

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-516216

(P2004-516216A)

(43) 公表日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C03C 17/38	C O 3 C 17/38	4 G O 5 9
C23C 26/00	C 2 3 C 26/00	4 K O 4 4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 40 頁)

(21) 出願番号	特願2002-551485 (P2002-551485)	(71) 出願人	503224493
(86) (22) 出願日	平成13年12月4日 (2001.12.4)		フェロ ゲーエムペーハー
(85) 翻訳文提出日	平成15年6月20日 (2003.6.20)		ドイツ, 60327 フランクフルト ア
(86) 国際出願番号	PCT/EP2001/014168		ム マイン, グートロイトシュトラーセ
(87) 国際公開番号	W02002/049980		215
(87) 国際公開日	平成14年6月27日 (2002.6.27)	(74) 代理人	100064447
(31) 優先権主張番号	100 63 739.6		弁理士 岡部 正夫
(32) 優先日	平成12年12月21日 (2000.12.21)	(74) 代理人	100085176
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 加藤 伸晃
		(74) 代理人	100106703
			弁理士 産形 和央
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 白井 伸一
		(74) 代理人	100091889
			弁理士 藤野 育男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルフクリーニング表面を有する基板、その製造方法およびその使用

(57) 【要約】

セルフクリーニング表面を有する基板、特にガラス、セラミック、プラスチックおよび金属の基板、ならびにグレースまたはエナメル加工基板は、基板上に位置する少なくとも部分的に表面疎水性の構造化された（凹凸）コーティングを含む。本発明による基板は、コーティングの構造の形成のために、平均直径が100nm未満、特に5以上50nm未満の粒子を含む。本発明による基板の構造化コーティングを製造するために使用される本発明による組成物は、構造形成粒子に加えて層形成材料を、100：1～1：2の重量比、特に20：1～1：1の重量比で含む。優れたセルフクリーニング特性を有することに加えて、当該コーティングはその透明性で特徴付けられる。基板の使用は、特に、大部分の様々なガラス物品を対象とする。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に配列され、表面構造を形成する粒子を含み、かつ少なくとも部分的に表面疎水性であるコーティングを含む、少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する基板、特にガラス、セラミック、プラスチックおよび金属の基板、もしくはグレースまたはエナメル加工基板であって、

前記構造形成粒子は、100nm未満の平均直径を有することを特徴とする基板。

【請求項 2】

前記構造形成粒子は、50nm未満かつ少なくとも5nmの平均直径を有することを特徴とする、請求項1に記載のセルフクリーニング表面を有する基板。

10

【請求項 3】

前記構造形成粒子は、金属酸化物、混合酸化物、ケイ酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、カーボンブラック、金属粉末、金属硫化物、セレン化物、スルホセレン化物およびオキソ硫化物(oxosulfide)、金属窒化物および酸化物-窒化物、ならびに有機ポリマーからなるシリーズから選択されることを特徴とする、請求項1および請求項2に記載のセルフクリーニング表面を有する基板。

【請求項 4】

前記構造形成粒子は、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 および SnO_2 、特にそれらの熱分解法で調製された酸化物からなるシリーズからの金属酸化物であることを特徴とする、請求項1～請求項3のうちの1項に記載のセルフクリーニング表面を有する基板。

20

【請求項 5】

前記コーティングは、無機または有機の層形成材料中に結合されるか、あるいは無機または有機の層形成材料によって結合される前記構造形成粒子を含むことを特徴とする、請求項1～請求項4のうちの1項に記載のセルフクリーニング表面を有する基板。

【請求項 6】

前記層形成材料は、ガラスであるか、あるいは $Me-O-Me'$ 構造要素(式中、 Me および Me' は同一でも異なってもよく、 B 、 Si 、 Al 、 P 、 Ti 、 Sn または Zr を表す)を形成する材料であることを特徴とする、請求項5に記載のセルフクリーニング表面を有する基板。

30

【請求項 7】

平均直径が100nm未満、特に50nm未満の本発明による構造形成粒子に加えて、本発明による層または下側に塗布されたマイクロスケールの表面構造を有する層は、過剰構造を形成する平均直径が0.1～50 μm 、特に0.5～15 μm の粒子も含むことを特徴とする、請求項1～請求項6のうちの1項に記載のセルフクリーニング表面を有する基板。

【請求項 8】

前記コーティングは、平均直径が100nm未満、特に50nm未満の構造形成粒子と、1つまたは複数の層形成無機または有機材料とを、100:1～1:2の範囲、特に20:1～1:1の範囲の重量比で含むことを特徴とする、請求項1～請求項7のうちの1項

40

【請求項 9】

前記基板は、ガラスまたはプラスチック、もしくはエナメルまたはグレース加工基板であることを特徴とする、請求項1～請求項8のうちの1項に記載のセルフクリーニング表面を有する基板。

【請求項 10】

前記基板はガラスであり、本発明に従って被覆された該基板は実質的に透明であることを特徴とする請求項9に記載の基板。

【請求項 11】

粒子直径が100nm未満、特に50nm未満かつ少なくとも5nmの構造形成粒子と、

50

層形成粒子状または液体材料とを、100 : 1 ~ 1 : 2の重量比で含むことを特徴とする、請求項1 ~ 請求項10のうちの1項に記載の少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する基板を製造するための組成物。

【請求項12】

前記層形成材料は、主成分として、1つまたは複数のガラスフリット、または/および焼成中に、互いに、または/および基板のまたは/および構造形成粒子のガラス形成可能な基と共に、ガラスまたはガラス質構造を形成する1つまたは複数のガラス原材料を含むことを特徴とする請求項11に記載の組成物。

【請求項13】

液体媒体中に懸濁することができる構造形成粒子および層形成材料、特に粒子状材料を実質的に含むことを特徴とする請求項12に記載の組成物。 10

【請求項14】

粒子直径が50 nm未満かつ少なくとも5 nmの本発明による構造形成粒子、特にシリカと、層形成材料として、 B_2O_3 、 Bi_2O_3 、アルカリ金属酸化物、酸化亜鉛および酸化鉛からなるシリーズからの1つまたは複数の酸化物、またはホウ酸塩、ケイ酸塩またはリン酸塩または650より低温で熔融するガラスフリットとを含むことを特徴とする請求項11 ~ 請求項13のうちの1項に記載の組成物。

【請求項15】

1 ~ 10重量%の熱分解法シリカ(SiO_2)と、0.1 ~ 2重量%のホウ酸(B_2O_3)、アルカリ金属リン酸二水素塩またはリン酸二水素アンモニウムもしくはジアルカリ金属リン酸水素塩またはリン酸水素二アンモニウム、あるいは650より低温で熔融するガラスフリット(いずれの場合にも組成物に基づいて)と、印刷用媒体とを実質的に含むことを特徴とする請求項14に記載の組成物。 20

【請求項16】

(i)構造形成粒子および無機または有機の層形成材料を含む組成物で基板表面を被覆することと、(ii)前記構造形成粒子を固定すると共に、前記基板へ強固に接着する密着層を形成することと、(iii)形成された構造化表面を疎水化处理することとを含む、請求項1 ~ 請求項10に記載の少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する基板を製造するためのプロセスであって、

前記構造形成粒子は、平均直径が10 nm未満、好ましくは50 nm未満、かつ少なくとも5 nmであることを特徴とするプロセス。 30

【請求項17】

微細な粗さの表面を既に有し得るガラス、セラミック、プラスチックおよび金属ならびにグレースまたはエナメル加工基板からなるシリーズからの基板は、ガラスフリットまたはガラス形成原材料を含む請求項11 ~ 請求項15のうちの1項に記載の組成物で被覆され、該被覆された基板は、強固に接着する密着層を形成するのに適した焼成が行われ、含有される構造化表面(原文ママ)は、オルガノシラン、特にフルオロオルガノシランで被覆されることにより疎水化处理されることを特徴とする請求項16に記載の(原文ママ)と同様のプロセス。

【請求項18】

表面構造を形成するために使用される前記組成物は、印刷プロセスによって、スプレーイング、ブラッシング、ポアリング(pouring: 注入)またはディッピングによって、液体からペースト様のコンシステンシーで塗布されることを特徴とする請求項16または請求項17に記載のプロセス。 40

【請求項19】

車および窓用のガラス枠、建築ガラス、セラミックタイル、屋根瓦、光起電力太陽電池カバー、金属プロファイル、およびラッカー塗装基板を製造するための、請求項1 ~ 請求項10のうちの1項に記載のセルフクリーニング表面を有する基板、または請求項16 ~ 請求項18のうちの1項に記載のプロセスによって得ることができる基板の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

[説明]

本発明は、少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する基板に関し、この基板は、特に、ガラス、セラミック、プラスチックまたは金属の基板、もしくはグレースまたはエナメル加工された基板に関する。基板上に位置するセルフクリーニング表面は、基板上に位置して凹凸 (elevations and depressions) の表面構造をもたらず構造形成粒子を有するコーティングに基づいており、この表面は少なくとも部分的に疎水性である。また、本発明は、少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する本発明による基板を製造するための組成物に関する。また、本発明は、少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する基板の製造方法に関し、この方法は、基板を上記組成物で被覆することを含む。最後に、本発明は、セルフクリーニング表面を有する本発明による基板の使用にも関する。

10

【0002】

表面に対する優れたセルフクリーニング効果を達成するためには、これは、優れた疎水性に加えて微細に粗い表面構造も有さなければならないことが分かっている。両方の特徴は、例えばハスの葉において、実際に実現されており、疎水性材料からなるその表面形態は、互いに数 μm 離れたピラミッド形状の凸部を有する。水滴は実質的にこれらの頂点とだけ接触するようになるので、接触面積は極小であり、その結果、付着が非常に少なくなる。これらの関係と、「ロータス(ハス)効果」の技術的表面への主な適用性とは、A. A. Abramzon, Khimia i Zhizu (1982) no. 11, 38 - 40の教示である。

