

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C03C 17/00, C04B 41/50, C23C 18/12, H01J 29/88, C09D 1/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/18736 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 7. Mai 1998 (07.05.98)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06006 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 45 043.8 31. Oktober 1996 (31.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald/Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENDRES, Klaus [DE/DE]; Emilienstrasse 20, D-66424 Homburg (DE). LINDEN-STRUTH, Marion [DE/DE]; Alaunbergstrasse 10, D-66125 Saarbrücken (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D-66287 Quierschied (DE). PIETSCH, Matthias [DE/DE]; Alicenstrasse 12, D-35390 Giessen (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> (81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06006 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 45 043.8 31. Oktober 1996 (31.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald/Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENDRES, Klaus [DE/DE]; Emilienstrasse 20, D-66424 Homburg (DE). LINDEN-STRUTH, Marion [DE/DE]; Alaunbergstrasse 10, D-66125 Saarbrücken (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D-66287 Quierschied (DE). PIETSCH, Matthias [DE/DE]; Alicenstrasse 12, D-35390 Giessen (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06006 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Oktober 1997 (30.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 45 043.8 31. Oktober 1996 (31.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald/Gebäude 43a, D-66123 Saarbrücken (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ENDRES, Klaus [DE/DE]; Emilienstrasse 20, D-66424 Homburg (DE). LINDEN-STRUTH, Marion [DE/DE]; Alaunbergstrasse 10, D-66125 Saarbrücken (DE). MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D-66287 Quierschied (DE). PIETSCH, Matthias [DE/DE]; Alicenstrasse 12, D-35390 Giessen (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D-66130 Saarbrücken (DE). (74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: CZ, HU, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>			
(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATES WITH TRANSPARENT AND COLOUR COATINGS STABLE AT HIGH TEMPERATURES AND IN THE PRESENCE OF ULTRAVIOLET RAYS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUBSTRATEN MIT HOCHTEMPERATUR- UND UV-STABILEN, TRANSPARENTEN, FARBIGEN BESCHICHTUNGEN (57) Abstract The present invention pertains to a method for manufacturing substrates with transparent and colour coatings stable at high temperatures and in the presence of ultraviolet rays, characterized in that they cover a substrate made of a compound containing A), as a matrix component, at least one element which can form a glassy, crystalline or partially crystalline oxyde, resembles a compound capable of producing said oxyde if submitted to a heat treatment, and is located, at least partially, in a substantially aqueous medium, and B), as a chromophoric component, at least one member of the group of metal or metal compound or metal alloy colloids, as well as the metal compounds capable of forming metal colloids under reducing conditions, and which causes the coatings obtained on that way to be thermoset, thereby forming the coated substrate. The appropriate substrates are <i>inter alia</i> the glassy substrates, so that the inventive method is particularly suited for coating halogen lamp bulbs and gas-filled tubes.				
(57) Zusammenfassung Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Substraten mit Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Substrat mit einer Beschichtungszusammensetzung versieht, die (A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente; (B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente enthält, und den resultierenden Überzug thermisch unter Bildung des beschichteten Substrats härtet. Als Substrate eignen sich insbesondere Glassubstrate, wobei das Verfahren bei der Beschichtung von (Halogen)lampenkolben und Gasentladungsröhren von besonderem Vorteil ist.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BG	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BH	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON SUBSTRATEN MIT
HOCHTEMPERATUR- UND UV-STABILEN, TRANSPARENTEN,
FARBIGEN BESCHICHTUNGEN

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Substraten mit Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen, insbesondere von (Glas)substraten, die bei ihrer Herstellung und/oder ihrem Gebrauch hohen Temperaturen (z.B. bis zu 900°C) ausgesetzt werden.
10 Beispiele für derartige Substrate sind insbesondere Lampenkolben für Halogen- und Gasentladungslampen sowie entsprechende Vorsatzfilter.

