

(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
1. Juni 2006 (01.06.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/056285 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C09D 183/16 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/011425

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Oktober 2005 (25.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 056 394.2
23. November 2004 (23.11.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH];
Rothausstrasse 61, Ch-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRAND, Stefan**
[DE/DE]; Bahnhofstrasse 28, 69493 Hirschberg-Leuter-
shausen (DE). **DIERDORF, Andreas** [DE/DE]; Usinger
Strasse 16F, 65719 Hofheim/Ts. (DE). **LIEBE, Hubert**
[DE/DE]; Odenwaldblick 52, 65207 Wiesbaden (DE).
WACKER, Andreas [DE/DE]; Karl-Ludwig-Strasse 14,
68165 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **MIKULECKY, Klaus**; Clariant GmbH, Patente,
Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach
(DE).

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

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

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: POLYSILAZANE-BASED COATING AND USE THEREOF FOR COATING FILMS, ESPECIALLY POLYMER
FILMS

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNG AUF POLYSILAZANBASIS SOWIE DEREN VERWENDUNG ZUR BESCHICHTUNG
VON FOLIEN, INSBESONDERE POLYMERFOLIEN

(57) Abstract: The invention relates to a coating for coating films, which comprises, dissolved in a solvent, polysilazane or a
mixture of polysilazanes of general formula (I) $-(SiR'R''-NR''')_n-$, wherein R' , R'' , R''' are the same or different and independently
represent hydrogen or an optionally substituted alkyl, aryl or (trialkoxysilyl)alkyl group, wherein n is an integer and is selected in
such a manner that the polysilazane has a number average molecular weight of 150 to 150.000 g/mol, and at least one catalyst. The
invention also relates to a method for coating films, especially polymer films, to coated films and to film composites.

(57) Zusammenfassung: Beschichtung zur Beschichten von Folien enthaltend eine Lösung eines Polysilazans oder eine Mischung
von Polysilazanen der allgemeinen Formel (I) $-(SiR'R''-NR''')_n-$ wobei R' , R'' , R''' gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig
voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl- oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es
sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150
bis 150.000 g/mol aufweist, in einem Lösemittel und mindestens einen Katalysator. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren
zum Beschichten von Folien, insbesondere Polymerfolien, sowie beschichtete Folien und Folienverbunde.



WO 2006/056285 A1

Beschreibung

Beschichtung auf Polysilazanbasis sowie deren Verwendung zur Beschichtung von Folien, insbesondere Polymerfolien

5

Die vorliegende Erfindung betrifft die eine Beschichtung auf Polysilazanbasis sowie deren Verwendung zur kontinuierlichen Beschichtung von Folien, insbesondere Polymerfolien sowie ein Verfahren zur kontinuierlichen Beschichtung von Folien mit Polysilazanen.

10

Folien aus Kunststoffen spielen eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Technik sowie für Gegenstände des täglichen Bedarfs.

Dabei werden je nach Anwendung an die Eigenschaften der Folien immer höhere Anforderungen gestellt. Im Bereich der Verpackungsmaterialien ist dies zum Beispiel eine Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxid oder Wasser. Bei technischen Folien wird beispielsweise eine höhere Kratzfestigkeit, Chemikalienbeständigkeit oder eine UV-Schutzwirkung gefordert.

15

Anforderungen an eine Barrierewirkung werden vor allem im Bereich der Verpackungsmaterialien gestellt. Stand der Technik sind verschiedene Verfahren, um die unzureichende Sperrwirkung der reinen Polymere zu verbessern. Bei der Herstellung so genannter Folienverbunde werden mehrere Folien, von denen mindestens eine aus einem Material mit einer erhöhten Barrierewirkung besteht durch Co-Extrusion, Laminieren oder Kaschieren zusammengefügt.

20

25

Ein Folienmaterial mit einer erhöhten Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff ist beispielsweise EVOH. Dieses Polymer hat allerdings den Nachteil, dass die Sperrwirkung der Polymerfolie feuchtigkeitsabhängig ist und bei hohen Luftfeuchtigkeiten stark abnimmt.

30

Durch Vakuumbedampfung lassen sich Barrierschichten auf Polymerfolien auftragen. Dabei kann es sich um metallische Schichten, wie beispielsweise

Aluminium oder oxidische Schichten wie Al_2O_3 oder SiO_x handeln. Mit Aluminium bedampfte Folien haben den Nachteil, dass diese nicht transparent sind. Die Herstellung von transparenten Beschichtungen wie SiO_x über das Chemical Vapor Deposition (CVD) Verfahren ist sehr aufwendig und daher mit einem enormen apparativen und finanziellen Aufwand verbunden. Darüber hinaus können die nicht-stöchiometrischen SiO_x -Schichten eine Gelbfärbung aufweisen, die nicht gewünscht ist.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Polysilazane auf Kunststoffen die Barrierewirkung erhöhen können, jedoch sind bisher nur Verfahren zur Beschichtung und Härtung bekannt, bei denen die mit Polysilazan beschichteten Kunststoffe über einen längeren Zeitraum bei erhöhter Temperatur, Feuchtigkeit oder mit bestimmten Chemikalien behandelt werden muss, so dass diese sich nicht für einen kontinuierlichen, wirtschaftlichen Prozess zur Folienbeschichtung eignen.