20

【0003】

ロータス効果への言及はないが、米国特許第3,354,022号は撥水性表面を開示しており、この表面は凹凸のある微細に粗い構造を有し、疎水性材料、特にフッ素含有ポリマーから形成される。1つの実施形態によると、セルフクリーニング効果を有する表面は、直径が3~12 μm の範囲のガラスビーズと、フルオロアルキルエトキシメタクリレートポリマーに基づくフルオロカーボンワックスとを含む懸濁液で基板を被覆することによって、セラミックレンガまたはガラスへ塗布させることができる。これらの低い耐摩耗性、および中程度のセルフクリーニング効果は、このようなコーティングの不利な点である。

30

【0004】

欧州特許公開第0909747A1号の教示内容は、セルフクリーニング特性をもった表面、特に屋根瓦を製造する方法である。当該表面は、高さが5~200 μm の疎水性の凸部を有する。このような表面は、不活性材料の粉末粒子のシロキサン溶液中の分散液を塗布した後、硬化させることによって製造される。上記で確認したプロセスと同様に、構造形成粒子は、摩耗安定性の形で基板表面上に固定されていない。

【0005】

欧州特許第0772514号の教示内容は、凹凸の合成表面構造を有する物体のセルフクリーニング表面であり、凸部間の距離は5~200 μm の範囲であり、凸部の高さは5~100 μm の範囲であり、構造は疎水性ポリマーまたは安定的に疎水処理された材料を含む。エッチングおよびエンボス加工プロセス、さらにコーティングプロセスは、構造の形成に適している。必要であれば、構造の形成後に、例えばいわゆるシラン処理などの疎水処理が行われる。

40

【0006】

疎水性の特性を有する同様の構造化表面は、欧州特許公開第0933388A2号の教示されている。この表面は、平均高さが50nm~10 μm で、平均間隔が50nm~10 μm の凸部を有し、非構造化材料の表面エネルギーは10~20mN/mである。特に低い表面エネルギー、したがって疎水性および疎油性の特性を達成するために、構造化表面はフッ素含有ポリマーを含むか、あるいはアルキルフルオロシランを用いて処理されている。ここに開示される成形プロセスの代わりに、表面を構造化するために被覆プロセスも

50

使用するという指摘は、この文献からは得られないはずである。

【0007】

独国特許出願第10016485.4号の教示は、構造化されかつ少なくとも部分的に疎水化処理されたコーティングに基づくセルフクリーニング表面を有するガラス、セラミックおよび金属基板を教示している。このコーティングは、ガラスフラックスと、平均粒子直径が0.1~50 μ mの範囲の構造形成粒子とを含む。ガラスフラックスおよび構造形成粒子は0.1~5の範囲の体積比で存在し、微細粗さ表面構造は、隣接するプロファイルの頂点間の平均距離に対する平均プロファイル高さの比率が0.3~10の範囲である。セルフクリーニング表面は、上記で確認した欧州特許公開第0909747A1号による屋根瓦のセルフクリーニング表面よりも高い耐摩耗性を有する。

10

【0008】

本発明の目的は、転落角が小さいかまたは接触角が大きく、そのため優れたセルフクリーニング効果を有するだけでなく、さらに透明でもある少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する基板、特にガラス、セラミック、プラスチックおよび金属の基板、もしくはグレーズまたはエナメル加工基板を提供することである。セルフクリーニング表面は、水に関する接触角が非常に大きくなければならず、約150°またはそれよりも高い接触角が好ましい。ガラスまたはプラスチックなどの透明基板の透明性は、できる限り低下させてはならない。セルフクリーニング表面下の装飾は、はっきりと検知可能なままでなければならない。さらなる目的によると、本発明によるガラス、セラミックまたは金属基板、もしくはグレーズまたはエナメル加工基板は、既に知られている基板よりも高い耐摩耗性を有するはずであり、その上の構造化された表面は有機ポリマーから製造されるか、あるいは有機高分子材料中に結合された構造形成粒子を含む。本発明のさらなる目的によれば、本発明によるセルフクリーニング表面を有する基板は、簡単なプロセスによって、好ましくは表面を装飾するためにガラスおよびセラミックス産業または金属加工産業において使用されるようなプロセスによって得ることができるはずである。これらの目的、およびさらなる説明から推定されるようなさらなる目的は、全ての実施形態において一緒に達成されなくてもよい。

20

【0009】

したがって、本発明は、基板上に配列され、表面構造を形成する粒子を含み、かつ少なくとも部分的に表面疎水性であるコーティングを含む少なくとも1つのセルフクリーニング表面を有する基板、特にガラス、セラミック、プラスチックおよび金属の基板、もしくはグレーズまたはエナメル加工基板であって、構造形成粒子が100nm未満の平均直径を有することを特徴とする基板を提供する。従属項は好ましい実施形態に関連する。

30

【0010】

「ナノスケール」表面構造を有する表面疎水性コーティングが施された基板は、コーティングが100nm未満の平均直径の構造形成粒子を含む場合に、顕著なセルフクリーニング効果を有することが見出された。粒子直径は50nm未満~5nmの範囲であるのが好ましい。本明細書における平均直径という用語は、一次粒子の直径を意味するものと理解され、凝集体の直径ではない。一般的には、少なくとも90%、好ましくは約100%の一次粒子が100nm未満の直径を有し、50nm未満であるのが特に好ましい。「ナノスケール」という用語は、構造が、マイクロメートル範囲の構造形成粒子を有する表面よりもかなり低いプロファイル高さおよびプロファイル頂点間距離(凝集体では別として、これらは粒子直径よりも小さい)を有することを意味する。

40

【0011】

構造形成粒子は、有機物質でも無機物質でもよい。言及することができる無機物質の例は、金属酸化物、混合酸化物、ケイ酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、金属硫化物、オキソ硫化物、セレン化物およびスルホセレン化物、金属窒化物および酸化物-窒化物ならびに金属粉末である。言及することができる有機構造形成粒子の例は、カーボンブラックおよびナノスケール有機高分子粒子であり、これらの中でもフッ素含有ポリマーである。特許請求の範囲による粒子直径、例えば、特に5以上50nm未満の粒子直径を有する多く

50

の構造形成粒子は、商業的に入手することができる。そうでなければ、これらは、それ自体が知られる沈殿プロセスによって、あるいは気体の出発物質が微粉物質へ変換される熱分解法によるプロセス (pyrogenic process) によって入手することができる。構造形成粒子は、シリカ (SiO_2)、二酸化チタン (TiO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、二酸化ジルコニウム (ZrO_2) および二酸化スズ (SnO_2) からなるシリーズからの金属酸化物であるのが特に好ましい。これらの酸化物は、熱分解法で調製された酸化物、中でも特にシリカが特に好ましい。熱分解法シリカは平均一次粒子サイズが約 7 ~ 40 nm の範囲のものが商業的に入手可能である。

【0012】

構造形成粒子のほかに、本明細書による基板のセルフクリーニング表面は、無機材料でも有機材料でもよい層形成材料も含む。層形成材料は、構造形成粒子がその一次粒子および/または凝集体の形態で固定されているか、あるいは構造形成粒子が層形成材料によって基板上に固定されている均質層を形成する。一次粒子および/またはその凝集体の一部は少なくとも部分的に表面から突出し、このようにして凹凸を形成し、これらは疎水化処理と共に本発明による効果を引き起こす。

10

【0013】

層形成材料の中で、無機材料が特に好ましい。材料はガラス質材料が好都合である。このような材料は、セラミックの焼成の状況で、1つまたは複数のガラスフリットまたはガラス形成原材料から形成されたものであり得る。焼成中、ガラス質材料は、構造形成粒子の一部が表面から突出するように、構造形成粒子を封入する。本発明によるセルフクリーニング表面の製造に使用されるガラスフリットは、構造形成粒子の融点よりも低く、被覆される基板の変形温度よりも低い融点を有する組成のものである。

20

【0014】

代替の実施形態によると、ガラス質材料は、1つまたは複数のガラス形成原材料、特に低融点の酸化物のまたは十分な反応性の原材料からの焼成中に、基板および/または一部の構造形成粒子の成分とガラス結合を形成する物質である。これらの結合は一般式 $\text{Me-O-Me}'$ の構造要素であり、ここで Me および Me' は同一でも異なってもよく、基板のホウ素、ケイ素、リン、アルミニウム、チタン、スズ、ジルコニウムまたは他の金属を表す。

30

【0015】

$\text{Me-O-Me}'$ 構造要素を含有し、構造形成粒子が包埋された材料の例としては、ホウ酸および/またはアルカリ金属リン酸塩および構造形成粒子を含む組成物でガラスまたはガラス質あるいはエナメル加工基板を被覆することによるコーティングの後に実行される焼成中に得られるような系がある。ホウ酸および/またはリン酸塩はこのようにして、焼成中に、ガラス基板またはグレース/エナメル層およびさらに任意で構造形成粒子の反応基と化学結合を形成する。

40

【0016】

さらなる代替例によると、 $\text{Me-O-Me}'$ 構造要素を有するコーティング材料は、アルコール分解/加水分解およびそれに続く縮合反応ならびに任意でその次の焼成の間に、少なくとも2つの加水分解可能な基を有する、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、チタンおよびジルコニウムの元素の有機金属化合物から形成されるような系である。

