

(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
27. Dezember 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/103093 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D01D 5/04, 5/08, D01F 6/00, C08J 5/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04805
- (22) Internationales Anmeldedatum:
2. Mai 2002 (02.05.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 29 116.7 16. Juni 2001 (16.06.2001) 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, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, 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, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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: POLYMER FIBRES HAVING SELF-CLEANING PROPERTIES AND COMPRISING PARTICLES IN THE SURFACE THEREOF, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) Bezeichnung: POLYMERFASERN MIT SELBSTREINIGENDEN EIGENSCHAFTEN, DIE IN DER OBERFLÄCHE PARTIKEL AUFWEISEN SOWIE EIN VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract: The invention relates to polymer fibres having self-cleaning properties and comprising particles in the surface thereof, and to a method for producing the same.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.



WO 02/103093 A1

Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in
5 der Oberfläche Partikel aufweisen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Es ist bekannt, dass Oberflächen mit einer Kombination aus Mikrostruktur und geringer
Oberflächenenergie interessante Eigenschaften aufweisen. Durch eine geeignete Kombination
aus Struktur und Hydrophobie ist es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers
10 auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen
(WO 96/04123; US 3,354,022).

Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein
Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich
15 ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der
Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die
aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist
Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im
Wesentlichen nur mit diesen Spitzen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen
20 werden in der Literatur vielfach beschrieben.

In der kürzlich erschienen Arbeit von G. Öner und T.G. McCarthy, Langmuir 2000, 16,
7777-7782, zeigen die Autoren, dass kein Zusammenhang zwischen den Aspektverhältnissen
und dem Fortschrittswinkel besteht. Der Kontakwinkel wäre somit unabhängig von der
25 Oberflächenchemie. Ferner wird berichtet, dass der Randwinkel unabhängig von den
geometrischen Strukturen sind, allerdings steigt der Rückzugswinkel mit zunehmendem
Strukturabstand an. Dies widerspricht den von uns gemachten Erfahrungen.

CH-PS-268 258 beschreibt ein Verfahren, bei dem durch Aufbringen von Pulvern wie Kaolin,
30 Talkum, Ton oder Silicagel strukturierte Oberflächen erzeugt werden. Die Pulver werden
durch Öle und Harze auf Basis von Organosiliziumverbindungen auf der Oberfläche fixiert
(Beispiele 1 bis 6).

- WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen. Ein Lösen der Teilchen aus der Trägermatrix muss verhindert werden. Bei den zuvor genannten Schriften werden keine Angaben über die geometrische Form oder die Krümmungsradien der Struktur gemacht.
- 10 Verfahren zur Herstellung dieser strukturierten Oberflächen sind ebenfalls bekannt. Neben der detailgetreuen Abformung dieser Strukturen durch eine Masterstruktur im Spritzguß oder Prägeverfahren sind auch Verfahren bekannt, bei denen eine Oberfläche durch Beschuss mit Partikeln einer entsprechenden Größe und anschließender Perfluorierung besonders abweisend ausgestattet werden kann, wie z. B. in US PS 5,599,489 beschrieben. Ein anderes Verfahren
- 15 beschreibt H. Saito et al. in "Service Coatings International", 4, 1997, S.168 ff. Hier werden Partikel aus Fluorpolymeren auf Metalloberflächen aufgebracht, wobei eine stark erniedrigte Benetzbarkeit der so erzeugten Oberflächen gegenüber Wasser mit einer erheblich reduzierten Vereisungsneigung dargestellt wurde.
- 20 Das Prinzip ist der Natur entlehnt. Kleine Kontaktflächen erniedrigen die Van-der Waal's Wechselwirkung, die für die Haftung an ebenen Oberflächen mit niedriger Oberflächenenergie verantwortlich ist. Beispielsweise sind die Blätter der Lotuspflanze mit Erhebungen aus einem Wachs versehen, die die Kontaktfläche zu Wasser herabsetzen. WO 00/58410 beschreibt die Strukturen und beansprucht die Ausbildung selbiger durch Aufsprühen von
- 25 hydrophoben Alkoholen, wie Nonacosan-10-ol oder Alkandiolen, wie Nonacosan-5,10-diol. Nachteilig hieran ist die mangelhafte Stabilität der selbstreinigenden Oberflächen, da Detergenzien zur Auflösung der Struktur führen.
- All diesen Verfahren ist aber gemeinsam, dass das selbstreinigende Verhalten der Oberflächen
- 30 durch ein sehr hohes Aspektverhältnis beschrieben wird, wobei z. B. Prägeverfahren zum Erreichen eines hohen Aspektverhältnisses für Fasern nicht geeignet sind. Hohe

Aspektverhältnisse sind technisch nur schwer realisierbar und besitzen eine geringe mechanische Stabilität.

