen sind. Der vorgenannte Begriff "Hohlraum" im Sinne der vorliegenden Erfindung beschreibt den Anteil der in der Beschichtung eingeschlossenen Lücken an der zweidimensionalen Fläche eines Querschliffes des beschichteten Substrates, bezogen auf die in der zweidimensionalen Fläche enthaltene Beschichtung. Eine Bestimmung dieses Anteils erfolgt mittels REM an 30 zufällig ausgewählten Stellen der erfindungsgemäß erzeugten Beschichtung, wobei beispielsweise eine Länge von 100 µm der Substratbeschichtung betrachtet wird.

[0086] Überraschenderweise wurde gefunden, dass durch den Einsatz des Beschichtungsmaterials und des Additivs nicht nur eine verbesserte Förderbarkeit pulverförmiger Beschichtungsmaterialien gegeben ist, sondern auch bislang nicht förderbare pulverförmige Beschichtungsmaterialien auf einfache Weise gefördert und zur Herstellung hochwertiger Beschichtungen eingesetzt werden können.

[0087] Die Bestimmung der Größenverteilung der Partikel erfolgt vorzugsweise mittels Lasergranulometrie. Bei dieser Methode können die Partikel in Form eines Pulvers vermessen werden. Die Streuung des eingestrahnten Laserlichts wird in verschiedene Raumrichtungen erfasst und gemäß der Fraunhofer Beugungstheorie ausgewertet. Dabei werden die Partikel rechnerisch als Kugeln behandelt. Somit beziehen sich die ermittelten Durchmesser stets auf den über alle Raumrichtungen ermittelten Äquivalentkugeldurchmesser, unabhängig von der tatsächlichen Form der Partikel. Es wird die Größenverteilung ermittelt, die in Form eines Volumenmittels, bezogen auf den Äquivalentkugeldurchmesser berechnet wird. Diese volumengemittelte Größenverteilung kann als Summenhäufigkeitsverteilung dargestellt werden. Die Summenhäufigkeitsverteilung wird vereinfachend durch verschiedene Kennwerte charakterisiert, beispielsweise den D_{10} -, D_{50} - oder D_{90} -Wert.

[0088] Die Messungen können beispielsweise mit dem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden. Die Dispergierung eines trockenen Pulvers kann hierbei mit einer Dispergiereinheit vom Typ Rodos T4.1 bei einem Primärdruck von beispielsweise 4 bar erfolgen. Alternativ kann Größenverteilungskurve der Partikel beispielsweise mit einem Gerät der Fa. Quantachrome (Gerät: Cilas 1064) gemäß Herstellerangaben vermessen werden. Hierzu werden 1,5 g des pulverförmigen Beschichtungsmaterials in ca. 100 ml Isopropanol suspendiert, 300 Sekunden im Ultraschallbad (Gerät: Sonorex IK 52, Fa. Bandelin) behandelt und anschließend mittels einer Pasteurpipette in die Probenvorbereitungszelle des Messgerätes gegeben und mehrmals vermessen. Aus den einzelnen Messergebnissen werden die resultierenden Mittelwerte gebildet. Die Auswertung der Streulichtsignale erfolgt dabei nach der Fraunhofer Methode.

[0089] Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist es bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von höchstens 53 μm , vorzugsweise höchstens 51 μm , mehr bevorzugt höchstens 50 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 49 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von höchstens 48 μm , vorzugsweise höchstens 47 μm , mehr bevorzugt höchstens 46 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 45 μm aufweist.

[0090] Der Begriff " D_{50} " im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Partikelgröße, bei der 50 % der vorgenannten mittels Lasergranulometrie volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb des angegebenen Wertes liegen. Die Messungen können beispielsweise gemäß dem vorgenannten Messverfahren mit einem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden.

[0091] Bei bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist es insbesondere bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von mindestens 1,5 μm , vorzugsweise mindestens 2 μm , mehr bevorzugt mindestens 4 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 6 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert von mindestens 7 μm , vorzugsweise mindestens 9 μm , mehr bevorzugt mindestens 11 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 13 μm aufweist.

[0092] Erfindungsgemäß weist das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert im Bereich von 1,5 bis 53 μm , vorzugsweise im Bereich von 2 bis 51 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 4 bis 50 μm und noch mehr bevorzugt im Bereich von 6 bis 49 μm auf. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert im Bereich von 7 bis 48 μm , vorzugsweise im Bereich von 9 bis 47 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 11 bis 46 μm und noch mehr bevorzugt im Bereich von 13 bis 45 μm aufweist.

[0093] Bei anderen Ausführungsformen ist es beispielsweise bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert im Bereich von 1,5 bis 45 μm , vorzugsweise im Bereich von 2 bis 43 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 2,5 bis 41 μm und noch mehr bevorzugt im Bereich von 3 bis 40 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert im Bereich von 3,5 bis 38 μm , vorzugsweise im Bereich von 4 bis 36 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 4,5 bis 34 μm und noch mehr bevorzugt im Bereich von 5 bis 32 μm aufweist.

[0094] Bei wieder anderen Ausführungsformen ist es hingegen beispielsweise bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert im Bereich von 9 bis 53 μm , vorzugsweise im Bereich von 12 bis 51 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 15 bis 50 μm , noch mehr bevorzugt im Bereich von 17 bis 49 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Pulver eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert im Bereich von 19 bis 48 μm , vorzugsweise im Bereich von 21 bis 47 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 23 bis 46 μm und noch mehr bevorzugt im Bereich von 25 bis 45 μm aufweist.

[0095] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist es bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert von höchstens 103 μm , vorzugsweise höchstens 99 μm , mehr bevorzugt höchstens 95 μm , noch mehr bevorzugt höchstens 91 μm und am meisten bevorzugt höchstens 87 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen D_{90} -Wert von höchstens 83 μm , vorzugsweise höchstens 79 μm , mehr bevorzugt höchstens 75 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 71 μm aufweist.

[0096] Der Begriff " D_{90} " im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Partikelgröße, bei der 90 % der vorgenannten mittels Lasergranulometrie volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb des angegebenen Wertes liegen. Die Messungen können beispielsweise gemäß dem vorgenannten Messverfahren mit einem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden.

[0097] Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert von mindestens 9 μm , vorzugsweise mindestens 11 μm , mehr bevorzugt mindestens 13 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 15 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert von mindestens 17 μm , vorzugsweise mindestens 19 μm , mehr bevorzugt mindestens 21 μm und

noch mehr bevorzugt mindestens 22 μm aufweist.

[0098] Gemäß bestimmten bevorzugten Ausführungsformen weisen die pulverförmigen Beschichtungsmaterialien eine Korngrößenverteilung mit einem D_{90} -Wert im Bereich von 42 bis 103 μm , vorzugsweise im Bereich von 45 bis 99 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 48 bis 95 μm und noch mehr bevorzugt im Bereich von 50 bis 91 μm auf. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen D_{90} -Wert im Bereich von 52 bis 87 μm , vorzugsweise im Bereich von 54 bis 81 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 56 bis 75 μm und noch mehr bevorzugt im Bereich von 57 bis 71 μm aufweist.

[0099] Ferner wurde überraschenderweise gefunden, dass eine deutliche Verbesserung der Förderbarkeit feiner Partikelgrößen durch eine Additivbelegung erreicht wird. Dies bietet den Vorteil, dass auch pulverförmige Beschichtungsmaterialien mit einem größeren Feinanteil und daher besserer Aktivierbarkeit beim nichtthermischen Plasmaspritzen einsetzbar werden. Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist es bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von höchstens 5 μm , vorzugsweise höchstens 4 μm , mehr bevorzugt höchstens 3 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 2,5 μm aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von höchstens 2,2 μm , vorzugsweise höchstens 2 μm , mehr bevorzugt höchstens 1,8 μm und noch mehr bevorzugt höchstens 1,7 μm aufweist.

[0100] Der Begriff " D_{10} " im Sinne der vorliegenden Erfindung bezeichnet die Partikelgröße, bei der 10 % der vorgenannten mittels Lasergranulometrie volumengemittelten Partikelgrößenverteilung unterhalb des angegebenen Wertes liegen. Die Messungen können beispielsweise gemäß dem vorgenannten Messverfahren mit einem Partikelgrößenanalysator HELOS der Fa. Sympatec GmbH, Clausthal-Zellerfeld, Deutschland, durchgeführt werden.