【0017】

セルフクリーニング表面を有する本発明による基板の好ましい実施形態によると、構造化されたコーティングは、平均直径が 100 nm 未満、特に 5 nm 以上 50 nm 未満の範囲の構造形成粒子と、層形成無機または有機材料とを、100 : 1 ~ 1 : 2 の範囲、特に 20 : 1 ~ 1 : 1 の範囲の重量比で含む。言及した範囲外の比率も実際には可能であるが、層形成材料の含量が低すぎると、おそらく、構造形成粒子が不適切に固定されることになる。層形成材料の含量が高すぎる場合には、構造形成粒子が層形成材料中に低く沈みすぎることになるので、セルフクリーニング効果は減少する。

【0018】

50

好ましい基板は、構造形成粒子および層形成無機材料を実質的に含むコーティングを有するが、コーティングはさらに、接着促進剤、もしくは必要であり得る熱処理工程または焼成を含むコーティングの製造中に存在する補助物質および/または層形成材料の前駆体から形成されるような化合物を含むことができる。

【0019】

必要な疎水性特性および所望される大きい接触角（特に、約150°またはそれより大）または小さい転落角（特に、約1°またはそれより小）を構造化表面へ付与するために、構造化層の上には、原則として、例えばシラン処理によって得られるような疎水性層が存在する。

【0020】

さらなる実施形態によると、本発明によるセルフクリーニング表面は、構造形成粒子によってもたらされるナノスケールの凹凸に加えて、微細に粗い構造を形成する規則的または確率論的に分散した過剰構造（over-structure）の山および窪みも含む。「微細な粗さ（micro-rough）」という用語は、0.1~50μmの範囲、特に0.5~15μmの範囲のプロファイル頂点高さおよびプロファイル頂点間距離を意味する。ナノスケールおよびさらにマイクロスケールの表面粗さを有する本発明によるこのような基板は、基板上に単一または2つの構造形成コーティングを有することができ、第1の場合にはナノスケールおよびマイクロスケールの粒子は層形成材料中に分散されている。第2の場合には、あらかじめ塗布されたマイクロスケール粒子を有するコーティング上に、ナノスケール粒子を有するコーティングが存在する。

【0021】

特に好ましい実施形態によると、基板はガラスまたはエナメル加工ガラスであり、セルフクリーニング特性を達成するための本発明によるコーティングは、実質的に透明である。

【0022】

セルフクリーニング表面を有する本発明による基板は、表面疎水性のコーティングを有する。コーティング自体が疎水性特性を有さない場合、この特性は、疎水化作用を有する物質を構造化表面に塗布することによってもたらされる。オルガノシラン、および本明細書では特にフッ素含有オルガノシランは、疎水化処理のために特に都合がよい。構造形成表面のコーティング材料がガラス質材料の場合、Si-O-Si構造要素も、疎水化作用を有するオルガノシランを用いて形成することができ、その結果、疎水化作用を有する成分が構造化基板へ強固に固定され、セルフクリーニング特性は永久的に存続する。

【0023】

本発明はさらに、本発明による基板の製造プロセスと、その製造で使用されるような組成物とに関する。

【0024】

セルフクリーニング表面を有する本発明による基板を製造するための組成物は、平均粒子直径が100nm未満の構造形成粒子、特に平均粒子直径が5nm以上50nm未満の範囲の粒子と、層形成粒子状または液体材料とを含む物質混合物である。上述のように、粒子直径は一次粒子のものであり、少なくとも90%、好ましくは実質的に全ての粒子の直径は、100nm未満または50nm未満であるのが好ましい。

【0025】

層形成粒子状または液体材料は、有機材料でも無機材料でもよい。「層形成材料」という用語は、物理的または化学的な経路による基板への塗布の状況では、均質層を形成することができ、構造形成粒子を層内または/および基板上に固定できる材料を意味すると理解される。材料が有機高分子材料またはポリマー前駆体である場合、これは、有機または水系溶媒または溶媒混合物中の溶液の形態で、あるいは有機または水系懸濁液の形態で組成物中に存在する。均質層は溶媒の蒸発によって達成され、かつ/または、熱可塑性粒子を融合させることによるか、あるいは縮合または重付加または重縮合によって次の熱処理の間に達成される。

【0026】

10

20

30

40

50

組成物の好ましい実施形態によると、これは、無機の層形成材料または少なくともその前駆体を含む。特に適切な層形成有機材料は、特にホウ酸 (B_2O_3)、酸化ビスマス (Bi_2O_3)、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物、酸化亜鉛、および酸化鉛、ならびにアルカリ金属ケイ酸塩、およびリン酸塩およびホウ酸塩などの、他の物質と共にガラスを形成できるガラスフリットおよび酸化物原材料 (= 前駆体) である。ほとんどのガラス形成物質は粒子状の形態で組成物中に含有される。アルカリ金属酸化物およびアルカリ金属ケイ酸塩は、アルカリ水溶液の形、あるいは水ガラス (ケイ酸ナトリウム溶液) の形態で組成物中に含有されるのが都合がよい。

【0027】

さらなる代替例によると、本発明による組成物は、層形成材料として、1つまたは複数の元素、ホウ素、ケイ素、アルミニウム、チタンおよびジルコニウムの有機金属化合物を含む。有機金属化合物は、縮合反応によって $Me-O-Me'$ 構造要素 (ここで、 Me および Me' は同一でも異なってもよく、言及した元素を表す) が形成されるように、アルコキシ基、アセチル基またはアセチルアセトナート基を含有するものが好ましい。

【0028】

構造形成粒子および層形成材料は、通常、100:1~1:2の重量比で本発明による組成物中に含有され、重量比は好ましくは20:1~1:1の範囲である。

【0029】

本発明による微粉組成物は、ダスティングによって、あるいは静電コーティングによって基板へ塗布させることができる。

【0030】

また、本発明による組成物の好ましい実施形態は、層形成材料および構造形成粒子に加えて、液体媒体を含む。このような組成物のコンシステンシーは広い範囲にわたることができ、例えば、スプレーイングまたはディッピングによる塗布のためには、従来の印刷プロセスによる組成物の塗布の場合よりもかなり低い粘度が確立される。印刷プロセス、例えばスクリーン印刷プロセスによる組成物の使用の場合、組成物のコンシステンシーは好ましくはペースト様である。

【0031】

ガラス、セラミック、金属の基板もしくはグレーズまたはエナメル加工基板の構造化表面の形成に適する特に好ましい組成物は、層形成材料として、1つまたは複数のガラスフリットを主成分として含み、これらの軟化点は、被覆される基板の変形温度よりも十分に低い。組成物がガラス形成可能な原材料 (= 前駆体) を含む場合には、従来の焼成条件下で、互いに、および/または基板の構造要素および/またはナノスケール粒子の構造要素と化学結合されることができる物質が選択される。ホウ酸およびアルカリ金属リン酸塩は、特に適切な層形成材料またはその前駆体である。

【0032】

層形成材料またはその前駆体としてホウ酸またはアルカリ金属リン酸二水素塩、および構造形成材料として熱分解法による酸化物を含む、液体からペースト様の組成物を使用すると、ガラス上に強固に接着している構造化表面を形成することができ、これは、オルガノシラン、特にフッ素含有オルガノシランによる疎水化処理後に、特に優れたセルフクリーニング特性をもたらす。このようにして被覆されたガラスの接触角は150°よりも大きい。

【0033】

液体媒体は、有機または有機-水系または水系媒体でよく、必須成分のほかに粘度を調整するための試薬などの加工助剤を含むことができる。

【0034】

微細に粗い層の表面は、特に頂点および凸部において、少なくとも部分的に疎水化処理される。しかしながら、表面全体が疎水化処理されるのが好ましい。疎水化処理は、実質的には、下側の表面に強固に接着する、例えば1~10nmの厚さの非常に薄いコーティングを含む。この接着は、コーティング組成物の塗布後の薄膜形成によってもたらされる。

10

20

30

40

50

好ましい疎水化処理剤は、例えば Si-O-Si 架橋によって基板へ化学的に結合される。このような架橋は、構造化されたコーティングのケイ酸塩材料のシラノール基と、アルコキシシランまたはアルコキシシロキサンとの反応から得られる。セルフクリーニング表面を有する本発明による好ましい基板は、アルキルトリアルコキシシランおよび好ましくはより長鎖のフルオロアルキルトリアルコキシシランまたはこれらのシランのオリゴマーに基づく、わずかに数原子層の厚さであることが多いコーティングを有する。

【0035】

セルフクリーニング表面を有する本発明による基板は、以下のステップ、

1. 構造形成粒子および無機または有機の層形成材料を含む、微粉または好ましくは液体からペースト様の組成物によって、基板表面を被覆するステップと、

10

2. 構造形成粒子を固定すると共に、基板へ強固に接着する密着層を形成するステップと、

3. 構造化表面へ強固に接着するか、あるいはこれと化学結合を形成する疎水化処理剤、特にオルガノシランによって構造化表面を疎水化処理するステップと、

を含むプロセスによって、簡単な方法で製造することができる。

【0036】

プロセスの特定の特徴は、平均直径が 100 nm 未満、好ましくは 50 nm 未満かつ少なくとも 5 nm の構造形成粒子を使用することである。過剰構造を形成する $\mu\text{ m}$ 範囲の粒子が全く存在しなければ、凸部のプロファイル高さは 100 nm 未満であり、特に 50 nm 未満である。構造形成粒子および層形成材料は、既に上述したものである。

