

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/015022 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09K 3/18, B08B 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006681

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juni 2003 (25.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 33 830.2 25. Juli 2002 (25.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): OLES, Markus [DE/DE]; Im Mühlenwinkel 2, 45525 Hattingen (DE). NUN, Edwin [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; Intellectual Property Management, PATENTE - MARKEN, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (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, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

(54) Title: METHOD FOR THE FLAME SPRAY COATING OF SURFACES WITH POWDER TO CREATE THE LOTUS EFFECT

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR FLAMMPULVERBESCHICHTUNG VON OBERFLÄCHEN ZUR ERZEUGUNG DES LOTUS-EFFEKTES

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing self-cleaning surfaces by means of dry coating methods. The inventive method is used to produce self-cleaning surfaces, which comprise elevations formed by particles that are applied to the surface in a dry process, using a modified flame spray coating method. Said method is used to provide textiles and other objects, which in particular have plastic surfaces, with a self-cleaning coating.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindungsmeldung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung selbst-reinigender Oberflächen mittels trockener Beschichtungsverfahren. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens werden selbstreinigende Oberflächen hergestellt, die Erhebungen aufweisen, die durch Partikel gebildet werden, die mittels eines modifizierten Flammsprühverfahrens trocken auf die Oberfläche aufgebracht werden. Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Textilien und andere, insbesondere Kunststoffoberflächen aufweisende Gegenstände selbstreinigend ausgerüstet werden.

WO 2004/015022 A1

Verfahren zur Flammpulverbeschichtung von Oberflächen zur Erzeugung des Lotus-Effektes

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit
5 selbstreinigenden Eigenschaften mittels eines Verfahrens zur Flammpulverbeschichtung.

Die Herstellung selbstreinigender Oberflächen, die durch bewegtes Wasser von
Verunreinigungen gereinigt werden können, wurde vielfach vorbeschrieben. Das
Wassertropfen auf hydrophoben Oberflächen besonders dann, wenn diese strukturiert sind,
10 abrollen, allerdings ohne Selbstreinigung zu erkennen, wurde bereits 1982 von A.A. Abramson
in *Chimia i Shisn* russ.11, 38, beschrieben. Für selbstreinigende Oberflächen ist neben einer
geeigneten Struktur auch eine Spezielle Oberflächenchemie erforderlich. Eine geeignete
Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen
bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche
15 reinigen (WO 96/04123; US 3 354 022, C. Neinhuis, W. Barthlott, *Annals of Botany* 79,
(1997), 667). Diese Kombination aus Struktur und Chemie kann beispielsweise über ein
Prägeverfahren in einem hydrophoben Lack erzielt werden. Ebenso sind auch
Spritzgussverfahren und Heißprägeverfahren möglich.

20

Stand der Technik bezüglich selbstreinigender Oberflächen ist, gemäß EP 0 933 388, dass für
solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine
Oberflächenenergie von kleiner 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei
definiert als der Quotient von mittlerer Höhe zur mittleren Breite der Struktur. Vorgenannte
25 Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem
hydrophoben, wachsartigen Material gebildete Oberfläche einer Pflanze weist Erhebungen auf,
die bis zu einigen μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im wesentlichen nur
mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen werden
in der Literatur vielfach beschrieben. Ein Beispiel dafür ist ein Artikel in *Langmuir* 2000, 16,
30 5754, von Masashi Miwa et al, der beschreibt, dass Kontaktwinkel und Abrollwinkel mit
zunehmender Strukturierung künstlicher Oberflächen, gebildet aus Böhmit, aufgetragen auf
eine spingecoatete Lackschicht und anschließend kalziniert, zunehmen.

Neben diesem Abformen von Strukturen durch geeignete Werkzeuge sind auch partikuläre Systeme entwickelt worden. Die Schweizer Patentschrift CH-PS 268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern, wie Kaolin, Talkum, Ton oder Silicagel, strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden durch Öle und Harze auf Basis von Organosilizium-Verbindungen auf der Oberfläche fixiert. In neuerer Zeit wurden partikuläre Systeme entwickelt, die auf Nanoteilchen mit einer sehr hydrophoben Oberfläche basieren, wie z.B. in DE 101 29 116, DE 101 38 036 und DE 101 34 477 beschrieben. Die Anbindung der Nanoteilchen an das Substrat erfolgt entweder

- a) durch eine Trägerschicht oder
- 10 b) durch eine direkte Einlagerung der Partikel ins Polymer/Substrat.