US 5,747,623 beschreibt die Herstellung von keramischen Schichten aus Polysilazanen. In den Beispielen 20 und 21 wird auch die Beschichtung von PET-Folien mit Perhydropolysilazan erwähnt. Die Aushärtung der Beschichtung erfolgt durch Erhitzen auf 150°C für eine Stunde gefolgt von einer dreistündigen Behandlung in verdünnter Salzsäure bzw. bei 95°C und 80 % relativer Luftfeuchte. Beide Methoden sind für ein industrielles Verfahren zur Beschichtung von Polymerfolien ungeeignet.

JP-81 74 763 beschreibt ein Verpackungsmaterial, das mit einer Schutzschicht aus Perhydropolysilazan versehen ist. Dabei wird nicht genau spezifiziert, um welche Polysilazanlösung es sich handelt und ob sie einen Katalysator enthält. Die Härtung der Beschichtung erfolgt durch Trocknen und anschließendes Kalzinieren in einer oxidativen Atmosphäre. Über die genauen Bedingungen, die zur Aushärtung benötigt werden, werden in den Beispielen keine Angaben gemacht.

JP-100 16 150 beschreibt die Verwendung eines Polysilazans zur Erzeugung einer Barrierschicht auf einer Polymerfolie. In dem beschriebenen Beispiel erfolgt

die Konditionierung des Polysilazans innerhalb einer Zeitdauer von 150 h bei einer Temperatur von 60-70°C. Dieses Verfahren ist somit ungeeignet, um im industriellen Maßstab für Folienbeschichtungen verwendet zu werden.

JP-93 00 522 beschreibt die Verwendung eines Polysilazans zur Herstellung einer Barrierschicht auf einem bioabbaubaren Polymer. Im Beispiel 20 wird die Applikation des Polysilazans beschrieben. Die Härtung erfolgt in einen zweistufigen Prozess, zunächst innerhalb 1 h bei 120°C, gefolgt von einem Konditionierungsschritt bei 80°C und 90 % relativer Luftfeuchtigkeit innerhalb von 2 h. Auch dieses Verfahren stellt keinen wirtschaftlichen Beschichtungsprozess für eine industrielle Folienbeschichtung dar.

EP-781 815 A1 beschreibt Verfahren zur Herstellung einer keramischen Beschichtung ausgehend von Polysilazanen. In den Beispielen 27 bis 59 wird auch die kontinuierliche Beschichtung von Polymerfolien beschrieben. Dabei werden verschiedene Methoden zur Konditionierung der Beschichtung beschrieben, die aus einer Kombination von zwei von insgesamt vier möglichen Schritten bestehen.

Ein Konditionierungsschritt ist das Durchfahren einer Trocknungszone bei erhöhter Temperatur, die zusätzlich Wasserdampf enthält. Alternativ kann die Trocknungszone anstatt des Wasserdampfes auch verschiedene gasförmige Chemikalien (Wasserstoffperoxid, Chlorwasserstoff, Essigsäure oder Amine) enthalten. Ein dritter möglicher Schritt ist das Durchfahren eines Tauchbades (gefüllt mit Wasser, anorganischen oder organischen Säuren, Natronlauge, Aminen oder Wasserstoffperoxid). Letztlich ist die Lagerung der beschichteten Folie unter definierten Klimabedingungen über einen längeren Zeitraum ein Schritt zur Konditionierung.

Die beschriebenen Methoden zur Konditionierung der Polysilazanbeschichtung sind zum einen sehr zeitaufwendig, da die einzelnen Schritte zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden benötigen und damit für einen industriellen kontinuierlichen Beschichtungsprozess nicht rentabel sind. Zudem ist die Behandlung der Folie mit nicht unbedenklichen Chemikalien, die in einem aufwendigen Prozess aufgebracht werden müssen, problematisch. Solche Verfahren erfordern einen großen apparativen Aufwand, wobei sich zusätzlich die

Problematik des Recyclings bzw. der Entsorgung der verwendeten Chemikalien ergibt, zudem müssen überschüssige Chemikalien von der Polymerfolie abgewaschen werden, was einen zusätzlichen Arbeitsschritt notwendig macht.

Alle diese Verfahren weisen als Gemeinsamkeit auf, dass mit Polysilazanen zwar

- 5 Barrierschichten auf Polymermaterialien aufgebracht werden können, die Aushärtung der Beschichtung erfordert aber so lange Prozesszeiten bzw. ist technisch so aufwendig, dass sie für einen technischen Prozess, der einen hohen Durchsatz erfordert, um wirtschaftlich sein zu können, ungeeignet sind.

- 10 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine Beschichtung für Folien, insbesondere für Polymerfolien auf Polysilazanbasis zu entwickeln, mit der bestimmte anwendungstechnisch relevante Eigenschaften der Folien verbessert werden können und die zudem in einem kontinuierlichen Beschichtungsverfahren kostengünstig und schnell auf die Folie aufgetragen
15 werden kann.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Beschichtungen auf Polysilazanbasis in einem kontinuierlichen Beschichtungsprozess, der nur einen kurzen Trocknungsschritt beinhaltet, innerhalb kurzer Prozesszeiten auf Folien
20 aufgetragen und konditioniert werden können, und gleichzeitig bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften bei Folien, insbesondere Polymerfolien, wie Barrierewirkung, Chemikalienbeständigkeit, UV-Absorption oder Kratzfestigkeit verbessert werden.