[0101] Andererseits neigen auch die additivbelegten pulverförmigen Beschichtungsmaterialien mit hohem Feinanteil noch in starkem Maße zur Bildung von Feinstäuben, wodurch die Handhabung entsprechender Pulver deutlich erschwert wird. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass das additivbelegte, pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von mindestens 0,2 μm , vorzugsweise mindestens 0,4 μm , mehr bevorzugt mindestens 0,5 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 0,6 μm aufweisen. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das additivbelegte, pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von mindestens 0,7 μm , vorzugsweise 0,8 μm , mehr bevorzugt 0,9 μm und noch mehr bevorzugt mindestens 1,0 μm aufweist.

[0102] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen ist das additivbelegte, pulverförmige Beschichtungsmaterial dadurch gekennzeichnet, dass es eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert aus einem Bereich von 0,2 bis 5 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 0,4 bis 4 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,5 bis 3 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,6 bis 2,5 μm aufweisen. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das additivbelegte, pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert aus einem Bereich von 0,7 bis 2,2 μm , vorzugsweise aus einem Bereich von 0,8 bis 2,1 μm , mehr bevorzugt aus einem Bereich von 0,9 bis 2,0 μm und noch mehr bevorzugt aus einem Bereich von 1,0 bis 1,9 μm aufweist.

[0103] Insbesondere ist es beispielsweise bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 3,7 bis 26 μm , einem D_{50} -Wert von 6 bis 49 μm und einem D_{90} -Wert von 12 bis 86 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es besonders bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 5,8 bis 26 μm , einem D_{50} -Wert von 11 bis 46 μm und einem D_{90} -Wert von 16 bis 83 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es noch mehr bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 9 bis 19 μm , einem D_{50} -Wert von 16 bis 35 μm und einem D_{90} -Wert von 23 bis 72 μm aufweist.

[0104] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen ist es beispielsweise bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 0,8 bis 28 μm , einem D_{50} -Wert von 1,5 bis 45 μm und einem D_{90} -Wert von 2,5 bis 81 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es besonders bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 2,2 bis 22 μm , einem D_{50} -Wert von 4 bis 36 μm und einem D_{90} -Wert von 4 bis 62 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es noch mehr bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 2,8 bis 17 μm , einem D_{50} -Wert von 6 bis 28 μm und einem D_{90} -Wert von 9 bis 49 μm aufweist.

[0105] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen ist es beispielsweise bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 4,8 bis 29 μm , einem D_{50} -Wert von 9 bis 53 μm und einem D_{90} -Wert von 13 bis 97 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es besonders bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 12 bis 26 μm , einem D_{50} -Wert von 23 bis 46 μm und einem D_{90} -Wert von 35 bis 87 μm aufweist. Bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen ist es noch mehr bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine

Korngrößenverteilung mit einem D_{10} -Wert von 15 bis 24 μm , einem D_{50} -Wert von 28 bis 44 μm und einem D_{90} -Wert von 41 bis 78 μm aufweist.

[0106] Ferner wurde beobachtet, dass die Förderbarkeit des additivbelegten, pulverförmigen Beschichtungsmaterials von der Breite der Korngrößenverteilung abhängig ist. Eine Berechnung dieser Breite kann durch Angabe des sogenannten Span-Wertes erfolgen, welcher wie folgt definiert ist:

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

Die Erfinder haben gefunden, dass durch den Einsatz eines pulverförmigen Beschichtungsmaterials mit niedrigerem Span eine noch gleichmäßigere Förderbarkeit des pulverförmigen Beschichtungsmaterials erzielt wird, wodurch die Bildung einer homogenen und höherqualitativen Schicht weiter vereinfacht wird. Der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials ist daher höchstens 2,9, vorzugsweise höchstens 2,6, mehr bevorzugt höchstens 2,4 und noch mehr bevorzugt höchstens 2,1. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Span des pulverförmigen Beschichtungsmaterials höchstens 1,9, vorzugsweise höchstens 1,8, mehr bevorzugt höchstens 1,7 und noch mehr bevorzugt höchstens 1,6 ist.

Andererseits haben die Erfinder gefunden, dass nicht notwendigerweise ein sehr enger Span zur Bereitstellung der gesuchten Förderbarkeit erforderlich ist, was die Herstellung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials erleichtert. Der Span-Wert des pulverförmigen Beschichtungsmaterials ist daher 0,4, vorzugsweise mindestens 0,5, mehr bevorzugt mindestens 0,6 und noch mehr bevorzugt mindestens 0,7. Insbesondere ist es bei bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, dass der Span-Wert des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mindestens 0,8, vorzugsweise mindestens 0,9, mehr bevorzugt mindestens 1,0 und noch mehr bevorzugt mindestens 1,1 ist.

[0107] Basierend auf der hierin offenbarten Lehre kann der Fachmann eine beliebige Kombination insbesondere der vorgenannten Span-Wertgrenzwerte auswählen, um die gewünschten Eigenschaftskombination bereitzustellen. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es beispielsweise bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen Span-Wert im Bereich von 0,4 bis 2,9, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 2,6, mehr bevorzugt im Bereich von 0,6 bis 2,4 und noch mehr bevorzugt im Bereich von 0,7 bis 2,1 aufweist. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen Span-Wert im Bereich von 0,8 bis 1,9, vorzugsweise im Bereich von 0,9 bis 1,8, mehr bevorzugt im Bereich von 1,0 bis 1,7 und noch mehr bevorzugt im Bereich von 1,1 bis 1,6 aufweist.

[0108] Dem Fachmann ist bewusst, dass basierend auf der hierin offenbarten Lehre je nach gewünschter Kombination der Vorteile bestimmte Kombinationen der Span-Grenzwerte oder Wertbereiche mit den oben genannten bevorzugten D_{50} -Wertbereichen bevorzugt sind. Erfindungsgemäß weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem Span im Bereich von 0,4 bis 2,9 und einem D_{50} -Wert im Bereich von 1,5 bis 53 μm , vorzugsweise im Bereich von 2 bis 51 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 4 bis 50 μm , noch mehr bevorzugt im Bereich von 6 bis 49 μm und am meisten bevorzugt im Bereich von 7 bis 48 μm auf. Bei bestimmten bevorzugten der vorgenannten Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem Span im Bereich von 0,5 bis 2,6 und einem D_{50} -Wert im Bereich von 1,5 bis 53 μm , vorzugsweise im Bereich von 2 bis 51 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 4 bis 50 μm , noch mehr bevorzugt im Bereich von 6 bis 49 μm und am meisten bevorzugt im Bereich von 7 bis 48 μm auf. Bei bestimmten weiter bevorzugten Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem Span im Bereich von 0,6 bis 2,4 und einem D_{50} -Wert im Bereich von 1,5 bis 53 μm , vorzugsweise im Bereich von 2 bis 51 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 4 bis 50 μm , noch mehr bevorzugt im Bereich von 6 bis 49 μm und am meisten bevorzugt im Bereich von 7 bis 48 μm auf. Bei bestimmten noch weiter bevorzugten Ausführungsformen weist das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem Span im Bereich von 0,7 bis 2,1 und einem D_{50} -Wert im Bereich von 1,5 bis 53 μm , vorzugsweise im Bereich von 2 bis 51 μm , mehr bevorzugt im Bereich von 4 bis 50 μm , noch mehr bevorzugt im Bereich von 6 bis 49 μm und am meisten bevorzugt im Bereich von 7 bis 48 μm auf.

[0109] Ferner wurde gefunden, dass die Dichte des pulverförmigen Beschichtungsmaterials einen Einfluss auf die Förderung derartiger Pulver in Form eines Aerosols haben kann. Ohne dass es als Einschränkung der Erfindung verstanden werden soll, ist es die Ansicht der Erfinder, dass die Trägheitsunterschiede gleichgroßer Partikel unterschiedlicher Dichte zu einem unterschiedlichen Verhalten der Aerosolströme pulverförmiger Beschichtungsmaterialien mit identischer Korngrößenverteilung führen. Daher kann es sich als schwierig erweisen, Förderungsverfahren, die für einen spezifischen D_{50} optimiert wurden, auf pulverförmige Beschichtungsmaterialien anderer Dichte zu übertragen. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es daher bevorzugt, dass die obere Grenze des Span-Wertes in Abhängigkeit von der Dichte des eingesetzten pulverförmigen Beschichtungsmaterials korrigiert wird.

$$Span_{OK} = Span_O \cdot \left(\frac{\rho_{Alu}}{\rho_X} \right)^{\frac{1}{3}}$$

[0110] Hierbei ist $Span_{OK}$ der korrigierte obere Span-Wert, $Span_O$ der obere Span-Wert, ρ_{Alu} die Dichte von Aluminium (2,7 g/cm³) und ρ_X die Dichte des eingesetzten pulverförmigen Beschichtungsmaterials. Es wurde jedoch ferner gefunden, dass die Unterschiede bei pulverförmigen Beschichtungsmaterialien mit einer geringeren Dichte als Aluminium nur geringfügig sind und eine diesbezüglich optimierte Auswahl des pulverförmigen Beschichtungsmaterials keine merkliche Verbesserung der Förderbarkeit bewirkt. Für pulverförmige Beschichtungsmaterialien mit einer Dichte geringer als die Dichte von Aluminium wird daher ein pulverförmiges Beschichtungsmaterial mit unkorrigiertem oberem Span-Wert eingesetzt.