Für den Fall a) sind entsprechende Verfahren beschrieben. Für den Fall b) konnte ein Verfahren entwickelt werden, das ein Lösemittel oder Alkohol verwendet. Bei der Verwendung des Lösemittels wird der Kunststoff angelöst und das Nanoteilchen lagert sich in die Polymermatrix ein. Mit dem Abdampfen des Lösemittels verfestigt sich der Kunststoff wieder und das Nanoteilchen ist fest in der Polymermatrix eingebunden. Auch dieses Verfahren ist vorbeschrieben. Bei der Verwendung einer Suspension aus Alkohol, der das Substrat nicht anlässt und Nanopartikeln wird die Suspension auf das Polymer aufgesprüht. Es findet eine temporäre Anbindung der Nanoteilchen an das Substrat statt. Die genauen Mechanismen, die hinter dieser Technologie stecken, sind noch nicht bekannt. Wahrscheinlich wirkt der Alkohol aber als Antistatika und reduziert die lokal vorhandenen Ladungsgradienten. Auch dieses Verfahren ist bereits vorbeschrieben, z.B. in DE 102 05 007.

Bei den genannten Verfahren wurden auch elektrostatische Pulverbeschichtungsverfahren eingesetzt. Insbesondere wurden solche Verfahren bei der Erzeugung von selbstreinigenden Oberflächen unter Verwendung einer Trägerschicht benutzt, wobei die Pulverpartikel mittels elektrostatischer Beschichtung auf den feuchten Kleber aufgebracht wurde. Alternativ wurde dieses Verfahren aber auch genutzt, um auf eine angefeuchtete (in der Regel mit Alkohol) Oberfläche die Nanopartikel aufzustäuben. All diese Verfahren haben gemeinsam, dass das Werkstück durchfeuchtet wird. Dies macht es erforderlich, dass eine sehr aufwendige Trocknung nachgeschaltet werden muss. Insbesondere bei Textilbahnen stellt dies ein Problem dar. Zudem stellen die abdampfenden Lösemittel (Alkohole) ein Umweltproblem dar.

Es bestand also die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, mit dem Nanopartikel trocken auf die Werkstücke aufgetragen werden können.

Völlig überraschenderweise wurde gefunden, dass hierzu allgemeine Pulverbeschichtungs-
5 verfahren geeignet sind. So konnte überraschenderweise durch Aufsprühen von Pulver durch modifizierte Flamm-spritzgeräte auf eine Oberfläche diese Oberfläche mit selbstreinigenden Eigenschaften ausgerüstet werden, ohne dass das Pulver mittels eines Trägers, Klebers oder Lösemittels an der Oberfläche befestigt werden musste.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 μm und eine Höhe von 20 nm bis 100 μm aufweisen, gebildet werden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels
15 eines heißen Luftstroms erfolgt, der eine Temperatur aufweist, die das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden.

20

Außerdem sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung selbstreinigende Oberflächen, hergestellt mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens und Gegenstände mit einer erfindungsgemäßen Oberfläche sowie die Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt
25 sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorrad-sport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass ohne den Einsatz von Lösemitteln
30 Partikel zur Erzeugung selbstreinigender Oberflächen auf Oberflächen aufgebracht werden können. Gleichzeitig werden die Partikel hervorragend an bzw. in der Oberfläche fixiert, da die Partikel beim Erstarren des Materials der Oberfläche in diesem fest verankert werden.

Weitere Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahren bestehen darin, dass es einfach in bestehende Anlagen integriert werden kann und speziell in der Textilfertigung und -veredelung eine hohe Bahngeschwindigkeit zuläßt. Insbesondere in der Textilindustrie sind Flammprozesse bereits etabliert, weshalb die Integration des erfindungsgemäßen Verfahrens in
5 der Textilindustrie besonders einfach möglich ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften sowie die erfindungsgemäßen Oberflächen werden nachfolgend beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese beschränkt sein soll. Das Verfahren basiert auf
10 dem Prinzip des Flammsprühverfahrens. Bei dieser Technik, die eigentlich zur Kunststoffbeschichtung eingesetzt wird, wird Pulver, welches mit einem Teil der Verbrennungsluft zugeführt wird, in der Flamme schmelzflüssig gemacht und durch die Verbrennungsgase auf die Oberfläche geschleudert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren dahingehend modifiziert, dass Nanoteilchen bzw. Partikel eingesetzt werden, die erst bei einer
15 sehr hohen Temperatur in eine flüssige Phase übergehen. Durch die Hitze der Flamme wird nicht das Pulver schmelzflüssig gemacht, sondern das zu behandelnde Substrat bzw. das Material an der Oberfläche des Substrates. Die Nanoteilchen lagern sich dabei in die Oberfläche des angeschmolzenen Substrates und werden beim Erkalten darin fixiert.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche, wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen, gebildet werden, zeichnet sich dadurch aus, dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms bzw.
25 einer Flamme erfolgt. Die Temperatur des Luftstroms bzw. der Flamme muss so gewählt sein, dass die verwendeten Partikel thermisch nicht beschädigt werden, die Flamme bzw. der Luftstrom aber so stark auf das Material einwirkt, dass die Materialoberfläche über ihre Glasübergangstemperatur T_g erwärmt wird, und so das Material der zu behandelnden Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das
30 Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden. Je nach Viskosität und Material des Substrates muss das Material angeschmolzen oder

nur plastifiziert werden. Der benötigte Grad der Erweichung kann leicht durch einfache Vorversuche für das jeweilige Material ermittelt werden. Vorzugsweise werden Oberflächen mit Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 μm erzeugt. Ganz besonders bevorzugt weisen mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugte Oberflächen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 μm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 μm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