Im Volumen gefärbte Gläser werden durch Einbringen farbiger Ionen der 3d-Elemente, durch Beimengung von Chalkogeniden oder Chalkogenen (Anlauffarbgeläser) oder durch Zusatz von Edelmetallen (kolloidgefärbte Gläser) hergestellt (siehe z.B. W. Vogel, Glaschemie, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1992). Aufgrund der ungenügenden chemischen und thermischen Beständigkeit bzw. der hohen Kosten der Edelmetallionen, die in Konzentrationen von 0,003 bis 0,1 Masse-% der Schmelze zugesetzt werden, sind derartige Gläser für die Herstellung von gefärbten Massenprodukten wie z.B. (Halogen-)Lampenkolben, die aus Kieselglas oder Borosilikatglas gefertigt werden, nicht geeignet.
.5

Farbige (kolloidgefärbte) Beschichtungen auf Glassubstraten können durch Einbringen von färbenden Metallionen, Metall- oder Metallegierungskolloiden in eine SiO₂- bzw. TiO₂-Matrix nach dem Sol-Gel-Verfahren erhalten werden (siehe z.B. DE-A-43 38 360 und S. Sakka et al., Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1994), 2288 (Sol-Gel Optics III), 108-119). Die Nachteile dieser beschriebenen Verfahren liegen, insbesondere bei den TiO₂-Beschichtungen, in der Verwendung teurer und gesundheitlich nicht unbedenklicher Alkoxide als Matrixbildner;
30 außerdem entstehen beim Trocknen der Beschichtung aufgrund der
35

Verwendung von Beschichtungssolen auf Alkohol-Basis große Mengen an Lösungsmitteldämpfen.

Andere Möglichkeiten zur Färbung von Borosilikat- bzw. Kieselglas-Substraten sind Beschichtungen mit organischen Farbstoffen, Pigmenten oder Interferenzschichten.

Zum Färben von Glassubstraten und speziell von Lampenkolben mit organischen Farbstoffen werden üblicherweise 0,1 bis 15 Gew.-% der Farbstoffe z.B. in einer Alkydharz-, Polyesterharz- oder Polyurethan-Schicht auf die Lampenkolben aufgebracht. Als organische Farbstoffe werden z.B. Phenoxine, Phenothiazine, Triphenylmethan und Anthrachinone verwendet, die zum Teil als Alkoxysilylderivate in eine Tetraethoxysilan (TEOS)/Methyltriethoxysilan (MTEOS)-Matrix eingelagert sind und über Tauchbeschichtung aufgebracht werden (siehe z.B. JP-A-57/182437). In JP-A-04/107260 wird ein Verfahren beschrieben, mit dem gelbe Farben durch eine Pigment (Chinophthalan)-SiO₂-Beschichtung, die über Chemical Vapor Deposition (CVD) aufgebracht wird, erhalten werden. JP-A-58/156553 offenbart ein Verfahren, bei dem die Beschichtung der Innenseite von Borosilikatglas-Lampen mit γ -Aminopropyltriethoxysilan und einem Polyimid-Harz zu gelben oder amberfarbenen Nebellampen führt. Ebenfalls gelbe Färbungen, für Nebellampen, werden gemäß JP-A-06/001635 durch Einbau eines organischen Pigments in eine TEOS-Schicht erreicht, wobei jedoch keine Aussagen zur Temperaturstabilität gemacht werden. Pigmente in einer organischen Acrylat-Urethan-Matrix führen nach Ausbrennen der organischen Bestandteile bei 780°C zu braungelben Lüsterfarben, die zur Herstellung gelber Nebellampen nicht geeignet sind (siehe DE-A-38 19 413). Der Hauptnachteil dieser mit organischen Farbstoffen oder Pigmenten erzielten Färbungen liegt zum einen in den aufwendigen Beschichtungsverfahren (Beschichtung der Innenseite, CVD), zum anderen in der teilweise ungenügenden thermischen und UV-Stabilität der verwendeten organischen Farbstoffe. Ein weiterer Nachteil liegt auch hier zum Teil in der Verwendung der oben

erwähnten teuren Alkoxide, die üblicherweise als alkoholische Lösungen eingesetzt werden.

Interferenzfärbungen werden durch Mehrfachbeschichtungen mit
5 hochbrechenden TiO_2 -, Ta_2O_5 - und ZrO_2 - und niedrigbrechenden
 SiO_2 - bzw. SnO_2 -Schichten, die alternierend übereinander vor-
gesehen werden, erhalten (siehe z.B. JP-A-07/078601 und JP-
A-02/250201). Der Schichtauftrag kann über Sputtern, Tauchen,
CVD oder über Heißsprühtechniken erfolgen. Über Interferenz-
10 schichten werden bislang vorwiegend gelbe Lampen hergestellt.
Nachteil dieses Verfahrens ist, daß zum Erreichen der ge-
wünschten Färbungen z.B. für gelbe Schichten Mehrfachbeschich-
tungen mit bis zu acht Beschichtungsvorgängen erforderlich
sind. Darüber hinaus finden auch hier im Falle der Naßbe-
15 schichtungstechniken Alkoxide Verwendung.

Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Verfahren wurde erfin-
dungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung von Hochtemperatur-
und UV-stabilen, transparenten, farbigen Beschichtungen auf
20 Substraten, insbesondere Glassubstraten (z.B. Lampenkolben und
Gasentladungsröhren), gefunden, das den Vorteil bietet, daß
zur Herstellung der farbigen Schichten die Matrix nicht durch
Hydrolyse einer Metallverbindung mit hydrolytisch abspaltbaren
Alkoxygruppen in einem organischen (in der Regel alkoholi-
45 schen) Lösungsmittel mit anschließender Polykondensation ge-
bildet wird, sondern daß die Matrix durch thermische Behand-
lung von wäßrigen Lösungen oder Solen von matrixbildenden
Elementverbindungen entsteht. Darüber hinaus ist es im Gegen-
satz zu den oben genannten Beschichtungsverfahren hierbei
30 möglich, in nur einem einzigen Beschichtungsschritt unter-
schiedliche Färbungen zu erzeugen.

Demgemäß wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung
von Substraten, insbesondere Glassubstraten, mit Hochtempera-
35 tur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtun-
gen bereitgestellt, daß dadurch gekennzeichnet ist, daß man

ein Substrat mit einer Beschichtungszusammensetzung versieht, die

(A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente; und

(B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente; enthält, und den resultierenden Überzug thermisch unter Bildung des beschichteten Substrats härtet (verdichtet).

Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Farbbildung durch Metall(verbindungs)kolloide bzw. Metallegierungskolloide in einer geeigneten Matrix. Die Kolloidbildung kann in Lösung oder bei der Verdichtung der Schichten mit Hilfe der im Falle von zu reduzierenden Metallverbindungen für die Kolloidbildung erforderlichen Reduktionsmitteln (die gegebenenfalls gleichzeitig als Komplexliganden für die eingesetzten Metallverbindungen fungieren) bzw. durch geeignete Reaktionsführung erfolgen. Durch geeignete Wahl der gegebenenfalls eingesetzten Komplexbildner sowie durch die Reaktionsführung können die Keimbildungs- und Wachstumsprozesse der Kolloide in Lösung bzw. während der thermischen Härtung (Verdichtung) der Beschichtungen gesteuert werden.

Als Matrix kommen glasartige (z.B. Borosilikat, Alumosilikat, SiO_2 , Bleisilikat), teilkristalline oder kristalline (z.B. TiO_2 , ZrO_2 , ZnO) Materialien (Oxide) in Frage. Diese Matrix kann durch Verwendung einzelner partikulärer Solsysteme wie etwa SiO_2 -, TiO_2 -, ZrO_2 - oder Al_2O_3 -Sole, aber auch durch Einsatz von Mischungen derartiger Solsysteme erzeugt werden. Als matrixbildende Elemente kommen sowohl solche in Frage, deren

Oxide typische Glasbildner sind, wie z.B. Si, B, Al, Pb, Ge, Bi, Sb, As und P, als auch solche, die bevorzugt teilkristalline oder kristalline Oxide bilden, wie z.B. Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, W, Mo, Al, Zn, Sn und Ce. Als kolloidale Metalloxide werden Oxide von Elementen der 4. bis 6. Nebengruppe, insbesondere Ti, Zr, Nb und Ta, sowie Oxide von Al, B, Sn, Zn und Ce bevorzugt. Darüber hinaus kann eine Modifizierung der Matrix durch Zusatz von Salzen wie z.B. solchen von Pb, Ce, Zn und Alkali- und Erdalkalimetallen (insbesondere Na, K, Mg und Ca), z.B. der Acetate, Nitrate oder Hydroxide dieser Metalle, erfolgen. So ist es zum Beispiel möglich, die Brechzahl einer silikatischen Matrix durch Einbau von PbO so zu variieren, daß sie an die Brechzahl des Substrates angepaßt werden kann. Darüber hinaus führt die Variation des Brechungsindex der Matrix zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden der Metallkolloide und damit zu einer Verschiebung des Farbortes. Im Falle hochbrechender Matrices (z.B. TiO_2 , ZrO_2) kann die Brechzahl und somit der Farbort insbesondere durch gezielten Einbau von Alkalimetallionen variiert werden.