20

【0037】

従来のコーティングプロセスによって塗布される組成物は、好ましくは、本発明に必須の成分、すなわち構造形成粒子および層形成材料を、既に上述した量の比率で含む。微粉組成物がコーティングに使用される場合、これは、基板のダスティングまたは静電コーティングによって実行することができる。コーティングは、好ましくは液体からペースト様の組成物を用いて実行され、このような組成物中に含有される液体媒体は、専門家、特にガラスおよびセラミックス産業における装飾の専門家には知られている系である。液体からペースト様の組成物によるコーティングは、スプレーイング、ブラッシング、ポアリングまたはディッピングによって、あるいはスクリーン印刷またはダバー転写印刷プロセスなどの従来の印刷プロセスによって実行することができる。

30

【0038】

「基板へ強固に接着し、構造形成粒子を固定する密着層の形成」という特徴は、被覆すべき基板とコーティング組成物の組成とによって変化し得る。組成物が、微粉であるかまたは液体媒体中に懸濁された有機高分子材料を含む場合、密着層は、被覆された基板を加熱処理に移し、任意で存在する溶媒を蒸発させ、ポリマー粒子を融合させるか、あるいは、多成分系の場合では高分子材料を与えるために反応させることによって製造することができる。

【0039】

焼成を受けることができる基板、すなわちガラス、セラミックまたは金属基板もしくはグレースまたはエナメル加工基板へ塗布され、ガラスフリット、または基板表面および/または粒子とガラス形成可能な成分を含む組成物は、熱処理、すなわちこの場合には焼成によって密着構造化層へ変換され得る。焼成中、ガラスフリットは均質層へ溶解し、ガラス形成可能な組成物の成分は、基板および/または構造形成粒子の反応基と化学反応を形成し、一般式 $\text{Me-O-Me}'$ (ここで、 Me および Me' は既に与えられた意味を有する) の構造要素とガラス質構造を形成する。組成物中に含有されるガラスフリットおよび/またはガラス形成可能な成分は、熱処理、すなわち焼成が基板の変形温度よりも低い温度で実行され得るように選択される。ガラスのコーティングでは、組成物は、したがって、 650 より低い温度、特に $450 \sim 600$ の範囲で溶解して、要求される構造を形成できる層形成成分を含むことになる。

40

【0040】

50

基板へ塗布されるナノ構造化コーティングは、様々な層厚を有することができる。好ましくは、平均直径が100nm未満、特に50nm未満かつ少なくとも5nmの本発明による粒子を構造形成粒子として排他的に含む層の層厚は、5~1000nmの範囲である。組成物がより大きい構造形成粒子、例えば直径が0.5~15 μ mの範囲の粒子をさらに含む場合には、層の最大高さはもちろん高くなる。最後に述べた場合では、本発明によるナノスケール構造は微細な粗さの過剰構造の上にある。あるいは、粒子直径が100nm未満、好ましくは50nm未満の粒子だけを実質的に構造形成粒子として含む本発明による組成物により既に被覆された微細な粗さの表面構造を有する基板、例えば、独国特許出願第10016485.4号の基板が有するような表面構造を有する基板は、ベーキングされ、次に疎水化処理されることもできる。

10

【0041】

構造化表面が形成された後、疎水化処理段階が続く。

【0042】

疎水化処理は、疎水性ラッカーの塗布によって、あるいは微細な粗さ表面におけるモノマーの重合によって実行することができる。適切な高分子ラッカーは、例えばポリフッ化ビニリデンの溶液または分散液である。また、疎水化処理は、完全にまたは部分的にフッ素化されたビニル化合物のプラズマ重合によって実行することもできる。

【0043】

疎水化処理は、反応性アルキルシランまたは好ましくはフルオロアルキルシランおよびオリゴマーアルキルシロキサンまたはフルオロアルキルシロキサンを用いて実行するのが特に好都合である。シランまたはシロキサンは、好ましくは、反応基として、1つまたは複数のエトキシ基などのアルコキシまたはアセチル基を含有する。疎水化処理剤の架橋と、シラノール基を含有するケイ酸塩表面へのその化学結合とは、これらの官能基によって可能である。使用するのが特に好ましいシラン処理剤は、トリデカフルオロオクチルトリエトキシシランおよびそのオリゴマーである。このような製品は、例えばディッピング、スプレーイングまたはブラッシングなどによって、希釈有機溶液、特にアルコール溶液、水-有機溶液および水溶液の形態で、疎水化処理すべき表面へ塗布させることができる。

20

【0044】

フッ素含有シランまたはシロキサンを含む溶液を基板へ塗布させた後、好ましくは500までの温度で、例えば約150で30~60分間、250~300で10~15分間、あるいは約500で1分間、基板を乾燥および硬化させる。最高の耐摩耗性に関する、熱による後処理の最適条件は、200~300の範囲の温度である。

30

【0045】

言及したシランまたはシロキサンの希釈溶液を用いて、化学的および機械的耐性が非常に高く、2および3次元のシロキサンネットワークである数nm厚さの層が得られる。

【0046】

反応性フルオロアルキルシランまたはシロキサンを用いて得ることができる疎水性層は、同様に優れた疎水性および疎油性で特徴付けられるので、疎水性の汚れの粒子で汚染された本発明による基板は、水で容易にきれいにすることもできる。

【0047】

また、本発明は、セルフクリーニング表面を有する本発明による基板の使用に関する。例としては、車および窓用のガラス枠、建築ガラス、セラミックタイル、屋根瓦、光起電力太陽電池カバー、金属異形材(profile)および車用ラッカーなどのラッカー塗装基板などがある。

40

【0048】

セルフクリーニング表面を有する本発明による基板は、非常に高効率のセルフクリーニング特性で特徴付けられる。本発明による好ましい基板の水に関する接触角は、一般的に約150°であり、150°より大きいこともよくある。

【0049】

本発明による基板の特に顕著な特徴は、ナノ構造化されたコーティングの透明性である。プ

50

ラスチックおよびガラスの透明基板ならびにグレースまたはエナメル加工基板は、したがって、本発明による透明コーティングが提供されるのに特に適しており、このため、それ自体が透明であることにより下側の装飾もはっきりと見せる高品質のセルフクリーニング表面を得るのに適している。

【0050】

本発明による組成物の本質的な利点は、その入手の容易さと、組成に関する様々なバリエーションとである。したがって、組成物は、ほとんどの様々な基板を被覆し、優れたセルフクリーニング特性をもたらすために使用することができる。

【0051】

本発明によるプロセスの段階は、例えばガラスおよびセラミックス産業における装飾のために使用されるようなプロセス段階に厳密に基づいているが、焼付ラッカーによる金属基板のラッカー塗装においても慣習的である。したがって、専門家が知っている装置および技術を使用することができる。

10

【0052】

[実施例]

透明なセルフクリーニング表面を有するフロートガラスまたは高純度スチールの製造

1. スクリーン印刷によって、4mmのフロートガラスを本発明による組成物で被覆した。組成物には、スクリーン印刷用媒体 (no. 80858、dm² AGから) 中に、0.5重量%のホウ酸 (B₂O₃) および4重量%の熱分解法シリカが含まれた。熱分解法シリカは、一次粒子の平均直径が12nmであった。印刷用媒体は親水性媒体であった。スクリーン印刷は100Tスクリーンを用いて実行した。乾燥した後、660で4分間のうちにコーティングを急激に焼成した (shock-fired)。構造化された焼付表面の疎水化処理は、フルオロアルキルシラン調合物、すなわちトリデカフルオロオクチルトリエトキシシランのエタノール溶液を用いて実行した。溶液を表面上に導入した後、高温で硬化を実行した。

20

【0053】

このようにして被覆されたフロートガラスは透明であり、150°より大きい接触角を有していた。

【0054】

2. 組成物が、層形成材料としてホウ酸の代わりに0.5重量%のリン酸水素二アンモニウム ((NH)₂HPO₄) (原文ママ) を含む点だけを変えて、実施例1を繰り返した。疎水化処理の後、ガラスコーティングは、顕著なセルフクリーニング特性を示した。

30

【0055】

焼成中、構造要素SiO₂BまたはSiO₂Pまたは金属OPを有するガラス質構造が、ホウ酸またはリン酸塩と、ガラスまたは金属の反応中心と、構造形成シリカ粒子との間に形成されると考えられる。

【0056】

3. 基板はグリース除去処理したV4A高純度スチールとした。スクリーン印刷用媒体80858中に4重量%の熱分解法シリカ (d=12nm) と、(a) 0.25重量%、(b) 0.5重量%および(c) 1.0重量%の量のリン酸水素二アンモニウムとを含む組成物をコーティングのために使用した。スクリーン印刷によるコーティングの後、660で6分間焼成を実行した。3つ全ての場合においてスクラッチ耐性のセルフクリーニング表面が得られた。

40

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
27 June 2002 (27.06.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/49980 A1

- (51) International Patent Classification: C03C 17/42, C04B 41/52, C23C 24/08, 24/10, 30/00, C03C 8/14, 8/20, 17/34
- (21) International Application Number: PCT/EP01/14168
- (22) International Filing Date: 4 December 2001 (04.12.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 100 63 739.6 21 December 2000 (21.12.2000) DE
- (71) Applicant: FERRO GMBH [DE/DE]; Guteutstrasse 215, 60327 Frankfurt am Main (DE).
- (72) Inventors: BAUMANN, Martin, Elisabethenstrasse 47, 61118 Bad Vilbel (DE); FRITSCH, Klaus-Dieter, Dorfstrasse 5, 04680 Colditz (DE); KORBELARZ, Dagmar, Grünaustrasse 7, 63457 Hanau (DE); LUDWIG, Stephan, Stockheimer Weg 5, 63543 Neuberg (DE); POTH, Ludwig, Fasanenweg 3, 64380 Rossdorf (DE).
- (74) Agent: REINHARDT, Markus, Reinhardt Stöllner Ganahl, Postfach 1226, 85542 Kirchheim bei München (DE).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declaration under Rule 4.17:
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments
— entirely in electronic form (except for this front page) and available upon request from the International Bureau
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/49980 A1

(54) Title: SUBSTRATES WITH A SELF-CLEANING SURFACE, A PROCESS FOR THEIR PRODUCTION AND THEIR USE

(57) Abstract: Substrates, in particular a substrate of glass, ceramic, plastic and metal and glazed or enamelled substrates, with a self-cleaning surface comprise an at least partly superficially hydrophobic structured (elevations and depressions) coating located on the substrate. Substrates according to the invention comprise particles with an average diameter of less than 100 nm, in particular 5 to less than 50 nm, for formation of the structure of the coating. Compositions according to the invention which are employed for the production of the structured coating of substrates according to the invention comprise, in addition to the structure-forming particles, a layer-forming material in a weight ratio of 100 : 1 to 1 : 2, in particular 20 : 1 to 1 : 1. In addition to having good self-cleaning properties, the coating is distinguished by its transparency. The use of the substrates is aimed in particular at the most diverse glass articles.