- 25 Gegenstand der Erfindung ist daher eine Beschichtung zum Beschichten von Folien enthaltend eine Lösung eines Polysilazans oder eine Mischung von Polysilazanen der allgemeinen Formel 1

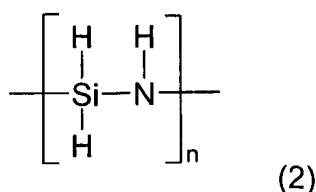


30

wobei R', R'', R''' gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl- oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt

und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, in einem Lösemittel und mindestens einen Katalysator.

- 5 Besonders geeignet sind dabei solche Polysilazane, in denen R', R'', R''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, Vinyl oder 3-(Triethoxysilyl)propyl, 3-(Trimethoxysilylpropyl) stehen.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform werden Perhydropolysilazane der Formel 2 für die erfindungsgemäße Beschichtung verwendet.



- 15 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Beschichtung Polysilazane der Formel (3),



- 20 wobei R', R'', R''', R*, R** und R*** unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Vinyl oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n und p um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.

25

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen in denen

- R', R''' und R*** für Wasserstoff und R'', R* und R** für Methyl stehen;
- R', R''' und R*** für Wasserstoff und R'', R* für Methyl und R** für Vinyl stehen;
- 30 - R', R'', R* und R*** für Wasserstoff und R'' und R** für Methyl stehen.

Ebenfalls bevorzugt werden ebenfalls Polysilazane der Formel (4) eingesetzt



- 5 wobei R', R'', R''', R*, R**, R***, R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Vinyl oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n, p und q um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.

10

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen in denen

- R', R''' und R*** für Wasserstoff und R'', R*, R** und R² für Methyl, R³ für (Triethoxysilyl)propyl und R¹ für Alkyl oder Wasserstoff stehen.

- 15 Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren, bei dem Folien kontinuierlich mit einer Polysilazanlösung beschichtet werden. Der Auftrag der Polysilazanlösung auf die Polymerfolie kann dabei beispielsweise durch Walzenauftrag, Tauchen oder Spritzen erfolgen.

- 20 Schließlich sind die erfindungsgemäß beschichteten Polymerfolien Gegenstand der Erfindung.

Die Härtung der Polysilazane im kontinuierlichen Folien-Beschichtungsverfahren erfolgt entweder durch das Durchfahren eines Ofens oder das Passieren einer

- 25 Trocknungsstrecke die mit IR-, oder NIR-Strahlern ausgestattet ist. Dabei wird im Wellenlängenbereich von 12 bis 1,2 Mikrometer bzw. 1,2 bis 0,8 Mikrometer gearbeitet. Die Strahlungsintensitäten liegen vorzugsweise im Bereich von 5 bis 1000 kW/m². Die Temperatur bzw. die Verweilzeit im Ofen bzw. die Strahlungsintensität der IR- oder NIR-Strahler wird dabei so eingestellt, dass es zu
- 30 keiner überhöhten Erwärmung und damit zur Beschädigung des temperaturempfindlichen Polymermaterials kommt.

Polysilazane zeigen eine sehr gute Haftung auf verschiedensten Untergründen,

auch auf polymeren organischen Materialien. Geeignete Polymerfolien können beispielsweise aus Polyolefinen wie Polyethylen, Polypropylen, Polyestern wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat (PEN), Polyamiden, PVC, Polycarbonat, PMMA oder aus Copolymeren der genannten Polymermaterialien
5 bestehen.

Auch kann die Polymerfolie bereits über eine dünne SiO_x Schicht, die über einen vorangegangenen Prozess aufgebracht wurde, verfügen, ohne dass es zu einer Beeinträchtigung der Haftung kommt.

10 Die Polysilazanlösung wird in einem kontinuierlichen Verfahren appliziert, d.h. der Auftrag auf die Folie erfolgt zum Beispiel über einen Walzenauftrag, Tauchen oder durch Aufsprühen. Dabei kann der Auftrag entweder auf einer Seite der Folie oder gleichzeitig auf Vorder- und Rückseite erfolgen.

15 Ein besonders einfaches Verfahren zur einseitigen Beschichtung einer Polymerfolie, stellt das Durchziehen durch ein Tauchbad über eine Umlenkrolle dar. Dabei wird die eine Seite der Folie von der Walze abgedeckt und nur die andere Seite von der Polysilazanlösung benetzt.

20 Ein weiteres gängiges Verfahren zur Folienbeschichtung ist der Auftrag über eine oder mehrere Walzen. Dabei wird die Polysilazanlösung auf eine Walze aufgebracht, die die Lösung direkt oder indirekt auf die Polymerfolie überträgt.