Beispiele für die Komponenten (A) der Beschichtungszusammensetzung sind reaktive Kieselsole, Wasserglaslösungen, partikuläre Systeme der Oxide von Ti, Zr, Nb, Ta, Al, Ce und Sn sowie (wäßrige) Lösungen von Metallsalzen wie beispielsweise Salzen von Pb, Zn und Bi (wie auch der Alkali- und Erdalkalimetalle). Geeignete Salze sind z.B. die Formiate, Acetate, Tartrate, Citrate, Carbonate, Halogenide, Nitrate und Hydroxide. As, Sb, P und B können auch in Form von wasserlöslichen Arsenaten, Antimonaten, Phosphaten oder Boraten eingesetzt werden.

Als farbgebende Komponente (B) der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung eignen sich insbesondere Kolloide von Au, Ag, Cu, Pt, Ir, Rh, Pd, Ru und Mischungen derselben sowie entsprechende Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide. Au, Ag und Cu sind als Metalle besonders bevorzugt. Diese Kolloide haben in der Regel einen Parti-

keldurchmesser von 1 bis 50 nm, insbesondere 5 bis 20 nm. Werden Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden, verwendet, werden diese in der Regel in komplexierter Form eingesetzt, wobei beispielsweise die
5 unten beschriebenen Komplexbildner verwendet werden können. Die Menge an eingesetzter farbgebender Komponente ist abhängig von der gewünschten Farbintensität der Beschichtungen. Üblicherweise liegen die Metalle der Komponente (B) in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Atom-%, bezogen auf die Summe der
10 Elementatome der Komponente (A) und der Metallatome der Komponente (B), vor.

Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise Halogenidionen (insbesondere Chloridionen) bzw. die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren, Monoamine, Di-, Tri-, Tetra- und höhere
15 Polyamine (beispielsweise 3-Aminopropyltriethoxysilan (APTS), N-(2-Aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan (DIAMO), Triethylentetramin, Diethylentriamin und Ethylendiamin), Thioverbindungen, Thiocyanoverbindungen, Zucker (z.B. Pentosen und
20 Hexosen wie beispielsweise Glucose), β -Dicarbonylverbindungen wie beispielsweise Diketone (z.B. Acetylaceton) und Ketoester (z.B. Allylacetoacetat und Ethylacetoacetat), Etheralkohole, Polyole (auch polymere wie z.B. Polyalkylenglykole), Kronenether und Phosphorverbindungen. Diese Komplexbildner können
25 zumindest teilweise auch als Reduktionsmittel für die Metallverbindung eingesetzt werden. Bei Verwendung eines Komplexbildners beträgt das Verhältnis von Metallatomen zu vorhandenen komplexierenden Gruppierungen vorzugsweise 1:0,1 bis 1:500, insbesondere 1:1 bis 1:200.

Weitere fakultative Komponenten der erfindungsgemäß eingesetzten Beschichtungszusammensetzung sind insbesondere Säuren bzw. Basen (z.B. Ameisensäuren, Essigsäure, Salzsäure und Salpetersäure, Ammoniak), die gegebenenfalls insbesondere zur Stabilisierung der für die matrixbildende Komponente eingesetzten
35 Ausgangsmaterialien verwendet werden, und organische oder anorganische Bindemittel wie z.B. Alkylhydroxycellulosen,

Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykole und Wasserglaslösungen. Als weitere fakultative Zusätze sind leicht flüchtige organische Lösungsmittel wie z.B. Ether oder Alkohole in geringen Mengen (beispielsweise bis zu 10 Vol.-%, bezogen auf Wasser plus organisches Lösungsmittel) zu nennen. Ganz allgemein bedeutet der oben verwendete Ausdruck "vorwiegend wäßriges Medium", daß das Medium mindestens 70, vorzugsweise mindestens 80 und insbesondere mindestens 90 Vol.-% Wasser umfaßt. Besonders bevorzugt wird ein Medium, das ausschließlich oder nahezu ausschließlich aus Wasser besteht.

Wie bereits oben erwähnt, sind die Substrate für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise Glassubstrate. Es können aber auch Substrate aus anderen Materialien, z.B. Metall und Keramiken, erfindungsgemäß beschichtet werden. Insbesondere im Falle von von Glas verschiedenen Substratmaterialien kann eine Vorbehandlung des Materials zwecks Verbesserung der Haftung der Beschichtung darauf von Vorteil sein.