[0111] Erfindungsgemäß einsetzbare Beschichtungsverfahren sind dem Fachmann unter den Namen Kaltgasspritzen, thermisches Plasmaspritzen, nichtthermisches Plasmaspritzen, Flamspritzen und Hochgeschwindigkeitsflamspritzen bekannt.

[0112] Das Kaltgasspritzen zeichnet sich dadurch aus, dass das aufzubringende Pulver nicht im Gasstrahl aufgeschmolzen wird, sondern dass die Partikel stark beschleunigt werden und infolge ihrer kinetischen Energie eine Beschichtung auf der Oberfläche des Substrats bilden. Hierbei können verschiedene dem Fachmann bekannte Gase als Trägergas eingesetzt werden wie Stickstoff, Helium, Argon, Luft, Krypton, Neon, Xenon, Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff oder Mischungen davon. Bei bestimmten Varianten ist es insbesondere bevorzugt, dass als Gas, Luft, Helium oder Gemische davon eingesetzt werden.

[0113] Durch eine kontrollierte Expansion der vorgenannten Gase in einer entsprechenden Düse werden Gasgeschwindigkeiten von bis zu 3000 m/s erreicht. Die Partikel können hierbei auf bis zu 2000 m/s beschleunigt werden. Bei bestimmten Varianten des Kaltgasspritzens ist es jedoch bevorzugt, dass die Partikel beispielsweise Geschwindigkeiten zwischen 300 m/s und 1600 m/s, vorzugsweise zwischen 1000 m/s und 1600 m/s, mehr bevorzugt zwischen 1250 m/s und 1600 m/s erreichen.

[0114] Nachteilig ist beispielsweise die große Lärmentwicklung, die durch die hohen Geschwindigkeiten der verwendeten Gasströme hervorgerufen wird.

[0115] Beim Flamspritzen wird beispielsweise ein Pulver mittels einer Flamme in den flüssigen oder plastischen Zustand überführt und dann als Beschichtung auf ein Substrat aufgetragen. Hierbei wird z.B. eine Mischung aus Sauerstoff und einem brennbaren Gas wie Acetylen oder Wasserstoff verbrannt. In bestimmten Varianten des Flamspritzens wird ein Teil des Sauerstoff genutzt, um das pulverförmige Beschichtungsmaterial in die Verbrennungsflamme zu befördern. Die Partikel erreichen bei gebräuchlichen Varianten dieses Verfahrens Geschwindigkeiten zwischen 24 bis 31 m/s.

[0116] Ähnlich wie bei Flamspritzen wird auch beim Hochgeschwindigkeitsflamspritzen beispielsweise ein Pulver mittels einer Flamme in einen flüssigen oder plastischen Zustand überführt. Die Partikel werden jedoch im Vergleich zum vorgenannten Verfahren bedeutend höher beschleunigt. Bei spezifischen Beispielen des vorgenannten Verfahrens wird beispielsweise eine Geschwindigkeit des Gasstroms von 1220 bis 1525 m/s mit einer Geschwindigkeit der Partikel von ca. 550 bis 795 m/s genannt. Bei weiteren Varianten dieses Verfahrens werden jedoch auch Gasgeschwindigkeiten von über 2000 m/s erreicht. Im Allgemeinen ist es bei gebräuchlichen Varianten des voranstehenden Verfahrens bevorzugt, dass die Geschwindigkeit der Flamme zwischen 1000 und 2500 m/s liegt. Ferner ist es bei gebräuchlichen Varianten bevorzugt, dass die Flammentemperatur zwischen 2200 °C und 3000 °C liegt. Die Temperatur der Flamme ist somit vergleichbar zur Temperatur beim Flamspritzen. Dies wird erreicht durch Verbrennung der Gase unter einem Druck von ca. 515 bis 621 kPa gefolgt von der Expansion der Verbrennungsgase in einer Düse. Im Allgemeinen wird die Auffassung vertreten, dass hierbei erzeugte Beschichtungen eine höhere Dichte aufweisen, verglichen mit beispielsweise Beschichtungen erhalten durch das Flamspritzverfahren.

[0117] Das Detonations/Explosivflamspritzen kann als Unterart des Hochgeschwindigkeitsflamspritzens betrachtet werden. Hierbei wird das pulverförmige Beschichtungsmaterial durch wiederholte Detonationen eines Gasgemisches wie Acetylen/Sauerstoff stark beschleunigt, wobei beispielsweise Partikelgeschwindigkeiten von ca. 730 m/s erreicht werden. Die Detonationsfrequenz des Verfahrens liegt hierbei beispielsweise zwischen ca. 4 bis 10 Hz. Bei Varianten wie dem sogenannten Hochfrequenz-Gasdetonationsspritzen werden jedoch auch Detonationsfrequenzen um ca. 100 Hz gewählt.

[0118] Die erhaltenen Schichten sollen gewöhnlicherweise eine besonders hohe Härte, Stärke, Dichte und gute Bindung an die Substratoberfläche aufweisen. Nachteilig ist bei den vorgenannten Verfahren der erhöhte Sicherheitsaufwand, sowie beispielsweise die große Lärmbelastung aufgrund der hohen Gasgeschwindigkeiten.

[0119] Beim thermischen Plasmaspritzen wird beispielsweise ein Primärgas wie Argon mit einer Geschwindigkeit von 40 l/min und ein Sekundärgas wie Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l/min durch einen Gleichstromlichtbogenofen geleitet, wobei ein thermisches Plasma erzeugt wird. Anschließend erfolgt die Zuführung von beispielsweise

40 g/min des pulverförmigen Beschichtungsmaterials unter Hilfe eines Trägergasstromes, der mit einer Geschwindigkeit von 4 l/min in die Plasmaflamme geleitet wird. Bei gebräuchlichen Varianten des thermischen Plasmaspritzens beträgt die Förderrate des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zwischen 5 g/min und 60 g/min, mehr bevorzugt zwischen 10 g/min und 40 g/min.

[0120] Bei bestimmten Varianten des Verfahrens ist es bevorzugt Argon, Helium oder Mischungen davon als ionisierbares Gas einzusetzen. Der gesamte Gasstrom beträgt bei bestimmten Varianten ferner bevorzugt 30 bis 150 SLPM (standard liters per minute). Die zur Ionisation des Gasstromes eingesetzte elektrische Leistung ohne die infolge einer Kühlung abgeführte Wärmeenergie kann beispielsweise zwischen 5 und 100 kW, vorzugsweise zwischen 40 und 80 kW, gewählt werden. Hierbei können Plasmatemperaturen zwischen 4000 K und einigen 10000 K erreicht werden.

[0121] Beim nichtthermischen Plasmaspritzen wird ein nichtthermisches Plasma zur Aktivierung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials eingesetzt. Das hierbei verwendete Plasma wird beispielsweise mit einer Barriereentladung oder Coronaentladung mit einer Frequenz von 50 Hz bis 1 MHz erzeugt. In bestimmten Varianten des nichtthermischen Plasmaspritzens ist es bevorzugt, dass bei einer Frequenz von 10 kHz bis 100 kHz gearbeitet wird. Die Temperatur des Plasmas beträgt hierbei bevorzugt weniger als 3000 K, vorzugsweise weniger als 2500 K und noch mehr bevorzugt weniger als 2000 K. Dies minimiert den technischen Aufwand und hält den Energieeintrag in das aufzubringende Beschichtungsmaterial möglichst gering, was wiederum eine schonende Beschichtung des Substrats erlaubt. Die Größenordnung der Temperatur der Plasmaflamme ist somit bevorzugt vergleichbar mit der beim Flammsspritzen oder beim Hochgeschwindigkeitsflammspritzen. Durch gezielte Wahl der Parameter lassen sich auch nichtthermische Plasmen erzeugen, deren Kerntemperatur unter 1173 K oder sogar unter 773 K im Kernbereich beträgt. Die Messung der Temperatur im Kernbereich erfolgt hierbei beispielsweise mit einem Thermoelement Typ NiCr/Ni und einem Spitzendurchmesser von 3 mm in 10 mm Abstand vom Düsenaustritt im Kern des austretenden Plasmastrahls bei Umgebungsdruck. Derartige nichtthermische Plasmen sind insbesondere für Beschichtungen von sehr temperaturempfindlichen Substraten geeignet.