25 Die Konditionierung der Polysilazanbeschichtung erfolgt in einem kontinuierlichen Trocknungsprozess, entweder in einem Ofen oder durch IR- oder NIR-Strahlung. Zusätzlich ist es möglich, die Folie vor, während oder nach der Trocknung einer Atmosphäre mit erhöhter Luftfeuchtigkeit auszusetzen. Die Luftfeuchtigkeit während dieses Schrittes beträgt 50 und 100 % relativer Luftfeuchte, bevorzugt 60
30 bis 80 % relativer Luftfeuchte.

Der Trocknungsprozess erfolgt dabei im Verlauf von sehr kurzer Zeit, d.h. weniger als einer Minute, bevorzugt weniger als 30 Sekunden.

Durch geeignete Wahl der Trocknertemperaturen bzw. IR-Trocknertemperaturen und Bandgeschwindigkeiten können die Polymerfolien auf Basis von Polyolefinen wie Polyethylen, Polypropylen, Polyestern wie Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylennaphthalat (PEN), Polyamiden, PVC, Polycarbonat, PMMA oder aus

5 Copolymeren der genannten Polymermaterialien einfach getrocknet werden, wobei die resultierende Folie gute Barrierewerte erzielt.

Insbesondere kann bei einer PET-Folie durch geeignete Foliengeschwindigkeiten und entsprechender Strahlerleistung eine Aushärtung der Polysilazanschicht bei Temperaturen zwischen 50 – 100°C, insbesondere 80 – 90°C innerhalb von 10 -

10 120 Sekunden, insbesondere 20 - 30 Sekunden erfolgen.

Durch diese kurzen Prozesszeiten ist es möglich, über die Dimensionierung der Trocknungsstrecke einen hohen Durchsatz zu erreichen. Bei einer Trocknungsstrecke von 10 m Länge und einer Verweilzeit von 60 Sekunden kann

15 beispielsweise mit einer Geschwindigkeit von 10 m/min beschichtet werden. Im Falle einer Verdopplung der Länge der Strecke auf 20 m und einer kürzeren Verweilzeit von lediglich 15 Sekunden, werden beispielsweise 80 m/min erreicht. Im Falle einer weiteren Halbierung der Verweilzeit erhöht sich die Geschwindigkeit auf 160 m/min.

20

Der Prozess der Folienbeschichtung kann wiederholt werden, um mehrere Funktionsschichten auf der Polymerfolie übereinander aufzubringen.

Mit der erfindungsgemäßen Polysilazanbeschichtung ist es möglich, verschiedene

25 anwendungstechnisch relevante Eigenschaften einer Polymerfolie zu verbessern. Die nach der Aushärtung erzeugten Schichten weisen in sehr dünnen Schichtdicken eine sehr gute Schutzwirkung gegenüber Sauerstoff-, Kohlendioxid oder Wasserdampfpermeation auf.

30 Außerdem können dickere Schichten die Kratzfestigkeit von empfindlichen Polymerfolien verbessern, beispielsweise auf Polycarbonat oder PMMA. Darüber hinaus wird die Chemikalienbeständigkeit der Folien deutlich verbessert, zum Beispiel von Polycarbonatfolien, die sehr empfindlich gegenüber organischen

Lösemitteln sind.

Schließlich können durch Zusatz von Additiven, wie beispielsweise Nanopartikeln weitere anwendungstechnisch interessante Eigenschaften erzeugt werden, wie
5 beispielsweise eine UV-absorbierende Funktion durch Zugabe von feinteiligem Zinkoxid oder Titandioxid.

Die ausgehärtete Polysilazanbeschichtung weist üblicherweise eine Schichtdicke von 0,02 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 5, besonders bevorzugt 0,2 bis 3 Mikrometern
10 auf.

Als Lösemittel für die Beschichtung auf Polysilazanbasis eignen sich besonders organische Lösemittel, die kein Wasser sowie keine reaktiven Gruppen (wie Hydroxyl- oder Amingruppen) enthalten. Dabei handelt es sich beispielsweise um
15 aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ketone wie Aceton oder Methylethylketon, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dibutylether, sowie Mono- und Polyalkylenglykoldialkylether (Glymes) oder Mischungen aus diesen Lösemitteln.

20 Weiterer Bestandteil der Polysilazanbeschichtung können Additive, die z.B. Viskosität der Formulierung, Untergrundbenetzung, Filmbildung oder das Ablüftverhalten beeinflussen oder anorganische Nanopartikel wie beispielsweise SiO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder Al_2O_3 sein.

25 Bei den verwendeten Katalysatoren kann es sich beispielsweise um organische Amine, Säuren oder Metalle oder Metallsalze oder um Gemische dieser Verbindungen handeln. Der Katalysator wird vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 %, insbesondere 0,1 bis 6 %, bezogen auf das Gewicht des Polysilazans eingesetzt.

30

Beispiele für Aminkatalysatoren sind Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethylamin, Diethylamin, Triethylamin, n-Propylamin, Isopropylamin, Di-n-propylamin, Di-isopropylamin, Tri-n-propylamin, n-Butylamin, Isobutylamin,

Di-n-butylamin, Di-isobutylamin, Tri-n-butylamin, n-Pentylamin, Di-n-pentylamin, Tri-n-pentylamin, Dicyclohexylamin, Anilin, 2,4-Dimethylpyridin, 4,4-Trimethylenbis-(1-methylpiperidin), 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octan, N,N-Dimethylpiperazin, cis-2,6-Dimethylpiperazin, trans-2,5-Dimethylpiperazin, 5 4,4-Methylenbis(cyclohexylamin), Stearylamin, 1,3-di-(4-Piperidyl)propan, N,N-Dimethylpropanolamin, N,N-Dimethylhexanolamin, N,N-Dimethyloctanolamin, N,N-Diethylethanolamin, 1-Piperidinethanol, 4-Piperidinol.