**Substrates with a self-cleaning surface, a process for
their production and their use**

Description

5 The invention relates to a substrate with at least one
self-cleaning surface, the substrates being in particular a
substrate of glass, ceramic, plastic or metal or a glazed
or enamelled substrate. The self-cleaning surface located
on the substrate is based on a coating with structure-
10 forming particles which is located on the substrate,
resulting in a surface structure of elevations and
depressions; the surface is at least partly hydrophobic.
The invention also relates to a composition for the
production of a substrate according to the invention with
15 at least one self-cleaning surface. The invention also
relates to a process for the production of the substrate
with at least one self-cleaning surface, which comprises
coating the substrate with the abovementioned composition.
Finally, the invention also relates to the use of the
20 substrates according to the invention with a self-cleaning
surface.

It is known that to achieve a good self-cleaning effect on
a surface, in addition to a good hydrophobicity this must
also have a micro-rough surface structure. Both features
25 are realized in nature, for example in the lotus leaf; the
surface form from a hydrophobic material has pyramid-shaped
elevations a few μm from one another. Drops of water come
into contact substantially only with these peaks, so that
the contact area is minuscule, resulting in a very low
30 adhesion. These relationships and the main applicability of
the "lotus effect" to technical surfaces are the doctrine
of A.A. Abramzon, *Khimia i Zhizu* (1982), no. 11, 38-40.

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

2

Without reference to the lotus effect, US 3, 354,022 discloses water-repellent surfaces, the surface having a micro-rough structure with elevations and depressions and being formed from a hydrophobic material, in particular a fluorine-containing polymer. According to one embodiment, a surface with a self-cleaning effect can be applied to ceramic brick or to glass by coating the substrate with a suspension which comprises glass beads with a diameter in the range from 3 to 12 μm and a fluorocarbon wax based on a fluoroalkyl ethoxymethacrylate polymer. Their low abrasion resistance and moderate self-cleaning effect are a disadvantage of such coatings.

The doctrine of EP 0 909 747 A1 is a process for producing a self-cleaning property of surfaces, in particular roof tiles. The surface has hydrophobic elevations with a height of 5 to 200 μm . Such a surface is produced by application of a dispersion of powder particles of an inert material in a siloxane solution and subsequent curing. As in the process acknowledged above, the structure-forming particles are not fixed on the surface of the substrate in an abrasion-stable manner.

The doctrine of EP Patent 0 772 514 is self-cleaning surfaces of objects with a synthetic surface structure of elevations and depressions, the distance between the elevations being in the range from 5 to 200 μm and the height of the elevations being in the range from 5 to 100 μm and the structure comprising hydrophobic polymers or materials which have been hydrophobized in a stable manner. Etching and embossing processes, and furthermore coating processes are suitable for formation of the structures. If necessary, the formation of the structure is followed by a hydrophobization, for example a so-called silanization.

Similarly structured surfaces with hydrophobic properties are the doctrine of EP 0 933 388 A2. The surface has elevations with an average height of 50 nm to 10 μm and an

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

3

average separation of between 50 nm to 10 μm , and a surface energy of the non-structured material of 10 to 20 mN/m. To achieve a particularly low surface energy and thus hydrophobic and oleophobic properties, the structured surface comprises fluorine-containing polymers or has been treated using alkylfluorosilanes. Indications of also using coating processes, instead of the shaping processes disclosed here, for structuring the surface are not to be obtained from this document.

10 The doctrine of DE Patent Application 100 16 485.4 is glass, ceramic and metal substrates with a self-cleaning surface based on a structured and at least partly hydrophobized coating. The coating comprises a glass flux and structure-forming particles with an average particle diameter in the range from 0.1 to 50 μm . The glass flux and structure-forming particles are present in a volume ratio in the range from 0.1 to 5 and the micro-rough surface structure has a ratio of average profile height to average distance between adjacent profile peaks in the range from 0.3 to 10. The self-cleaning surface has a higher abrasion resistance than self-cleaning surfaces of roof tiles according to the EP 0 909 747 A1 acknowledged above.

The object of the invention is to provide substrates, in particular substrates of glass, ceramic, plastic and metal and glazed and enamelled substrates, with at least one self-cleaning surface which not only have a low roll-off angle or high contact angle and therefore a good self-cleaning effect, but furthermore are transparent. The self-cleaning surface should have a very high contact angle with respect to water, preferably a contact angle of about/above 150°. The transparency of a transparent substrate, such as glass or plastic, should as far as possible not be reduced. A decoration under the self-cleaning surface should remain clearly detectable. According to a further object, glass, ceramic or metal substrates or glazed or enamelled

substrates according to the invention should have a higher abrasion resistance than substrates which are already known and on which the structured surface is made of an organic polymer or comprises structure-forming particles bonded in an organic polymeric material. According to a further object of the invention, the substrates with the self-cleaning surface according to the invention should be obtainable by means of a simple process, preferably by processes such as are used in the glass and ceramics industry or metal-processing industry for decorating surfaces. These and further objects such as are deduced from the further description do not have to be achieved together in all the embodiments.

The invention accordingly provides a substrate, in particular a substrate of glass, ceramic, plastic and metal or a glazed or enamelled substrate, with at least one self-cleaning surface, comprising a coating which is arranged on the substrate, comprises particles which form a surface structure and is at least partly superficially hydrophobic, which is characterized in that the structure-forming particles have an average diameter of less than 100 nm. The subclaims relate to preferred embodiments.

It has been found that substrates with a superficially hydrophobic coating with a "nanoscale" surface structure have an outstanding self-cleaning effect if the coating comprises structure-forming particles with an average diameter of less than 100 nm. The particle diameter is preferably in the range from less than 50 nm to 5 nm. The term average diameter here is understood as meaning the diameter of primary particles, and not the diameter of agglomerates. In general, at least 90 % and preferably about 100 % of the primary particles have a diameter of less than 100 nm and particularly preferably less than 50 nm. The term "nanoscale" means that the structure has considerably lower profile heights and distances between

profile peaks - apart from in agglomerates these are smaller than the particle diameter - than surfaces with structure-forming particles in the micrometre range.

The structure-forming particles can be organic or inorganic substances. Examples of the inorganic substances which may be mentioned are: metal oxides, mixed oxides, silicates, sulfates, phosphates, borates, metal sulfides, oxosulfides, selenides and sulfoselenides, metal nitrides and oxide-nitrides and metal powders. Examples of the organic structure-forming particles which may be mentioned are carbon blacks and nanoscale organic polymeric particles, and among these fluorine-containing polymers. Many structure-forming particles with the particle diameter according to the claims, such as, in particular, 5 to less than 50 nm, are commercially obtainable. They can otherwise be obtained by precipitation processes which are known per se or by pyrogenic processes, gaseous starting substances being converted into pulverulent substances. The structure-forming particles are particularly preferably metal oxides from the series consisting of silica (SiO_2), titanium dioxide (TiO_2), aluminium oxide (Al_2O_3), zirconium dioxide (ZrO_2) and tin dioxide (SnO_2). These oxides are particularly preferably pyrogenically prepared oxides, and among these in particular silica. Pyrogenic silicas are commercially obtainable with an average primary particle size in the range from about 7 to 40 nm.

In addition to the structure-forming particles, the self-cleaning surface of substrates according to the invention comprises a layer-forming material, which can be an inorganic or organic material. The layer-forming material either forms a homogeneous layer in which the structure-forming particles are fixed in the form of their primary particles and/or agglomerates, or the structure-forming particles are fixed on the substrate by means of the layer-forming material. Some of the primary particles and/or

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

6

agglomerates thereof project at least partly out of the surface and in this manner form elevations and depressions, which, in addition to the hydrophobization, are responsible for the effect according to the invention.

5 Among the layer-forming materials, inorganic materials are particularly preferred. The material is expediently a vitreous material. Such a material can have been formed in the context of ceramic firing from one or more glass frits or glass-forming raw materials. During the firing, the
10 vitreous material encloses structure-forming particles such that some of these project out of the surface. The glass frits employed for the production of the self-cleaning surface according to the invention are those with a composition which has a melting point below that of the
15 structure-forming particles and below the deformation temperature of the substrate to be coated.

According to an alternative embodiment, the vitreous material is a substance which, during firing from one or more glass-forming raw materials, in particular low-melting
20 oxidic or sufficiently reactive raw materials, forms vitreous bonds with constituents of the substrate and/or some of the structure-forming particles. These bonds are structural elements of the general formula $Me-O-Me'$, wherein Me and Me' can be identical or different and
25 represent boron, silicon, phosphorus, aluminium, titanium, tin, zirconium or other metals of the substrate.