Vorzugsweise können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Substrate mit einer selbstreinigenden Oberfläche ausgerüstet werden, die als Material der Oberfläche ein Material, ausgewählt aus thermoplastischen Kunststoffen, wie z.B. Polyolefinen, Vinylpolymeren, Polyamiden, Polyestern, Polyacetalen oder Polycarbonaten oder niedrigschmelzenden Metallen oder Legierungen, ausgewählt aus Zinn, Blei, Woodschen Metall, Gallium oder Weichlot, aufweisen. Das Substrat selbst bzw. die Oberfläche kann die Oberfläche einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes oder eines Formkörpers, flachen Gewebes oder einer Membrane sein.

Die für das jeweilige Material notwendige Temperatur des heißen Luftstroms kann elektrisch oder durch Verbrennung (auch katalytische) von brennbaren Gasen erzeugt werden. Geeignete Geräte können nach dem Prinzip der Flammsprühpistole arbeiten. Geeignet sind aber auch modifizierte Heißluftgebläse, die eine Möglichkeit zum Hinzufügen von Partikeln zum Heißluftstrom aufweisen. Typische Luftstromtemperaturen reichen von 35 bis 3150 °C. Bevorzugt Luftstromtemperaturen liegen im Bereich von 50 bis 1250 °C, bevorzugt 90 bis 900 °C und ganz besonders bevorzugt von 90 bis 500 °C. Es kann vorteilhaft sein, wenn mittels des heißen Luftstroms eine oberflächennahe Erhitzung erzeugt wird, die deutlich über der Glasübergangstemperatur des Oberflächenmaterials liegt. Diese Erhitzung sollte vorzugsweise lokal sehr begrenzt sein, um eine Verformung der Oberfläche zu verhindern. Zur Erzeugung

von lokal begrenzten heißen Luftströmen haben sich insbesondere Flammen von Gasbrennern als geeignet erwiesen.

Um zu Gewährleisten, das die Oberflächentemperatur der verwendeten Partikel nicht zu hoch wird, können diese abgekühlt in die Flamme bzw. den Luftstrom geblasen werden. Eine solche Vorgehensweise reduziert ebenfalls die Luftstrom- bzw. Flammtemperatur. Die Oberflächentemperatur des zu beschichtenden Werkstoffes kann nicht nur über die Luftstrom- bzw. Flammtemperatur oder den Abstand der Flamme bzw. des Luftstroms zur Oberfläche sondern auch über die Verweildauer der Oberfläche unter dem Luftstrom bzw. der Flamme eingestellt werden.

Die Partikel können vor oder nach dem Aufheizen des Luftstroms diesem beigefügt werden. Vorzugsweise werden die Partikel vor dem Aufheizen des Luftstroms dem Luftstrom beigefügt. Bei der Erzeugung des heißen Luftstroms mittels der Verbrennung von Gasen kann es vorteilhaft sein, die Partikel zumindest einem Teil der Verbrennungsluft und/oder zumindest einem Teil der zu verbrennenden Gase beizufügen. Das Beifügen der Partikel kann nach dem Saugstrahlprinzip erfolgen. Es ist aber auch möglich das Pulver in einer Verwirbelungskammer dem Luftstrom bzw. den zur Erzeugung des Luftstroms benötigten Teilströmen beizufügen.

In der Figur Fig. 2 wird das Prinzip einer Flammsspritzpistole wiedergegeben. Hersteller von geeigneten Flammsspritzpistolen ist z.B. die Firma Baumann Plasma Flame Technic AG in der Schweiz.

Mittels der Strömungsgeschwindigkeit des heißen Luftstroms und somit mit der Geschwindigkeit der darin befindlichen Partikel kann die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Viskosität des Materials der Oberfläche beim Auftreffen der Partikel auf die Oberfläche bestimmt werden. Typische Gasgeschwindigkeiten sind z.B. 1000 bis 5000 m/s. Die Teilchengeschwindigkeit ist üblicherweise aber wesentlich langsamer und kann z.B. von 20 m/s bis 600m/s betragen. Vorzugsweise beträgt die Geschwindigkeit der Teilchen vor dem Auftreffen auf die zu behandelnde Oberfläche von 30 m/s bis 200 m/s. Vorzugsweise werden Temperatur des Luftstromes und Geschwindigkeit des Luftstromes bzw. der Partikel so eingestellt, dass die Partikel mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders

bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in die Oberfläche eindringen und somit nach dem Erkalten des Materials fest in der Oberfläche verankert sind.