Beispiele für organische Säuren sind Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, 10 Valeriansäure, Kapronsäure.

Beispiele für Metalle und Metallverbindungen sind Palladium, Palladiumacetat, Palladiumacetylacetonat, Palladiumpropionat, Nickel, Nickelacetylacetonat, Silberpulver, Silberacetylacetonat, Platin, Platinacetylacetonat, Ruthenium, Rutheniumacetylacetonat, Rutheniumcarbonyl, Gold, Kupfer, 15 Kupferacetylacetonat, Aluminiumacetylacetonat, Aluminiumtris(ethylacetoacetat).

Je nach verwendetem Katalysatorsystem spielt die Gegenwart von Feuchtigkeit oder von Sauerstoff eine Rolle bei der Aushärtung der Beschichtung. So kann durch Wahl eines geeigneten Katalysatorsystems die schnelle Härtung bei hoher 20 oder niedriger Luftfeuchtigkeit bzw. bei hohem oder niederem Sauerstoffgehalt erreicht werden.

Vor dem Aufbringen der Beschichtung kann zunächst eine Primerschicht, die zur Verbesserung der Haftung der Polysilazanschicht auf der Polymerfolie beitragen kann, aufgebracht werden. Typische Primer sind solche auf Silanbasis wie 25 beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyl-trimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, Bis(3-triethoxy-silylpropyl)amin, N-(n-Butyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan. 30

Außerdem ist es möglich, die Folie vor der Beschichtung in anderer Weise vorzubehandeln, wie beispielsweise durch Beflammung, Corona-Behandlung oder Plasma-Vorbehandlung.

In gleicher Weise können bereits fertig vorgeprimerte Folien verwendet werden, die im Zuge der Herstellung oder danach bereits mit einer Beschichtung versehen wurden, die die Haftung oder Benetzung der Polysilazanlösung verbessert.

- 5 Die erfindungsgemäß mit Polysilazan beschichteten Polymerfolien eignen sich ebenfalls dazu, Folienverbunde herzustellen. Dabei werden zwei oder mehrere Folien zu einem Verbundmaterial zusammengefügt, das über bestimmte anwendungstechnische Eigenschaften verfügt, dies ist vor allem für Verpackungsfolien von Relevanz.

Beispiele

Bei den verwendeten Perhydropolysilazanen handelt es sich um Produkte der Fa. Clariant Japan K.K. Dabei handelt es sich entweder um Lösungen in Xylol

- 5 (Bezeichnung NP) oder Di-n-butylether (Bezeichnung NL). Die Lösungen enthalten als Katalysatoren entweder Amine, Metalle oder Metallsalze.

In den folgenden Beispielen sind Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen.

10

Beispiel 1 (Kontinuierliche Beschichtung einer PET-Folie)

Eine PET-Folie von 23 Mikrometern Dicke wird mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min kontinuierlich über eine Umlenkrolle durch eine Tauchwanne, die mit einer

15 Mischung aus einer 20%igen Perhydropolysilazanolösung NP110-20 (Clariant Japan), die mit Butylacetat auf eine Konzentration von 5 % herunter verdünnt wurde, gefüllt ist, gezogen. Bei diesem Verfahren kommt nur die Vorderseite der Folie mit der Perhydropolysilazanolösung in Berührung, die Rückseite wird durch die Umlenkrolle verdeckt. Anschließend wird die Folie durch einen

- 20 Infrarottrocknungskanal mit einer Länge von 60 cm geführt. Die Verweilzeit in dem Trocknungskanal beträgt somit ca. 12 Sekunden, die Folie wird dabei auf eine Temperatur von 60°C erhitzt. Es resultiert eine klare und transparente, einseitig beschichtete Folie. Die Dicke der Beschichtung beträgt ca. 500 nm.

- 25 Die Sauerstoffpermeabilität einer so beschichteten Folie wird mit einem MOCON Oxtrans-Gerät bei 0 % relativer Luftfeuchte bestimmt. Der gemessene Wert beträgt 14 ml/(d m² bar). Eine unbeschichtete Folie weist im Vergleich dazu eine Sauerstoffpermeabilität von 85 ml/(d m² bar) auf.

Beispiel 2:

30

Eine PET-Folie von 23 Mikrometern Dicke wird mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min kontinuierlich über eine Umlenkrolle durch eine Tauchwanne gezogen, in der sich eine 5 %ige Perhydropolysilazanolösung [hergestellt aus einer 20 %igen

Perhydropolysilazanolösung NL120 A-20 (Clariant Japan) und Dibutylether] befindet. Bei diesem Verfahren kommt nur die Vorderseite der Folie mit der Perhydropolysilazanolösung in Berührung, die Rückseite wird durch die Umlenkrolle verdeckt. Anschließend wird die Folie durch einen Infrarottrocknungskanal mit einer Länge von 60 cm geführt. Die Verweilzeit in dem Trocknungskanal beträgt somit ca. 12 Sekunden, die Folie wird dabei auf eine Temperatur von 60°C erhitzt. Es resultiert eine klare und transparente, einseitig beschichtete Folie. Die Dicke der Beschichtung beträgt ca. 500 nm.