An example of a material which contains $Me-O-Me'$ structural elements and in which the structure-forming particles are embedded is a system such as is obtained, during firing
30 carried out after coating, by coating glass or a vitreous or enamelled substrate with a composition comprising boric acid and/or an alkali metal phosphate and structure-forming particles. The boric acid and/or the phosphate thus form a chemical bond to reactive groups of the glass substrate or

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

7

the glazing/enamel layer and optionally additionally the structure-forming particles during the firing.

- According to a further alternative, coating materials with Me-O-Me' structural elements are those systems such as are
- 5 formed from organometallic compounds of the elements boron, silicon, aluminium, titanium and zirconium which have at least two hydrolysable groupings during alcoholysis/hydrolysis with a subsequent condensation reaction and optionally subsequent firing.
- 10 According to a preferred embodiment of the substrate according to the invention with a self-cleaning surface, the structured coating comprises structure-forming particles with an average diameter of less than 100 nm, in particular in the range from 5 nm to less than 50 nm, and a
- 15 layer-forming inorganic or organic material in a weight ratio in the range from 100 : 1 to 1 : 2, in particular 20 : 1 to 1 : 1. A ratio outside the limits mentioned is indeed possible, but if the content of layer-forming material is too low, a possibly inadequate fixing of the
- 20 structure-forming particles is the consequence. In the case of too high a content of the layer-forming material, the self-cleaning effect decreases because the structure-forming particles may be sunk too low in the layer-forming material.
- 25 Preferred substrates have a coating which substantially comprises structure-forming particles and a layer-forming inorganic material, but the coating can additionally comprise adhesion promoters or those compounds such as are
- 30 formed from auxiliary substances present and/or precursors of the layer-forming material during the production of the coating, including a heat treatment step which may be necessary or firing.

In order to impart to the structured surface the necessary hydrophobic properties and also the desired high contact

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

8

angle, in particular about/above 150°, or low roll-off angle, in particular about/below 1°, there is on the structured layer as a rule a hydrophobic layer, for example one such as is obtained by silanization.

- 5 According to a further embodiment, the self-cleaning surface according to the invention also comprises, in addition to the nanoscale elevations and depressions produced by the structure-forming particles, an over-structure, elevations and depressions in regular or
- 10 stochastic distribution forming a micro-rough structure. The term "micro-rough" means a height of the profile peaks and a distance between the profile peaks in the range from 0.1 to 50 µm, in particular 0.5 to 15 µm. Such substrates according to the invention with a nanoscale and
- 15 additionally a microscale surface roughness can have a single or two structure-forming coatings on the substrate, in the first case the nanoscale and microscale particles being distributed in a layer-forming material. In the
- 20 on a coating with the microscale particles which has been applied beforehand.

According to a particularly preferred embodiment, the substrate is a glass or an enamelled glass, the coating according to the invention to achieve the self-cleaning

25 properties being substantially transparent.

Substrates according to the invention with a self-cleaning surface have a superficially hydrophobic coating. If the coating itself does not have hydrophobic properties, this property is effected by application of a substance having a

30 hydrophobizing action to the structured surface. Organosilanes, and here in particular fluorine-containing organosilanes, are particularly expedient for the hydrophobization. If the coating material of the structure-forming surface is a vitreous material, Si-O-Si structural

35 elements can also be formed by using organosilanes having a

hydrophobizing action, as a result of which the component having a hydrophobizing action is fixed firmly to the structured substrate and the self-cleaning properties thus remains [sic] permanently.

- 5 The invention furthermore relates to the process for the production of substrates according to the invention and to compositions such as are used in the production thereof.

The compositions for the production of a substrate according to the invention with a self-cleaning surface are
10 substance mixtures which comprise structure-forming particles with an average particle diameter of less than 100 nm, in particular particles with an average particle diameter in the range from 5 nm to less than 50 nm, and a
15 layer-forming particulate or liquid material. As mentioned above, the particle diameter is that of the primary particles and the diameter of at least 90 %, preferably substantially of all the particles, is preferably less than 100 nm, or less than 50 nm.

The layer-forming particulate or liquid material can be an
20 organic or inorganic material. The term "layer-forming material" is understood as meaning a material which, in the context of application to the substrate by a physical or chemical route, is capable of forming a homogeneous layer and of fixing the structure-forming particles in the layer
25 or/and on the substrate. If the material is an organic polymeric material or precursors of a polymer, this is present in the composition in the form of a solution in an organic or aqueous solvent or solvent mixture or in the form of an organic or aqueous suspension. The homogeneous
30 layer is achieved by evaporation of the solvent and/or during a subsequent heat treatment by fusing together thermoplastic particles or by a condensation or polyaddition or polycondensation.

According to preferred embodiments of the composition, this comprises inorganic layer-forming materials or at least precursors thereof. Particularly suitable layer-forming organic materials are glass frits and oxidic raw materials (= precursors) which are capable of glass formation with other substances, such as, in particular, boric acid (B_2O_3), bismuth oxide (Bi_2O_3), alkali metal and alkaline earth metal oxides, zinc oxide and lead oxide as well as alkali metal silicates, and phosphates and borates. Most glass-forming substances are contained in the composition in particulate form. Alkali metal oxides and alkali metal silicates are expediently contained in the composition in the form of aqueous alkali solution or in the form of water-glass (sodium silicate solution).

According to a further alternative, the compositions according to the invention comprise an organometallic compound of one or more of the elements boron, silicon, aluminium, titanium and zirconium as the layer-forming material. The organometallic compounds are preferably those which contain alkoxy groups, acetyl groups or acetylacetonate groupings, so that Me-O-Me' structural elements are formed by a condensation reaction, wherein Me and Me' can be identical or different and represent the elements mentioned.

The structure-forming particles and the layer-forming material are usually contained in the composition according to the invention in a weight ratio of 100 : 1 to 1 : 2; the weight ratio is preferably in the range from 20 : 1 to 1 : 1.

Pulverulent compositions according to the invention can be applied to the substrate by dusting or by electrostatic coating.

A preferred embodiment of the composition according to the invention also comprises, in addition to the layer-forming

materials and the structure-forming particles, a liquid medium. The consistency of such a composition can be in wide ranges, for example for the purpose of application by spraying or dipping, a considerably lower viscosity is established than in the case of application of the composition by a conventional printing process. In the case of use of the composition by a printing process, for example a screen printing process, the consistency of the composition is preferably paste-like.

10 Particularly preferred compositions which are suitable for the formation of a structured surface of a substrate of glass, ceramic, metal or a glazed or enamelled substrate comprise, as the layer-forming material, one or more glass frits as the main component, the softening point of these 15 being sufficiently below the deformation temperature of the substrate to be coated. If the composition comprises raw materials which are capable of glass formation (= precursors), those substances which are capable of undergoing chemical bonding with one another and/or with 20 structural elements of the substrate and/or structural elements of the nanoscale particles under conventional firing conditions are chosen. Boric acid and alkali metal phosphates are particularly suitable layer-forming materials or precursors thereof.

25 Using a liquid to paste-like composition which comprises boric acid or an alkali metal dihydrogen phosphate as the layer-forming material or precursor thereof and a pyrogenic oxide as the structure-forming material, a firmly adhering structured surface can be formed on glass which, after 30 hydrophobization with an organosilane, in particular a fluorine-containing organosilane, leads to particularly good self-cleaning properties. The contact angle of a glass coated in this way is above 150°.

The liquid medium can be an organic or organic-aqueous or 35 aqueous medium, which can comprise processing auxiliaries,

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

12

such as agents to adjust the viscosity, in addition to the obligatory components.

The surface of the micro-rough layer is at least partly hydrophobized, in particular the peaks and elevations.

- 5 Preferably, however, the entire surface is hydrophobized. The hydrophobization substantially comprises a very thin coating, for example of a thickness of 1 to 10 nm, which adheres firmly to the underlying surface. This adhesion is effected by film formation of the coating composition after
- 10 application. Preferred hydrophobizing agents are bonded chemically to the substrate, for example via an Si-O-Si bridge. Such bridges result from the reaction of a silanol group of a silicatic material of the structured coating with an alkoxysilane or alkoxysiloxane. Preferred
- 15 substrates according to the invention with a self-cleaning surface have a coating, often only a few atom layers thick, based on an alkyltrialkoxysilane and preferably a longer-chain fluoroalkyltrialkoxysilane or oligomers of these silanes.
- 20 The substrates according to the invention with a self-cleaning surface can be produced in a simple manner by a process which comprises the following steps:
1. coating of a surface of the substrate with a composition comprising structure-forming particles and an inorganic or
 - 25 organic layer-forming material, this composition being pulverulent or, preferably, liquid to paste-like,
 2. formation of a cohesive layer which fixes the structure-forming particles and adheres firmly to the substrate and
 3. hydrophobization of the structured surface with a
 - 30 hydrophobizing agent, in particular an organosilane, which adheres firmly to the structured surface or forms a chemical compound with this.
- A particular feature of the process is the use of structure-forming particles with an average diameter of
- 35 less than 100 nm, preferably less than 50 nm, and at least

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

13

5 nm. The profile heights of the elevations are, if no particles in the μm range which form an over-structure are present, less than 100 nm, in particular less than 50 nm. The structure-forming particles and the layer-forming materials are those which have already been mentioned above.