[0122] Zur Erzeugung von Beschichtungen mit scharfen Begrenzungen ohne die Notwendigkeit gezielt Bereiche abdecken zu müssen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, insbesondere die Austrittöffnung der Plasmaflamme derart zu gestalten, dass die Bahnbreiten der erzeugten Beschichtungen zwischen 0,2 mm und 10 mm liegen. Dies ermöglicht eine sehr genaue, flexible, energieeffiziente Beschichtung unter bestmöglicher Ausnutzung des eingesetzten Beschichtungsmaterials. Als Abstand der Spritzlanze zum Substrat wird beispielsweise eine Distanz von 1 mm gewählt. Dies ermöglicht eine größtmögliche Flexibilität der Beschichtungen und gewährleistet gleichzeitig qualitativ hochwertige Beschichtungen. Zweckdienlicherweise liegt der Abstand zwischen Spritzlanze und Substrat zwischen 1 mm und 35 mm.

[0123] Als ionisierbares Gas können im nichtthermischen Plasmaverfahren verschiedene, dem Fachmann bekannte Gase und deren Mischungen eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Helium, Argon, Xenon, Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff oder Luft, vorzugsweise Argon oder Luft. Ein besonders bevorzugtes ionisierbares Gas ist Luft.

[0124] Beispielsweise zur Verminderung der Lärmbelastung kann es auch hier bevorzugt sein, dass die Geschwindigkeit des Plasmastromes unter 200 m/s liegt. Als Strömungsgeschwindigkeit kann beispielsweise ein Wert zwischen 0,01 m/s und 100 m/s, vorzugsweise zwischen 0,2 m/s und 10 m/s gewählt werden. Insbesondere ist es bei bestimmten Ausführungsformen beispielsweise bevorzugt, dass der Volumenstrom des Trägergases zwischen 10 und 25 l/min, mehr bevorzugt zwischen 15 und 19 l/min liegt.

[0125] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sind die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials vorzugsweise metallische Partikel oder metallhaltige Partikel. Insbesondere ist es bevorzugt, dass der Metallgehalt der metallischen Partikel oder metallhaltigen Partikel mindestens 95 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-%, noch mehr bevorzugt mindestens 99,9 Gew.-% ist. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen wird das Metall oder die Metalle aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon ausgewählt. Insbesondere ist es bei bestimmten der vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass das Metall oder die Metalle aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon, ausgewählt wird.

[0126] Gemäß weiteren bevorzugten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Metall oder werden die Metalle der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Aluminium, Zink, Zinn, Kupfer, Legierungen und Mischungen davon ausgewählt. Als bei spezifischen Ausführungsformen besonders geeignete Partikel haben sich insbesondere metallische Partikel oder metallhaltige Partikel erwiesen, bei denen das Metall oder die Metalle ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus Silber, Aluminium und Zinn.

[0127] Bei weiteren Ausführungsformen der Erfindung besteht das pulverförmige Beschichtungsmaterial aus anorganischen Partikeln, die vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Carbiden, Halogeniden, Nitriden und Mischungen davon ausgewählt werden. Besonders geeignet sind mineralische und/oder metall-oxidische Partikel.

[0128] Bei anderen Ausführungsformen werden die anorganischen Partikel alternativ oder zusätzlich aus der Gruppe bestehend aus Kohlepartikeln oder Graphitpartikeln ausgewählt.

[0129] Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von Mischungen der metallischen Partikel und der vorgenannten anorganischen Partikel, wie beispielsweise mineralische und/oder metalloxidische Partikel, und/oder den Partikeln, die aus der Gruppe bestehend aus Carbonaten, Oxiden, Hydroxiden, Carbiden, Halogeniden, Nitriden und Mischungen davon, ausgewählt werden.

[0130] Ferner kann das pulverförmige Beschichtungsmaterial Glaspartikel umfassen oder aus ihnen bestehen. Bei bestimmten Ausführungsformen ist es insbesondere bevorzugt, dass das pulverförmige Beschichtungsmaterial beschichtete Glaspartikel umfasst oder aus ihnen besteht.

[0131] Zudem umfasst das pulverförmige Beschichtungsmaterial bei bestimmten Ausführungsformen organische und/oder anorganische Salze oder besteht aus ihnen.

[0132] Bei wieder anderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst das pulverförmige Beschichtungsmaterial Kunststoffpartikel oder besteht aus ihnen. Die vorgenannten Kunststoffpartikel werden gebildet aus beispielsweise reinen oder gemischten Homo-, Co-, Block- oder Präpolymeren oder Mischungen davon. Hierbei können die Kunststoffpartikel reine Kristalle sein oder Mischkristalle sein oder amorphe Phasen aufweisen. Die Kunststoffpartikel können beispielsweise durch mechanische Zerkleinerung von Kunststoffen erhalten werden.

[0133] Bei bestimmten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst oder besteht das pulverförmige Beschichtungsmaterial aus Mischungen von Partikeln unterschiedlicher Materialien. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen besteht das pulverförmige Beschichtungsmaterial insbesondere aus mindestens zwei, vorzugsweise drei, verschiedenen Partikeln unterschiedlicher Materialien.

[0134] Die Partikel können über unterschiedliche Verfahren hergestellt sein. Beispielsweise können die Metallpartikel durch Verdüsung oder Zerstäubung von Metallschmelzen erhalten werden. Glaspartikel können durch mechanische Zerkleinerung von Glas oder aber auch aus der Schmelze erzeugt werden. Im letzteren Fall kann die Glasschmelze ebenfalls zerstäubt oder verdüst werden. Alternativ kann geschmolzenes Glas auch auf rotierenden Elementen, beispielsweise einer Trommel, zerteilt werden.

[0135] Mineralische Partikel, metalloxidische Partikel und anorganische Partikel, die aus der Gruppe, die aus Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Carbiden, Nitriden, Halogeniden und Mischungen davon besteht, ausgewählt werden, können erhalten werden, indem die natürlich vorkommenden Mineralien, Gesteine, etc. zerkleinert und nachfolgend größenklassiert werden.

[0136] Das Größenklassieren kann beispielsweise mittels Zyklonen, Windsichtern, Sieben, etc. durchgeführt werden.

[0137] Bei bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind die Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials mit einer Beschichtung versehen worden, bevor sie mit dem Additiv belegt wurden.

[0138] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann die vorgenannte Beschichtung ein Metall umfassen oder aus einem Metall bestehen. Eine derartige Beschichtung eines Partikels kann geschlossen oder partikulär ausgebildet sein, wobei Beschichtungen mit geschlossener Struktur bevorzugt sind. Die Schichtdicke einer derartigen metallischen Beschichtung liegt vorzugsweise unter 1 μm , mehr bevorzugt unter 0,8 μm und noch mehr bevorzugt unter 0,5 μm . Bei bestimmten Ausführungsformen weisen derartige Beschichtungen eine Dicke von mindestens 0,05 μm , mehr bevorzugt von mindestens 0,1 μm auf. Bei bestimmten Ausführungsformen besonders bevorzugte Metalle zur Verwendung in einer der vorgenannten Beschichtungen, vorzugsweise als Hauptbestandteile, werden ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kupfer, Titan, Gold, Silber, Zinn, Zink, Eisen, Silicium, Nickel und Aluminium, vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Gold, Silber, Zinn und Zink, weiter bevorzugt aus der Gruppe bestehend aus Silber, Zinn und Zink. Der Begriff Hauptbestandteil im Sinne der vorgenannten Beschichtung bezeichnet, dass das betreffende Metall oder eine Mischung der vorgenannten Metalle mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise 95 Gew.-%, weiter bevorzugt 99 Gew.-% des Metallgehalts der Beschichtung darstellen. Es muss verstanden werden, dass im Falle einer partiellen Oxidation der Sauerstoffanteil der entsprechenden Oxidschicht nicht eingerechnet wird. Die Herstellung derartiger metallischer Beschichtungen kann beispielsweise mittels der Gasphasensynthese oder nasschemischen Verfahren erfolgen.