Die Sauerstoffpermeabilität einer so beschichteten Folie wird mit einem MOCON Oxtrans-Gerät bei 0 % relativer Luftfeuchte bestimmt. Der gemessene Wert beträgt 12 ml/(d m² bar).

Beispiel 3 (Kontinuierliche Beschichtung einer PET-Folie)

Eine PET-Folie von 23 Mikrometern Dicke auf die zuvor im Hochvakuum eine SiO_x Schicht aufgebracht wurde, wird mit einer Geschwindigkeit von 3 m/min kontinuierlich über eine Umlenkrolle durch eine Tauchwanne gezogen, in der sich eine 5 %ige Perhydropolysilazanolösung [hergestellt aus einer 20 %igen Perhydropolysilazanolösung NL120 A-20 (Clariant Japan) und Dibutylether] befindet. Bei diesem Verfahren kommt nur die Vorderseite der Folie mit der Perhydropolysilazanolösung in Berührung, die Rückseite wird durch die Umlenkrolle verdeckt. Anschließend wird die Folie durch einen Infrarottrocknungskanal mit einer Länge von 60 cm geführt. Die Verweilzeit in dem Trocknungskanal beträgt somit ca. 12 Sekunden, die Folie wird dabei auf eine Temperatur von 60°C erhitzt. Es resultiert eine klare und transparente, einseitig beschichtete Folie. Die Dicke der Beschichtung beträgt ca. 500 nm.

Die Sauerstoffpermeabilität einer so beschichteten Folie wird mit einem MOCON Oxtrans-Gerät bei 0 % relativer Luftfeuchte bestimmt. Der gemessene Wert beträgt 1,0 ml/(d m² bar).

Eine Folie, die lediglich über eine im Hochvakuum aufgebrachte SiO_x Schicht verfügt, zeigt im Vergleich dazu eine Sauerstoffpermeabilität von 2,5 ml/(d m² bar).

Beispiel 4

Analog 2, jedoch mit einer reduzierten Foliengeschwindigkeit, so dass sich eine Verweilzeit von 20 Sekunden im IR Trocknungskanal ergibt. Die Folie wird dabei
5 auf eine Temperatur von 80°C erhitzt. Es resultiert eine klare und transparente, einseitig beschichtete Folie. Die Dicke der Beschichtung beträgt ca. 500 nm. Die Sauerstoffpermeabilität einer so beschichteten Folie wird mit einem MOCON Oxtrans-Gerät bei 0 % relativer Luftfeuchte bestimmt. Der gemessene Wert beträgt 9 ml/(d m² bar).

10

Beispiel 5:

Analog 2, jedoch mit einer reduzierten Foliengeschwindigkeit, so dass sich eine Verweilzeit von 28 Sekunden im IR Trocknungskanal ergibt. Die Folie wird dabei
15 auf eine Temperatur von 86°C erhitzt. Es resultiert eine klare und transparente, einseitig beschichtete Folie. Die Dicke der Beschichtung beträgt ca. 500 nm. Die Sauerstoffpermeabilität einer so beschichteten Folie wird mit einem MOCON Oxtrans-Gerät bei 0 % relativer Luftfeuchte bestimmt. Der gemessene Wert beträgt 7 ml/(d m² bar).

20

Beispiel 6:

Analog 2, jedoch mit einer erhöhten Foliengeschwindigkeit, so dass sich eine Verweilzeit von 10 Sekunden im IR Trocknungskanal ergibt. Die Folie wird dabei
25 auf eine Temperatur von 55°C erhitzt. Es resultiert eine klare und transparente, einseitig beschichtete Folie. Die Dicke der Beschichtung beträgt ca. 500 nm. Die Sauerstoffpermeabilität einer so beschichteten Folie wird mit einem MOCON Oxtrans-Gerät bei 0 % relativer Luftfeuchte bestimmt. Der gemessene Wert beträgt 20 ml/(d m² bar).

Beispiel 7:

Analog 3, jedoch mit einer reduzierten Foliengeschwindigkeit, so dass sich eine Verweilzeit von 22 Sekunden im IR Trocknungskanal ergibt. Die Folie wird dabei
5 auf eine Temperatur von 82°C erhitzt. Es resultiert eine klare und transparente, einseitig beschichtete Folie. Die Dicke der Beschichtung beträgt ca. 500 nm. Die Sauerstoffpermeabilität einer so beschichteten Folie wird mit einem MOCON Oxtrans-Gerät bei 0 % relativer Luftfeuchte bestimmt. Der gemessene Wert beträgt 0,8 ml/(d m² bar).