Als Partikel können solche eingesetzt werden, die zumindest ein Material, ausgewählt aus
5 Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder
hochtemperaturbeständige (HT-)Polymeren aufweisen. Besonders bevorzugt können die
Partikel Silikate, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder
Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z.B. sprühgetrocknete und agglomerierte
Emulsionen oder cryogemahlene PTFE sein. Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die
10 hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Besonders bevorzugt werden als hydrophobe Partikel,
Kieselsäuren eingesetzt.

Vorzugsweise werden Partikel eingesetzt, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis
100 µm, besonders bevorzugt von 0,01 bis 50 µm und ganz besonders bevorzugt von 0,1 bis 30
15 µm aufweisen. Geeignet sind aber auch Partikel, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten
oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel eine strukturierte Oberfläche haben.
Vorzugsweise werden Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich, also
20 im Bereich von 1 bis 1000 nm, vorzugsweise von 2 bis 750 nm und ganz besonders bevorzugt
von 10 bis 100 nm, auf der Oberfläche aufweisen, eingesetzt. Unter Feinstruktur werden
Strukturen verstanden, die Höhen, Breiten und Abstände in den genannten Bereichen
aufweisen. Solche Partikel weisen vorzugsweise zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus
pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, pyrogenen
25 und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige hochtemperaturbeständige Polymeren auf. Die
Partikel mit der unregelmäßigen, luftig-zerklüfteten Feinstruktur im Nanometerbereich weisen
vorzugsweise Erhebungen mit einem Aspektverhältnis in den Feinstrukturen von größer 1,
besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als Quotient aus
maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der
30 Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die
Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines
Substrates X, die Partikel P aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel

abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels mH , die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers X herausragt, und der maximalen Breite mB , die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen E , die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung mH' , die 2,5 beträgt und der maximalen Breite mB' , die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

- 10 Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobe Partikel eingesetzt werden, die nach einer geeigneten Behandlung hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wie z.B. mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelte Partikel.
- 15 Als Partikel eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile. Beispiel für hydrophobe Partikel sind z.B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200. Beispiele für durch eine Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließende Temperung hydrophobierbare Partikel sind z.B. Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP Aeroperl 25/20. Ein Einsatz solcher
- 20 hydrophobierten Partikel ist üblicherweise bis zu einer Temperatur von 350 °C problemlos möglich, ohne dass die Hydrophobizität wesentlich beeinträchtigt wird.

Als Partikel, insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Aluminiumoxid, Siliziumoxid oder pulverförmige HT-Polymeren oder Metallen aufweisen. Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Ganz besonders eignen sich als Partikel unter anderem hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, so genannte Aerosile.

- 30 Es kann vorteilhaft sein, wenn Partikel eingesetzt werden, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der Partikel inhärent vorhanden sein. Es können aber auch hydrophobierte Partikel eingesetzt

werden, die z.B. durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Perfluoralkylsilane, Paraffine, Wachse, Fettsäureestern, funktionalisierte langkettige Alkanderivate oder Alkyldisilazane, hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, die Oberflächen, die mit der Oberflächenstruktur ausgestattet worden sind, nachträglich (nochmals) zu hydrophobieren. Dies kann durch eine Behandlung der Oberflächen mit den für die Hydrophobierung der Partikel angegebenen Verbindungen erfolgen.
- 10 Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können selbstreinigende Oberflächen hergestellt werden, die vorzugsweise Erhebungen gebildet aus Partikeln aufweisen, wobei die Erhebungen einen Abstand von 20 nm bis 100 μm und eine Höhe von 20 nm bis 100 μm aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen weisen vorzugsweise mindestens eine Lage mit
15 Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 μm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 μm , vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 μm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 μm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 4 μm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Oberflächen Erhebungen mit einer
20 mittleren Höhe von 0,25 bis 1 μm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 μm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche
25 des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar.

Unter einer Lage von Erhebungen bzw. Partikeln wird im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Ansammlung von Partikeln an der Oberfläche verstanden, die Erhebungen bilden. Die
30 Lage kann so ausgebildet sein, dass die Oberfläche ausschließlich Partikel, fast ausschließlich Partikel oder aber auch Partikel in einem Abstand von 0 bis 10, insbesondere 0 bis 3 Partikeldurchmessern zueinander aufweist.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der
5 Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

Die erfindungsgemäßen Oberflächen, die selbstreinigende Eigenschaften und Oberflächenstrukturen mit Erhebungen aufweisen, zeichnen sich dadurch aus, dass die Oberflächen durch Wärme aufweich- oder anschmelzbare und beim Erkalten verfestigende Materialien sind, in die
10 die Partikel direkt eingebunden bzw. verankert und nicht über Trägersysteme oder ähnliches angebunden sind.