[0139] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen sind die erfindungsgemäßen Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zusätzlich oder alternativ mit einer Metalloxidschicht beschichtet. Vorzugsweise besteht diese Metalloxidschicht im Wesentlichen aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Boroxid, Zirkoniumoxid, Ceroxid, Eisenoxid, Titanoxid, Chromoxid, Zinnoxid, Molybdänoxid, deren Oxidhydraten, deren Hydroxiden und Mischungen davon. Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen besteht die Metalloxidschicht im Wesentlichen aus Siliziumoxid. Der vorgenannte Begriff "besteht im Wesentlichen aus" im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet, dass mindestens 90 %, vorzugsweise mindestens 95 %, mehr bevorzugt mindestens 98 %, noch mehr bevorzugt mindestens 99 % und am meisten bevorzugt mindestens 99,9 % der Metalloxidschicht aus den vorgenannten Metalloxiden besteht, jeweils bezogen auf die Anzahl der Teilchen der Metalloxidschicht, wobei gegebenenfalls enthaltenes Wasser nicht mitgerechnet wird. Die Bestimmung der Zusammensetzung der Metalloxidschicht kann mittels dem Fachmann bekannter Verfahren wie beispielsweise dem Sputtern in Kombination mit XPS oder TOF-SIMS erfolgen. Insbesondere ist es bei bestimmten der

vorgenannten Ausführungsformen bevorzugt, dass die Metalloxidschicht kein Oxidationsprodukt eines darunter befindlichen Metallkernes darstellt. Die Aufbringung einer derartigen Metalloxidschicht kann beispielsweise mit dem Sol-Gel-Verfahren erfolgen.

[0140] Bei bestimmten bevorzugten Ausführungsformen wird das Substrat aus der Gruppe bestehend aus Kunststoffsubstraten, anorganischen Substraten, Cellulose-haltigen Substraten und Mischungen davon ausgewählt.

[0141] Bei den Kunststoffsubstraten kann es sich beispielsweise um Kunststofffolien oder Formkörper aus Kunststoffen handeln. Die Formkörper können dabei geometrisch einfache oder komplexe Formen aufweisen. Der Kunststoffformkörper kann beispielsweise ein Bauteil aus der Kraftfahrzeugindustrie oder der Bauindustrie sein.

[0142] Bei den Cellulose-haltigen Substraten kann es sich um Pappe, Papier, Holz, Holzenthaltende Substrate, etc. handeln.

[0143] Die anorganischen Substrate können beispielsweise metallische Substrate, wie Bleche oder metallische Formkörper oder keramische oder mineralische Substrate oder Formkörper sein. Die anorganischen Substrate können auch Solarzellen oder Siliziumwaver sein, auf die beispielsweise elektrisch leitfähige Beschichtungen oder Kontakte aufgebracht werden.

[0144] Als anorganische Substrate können auch Substrate aus Glas, wie beispielsweise Glasscheiben, verwendet werden. Das Glas, insbesondere Glasscheiben, können unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens beispielsweise mit elektrochromen Beschichtungen versehen werden.

[0145] Die mittels dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichteten Substrate sind für sehr unterschiedliche Anwendungen geeignet.

[0146] Bei bestimmten Ausführungsformen weisen die Beschichtungen optische und/oder elektromagnetische Wirkungen auf. Hierbei können die Beschichtungen Reflektionen oder Absorptionen hervorrufen. Ferner können die Beschichtungen elektrisch leitfähig, semi-leitfähig oder nichtleitend sein.

[0147] Elektrisch leitfähige Schichten können beispielsweise in der Form von Leiterbahnen auf Bauteile aufgebracht werden. Dies kann beispielsweise dazu verwendet werden, um die Stromführung im Rahmen des Bordnetzes bei einem Kraftfahrzeugbauteil zu ermöglichen. Ferner kann eine derartige Leiterbahn jedoch auch beispielsweise als Antenne, als Abschirmung, als elektrischer Kontakt, etc. geformt sein. Dies ist beispielsweise besonders vorteilhaft für RFID-Anwendungen (radio frequency identification). Weiterhin können erfindungsgemäße Beschichtungen beispielsweise für Heizzwecke oder zur gezielten Beheizung spezieller Bauteile oder spezieller Teile größerer Bauteile verwendet werden.

[0148] Bei weiteren bestimmten Ausführungsformen dienen die erzeugten Beschichtungen als Gleitschichten, Diffusionsbarrieren für Gase und Flüssigkeiten, Verschleiß- und/oder Korrosionsschutzschichten. Weiterhin können die erzeugten Beschichtungen die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten beeinflussen oder haftvermittelnde Eigenschaften aufweisen.

[0149] Die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen können ferner als Sensorflächen, beispielsweise als Mensch-Maschine-Schnittstelle (HMI: Human-Machine-Interface), beispielsweise in Form eines Berührungsbildschirmes (Touch Screen) verwendet werden. Ebenso können die Beschichtungen zur Abschirmung von elektromagnetischen Interferenzen (EMI) oder zum Schutz vor elektrostatischen Entladungen (ESD) verwendet werden. Die Beschichtungen können auch verwendet werden, um eine elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) zu bewirken.

[0150] Ferner können durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Partikel Schichten appliziert werden, die beispielsweise zur Erhöhung der Stabilität entsprechender Bauteile nach deren Reparatur aufgetragen werden. Ein Beispiel sind Reparaturen im Flugzeugsektor, wobei beispielsweise ein Materialschwund infolge von Bearbeitungsschritten ausgeglichen werden muss oder eine Beschichtung beispielsweise zur Stabilisierung aufgetragen werden soll. Dies erweist sich als schwierig für beispielsweise Aluminiumbauteile und erfordert normalerweise Nachbearbeitungsschritte wie das Sintern. Mittels der erfindungsgemäßen Verfahren können hingegen festhaftende Beschichtung unter sehr schonenden Bedingungen aufgebracht werden, auch ohne dass Nachbearbeitungsschritte wie Sintern erforderlich sind.

[0151] Bei wieder anderen Ausführungsformen dienen die Beschichtungen als elektrische Kontakte und erlauben eine elektrische Verbindung zwischen verschiedenen Materialien.

[0152] Dem Fachmann ist bewusst, dass die vorstehend im Hinblick auf das erfindungsgemäße Verfahren angegebenen Spezifizierungen bezüglich des pulverförmigen Beschichtungsmaterials und der darin enthaltenen Partikel entsprechend auch für die Verwendung des pulverförmigen Beschichtungsmaterials und der darin enthaltenen Partikel gelten, sowie umgekehrt.

Abbildungen

[0153] Abbildungen 1 und 2 zeigen einen mit Solarkontaktpaste beschichteten Wafer, welcher mit einem erfindungsgemäßen pulverförmigen Beschichtungsmaterials unter Einsatz des nichtthermischen Plasmaspritzens gemäß Beispiel 14 beschichtet wurde.

Beispiele

[0154] Verwendete Materialien und Methoden.

[0155] Die Bestimmung der Größenverteilung der Partikel der verwendeten pulverförmigen Beschichtungsmaterialien erfolgte mittels eines HELOS Gerätes (Sympatec, Deutschland). Für die Messung wurden 3 g des pulverförmigen Beschichtungsmaterials in das Messgerät gegeben und vor der Messung für 30 Sekunden mit Ultraschall behandelt. Zur Dispergierung wurde eine Rodos T4.1 Dispergiereinheit eingesetzt, wobei der Primärdruck 4 bar betrug. Die Auswertung erfolgte mit der Standardsoftware des Gerätes.

[0156] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nunmehr anhand der nachstehenden Beispiele näher erläutert, ohne dabei auf die Beispiele beschränkt zu sein.

Beispiel 1: mit Acrylpolymer (Poly(iso-butylmethacrylat) belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0157] Es wurden 0,3 g eines Acrylpolymeren auf Basis von iso-Butylmethacrylat (Degalan P 675, Fa. Evonik) als Additiv eingesetzt und in 50 g Essigester gelöst. Anschließend wurde diese Mischung zusammen mit 240 g Aluminiumpartikel ($D_{50} = 17,5 \mu\text{m}$) in einen Knetter (Duplex-Knetter der Fa. IKA) gegeben und 30 min bei RT (20 °C) geknetet. Danach wurde eine Temperatur von 40 °C und ein Vakuum von 250 mbar eingestellt. Es wurde 1 h getrocknet und danach wurden die additivierten Partikel aus dem Knetter entnommen und anschließend gesiebt (71 μm).