Patentansprüche

1. Beschichtung zum Beschichten von Folien enthaltend eine Lösung eines Polysilazans oder eine Mischung von Polysilazanen der allgemeinen Formel 1

5

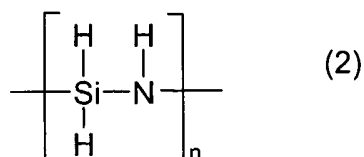


wobei R', R'', R''' gleich oder unterschiedlich sind und unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl- oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist, in einem Lösemittel und mindestens einen Katalysator.

10

15 2. Beschichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R', R'', R''' unabhängig voneinander für einen Rest aus der Gruppe Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, Phenyl, Vinyl oder 3-(Triethoxysilyl)propyl, 3-(Trimethoxysilylpropyl) stehen.

20 3. Beschichtung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polysilazan der Formel (1) um ein Perhydropolysilazan der Formel 2



handelt.

25

4. Beschichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polysilazan der Formel (3) handelt,



30

wobei R', R'', R''', R*, R** und R*** unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Vinyl oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n und p um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.

5. Beschichtung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass
- R', R''' und R*** für Wasserstoff und R'', R* und R** für Methyl stehen;
 - R', R''' und R*** für Wasserstoff und R'', R* für Methyl und R** für Vinyl stehen; oder
 - R', R'', R* und R*** für Wasserstoff und R'' und R** für Methyl stehen.

6. Beschichtung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polysilazan der Formel (4) handelt,



wobei R', R'', R''', R*, R**, R***, R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl-, Vinyl oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n, p und q um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000 g/mol aufweist.

7. Beschichtung gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R', R''' und R*** für Wasserstoff und R'', R*, R** und R² für Methyl, R³ für (Triethoxysilyl)propyl und R¹ für Alkyl oder Wasserstoff stehen.

8. Beschichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polysilazanlösung 0,1 bis 50 Gew.-% des Polysilazans, bevorzugt 1 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% enthält.

9. Beschichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,

dadurch gekennzeichnet, dass die Perhydropolysilazanlösung 0,01 bis 10 Gew.-% eines Katalysators enthält.

10. Beschichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als
5 Katalysatoren organische Amine, Säuren, Metalle, Metallsalze oder Gemische dieser Verbindungen eingesetzt werden.

11. Beschichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als Lösemittel wasserfreie organische Lösemittel,
10 die keine reaktiven Gruppen enthalten verwendet werden.

12. Verwendung der Beschichtung gemäß mindestens einer der Ansprüche 1
bis 11 zur Beschichtung von Polymerfolien.

15 13. Verfahren zur kontinuierlichen Beschichtung von Folien, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung enthaltend ein Polysilazan oder eine Mischung von Polysilazanen der Formel (1),



20

wobei R', R'', R''' gleich oder unterschiedlich sind und entweder für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten Alkyl-, Aryl- oder (Trialkoxysilyl)alkyl-Rest stehen, wobei es sich bei n um eine ganze Zahl handelt und n so bemessen ist, dass das Polysilazan ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 150 bis 150.000
25 g/mol aufweist, in einem Lösemittel und mindestens einen Katalysator auf eine Folie aufbringt wird und anschließend eine Trocknungsstrecke durchlaufen lässt .

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung durch Temperaturbehandlung. IR- oder NIR-Strahlung erfolgt.

30

15. Verfahren nach Anspruch 13 und/oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Trocknungsprozess innerhalb eines Zeitraumes von weniger als 60 Sekunden, bevorzugt weniger als 30 Sekunden erfolgt.

16. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den zu beschichtenden Folien um Polymerfolien handelt.

5 17. Polymerfolie, beschichtet mit einer Beschichtung gemäß mindestens einer der Ansprüche 1 bis 11.

10 18. Polymerfolie gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polymer um ein Polyolefin, Polyester, Polyamid, Polycarbonat, PMMA oder PVC handelt.

19. Polymerfolie nach Anspruch 17 und/oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Schichtdicke im Bereich von 0,02 bis 10 Mikrometern aufweist.

15

20. Folienverbund, dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere Polymerfolien gemäß mindestens einer der Ansprüche 17 bis 19, mit einer oder mehreren anderen Polymerfolien zu einem Folienverbund zusammengefügt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2005/011425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D183/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09D C08K

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 899 091 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 3 March 1999 (1999-03-03) paragraphs '0168!', '0169!; example 6 -----	1-11
X	EP 1 170 336 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 9 January 2002 (2002-01-09) examples 1,2 -----	1-11
X	US 2003/164113 A1 (SUZUKI TADASHI) 4 September 2003 (2003-09-04) paragraphs '0018!', '0019!', '0024! - '0026!', '0033! - '0035!; examples ----- -/--	1-11

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

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

E earlier document but published on or after the international filing date

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

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

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

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

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

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

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 March 2006

Date of mailing of the international search report

15/03/2006

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Kolitz, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2005/011425