The compositions to be applied by means of a conventional coating process preferably comprise the constituents essential to the invention, that is to say the structure-forming particles and the layer-forming material, in a ratio of amounts which has already been mentioned above. If a pulverulent composition is used for the coating, this can be carried out by dusting the substrate or by electrostatic coating. The coating is preferably carried out using a liquid to paste-like composition, the liquid media contained in such a composition being those systems such as are known to the expert, in particular the decoration expert in the glass and ceramics industry. The coating with a liquid to paste-like composition can be carried out by spraying, brushing, pouring or dipping or by means of a conventional printing process, such as a screen printing or a dabber transfer printing process.

The feature "formation of a cohesive layer which adheres firmly to the substrate and fixes the structure-forming particles" can vary according to the substrate to be coated and the composition of the coating composition. If the composition comprises an organic polymeric material which is pulverulent or suspended in a liquid medium, a cohesive layer can be produced by passing the coated substrate to a heat treatment, solvent optionally present evaporating and polymer particles fusing together or, in the case of multi-component systems, reacting to give a polymeric material.

Compositions which are applied to a substrate which can undergo firing, that is to say a glass, ceramic or metal substrate or a glazed or enamelled substrate, and comprise

a glass frit or constituents which are capable of glass formation with the substrate surface and/or the particles, can be converted into a cohesive structured layer by a heat treatment, that is to say in this case firing. During

5 firing, the glass frit melts to a homogeneous layer; the constituents of the composition which are capable of glass formation form [sic] a chemical reaction with reactive groups of the substrate and/or the structure-forming particles to form vitreous structures with structural

10 elements of the formula Me-O-Me', wherein Me and Me' have the meaning already given. The glass frits and/or constituents capable of glass formation contained in the composition are chosen such that the heat treatment, that is to say the firing, can be carried out at a temperature

15 below the deformation temperature of the substrate. In the coating of glass, the composition will accordingly comprise those layer-forming constituents which melt below 650 °C, in particular in the range from 450 to 600 °C and can form the required structures.

20 The nanostructured coating to be applied to the substrate can have a varying layer thickness. Preferably, the layer thickness of layers which comprise as structure-forming particles exclusively particles according to the invention with an average diameter of less than 100 nm, in particular

25 less than 50 nm, and at least 5 nm is in the range from 5 to 1000 nm. If the composition additionally comprises larger structure-forming particles, for example particles with a diameter in the range from 0.5 to 15 µm, the maximum height of the layer is of course higher. In the case

30 mentioned last, the nanoscale structure according to the invention is on a micro-rough over-structure. Alternatively, it is also possible for a substrate with a micro-rough surface structure, for example a surface structure such as substrates according to DE Patent

35 Application 100 16 485.4 have, already to be coated with a composition according to the invention which comprises as

structure-forming particles substantially only particles with a particle diameter of less than 100 nm, preferably less than 50 nm, to be baked and then to be hydrophobized.

After the formation of the structured surface, the hydrophobization stage follows:

The hydrophobization can be carried out by application of a hydrophobic lacquer or by polymerization of monomers on the micro-rough surface. Suitable polymeric lacquers are solutions or dispersions of e.g. polyvinylidene fluoride. A hydrophobization can also be carried out by plasma polymerization of completely or partly fluorinated vinyl compounds.

The hydrophobization is particularly expediently carried out using reactive alkyl- or, preferably, fluoroalkylsilanes and oligomeric alkyl- or fluoroalkylsiloxanes. The silanes or siloxanes preferably contain one or more alkoxy or acetyl groups, such as ethoxy groups, as the reactive group. Crosslinking of the hydrophobizing agent and also chemical bonding thereof to a silicatic surface containing silanol groups is possible by means of these functional groups. Silanizing agents which are particularly preferably to be used are tridecafluorooctyltriethoxysilane and oligomers thereof. Such products can be applied to the surface to be hydrophobized in the form of dilute organic, in particular alcoholic, aqueous-organic and aqueous solutions, for example by dipping, spraying or brushing.

After application of a solution comprising a fluorine-containing silane or siloxane to the substrate, the substrate is dried and cured, preferably at a temperature of up to 500 °C, for example for 30-60 min at about 150 °C, 10-15 min at 250 to 300 °C or 1 min at about 500 °C. The optimum of the after-treatment with heat in respect of

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

16

highest abrasion resistance is at a temperature in the range from 200 to 300 °C.

Using dilute solutions of the silanes or siloxanes mentioned, layers a few nm thick which have a very high
5 chemical and mechanical resistance and are 2- and 3-dimensional siloxane networks are obtained.

The hydrophobic layers accessible using reactive fluoroalkylsilanes or -siloxanes are distinguished by a
10 similarly good hydrophobicity and oleophobicity, so that substrates according to the invention contaminated with hydrophobic dirt particles can also easily be cleaned with water.

The invention also relates to the use of a substrate according to the invention with a self-cleaning surface.
15 Examples are glass panes for vehicles and windows, construction glass, ceramic tiles, roof tiles, covers on photovoltaic solar cells, metal profiles and lacquered substrates, such as car lacquers.

The substrates according to the invention with a self-cleaning surface are distinguished by a very high
20 efficiency of the self-cleaning property. The contact angle of preferred substrates according to the invention with respect to water is in general about and often above 150°.

A particularly outstanding feature of substrates according to the invention is the transparency of the nanostructured
25 coating. Transparent substrates of plastic and glass and glazed or enamelled substrates are accordingly particularly suitable for being provided with a transparent coating according to the invention and therefore for obtaining
30 high-quality self-cleaning surfaces which are themselves transparent and therefore also clearly reveal underlying decorations.

WO 02/49980

PCT/EP01/14168

17

Essential advantages of compositions according to the invention are their easy accessibility and range of variation in respect of composition. The compositions can therefore be used for coating the most diverse substrates and producing good self-cleaning properties.

The stages of the process according to the invention are based closely on those process stages such as are used, for example, for decoration purposes in the glass and ceramics industry, but are also conventional in the lacquering of metallic substrates with stoving lacquers. The devices and technologies known to the expert can therefore be used.

Examples

Production of float glass or high-grade steel with a transparent self-cleaning surface

1. 4 mm float glass was coated with a composition according to the invention by means of screen printing. The composition comprised 0.5 wt.% boric acid (B_2O_3) and 4 wt.% pyrogenic silica in a screen printing medium (no. 80858 from dmc² AG). The pyrogenic silica had an average diameter of the primary particles of 12 nm. The printing medium was a water-friendly medium. The screen printing was carried out using a 100 T screen. After drying, the coating was shock-fired at 660°C in the course of 4 min. The hydrophobization of the structured stoved surface was carried out using a fluoroalkylsilane formulation, that is to say an ethanolic solution of tridecafluorooctyltriethoxysilane. The solution was introduced over the surface, and curing was then carried out at elevated temperature.

The float glass coated in this way was transparent and had a contact angle of above 150°.

2. Example 1 was repeated with the only difference that the composition comprised 0.5 wt.% diammonium hydrogen phosphate ((NH)₂HPO₄) [sic] instead of boric acid as the layer-forming material. After the hydrophobization, the glass coating showed outstanding self-cleaning properties.

It is assumed that during firing vitreous structures with the structural element Si-O-B or Si-O-P or metal-O-P form between the boric acid or the phosphate and reactive centres of the glass or metal and the structure-forming silica particles.

3. Substrate was degreased V4A high-grade steel. A composition with 4 wt.% pyrogenic silica (d = 12 nm) and diammonium hydrogen phosphate in an amount of (a) 0.25 wt.%, (b) 0.5 wt.% and (c) 1.0 wt.% in screen printing medium 80858 was used for the coating. After coating by means of screen printing, firing was carried out for 6 minutes at 660 °C. A scratch-resistant self-cleaning surface was obtained in all three cases.

Patent Claims

1. Substrate, in particular a substrate of glass, ceramic,
plastic and metal or a glazed or enamelled substrate,
with at least one self-cleaning surface, comprising a
5 coating which is arranged on the substrate, comprises
particles which form a surface structure and is at
least partly superficially hydrophobic,
characterized in that
the structure-forming particles have an average
10 diameter of less than 100 nm.
2. Substrate with a self-cleaning surface according to
claim 1,
characterized in that
the structure-forming particles have an average
15 diameter of less than 50 nm and at least 5 nm.
3. Substrate with a self-cleaning surface according to
claim 1 and 2,
characterized in that
the structure-forming particles are chosen from the
20 series consisting of metal oxides, mixed oxides,
silicates, sulfates, phosphates, borates, carbon
blacks, metal powders, metal sulfides, selenides,
sulfoselenides and oxosulfides, metal nitrides and
oxide-nitrides and organic polymers.
- 25 4. Substrate with a self-cleaning surface according to one
of claims 1 to 3,
characterized in that
the structure-forming particles are metal oxides from
the series consisting of SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 and
30 SnO_2 , in particular pyrogenically prepared oxides
thereof.
5. Substrate with a self-cleaning surface according to one
of claims 1 to 4,

characterized in that
the coating comprises the structure-forming particles
bonded in or by means of an inorganic or organic layer-
forming material.

- 5 6. Substrate with a self-cleaning surface according to
claim 5,
characterized in that
the layer-forming material is a glass or a material
which forms Me-O-Me' structural elements, wherein Me
and Me' are identical or different and represent B, Si,
10 Al, P, Ti, Sn or Zr.
7. Substrate with a self-cleaning surface according to one
of claims 1 to 6,
characterized in that
15 in addition to the structure-forming particles
according to the invention with an average diameter of
less than 100 nm, in particular less than 50 nm, the
layer according to the invention or a layer applied
underneath with a micro-scale surface structure also
20 comprises particles which form an over-structure and
have an average diameter of 0.1 to 50 μm , in particular
0.5 to 15 μm .
8. Substrate with a self-cleaning surface according to one
of claims 1 to 7,
25 characterized in that
the coating comprises structure-forming particles with
an average diameter of less than 100 nm, in particular
less than 50 nm, and one or more layer-forming
inorganic or organic materials in a weight ratio in the
30 range from 100 : 1 to 1 : 2, in particular 20 : 1 to
1 : 1.
9. Substrate with a self-cleaning surface according to one
of claims 1 to 8,
characterized in that

the substrate is glass or a plastic or an enamelled or glazed substrate.