Die Beschichtungslösung bzw. eine Mischung zweier Beschichtungslösungen mit unterschiedlichen farbgebenden Komponenten (und gegebenenfalls auch unterschiedlichen matrixbildenden Komponenten) kann, nachdem gegebenenfalls die gewünschte Viskosität durch Zugabe oder Entfernen von Lösungsmittel (Wasser) eingestellt wurde, nach den üblichen (Naß-)Beschichtungsverfahren (z.B. Sprühen, Tauchen, Aufstreichen) auf das Substrat, z.B. einen Lampenkolben, aufgebracht werden. Zur Anpassung der Benetzungseigenschaften des Beschichtungsmaterials an das Substrat können gegebenenfalls die oben erwähnten organischen oder anorganischen Bindemittel und/oder leicht flüchtigen organischen Zusätze in geringen Mengen zugefügt werden.

Materialien für Glassubstrate sind z.B. Borosilikatglas oder Kieselglas. Diese Substrate können die unterschiedlichsten Geometrien aufweisen, wenngleich sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders für die Beschichtung von (Halogen)lampenkolben und Gasentladungslampen eignet.

Nach erfolgter Beschichtung werden die Substrate im allgemeinen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur (beispielsweise bei bis zu 100°C) getrocknet. Daran schließt sich eine thermische Härtung (Verdichtung) der aufgetragenen Beschichtungen bei Temperaturen an, die üblicherweise von 450°C bis kurz unter den Erweichungspunkt des Substratmaterials (bei Glas in der Regel bis zu 900°C) reichen. Die Verdichtung kann z.B. in einem Ofen (Tunnelofen), mit der Brennerflamme, durch IR-Strahlung oder ähnliche geeignete Wärmezuführungstechniken erfolgen.

Die erfindungsgemäß verwendete Beschichtungszusammensetzung kann thermisch zu rißfreien, transparenten, homogenen Beschichtungen verdichtet werden. Die eingebrachten farbgebenden Komponenten können im Falle von zu Metallkolloiden reduzierbaren Verbindungen als Komponente (B) z.B. durch der Beschichtungszusammensetzung einverleibte Reduktionsmittel (aber z.B. auch durch eine reduzierende Gasatmosphäre während der thermischen Behandlung) reduziert werden, behalten ihre Funktion (Lichtabsorption) bei und ergeben intensiv gefärbte Schichten. Die Verdichtung bei hoher Temperatur (z.B. 450 bis 900°C) erlaubt die Herstellung von Beschichtungen mit hohem Glanz und hoher thermischer, mechanischer, chemischer und UV-Stabilität auf Substraten. Außerdem sind die Färbungen derselben unabhängig von der Zusammensetzung des Substrats (z.B. Borosilikat, Kieselglas, usw.).

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

BEISPIEL 1

Herstellung einer blauen Lampenbeschichtung (I)

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 -saurer, wäßriger Lösung werden 1,024 g Gold(III)chlorid ($\text{AuCl}_3 \times 3 \text{H}_2\text{O}$) gelöst. Nach 15-minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden

Substrate (Lampenkolben) mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 900°C für 60 Minuten. Die Heizrate beträgt 60-100 K/h. Es resultieren intensiv blau gefärbte Schichten.

Herstellung einer blauen Lampenbeschichtung (II)

In 20 g eine kolloidalen ZrO_2 -Lösung (ZrO_2 -Ac, The PQ-Corporation, Nyacol Products Inc.) mit einem Gehalt von 20 Gew.-% ZrO_2 in essigsaurer, wäßriger Lösung werden 1,278 g Tetrachlorgoldsäure ($\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{ H}_2\text{O}$) gelöst. Nach 15-minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 900°C für 60 Minuten. Die Heizrate beträgt 60-100 K/h. Es resultieren intensiv blau gefärbte Schichten.

BEISPIEL 2

Herstellung einer rotvioletten Lampenbeschichtung

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 -saurer, wäßriger Lösung werden 0,442 g Silbernitrat (AgNO_3) gelöst. Nach 15-minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 600°C für 60 Minuten unter Formiergas (92 Vol.-% N_2 , 8 Vol.-% H_2). Die Heizrate beträgt 60-100 K/h. Es resultieren intensiv rotviolett gefärbte Schichten.