Die Partikel werden an die Oberfläche angebunden bzw. verankert in dem die Partikel beim Auftreffen des Luftstroms in das erweichte oder angeschmolzene Material zumindest teilweise
15 eingedrückt werden. Um die genannten Aspektverhältnisse zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % der Partikel, vorzugsweise nur bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche des Materials eingedrückt werden. Die Oberfläche weist deshalb bevorzugt Partikel auf, die mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der
20 Oberfläche verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus der Oberfläche herausragen.

Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet
25 werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche des Substrats verbunden sind. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen. Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers
30 herausragt weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis von 0,7 auf. Es sei explizit daraufhingewiesen, dass die erfindungsgemäßen Partikel keine kugelige Form aufweisen müssen.

Die Benetzung von Körpern und damit die selbstreinigende Eigenschaft lässt sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit der Oberfläche bildet, beschreiben. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch
5 bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische Randwinkel von kleiner 125° gemessen. Die vorliegenden selbstreinigenden Oberflächen weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer 130° auf, bevorzugt größer 140° und ganz besonders bevorzugt größer 145° auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Oberfläche nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen
10 Fortschritt- und Rückzugswinkel von maximal 10° aufweist, weshalb erfindungsgemäße Oberflächen vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von kleiner 10° , vorzugsweise kleiner 5° und ganz besonders bevorzugt kleiner 4° aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschrittwinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der
15 Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird Fortschrittswinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto
20 geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotuseffekt.

Die erfindungsgemäße Oberfläche kann eine Oberfläche einer Textilie, einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes, einer LKW-Plane oder einer Membrane sein.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren kann z.B. zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorrad sport, Motorcrosssport, Segelsport,
30 Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung verwendet werden.

Gegenstände mit einer erfindungsgemäßen Oberfläche können z.B. Folien, Gebrauchsgegenstände, Sportartikel, Textilien, Bekleidungsstücke und Dachunterspanbahnen umfassen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der Figuren 1 bis 4 näher erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsarten beschränkt sein sollen.

In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt die Oberfläche eines Substrates **X**, die Partikel **P** aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels **mH**, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Spritzgusskörpers **X** herausragt, und der maximalen Breite **mB**, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen **E**, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung **mH'**, die 2,5 beträgt und der maximalen Breite **mB'**, die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

Fig. 2 zeigt schematisch einen Flammprüfkopf. Dieser weist eine Brenngaszufuhr **BZ**, eine Brennkammer **BK** und eine Partikelzufuhr **PZ** auf. Aus der Brennkammer tritt die Flamme **Fl** aus, die die Partikel enthält. Die in der Flamme vorhandenen Partikel werden vom Luftstrom der Flamme auf die Oberfläche des Werkstoffs **WS** getragen und dort nach dem Erkalten fixiert.

Fig. 3 und Fig. 4 zeigen rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen einer gemäß Beispiel 1 hergestellten beschichteten Polypropylenplatte in unterschiedlichen Vergrößerungen. Der im Bild abgebildete Referenzbalken hat in Fig. 3 eine Länge von 100 μm und in Fig. 4 eine Länge von 5 μm .

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der folgenden Beispiele beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Beispiel 1

Eine Polypropylenplatte mit den Dimensionen 0,1 m x 0,1 m x 0,005 m wurde mit einer Propan-Flamme behandelt. Als Partikel wurde Aerosil R 8200 der Firma Degussa AG eingesetzt. Die Flammtemperatur betrug 500 - 1200 °C. Die Luftstromgeschwindigkeit für den Teilchentransport betrug ca. 120 m/s. Die Behandlung wurde so durchgeführt, dass zuerst die Flamme für ca. 5 Sekunden auf die Polypropylenplatte gerichtet wurde. Nach diesen 5 Sekunden wurden der Flamme für 2 Sekunden Partikel (10 g/s) zugefügt. Nach dieser Behandlung wurde die Flamme abgestellt und die Platte auf Raumtemperatur abgekühlt und untersucht.

10

Es wurde eine Platte mit einer nahezu dichten Partikelbeschichtung erhalten, wobei die Partikel mit 30 bis 50 % ihres Umfangs in der Oberfläche verankert waren. Die Figuren Fig. 3 und Fig. 4 zeigen REM Bilder der so behandelten Polypropylenplatte in unterschiedlicher Auflösung. Anschließend wurde das Verhalten der behandelten Polypropylen charakterisiert. Die behandelte Platte zeigte einen sehr guten Lotus-Effekt. Wassertropfen perlten sehr gut ab. Der Abrollwinkel, also der Winkel zur Horizontalen, bei der ein Tropfen selbstständig abrollt, betrug für einen 60 µl-Wassertropfen 5° und der Fortschreitwinkel eines auf die Oberfläche pipettierten Wassertropfens betrug 131,3°, der Rückzugswinkel betrug 120,6°.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Oberflächen mit selbstreinigenden Eigenschaften durch Aufbringen von Partikeln auf die Oberfläche und Fixieren der Partikel in der Oberfläche,
5 wodurch Erhebungen, die einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen, gebildet werden,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Aufbringen der Partikel durch Aufsprühen der Partikel mittels eines heißen Luftstroms erfolgt, der eine Temperatur aufweist, die das Material der zu behandelnden
10 Oberfläche so weit erweicht, dass die Partikel mit ihrem Umfang zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eindringen können und dass die zumindest teilweise in das Material der Oberfläche eingedrungenen Partikel beim Erkalten des Substrates in der Oberfläche fixiert werden.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Material der Oberfläche ausgewählt ist aus thermoplastischen Kunststoffen, oder niedrigschmelzenden Metallen oder Legierungen, ausgewählt aus Zinn, Blei, Woodsches Metall, Gallium oder Weichlot.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche die Oberfläche einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes oder eines Formkörpers ist.
- 25 4. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass der heiße Luftstrom elektrisch oder durch Verbrennung von brennbaren Gasen erzeugt wird.
- 30 5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel vor oder nach dem Aufheizen des Luftstroms diesem beigefügt werden.

6. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, eingesetzt werden.
7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,02 bis 100 µm aufweisen, eingesetzt werden.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass Partikel, die einen mittleren Partikeldurchmesser von 0,1 bis 30 µm aufweisen, eingesetzt werden.
9. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
20 dass Partikel, ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten, HT-Polymeren, eingesetzt werden.
10. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten oder pulverförmigen HT-Polymeren, eingesetzt werden.
11. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,
30 dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften

ausgestattet werden.

12. Selbstreinigende Oberfläche, hergestellt mittels eines Verfahrens gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 11.

5

13. Oberfläche gemäß Anspruch 12,
dadurch gekennzeichnet,

dass sie Erhebungen gebildet aus Partikeln aufweisen, wobei die Erhebungen einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen.

10

14. Oberfläche gemäß Anspruch 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Oberfläche eine Oberfläche einer Textilie, einer Folie, eines dreidimensionalen Gegenstandes, eines Formkörpers ist.

15

15. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11 zur Beschichtung von Gegenständen, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Outdoor Bereich, Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie zur Beschichtung technischer Textilien, ausgewählt aus Zelten, Markisen, Regenschirmen, Tischdecken, Kabrio-Verdecken, technischen Textilien oder Arbeitskleidung.

20

16. Gegenstände mit einer Oberfläche gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,

25

dass die Gegenstände Folien, Gebrauchsgegenstände, Sportartikel, Textilien, Bekleidungsstücke und Formkörper umfassen.