10. Substrate according to claim 9,
characterized in that
5 the substrate is glass and the substrate coated
according to the invention is substantially
transparent.
11. Composition for the production of a substrate with at
least one self-cleaning surface according to one of
10 claims 1 to 10,
characterized in that
it comprises structure-forming particles with a
particle diameter of less than 100 nm, in particular
less than 50 nm, and at least 5 nm, and a layer-forming
15 particulate or liquid material in a weight ratio of
100 : 1 to 1 : 2.
12. Composition according to claim 11,
characterized in that
the layer-forming material comprises as the main
20 component one or more glass frits or/and one or more
glass raw materials which, during firing, form a glass
or vitreous structures with one another or/and with
groups of the substrate or/and of the structure-forming
particles which are capable of glass formation.
- 25 13. Composition according to claim 12,
characterized in that
it substantially comprises structure-forming particles
and a layer-forming, in particular particulate
material, which can be suspended in a liquid medium.
- 30 14. Composition according to one of claims 11 to 13,
characterized in that
it comprises structure-forming particles according to
the invention with a particle diameter of less than

- 50 nm and at least 5 nm, in particular a silica, and, as the layer-forming material, one or more oxides from the series consisting of B_2O_3 , Bi_2O_3 , alkali metal oxides, zinc oxides and lead oxides or borates, silicates or phosphates or a glass frit which melts below 650 °C.
15. Composition according to claim 14, characterized in that it substantially comprises 1 to 10 wt.% pyrogenic silica (SiO_2) and 0.1 to 2 wt.% boric acid (B_2O_3), alkali metal or ammonium dihydrogen phosphate or di-alkali metal or diammonium hydrogen phosphate or a glass frit which melts below 600 °C, in each case based on the composition, and a printing medium.
- 15 16. Process for the production of a substrate with at least one self-cleaning surface according to claims 1 to 10, comprising (i) coating of a surface of the substrate with a composition comprising structure-forming particles and an inorganic or organic layer-forming material, (ii) formation of a cohesive layer which fixes the structure-forming particles and adheres firmly to the substrate and (iii) hydrophobization of the structured surface formed, characterized in that
- 20 the structure-forming particles have an average diameter of less than 10 nm, preferably less than 50 nm, and at least 5 nm.
- 25
17. Process also [sic] claim 16, characterized in that
- 30 a substrate from the series consisting of glass, ceramic, plastic and metal and glazed or enamelled substrates which can already have a micro-rough surface is coated with a composition according to one of claims 11 to 15 which comprises a glass frit or a glass-
- 35 forming raw material, the coated substrate is subjected

- to firing suitable for the formation of a firmly adhering cohesive layer, and the structured surface contained [sic] is coated with an organosilane, in particular fluoroorganosilane, and thereby hydrophobized.
- 5
18. Process according to claim 16 or 17, characterized in that the composition used to form the surface structure is applied in a liquid to paste-like consistency by means of a printing process, by spraying, brushing, pouring or dipping.
- 10
19. Use of a substrate with a self-cleaning surface according to one of claims 1 to 10 or obtainable by a process according to one of claims 16 to 18 for the production of glass panes for vehicles and windows, construction glass, ceramic tiles, roof tiles, covers on photovoltaic solar cells, metal profiles and lacquered substrates.
- 15

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/14168
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C03C17/42 C04B41/52 C23C24/08 C23C24/10 C23C30/00 C03C8/14 C03C8/20 C03C17/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C03B C04B C23C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ, WPI Data, COMPENDEX, FSTA, INSPEC, IBM-TDB		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 658 525 A (NISSAN MOTOR ;CENTRAL GLASS CO LTD (JP)) 21 June 1995 (1995-06-21) examples 4-15 page 11, line 22 -page 13, line 5	1-13,16, 18,19 14,15
Y		
X	EP 0 748 775 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 18 December 1996 (1996-12-18)	1-13,16, 18,19 14,15
Y	examples	
P,Y	EP 1 075 867 A (TOTO LTD) 14 February 2001 (2001-02-14) & WO 99 51327 A (TOTO) 14 October 1999 (1999-10-14)	14,15 14,15
Y	EP 0 684 075 A (TOTO LTD) 29 November 1995 (1995-11-29) examples 1-35	14,15
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 29 May 2002		Date of mailing of the international search report 10/06/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2220 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2340, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Somann, K

2

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 01/14168
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 01 74739 A (DMC 2 DEGUSSA METALS CATALYTS ;FRITSCHE KLAUS DIETER (DE); POTH LU) 11 October 2001 (2001-10-11) cited in the application the whole document -----	1-16, 18, 19

International Application No. PCT/EP 01 A4168

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/SA/ 210

Continuation of Box I.2

Claims Nos.: 17.

"SIC!" RENDERS THE CLAIM TOTALLY OBSCURE--- IT IS NOT EVEN CLEAR WHETHER THIS CLAIM IS A DEPENDENT OR AN INDEPENDENT CLAIM.

The applicant's attention is drawn to the fact that claims, or parts of claims, relating to inventions in respect of which no international search report has been established need not be the subject of an international preliminary examination (Rule 66.1(e) PCT). The applicant is advised that the EPO policy when acting as an International Preliminary Examining Authority is normally not to carry out a preliminary examination on matter which has not been searched. This is the case irrespective of whether or not the claims are amended following receipt of the search report or during any Chapter II procedure.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			International Application No PCT/EP 01/14168	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 0658525	A	21-06-1995	JP 7138050 A	30-05-1995
			JP 7267684 A	17-10-1995
			DE 69422964 D1	16-03-2000
			DE 69422964 T2	15-06-2000
			DE 69430396 D1	16-05-2002
			EP 0658525 A2	21-06-1995
			EP 0866037 A2	23-09-1998
			US 5674625 A	07-10-1997
			US 5856016 A	05-01-1999
			EP 0748775	A
JP 8325036 A	10-12-1996			
JP 9132433 A	20-05-1997			
EP 0748775 A2	18-12-1996			
EP 1075867	A	14-02-2001	AU 9095898 A	25-10-1999
			EP 1075867 A1	14-02-2001
			CN 1295493 T	16-05-2001
			WO 9951327 A1	14-10-1999
EP 0684075	A	29-11-1995	JP 7155598 A	20-06-1995
			JP 7191011 A	28-07-1995
			JP 7232080 A	05-09-1995
			JP 8103488 A	23-04-1996
			JP 3225761 B2	05-11-2001
			JP 8108075 A	30-04-1996
			JP 3246235 B2	15-01-2002
			JP 8117606 A	14-05-1996
			JP 8131524 A	28-05-1996
			JP 8131834 A	28-05-1996
			JP 8131842 A	28-05-1996
			AU 1199895 A	27-06-1995
			EP 0684075 A1	29-11-1995
			US 5853866 A	29-12-1998
			CA 2155822 A1	15-06-1995
			CN 1120819 A	17-04-1996
			WO 9515816 A1	15-06-1995
			TW 406031 B	21-09-2000
			US 6268050 B1	31-07-2001
			US 6027797 A	22-02-2000
			US 6294246 B1	25-09-2001
			US 6210779 B1	03-04-2001
			US 6294247 B1	25-09-2001
			JP 8066635 A	12-03-1996
			JP 3261909 B2	04-03-2002
			JP 7222928 A	22-08-1995
			JP 8150197 A	11-06-1996
AU 678330 B2	22-05-1997			
AU 1199595 A	27-06-1995			
JP 8224481 A	03-09-1996			
WO 0174739	A	11-10-2001	DE 10016485 A1	11-10-2001
			WO 0174739 A1	11-10-2001

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT, BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN, TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE, GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,P T,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100101498

弁理士 越智 隆夫

(74)代理人 100096688

弁理士 本宮 照久

(74)代理人 100102808

弁理士 高梨 憲通

(74)代理人 100104352

弁理士 朝日 伸光

(74)代理人 100107401

弁理士 高橋 誠一郎

(74)代理人 100106183

弁理士 吉澤 弘司

(74)代理人 100120064

弁理士 松井 孝夫

(72)発明者 バウマン, マルチン

ドイツ, 6 1 1 1 8 パート フィルベル, エリザベセンシュトラッセ 4 7

(72)発明者 フリッチェ, クラウス - ディーター

ドイツ, 0 4 6 8 0 コルディツ, ドルフシュトラッセ 5

(72)発明者 コルベラルツ, ダグマール

ドイツ, 6 3 4 5 7 ハーナウ, グリュナウシュトラッセ 7

(72)発明者 ルードヴィヒ, シュテファン

ドイツ, 6 3 5 4 3 ノイベルグ, ストックハイマー ヴェグ 5

(72)発明者 ポト, ルードヴィヒ

ドイツ, 6 4 3 8 0 ロスドルフ, ファザネンヴェグ 3

Fターム(参考) 4G059 AA00 AA08 AC22 DA00 EA01 EA02 EA04 EA05 EA10 EA11

EA12 EA13 EB09 FA05 FB05 GA01 GA04 GA16

4K044 AA01 AA02 AA11 AA16 AB02 BA01 BA13 BA14 BA17 BA18

BA21 BB01 BB11 BC00 CA29 CA53 CA62