BEISPIEL 3

Herstellung einer gelben Lampenbeschichtung

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 -saurer, wäßriger Lösung werden 0,442 g Silbernitrat gelöst.

Nach 15-minütigem Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 600°C für 60 Minuten unter Luft. Die Heizrate beträgt 60-100 K/h. Es resultieren gelb gefärbte Schichten.

BEISPIEL 4

Herstellung einer grünen Lampenbeschichtung

In 20 g einer kolloidalen TiO_2 -Lösung (TA-10, Nissan Chemical Industries, Ltd.) mit einem Gehalt von 10 Gew.-% TiO_2 in HNO_3 -saurer, wäßriger Lösung werden nacheinander 0,628 g Kupfernitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 3 \text{H}_2\text{O}$) und 0,468 g Glucose gelöst. Nach 15-minütigem Rühren bei 50°C und nachfolgenden Abkühlen auf Raumtemperatur ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten erfolgt bei 600°C für 60 Minuten unter Formiergas. Die Heizrate beträgt 60-100 K/h. Es resultieren intensiv grün gefärbte Schichten.

BEISPIEL 5

Herstellung einer roten Lampenbeschichtung

In 12 g einer kolloidalen SiO_2 -Lösung (VP-AC 4038, Bayer) mit einem Gehalt von 30 Gew.-% SiO_2 in ammoniakalischer, wäßriger Lösung werden nacheinander 2,4 g N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilan und 2 g Blei(II)acetat ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) gelöst. Zu dieser Lösung fügt man eine Lösung von 1,4 g Gold-(III)chlorid in 3 ml Wasser, welches zusätzlich mit 1 ml Diethylentriamin versetzt wurde. Nach 15 min Rühren ist das Sol beschichtungsfertig. Im Tauchbeschichtungsverfahren werden die Substrate mit einer Ziehgeschwindigkeit von 1 mm/s aus dem Beschichtungssol gezogen. Die Verdichtung der Schichten wird bei 600°C für 60 min durchgeführt. Die Heizrate beträgt 60 - 100 K/h. Es resultieren intensiv rot gefärbte Schichten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von Substraten mit Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Substrat mit einer Beschichtungszusammensetzung versieht, die

(A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente;

(B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente

enthält, und den resultierenden Überzug thermisch unter Bildung des beschichteten Substrats härtet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Element für die Komponente (A) aus Si, B, Al, Pb, Ge, Bi, Sb, As, P, Ti, Zr, Hf, V, Mo, W, Nb, Ta, Al, Zn, Sn, Ce und beliebigen Mischungen dieser Elemente ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Element für die Komponente (A) mindestens eines von Si, Ti und Zr umfaßt.

4. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (A) zusätzlich mindestens eine Verbindung eines matrixmodifizierenden Elements enthält.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das matrixmodifizierende Element aus Alkali- und Erdalkalimetallen ausgewählt ist.
- 5 6. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das zumindest vorwiegend wäßrige Medium von Komponente (A) mindestens 70 und insbesondere mindestens 90 Vol.-% Wasser umfaßt.
- 10 7. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall für die Komponente (B) aus Au, Ag, Cu, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru und beliebigen Mischungen davon ausgewählt ist.
- 15 8. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Metalle der Komponente (B) in einer Konzentration von 0,01 bis 50 Atom-%, bezogen auf die Summe der Elementatome der Komponente (A) und der Metallatome der Komponente (B), vorliegen.
- 20 9. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallverbindungen für die Komponente (B) zumindest teilweise in komplexierter Form vorliegen.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis Metallatome zu vorhandenen komplexierenden Gruppierungen 1:0,1 bis 1:500 beträgt.
- 30 11. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungszusammensetzung weiter mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Säuren bzw. Basen, Reduktionsmittel für die Metallverbindung von Komponente (B), anorganischen und organischen Bindemittel und organischen Lösungsmittel enthält.
- 35