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 08, 6 August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 103691 A (ASAHI GLASS CO LTD), 9 April 2003 (2003-04-09) Beispiel 2, Absätze '0089!-'0091! abstract -----	1-12, 17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1995, no. 02, 31 March 1995 (1995-03-31) & JP 06 306329 A (TONEN CORP), 1 November 1994 (1994-11-01) Absätze '0045! und '0049! abstract -----	1-12
X	EP 0 745 974 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) 4 December 1996 (1996-12-04) examples -----	17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no. 05, 30 April 1998 (1998-04-30) & JP 10 016150 A (TEIJIN LTD), 20 January 1998 (1998-01-20) Absätze '0017! und '0020! abstract -----	17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1996, no. 11, 29 November 1996 (1996-11-29) & JP 08 174763 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 9 July 1996 (1996-07-09) Absätze '0015!, '0017! und '0019! abstract -----	17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 11, 28 November 1997 (1997-11-28) & JP 09 174782 A (TEIJIN LTD), 8 July 1997 (1997-07-08) Absätze '0012!-'0020! und '0025!-'0038! abstract -----	13-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2005/011425

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0899091	A	03-03-1999	DE 69819257 D1 DE 69819257 T2 US 6383641 B1	04-12-2003 05-08-2004 07-05-2002
EP 1170336	A	09-01-2002	BR 0008278 A CA 2363098 A1 CN 1340085 A DE 60009046 D1 DE 60009046 T2 WO 0144371 A1 MX PA01008256 A US 2002015851 A1 ZA 200106637 A	06-11-2001 21-06-2001 13-03-2002 22-04-2004 20-01-2005 21-06-2001 24-04-2002 07-02-2002 13-08-2002
US 2003164113	A1	04-09-2003	BR 0205105 A CA 2415288 A1 CN 1462301 A EP 1398359 A1 WO 02088269 A1	17-06-2003 07-11-2002 17-12-2003 17-03-2004 07-11-2002
JP 2003103691	A	09-04-2003	NONE	
JP 06306329	A	01-11-1994	JP 3307471 B2	24-07-2002
EP 0745974	A	04-12-1996	DE 69622928 D1 DE 69622928 T2 US 5914151 A	19-09-2002 12-12-2002 22-06-1999
JP 10016150	A	20-01-1998	NONE	
JP 08174763	A	09-07-1996	NONE	
JP 09174782	A	08-07-1997	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011425

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

C09D183/16

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C09D C08K

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

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

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 899 091 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 3. März 1999 (1999-03-03) Absätze '0168!', '0169!; Beispiel 6 -----	1-11
X	EP 1 170 336 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 9. Januar 2002 (2002-01-09) Beispiele 1,2 -----	1-11
X	US 2003/164113 A1 (SUZUKI TADASHI) 4. September 2003 (2003-09-04) Absätze '0018!', '0019!', '0024! - '0026!, '0033! - '0035!; Beispiele ----- -/--	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. März 2006

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

15/03/2006

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Kolitz, R

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2003, Nr. 08, 6. August 2003 (2003-08-06) & JP 2003 103691 A (ASAHI GLASS CO LTD), 9. April 2003 (2003-04-09) Beispiel 2, Absätze '0089!-'0091! Zusammenfassung -----	1-12, 17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1995, Nr. 02, 31. März 1995 (1995-03-31) & JP 06 306329 A (TONEN CORP), 1. November 1994 (1994-11-01) Absätze '0045! und '0049! Zusammenfassung -----	1-12
X	EP 0 745 974 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD) 4. Dezember 1996 (1996-12-04) Beispiele -----	17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1998, Nr. 05, 30. April 1998 (1998-04-30) & JP 10 016150 A (TEIJIN LTD), 20. Januar 1998 (1998-01-20) Absätze '0017! und '0020! Zusammenfassung -----	17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1996, Nr. 11, 29. November 1996 (1996-11-29) & JP 08 174763 A (DAINIPPON PRINTING CO LTD), 9. Juli 1996 (1996-07-09) Absätze '0015!, '0017! und '0019! Zusammenfassung -----	17-20
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 11, 28. November 1997 (1997-11-28) & JP 09 174782 A (TEIJIN LTD), 8. Juli 1997 (1997-07-08) Absätze '0012!-'0020! und '0025!-'0038! Zusammenfassung -----	13-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/011425

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0899091	A	03-03-1999	DE 69819257 D1	04-12-2003
			DE 69819257 T2	05-08-2004
			US 6383641 B1	07-05-2002
EP 1170336	A	09-01-2002	BR 0008278 A	06-11-2001
			CA 2363098 A1	21-06-2001
			CN 1340085 A	13-03-2002
			DE 60009046 D1	22-04-2004
			DE 60009046 T2	20-01-2005
			WO 0144371 A1	21-06-2001
			MX PA01008256 A	24-04-2002
			US 2002015851 A1	07-02-2002
			ZA 200106637 A	13-08-2002
US 2003164113	A1	04-09-2003	BR 0205105 A	17-06-2003
			CA 2415288 A1	07-11-2002
			CN 1462301 A	17-12-2003
			EP 1398359 A1	17-03-2004
			WO 02088269 A1	07-11-2002
JP 2003103691	A	09-04-2003	KEINE	
JP 06306329	A	01-11-1994	JP 3307471 B2	24-07-2002
EP 0745974	A	04-12-1996	DE 69622928 D1	19-09-2002
			DE 69622928 T2	12-12-2002
			US 5914151 A	22-06-1999
JP 10016150	A	20-01-1998	KEINE	
JP 08174763	A	09-07-1996	KEINE	
JP 09174782	A	08-07-1997	KEINE	