Beispiel 2: mit Ethylcellulose belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0158] Die Aufbringung des Additivs wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Als Additiv wurde 1 g Ethylcellulose (Ethocel Standard 10, Fa. Dow Wolff Cellulosics) verwendet.

Beispiel 3: mit Acrylpolymer (Methylmethacrylat) belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0159] Die Aufbringung des Additivs wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt. Als Additiv wurden 2 g eines Acrylpolymeren auf Basis von Methylmethacrylat und n-Butylmethacrylat (Degalan LP AL 23, FA. Evonik) verwendet.

Beispiel 4: mit 1,10-Decandicarbonsäure belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0160] Es wurde 3 g von 1,10-Decandicarbonsäure als Beschichtungshilfsstoff eingesetzt und in 50 g Essigester gelöst. Anschließend wurde diese Mischung zusammen mit 240 g Aluminiumpartikel ($D_{50} = 2 \mu\text{m}$) in einen Knetter (Duplex-Knetter der Fa. IKA) gegeben und 30 min bei RT (20 °C) geknetet. Danach wurde eine Temperatur von 40 °C und ein Vakuum von 250 mbar eingestellt. Es wurde 1 h getrocknet und danach wurden die mit dem Beschichtungshilfsstoff belegten Partikel aus dem Knetter entnommen und anschließend gesiebt (71 μm).

Beispiel 5: mit Monoethylfumarat belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0161] Die Aufbringung des Beschichtungshilfsstoffs wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Als Beschichtungshilfsstoff wurden 3 g Monoethylfumarat verwendet.

Beispiel 6: mit Adipinsäuremonoethylester belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0162] Die Aufbringung des Beschichtungshilfsstoffs wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Als Beschichtungshilfsstoff wurden 3 g Adipinsäuremonoethylester verwendet.

Beispiel 7: mit Methyltriglykol belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0163] Die Aufbringung des Beschichtungshilfsstoffs wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Als Beschichtungshilfsstoff wurden 3 g Methyltriglykol verwendet.

Beispiel 8: mit Adipinsäuremonoethylester belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0164] Die Aufbringung des Beschichtungshilfsstoffs wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Hierbei wurden jedoch Kupferpartikel mit einem D_{50} von 34 μm eingesetzt. Als Beschichtungshilfsstoff wurden 3 g Adipinsäuremonoethylester verwendet.

Beispiel 9: mit Methyltriglykol belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0165] Die Aufbringung des Beschichtungshilfsstoffs wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Hierbei wurde jedoch ein Kupferpartikel mit einem D_{50} von 34 μm eingesetzt. Als Beschichtungshilfsstoff wurden 3 g Methyltriglykol verwendet.

Beispiel 10: mit Ethocel belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0166] Die Aufbringung des Beschichtungshilfsstoffs wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Hierbei wurde ein Kupferpartikel mit einem D_{50} -Wert von 34 μm eingesetzt. Als Beschichtungshilfsstoff wurden 3 g Ethylcellulose (Ethocel Standard 10, Fa. Dow Wolff Cellulosics) verwendet.

Beispiel 11: mit Monoethylfumarat belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0167] Die Aufbringung des Beschichtungshilfsstoffs wurde analog zu Beispiel 4 durchgeführt. Hierbei wurde ein Kupferpartikel mit einem D_{50} -Wert von 34 μm eingesetzt. Als Beschichtungshilfsstoff wurden 3 g DEGALAN PM 381 (Copolymer aus Methylmethacrylat und Isobutylmethacrylat, Fa. Evonik) verwendet.

Beispiel 12: mit Aerosil 200 belegte, pulverförmige Beschichtungsmaterialien

[0168] Die Aufbringung des Additivs erfolgte analog zu Beispiel 4. Hierbei wurden 100 g sphärische Zinnpartikel mit einem D_{50} von 28 μm eingesetzt. Als Additiv wurden 3 g Aerosil 200 (pyrogene Kieselsäure, Fa. Evonik) verwendet.

Beispiel 13: Bestimmung der Förderbarkeit

[0169] Um eine Verbesserung der Förderbarkeit des erfindungsgemäß mit einem Additiv belegten pulverförmigen Beschichtungsmaterials zu bestimmen, wurde ein Fluidimeter AS 100 der Firma Sames eingesetzt. Hierbei wurden 250 g der jeweiligen Partikel gemäß Beispiel 1 bis 3 eingefüllt und mit einem Gas fluidisiert. Als Gas wurde hierbei Stickstoff eingesetzt. Anschließend wurde für 30 Sekunden eine kalibrierte Bohrung geöffnet und das Gewicht (G) des in dieser Zeit ausgeflossenen Materials als Maßgröße festgehalten.

Probe	Gewicht
Standart Alugrieß WA 25	5 g
Beispiel 1	12 g
Beispiel 2	28 g
Beispiel 3	16 g

Beispiel 14: nichtthermisches Plasmaspritzen von Zinnpartikeln

[0170] Die Applikation des pulverförmigen Beschichtungsmaterials erfolgte mittels einer Plasmatron Anlage der Firma Inocon, Attnang-Puchheim, Österreich. Als ionisierbares Gas wurde Stickstoff verwendet. Hierbei wurden Standardprozessparameter genutzt. Als Substrat wurden mit einer Solarkontaktpaste beschichtete Wafer eingesetzt. Als pulverförmige Beschichtungsmaterialien dienten mit additivbelegte Zinnpartikel gemäß Beispiel 12 und analoge Zinnpartikel ohne Additiv.

[0171] Die Förderung der Zinnpartikel ohne Additiv war nicht in der für die Beschichtung erforderlichen Kontinuität möglich. Die Förderung versagte schnell und die geringe geförderte Menge wurde scheinbar stoßweise in die Flamme eingespeist. Das pulverförmige Beschichtungsmaterial gemäß Beispiel 12 konnte hingegen problemlos gefördert werden und eine erste optische Bewertung der erhaltenen Beschichtungen zeigte eine gleichmäßige Applikation. REM-Aufnahmen der erhaltenen Beschichtungen finden sich in den Abbildungen 1 und 2.

Beispiel 15: Flammspritzen von pulverförmigen Beschichtungsmaterialien gemäß den Beispielen 4 bis 11

[0172] Unter Einsatz einer Flammspritzanlage der Firma CASTOLIN wurden mittels einer Acetylen/Sauerstoffflamme Aluminiumpartikel mit einem D_{50} -Wert von 2 μm ohne Beschichtungshilfsstoff, sowie die Aluminiumpartikel gemäß den Beispielen 4 bis 7 auf ein Blech aufgebracht. Ferner wurden analog Kupferpartikel mit einem D_{50} -Wert von 34 μm ohne Beschichtungshilfsstoff, sowie die Kupferpartikel gemäß den Beispielen 8 bis 11 appliziert. Die erhaltenen Bleche wurden

mittels REM untersucht.

[0173] Die erfindungsgemäß beschichteten Bleche waren in Bezug auf ihre Optik wie auch Haptik deutlich homogener. REM-Aufnahmen der Oberflächen belegen die Ausbildung größerer einheitlicher Bereiche der Beschichtung, während die Oberfläche der Vergleichsbeispiele durch eine Vielzahl vereinzelter Partikel geprägt sind. Ferner zeigt der Querschliff, dass in der Beschichtung des erfindungsgemäßen Bleches enthaltene Hohlräume bedeutend kleiner sind.