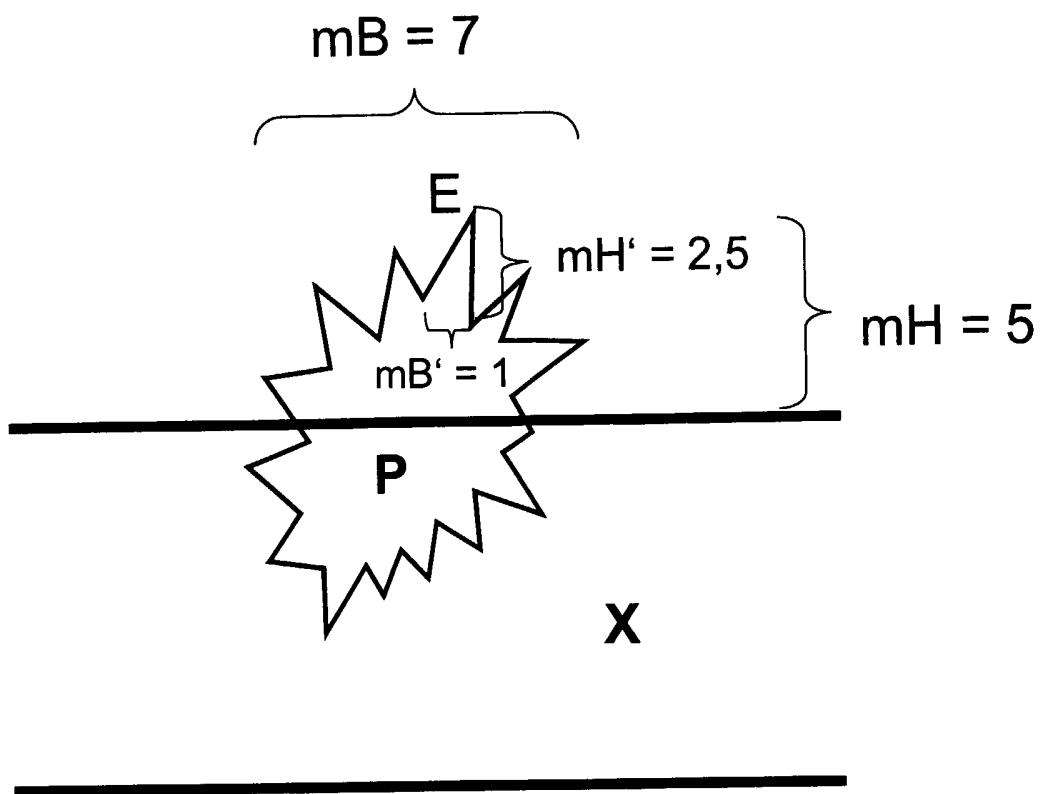


Fig. 1

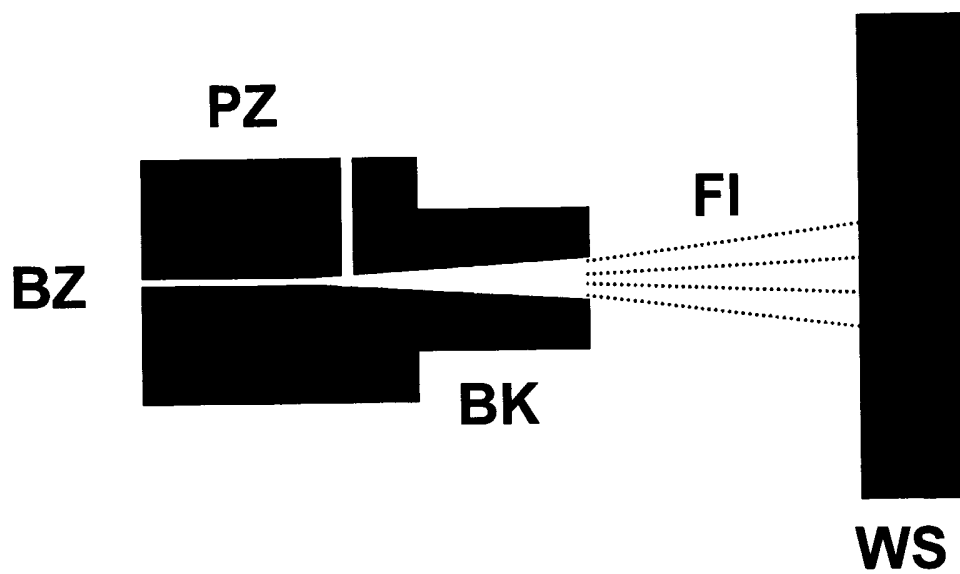


Fig. 2

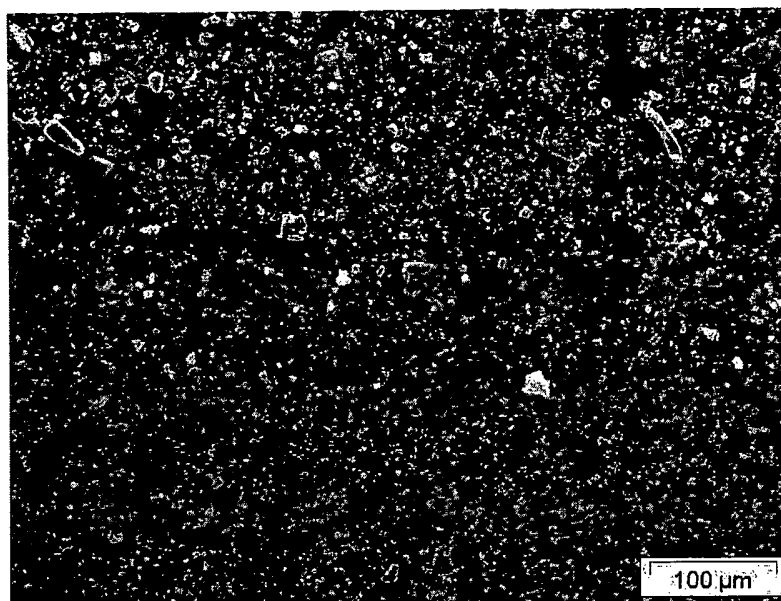


Fig. 3

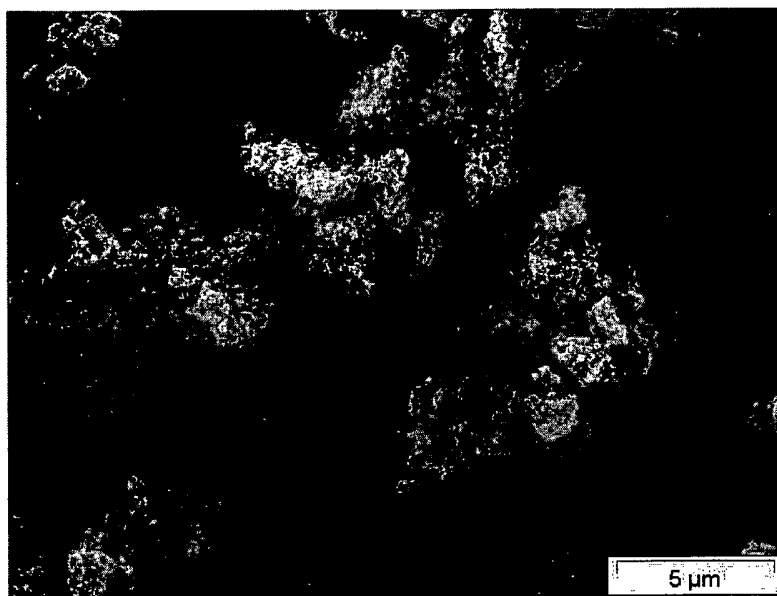


Fig. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C09K3/18 B08B17/00

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 C09K B08B

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application the whole document ---	12-14, 16
X	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4 August 1999 (1999-08-04) cited in the application the whole document ---	12-14, 16
A	US 4 388 373 A (LONGO FRANK N ET AL) 14 June 1983 (1983-06-14) the whole document ---	1-16
A	EP 1 043 380 A (SHOWA DENKO KK) 11 October 2000 (2000-10-11) the whole document ---	1-16
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> *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 | <ul style="list-style-type: none"> *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family |
|---|---|

Date of the actual completion of the international search

16 December 2003

Date of mailing of the international search report

23/12/2003

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

Authorized officer
 Swiatek, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT, LI. J3/06681

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 231 (C-135), 17 November 1982 (1982-11-17) & JP 57 134561 A (HITACHI NETSUKIGU KK), 19 August 1982 (1982-08-19) abstract -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern Application No

PCT/EP 03/06681

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T	15-01-1999
			AU 3165595 A	04-03-1996
			CZ 9700245 A3	14-05-1997
			DE 59504640 D1	04-02-1999
			DK 772514 T3	23-08-1999
			WO 9604123 A1	15-02-1996
			EP 0772514 A1	14-05-1997
			ES 2128071 T3	01-05-1999
			HU 75807 A2	28-05-1997
			JP 10507695 T	28-07-1998
			PL 318260 A1	26-05-1997
EP 0933388	A	04-08-1999	DE 19803787 A1	05-08-1999
			AT 226227 T	15-11-2002
			CA 2260470 A1	30-07-1999
			DE 59805966 D1	21-11-2002
			DK 933388 T3	24-02-2003
			EP 0933388 A2	04-08-1999
			JP 11286047 A	19-10-1999
US 4388373	A	14-06-1983	CA 1184685 A1	26-03-1985
			DE 3274990 D1	12-02-1987
			DE 66782 T1	15-09-1983