12. Verfahren nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein Glassubstrat handelt.
- 5 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Glassubstrat aus Lampenkolben, Halogenlampen, Gasentladungsröhren und Vorsatzfiltern ausgewählt ist.
- 10 14. Mit einer Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtung versehene Substrate, insbesondere Glassubstrate, erhältlich nach dem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 13.
- 15 15. Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung von Hochtemperatur- und UV-beständigen, transparenten, farbigen Beschichtungen auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß sie umfaßt:
- 20 (A) mindestens ein Element, das ein glasartiges, kristallines oder teilkristallines Oxid bilden kann, in Form einer Verbindung, die bei thermischer Behandlung dieses Oxid liefern kann und in einem zumindest vorwiegend wäßrigen Medium als Lösung oder Sol vorliegt, als matrixbildende Komponente;
- 25 (B) mindestens ein Mitglied aus der Gruppe der Metall-, Metallverbindungs- und Metallegierungskolloide und der Metallverbindungen, die unter reduzierenden Bedingungen Metallkolloide bilden können, als farbgebende Komponente.
- 30 16. Verwendung einer wie in den Ansprüchen 1 bis 11 definierten Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung Hochtemperatur- und UV-beständiger, transparenter, farbiger Beschichtungen auf Substraten, vorzugsweise Glassubstraten, die während ihres Gebrauchs hohen Temperaturen aus-
- 35 gesetzt werden, insbesondere auf Lampenkolben und Gasentladungsröhren.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C03C17/00 C04B41/50 C23C18/12 H01J29/88 C09D1/00

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 6 C03C C23C C04B C09D

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	EP 0 739 996 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 30 October 1996 see page 2, line 31 - page 5, line 11	14 1-13, 15, 16
X A	EP 0 598 472 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 25 May 1994 see page 4, line 9 - page 6, line 43	14 1-13, 15, 16
X A	DE 43 38 360 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 11 May 1995 cited in the application see column 1, line 1 - column 4, line 18	14 1-13, 15, 16

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

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 1998

Date of mailing of the international search report

26/02/1998

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

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 97/06006

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 452 922 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 23 October 1991 see page 5, line 5 - page 6, line 8 -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/06006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0739996 A	30-10-96	JP 9012385 A	14-01-97
EP 0598472 A	25-05-94	DE 69311680 D	24-07-97
		DE 69311680 T	02-10-97
		JP 2678336 B	17-11-97
		JP 6115973 A	26-04-94
		US 5597614 A	28-01-97
		US 5679466 A	21-10-97
		JP 2535303 B	18-09-96
		JP 6157074 A	03-06-94
		JP 2563066 B	11-12-96
		JP 6183782 A	05-07-94
DE 4338360 A	11-05-95	WO 9513249 A	18-05-95
		EP 0729442 A	04-09-96
		JP 9504768 T	13-05-97
EP 0452922 A	23-10-91	JP 4001602 A	07-01-92
		JP 4002635 A	07-01-92
		DE 69124410 D	13-03-97
		DE 69124410 T	10-07-97
		US 5667888 A	16-09-97

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06006

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C03C17/00 C04B41/50 C23C18/12 H01J29/88 C09D1/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C03C C23C C04B C09D

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

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 739 996 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 30. Oktober 1996 siehe Seite 2, Zeile 31 - Seite 5, Zeile 11	14
A	---	1-13, 15, 16
X	EP 0 598 472 A (MITSUBOSHI BELTING LTD) 25. Mai 1994 siehe Seite 4, Zeile 9 - Seite 6, Zeile 43	14
A	--- -/--	1-13, 15, 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

17. Februar 1998

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/02/1998

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

Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06006

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 43 38 360 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH) 11.Mai 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 1, Zeile 1 - Spalte 4, Zeile 18	14
A	----	1-13,15, 16
A	EP 0 452 922 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 23.Oktober 1991 siehe Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 8 -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/06006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0739996 A	30-10-96	JP 9012385 A	14-01-97
EP 0598472 A	25-05-94	DE 69311680 D	24-07-97
		DE 69311680 T	02-10-97
		JP 2678336 B	17-11-97
		JP 6115973 A	26-04-94
		US 5597614 A	28-01-97
		US 5679466 A	21-10-97
		JP 2535303 B	18-09-96
		JP 6157074 A	03-06-94
		JP 2563066 B	11-12-96
		JP 6183782 A	05-07-94
DE 4338360 A	11-05-95	WO 9513249 A	18-05-95
		EP 0729442 A	04-09-96
		JP 9504768 T	13-05-97
EP 0452922 A	23-10-91	JP 4001602 A	07-01-92
		JP 4002635 A	07-01-92
		DE 69124410 D	13-03-97
		DE 69124410 T	10-07-97
		US 5667888 A	16-09-97