Patentansprüche

1. Verwendung eines Partikel-haltigen pulverförmigen Beschichtungsmaterials bei einem Beschichtungsverfahren ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltgasspritzen, Flammspritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, thermischem Plasmaspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, wobei die Oberfläche der Partikel des pulverförmigen Beschichtungsmaterials zumindest teilweise mit mindestens einem Additiv versehen sind, wobei das mindestens eine Additiv aus der Gruppe, die aus Polymeren, Monomeren, Silanen, Wachsen, oxidierten Wachsen, Carbonsäuren, Phosphonsäuren, Derivaten der vorgenannten und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird und wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen Span der Korngrößenverteilung aus einem Bereich von 0,4 bis 2,9 hat und wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 53 μm aufweist:

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, wobei der Gewichtsanteil des mindestens einen Additivs höchstens 32 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.
3. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, wobei der Kohlenstoffgehalt des mit mindestens einem Additiv versehenen pulverförmigen Beschichtungsmaterials von 0,01 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs, beträgt.
4. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Gewichtsanteil des mindestens einen Additivs mindestens 0,02 Gew.-% beträgt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Beschichtungsmaterials und des Additivs.
5. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die als Additiv eingesetzte Verbindung bzw. die als Additiv eingesetzten Verbindungen mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweist bzw. aufweisen.
6. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Partikel Metallpartikel umfassen oder sind und das Metall ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Silber, Gold, Platin, Palladium, Vanadium, Chrom, Mangan, Cobalt, Germanium, Antimon, Aluminium, Zink, Zinn, Eisen, Kupfer, Nickel, Titan, Silizium, Legierungen und Mischungen davon.
7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei das Beschichtungsverfahren ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Flammspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, und vorzugsweise das nichtthermische Plasmaspritzen ist.
8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das mindestens eine Additiv keine Stearinsäure und/oder Ölsäure umfasst.
9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das mindestens eine Additiv von den beschichteten Partikeln mit organischem und/oder wässrigem Lösungsmittel ablösbar ist.
10. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Kaltgasspritzen, Flamm-spritzen, Hochgeschwindigkeitsflammspritzen, thermischem Plasmaspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, welches den folgenden Schritt umfasst: Einbringen eines Partikel-haltigen pulverförmigen Beschichtungsmaterials in ein auf ein zu beschichtendes Substrat gerichtetes Medium, wobei die Oberfläche der Partikel mit mindestens einem Additiv versehen sind, wobei das mindestens eine Additiv aus der Gruppe, die aus Polymeren, Monomeren, Silanen, Wachsen, oxidierten Wachsen, Carbonsäuren, Phosphonsäuren, Derivaten der vorgenannten und Mischungen davon besteht, ausgewählt wird und wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial einen Span der

Korngrößenverteilung aus einem Bereich von 0,4 bis 2,9 hat und wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial eine Korngrößenverteilung mit einem D_{50} -Wert aus einem Bereich von 1,5 bis 53 μm aufweist:

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

11. Verfahren gemäß Anspruch 10, wobei das Verfahren zur Beschichtung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Flammsspritzen und nichtthermischem Plasmaspritzen, und vorzugsweise das nichtthermische Plasmaspritzen ist.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei das pulverförmige Beschichtungsmaterial als Aerosol gefördert wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 12, wobei das auf das Substrat gerichtete Medium Luft ist oder aus Luft erzeugt wurde.

Claims

1. Use of a particle-containing powdered coating material in a coating method selected from the group consisting of cold gas spraying, flame spraying, high-speed flame spraying, thermal plasma spraying and non-thermal plasma spraying, wherein the surface of the particles of the powdered coating material is at least partially provided with at least one additive, the at least one additive being selected from the group consisting of polymers, monomers, silanes, waxes, oxidised waxes, carboxylic acids, phosphonic acids, derivatives of the above and mixtures thereof, and wherein the powdered coating material has a span of the particle size distribution ranging from 0.4 to 2.9 and wherein the powdered coating material has a particle size distribution with a D_{50} value ranging from 1.5 to 53 μm :

$$Span = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}.$$

2. Use as claimed in claim 1, wherein the proportion by weight of the at least one additive is at most 32 % by weight relative to the total weight of the coating material and the additive.
3. Use as claimed in one of claims 1 or 2, wherein the carbon content of the powdered coating material provided with at least one additive is from 0.01 % by weight to 15 % by weight relative to the total weight of the coating material and the additive.
4. Use as claimed in one of claims 1 to 3, wherein the proportion by weight of the at least one additive is at least 0.02 % by weight relative to the total weight of the coating material and the additive.
5. Use as claimed in one of claims 1 to 4, wherein the compound used as an additive and/or the compounds used as an additive has or have at least 6 carbon atoms.
6. Use as claimed in one of claims 1 to 5, wherein the particles comprise or are metal particles and the metal is selected from the group consisting of silver, gold, platinum, palladium, vanadium, chromium, manganese, cobalt, germanium, antimony, aluminium, zinc, tin, iron, copper, nickel, titanium, silicon, alloys and mixtures thereof.
7. Use as claimed in one of claims 1 to 6, wherein the coating method is selected from the group consisting of flame spraying and non-thermal plasma spraying and is preferably non-thermal plasma spraying.
8. Use as claimed in one of claims 1 to 7, wherein the at least one additive does not comprise any stearic acid and/or oleic acid.
9. Use as claimed in one of claims 1 to 8, wherein the at least one additive can be removed from the coated particles using organic and/or aqueous solvent.

10. Method for coating a substrate selected from the group consisting of cold gas spraying, flame spraying, high-speed flame spraying, thermal plasma spraying and non-thermal plasma spraying, comprising the following step:

introducing a particle-containing powdered coating material into a medium directed onto a substrate to be coated, wherein the surface of the particles is provided with at least one additive, the at least one additive being selected from the group consisting of polymers, monomers, silanes, waxes, oxidised waxes, carboxylic acids, phosphonic acids, derivatives of the above and mixtures thereof, and wherein the powdered coating material has a span of the particle size distribution ranging from 0.4 to 2.9 and wherein the powdered coating material has a particle size distribution with a D_{50} value ranging from 1.5 to 53 μm :

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}.$$

11. Method as claimed in claim 10, wherein the coating method is selected from the group consisting of flame spraying and non-thermal plasma spraying and is preferably non-thermal plasma spraying.
12. Method as claimed in one of claims 10 or 11, wherein the powdered coating material is conveyed as an aerosol.
13. Method as claimed in one of claims 10 to 12, wherein the medium directed onto the substrate is air or was produced from air.

Revendications

1. Utilisation d'un matériau de revêtement pulvérulent contenant des particules, dans un procédé de revêtement choisi dans le groupe consistant en la pulvérisation par gaz froid, la pulvérisation à la flamme, la pulvérisation à la flamme à haute vitesse, la pulvérisation par plasma thermique et la pulvérisation par plasma non-thermique, dans laquelle la surface des particules du matériau de revêtement pulvérulent est au moins partiellement pourvue d'au moins un additif, dans laquelle l'au moins un additif est choisi dans le groupe consistant en des polymères, des monomères, des silanes, des cires, des cires oxydées, des acides carboxyliques, des acides phosphoniques, des dérivés de ce qui précède et des mélanges de ceux-ci, et dans laquelle le matériau de revêtement pulvérulent présente un span de la distribution granulométrique compris dans la plage de 0,4 à 2,9, et le matériau de revêtement pulvérulent présentant une distribution granulométrique dont la D_{50} est comprise dans la plage de 1,5 à 53 μm :

$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle la proportion en poids de l'au moins un additif est d'au plus 32 % en poids, rapportée au poids total du matériau de revêtement et de l'additif.
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle la teneur en carbone du matériau de revêtement pulvérulent pourvu d'au moins un additif est de 0,01 % en poids à 15 % en poids, par rapport au poids total du matériau de revêtement et de l'additif.
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la proportion en poids de l'au moins un additif est d'au moins 0,02 % en poids, par rapport au poids total du matériau de revêtement et de l'additif.
5. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le composé utilisé en tant qu'additif, ou les composés utilisés en tant qu'additif, comprennent au moins 6 atomes de carbone.
6. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle les particules comprennent ou sont des particules métalliques, et le métal est choisi dans le groupe consistant en l'argent, l'or, le platine, le palladium, le vanadium, le chrome, le manganèse, le cobalt, le germanium, l'antimoine, l'aluminium, le zinc, l'étain, le fer, le cuivre, le nickel, le titane, le silicium, les alliages et mélanges de ceux-ci.
7. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le procédé de revêtement est choisi dans le groupe

consistant en la pulvérisation à la flamme et la pulvérisation par plasma non-thermique, et de préférence la pulvérisation par plasma non-thermique.

8. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle l'au moins un additif ne comprend pas d'acide stéarique et/ou d'acide oléique.

9. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle l'au moins un additif peut être détaché des particules revêtues, à l'aide d'un solvant organique et/ou aqueux.