			EP 0066782 A2	15-12-1982
			JP 58013666 A	26-01-1983
EP 1043380	A	11-10-2000	CA 2309957 A1	20-05-1999
			EP 1043380 A1	11-10-2000
			CN 1301290 T	27-06-2001
			WO 9924523 A1	20-05-1999
JP 57134561	A	19-08-1982	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 03/06681

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09K3/18 B08B17/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09K B08B

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	12-14, 16
X	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4. August 1999 (1999-08-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	12-14, 16
A	US 4 388 373 A (LONGO FRANK N ET AL) 14. Juni 1983 (1983-06-14) das ganze Dokument ---	1-16
A	EP 1 043 380 A (SHOWA DENKO KK) 11. Oktober 2000 (2000-10-11) das ganze Dokument ---	1-16
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Swiatek, R

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 006, no. 231 (C-135), 17. November 1982 (1982-11-17) & JP 57 134561 A (HITACHI NETSUKIGU KK), 19. August 1982 (1982-08-19) Zusammenfassung -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen zur selben Patentfamilie gehören

Internat ; Aktenzeichen

PCT/EP 03/06681

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
WO 9604123	A	15-02-1996	AT 174837 T	15-01-1999			
			AU 3165595 A	04-03-1996			
			CZ 9700245 A3	14-05-1997			
			DE 59504640 D1	04-02-1999			
			DK 772514 T3	23-08-1999			
			WO 9604123 A1	15-02-1996			
			EP 0772514 A1	14-05-1997			
			ES 2128071 T3	01-05-1999			
			HU 75807 A2	28-05-1997			
			JP 10507695 T	28-07-1998			
			PL 318260 A1	26-05-1997			

			EP 0933388	A	04-08-1999	DE 19803787 A1	05-08-1999
AT 226227 T	15-11-2002						
CA 2260470 A1	30-07-1999						
DE 59805966 D1	21-11-2002						
DK 933388 T3	24-02-2003						
EP 0933388 A2	04-08-1999						
JP 11286047 A	19-10-1999						

US 4388373	A	14-06-1983	CA 1184685 A1	26-03-1985			
			DE 3274990 D1	12-02-1987			
			DE 66782 T1	15-09-1983			
			EP 0066782 A2	15-12-1982			
			JP 58013666 A	26-01-1983			

EP 1043380	A	11-10-2000	CA 2309957 A1	20-05-1999			
			EP 1043380 A1	11-10-2000			
			CN 1301290 T	27-06-2001			
			WO 9924523 A1	20-05-1999			

JP 57134561	A	19-08-1982	KEINE				