10. Procédé pour le revêtement d'un substrat, choisi dans le groupe consistant en la pulvérisation par gaz froid, la pulvérisation à la flamme, la pulvérisation à la flamme à grande vitesse, la pulvérisation par plasma thermique et la pulvérisation par plasma non-thermique, qui comprend l'étape suivante :

introduire un matériau de revêtement pulvérulent contenant des particules dans un milieu dirigé vers le substrat à revêtir, la surface des particules étant pourvue d'au moins un additif, l'au moins un additif étant choisi dans le groupe consistant en des polymères, des monomères, des silanes, des cires, des cires oxydées, des acides carboxyliques, des acides phosphoniques, des dérivés de ce qui précède et des mélanges de ceux-ci, et le matériau de revêtement pulvérulent présentant un span de la distribution granulométrique dans la plage de 0,4 à 2,9, et le matériau de revêtement pulvérulent présentant une distribution granulométrique dont la D_{50} est comprise dans la plage de 1,5 à 53 μm :

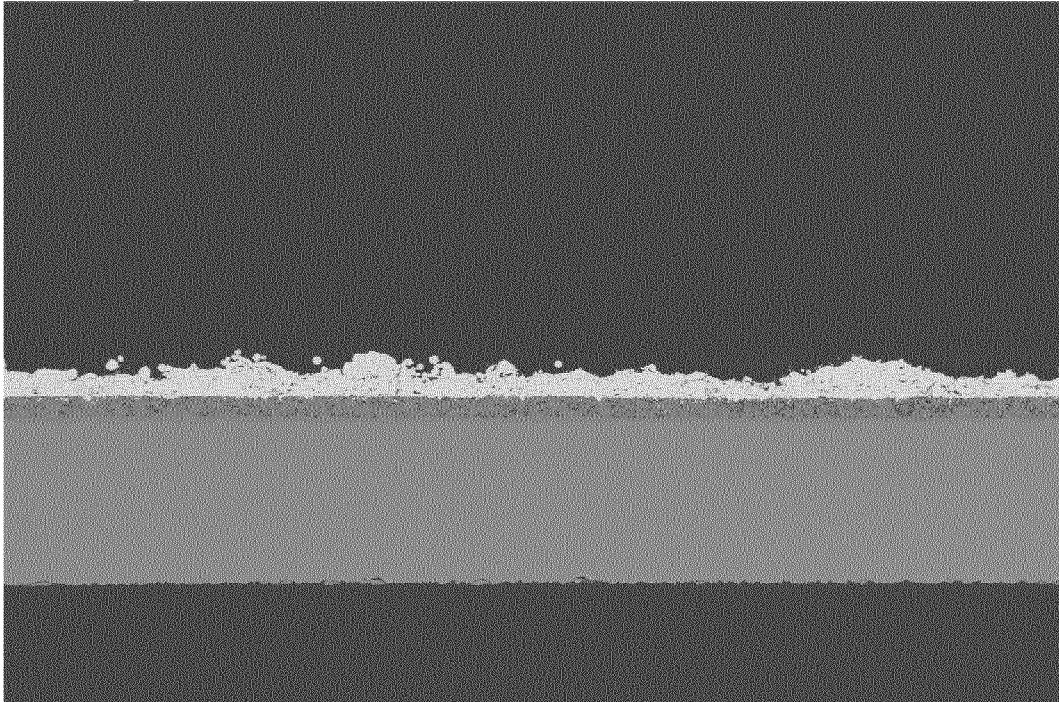
$$\text{Span} = \frac{D_{90} - D_{10}}{D_{50}}$$

11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le procédé pour le revêtement est choisi dans le groupe consistant en la pulvérisation à la flamme et la pulvérisation par plasma non-thermique, et de préférence la pulvérisation par plasma non-thermique.

12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, dans lequel le matériau de revêtement pulvérulent est refoulé sous forme d'un aérosol.

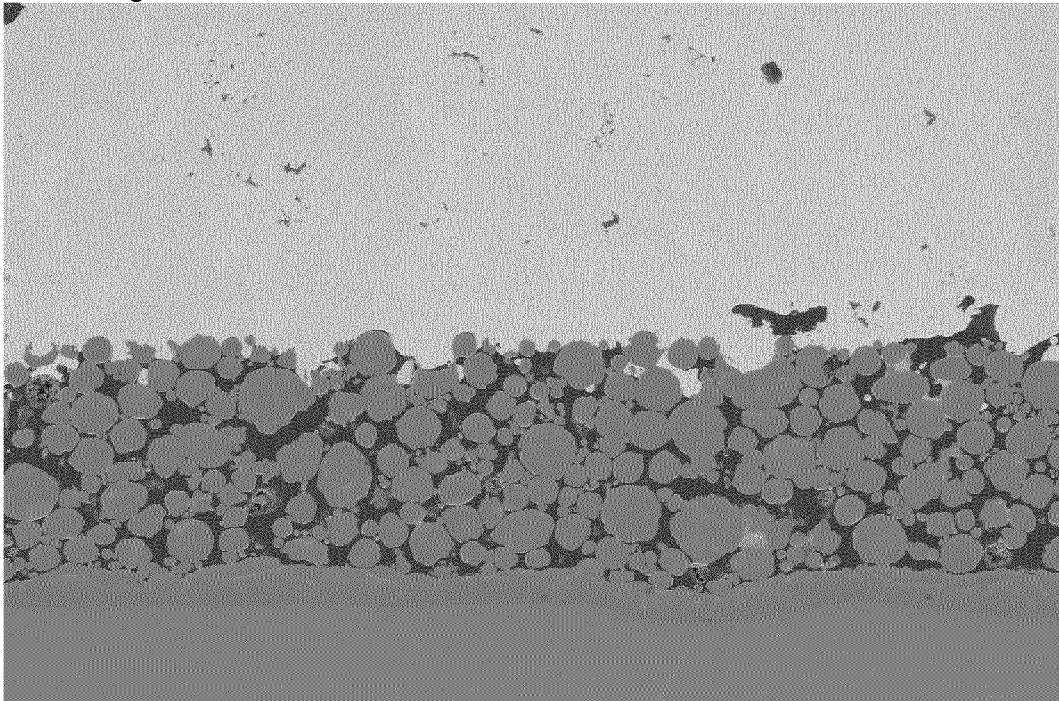
13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, dans lequel le milieu dirigé vers le substrat est l'air ou a été produit à partir d'air.

Abbildung 1:



100 μm

Abbildung 2:



10 μm

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- WO 2010003396 A1 [0005]
- EP 1363811 A1 [0005]
- EP 0911425 B1 [0005]
- US 7740905 B2 [0005]
- EP 830464 B1 [0006]
- US 5207382 A [0006]
- WO 2004016821 A [0008]
- EP 0344781 A [0008]
- EP 0342428 A2 [0008]
- US 7678428 B2 [0008]
- US 7928338 B2 [0008]
- EP 1287898 A2 [0008]
- EP 0825272 A2 [0009]
- WO 2010037548 A1 [0009]
- EP 0492384 A1 [0009]
- EP 1675971 B1 [0010]
- EP 2104750 A2 [0010]
- DE 10320379 A1 [0010]
- DE 102006061435 A1 [0010]
- WO 03064061 A1 [0010]
- WO 2005031026 A1 [0010]
- DE 19807086 A1 [0010]
- DE 10116502 A1 [0010]
- WO 0132949 A1 [0010]
- EP 0254424 B1 [0010]
- EP 1024222 A2 [0010]
- DE 19532412 A1 [0010]
- DE 19955880 A1 [0010]
- DE 19856307 C1 [0010]
- WO 03029762 A1 [0011]
- WO 2011032807 A1 [0011]
- EP 0459115 A1 [0012]
- EP 2115075 A1 [0038]
- DE 1300266 B1 [0056]
- DE 1495730 A1 [0056]
- US 2071250 A [0060]
- US 2071251 A [0060]
- US 2130523 A [0060]
- US 2130948 A [0060]
- US 2241322 A [0060]
- US 2312966 A [0060]
- US 2512606 A [0060]
- US 3393210 A [0060]
- EP 302485 A [0061]
- DE 19728629 A1 [0061]
- EP 99532 A2 [0061]
- US 3055859 A [0061]
- US 4224419 A [0061]
- EP 113112 A1 [0062]
- EP 135130 A2 [0062]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Kunststoff-Taschenbuch. Hanser-Verlag, 1992 [0054]
- Kunststoff-Handbuch. Hanser-Verlag, 1966, vol. 1-11 [0054]
- Römpf Chemie Lexikon, CD-ROM Version 1.0. Thieme Verlag, 1995 [0067]
- G. HOLDEN et al. Thermoplastic Elastomers. Hanser Verlag, 1996 [0068]