Es bestand daher die Aufgabe Oberflächenstrukturen zu finden, die einen hohen Randwinkel
5 mit Wasser aufweisen und über ein nicht-prägendes Verfahren in die Fasern eingebracht werden können.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass es möglich ist, partikuläre Systeme in die Oberfläche von Polymerfasern im Spinnprozeß mittels eines Gasstromes so einzubringen, das
10 eine strukturierte Oberfläche mit niedriger Oberflächenenergie, also eine Oberfläche mit guten selbstreinigenden Eigenschaften hergestellt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen und die durch Einbringen der Partikel
15 in die Oberfläche der Polymerfasern mittels eines Gasstromes während des Spinnprozesses erhältlich sind.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Polymerfasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12, welches dadurch
20 gekennzeichnet ist, dass Partikel während des Spinnprozesses direkt nach Austritt der Polymeren aus der Spinndüse mittels eines Gasstromes in die Oberfläche des Polymeren eingebracht werden.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass auf einfache Weise
25 Polymerfasern zugänglich sind, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen. Dadurch, dass der Schritt des Einbringens der Partikel in die Oberfläche der Polymeren in einen bei der Faserherstellung üblicherweise sowieso vorzunehmenden Verfahrensschritt integriert werden kann, erhält man eine sehr einfache und kostengünstige Möglichkeit zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerfasern. Durch die Integration des Schrittes des Einbringens der
30 Partikel in die Oberfläche der Polymeren in den Spinnvorgang wird die Beanspruchung der Fasern gegenüber einer nachträglichen Behandlung (z. B. mit Wärme oder einem Lösemittel) deutlich reduziert und die Polymerfasern somit haltbarer.

Es hat sich weiterhin gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Polymerfasern ihre selbstreinigenden Eigenschaften auch dann nicht verlieren, wenn sie mit Wasser mit Detergenzien in Berührung kommen. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Detergenzien wieder vollständig ausgewaschen werden und anschließend wieder eine hydrophobe Oberfläche vorliegt bzw. hydrophobe Partikel vorliegen. Textilien, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Polymerfasern, lassen sich deshalb mit handelsüblichen Reagenzien waschen, ohne ihre selbstreinigenden Eigenschaften zu verlieren.

Die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen in der Oberfläche Partikel, die in dieser fixiert sind, auf. Diese erfindungsgemäßen Polymerfasern sind durch Einbringen der Partikel in die Oberfläche der Polymerfasern mittels eines Gasstromes während des Spinnprozesses erhältlich.

Die Partikel in der Oberfläche weisen einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis 100 µm, vorzugsweise von 50 nm bis 50 µm, besonders bevorzugt von 50 nm bis 2 µm und ganz besonders bevorzugt von 50 nm bis 500 nm auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsart der erfindungsgemäßen Polymerfaser weist diese Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, auf. Die Verwendung derartiger Partikel ist neu und Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (DE 101 18 345). Diese Partikel weisen eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich auf. Vorzugsweise weisen die Erhöhungen und/oder Vertiefungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 20 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhöhungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 nm. Die zerklüfteten Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich können z. B. über Hohlräume, Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildet werden.

Die Partikel können Teilchen im Sinne von DIN 53 206 sein. Partikel oder Teilchen gemäß dieser Norm können Einzelteilchen aber auch Aggregate oder Agglomerate sein, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinandergelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch solche eingesetzt werden, die sich aus

Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten zusammenlagern. Die Struktur solcher Partikel kann sphärisch, streng sphärisch, mäßig aggregiert, nahezu sphärisch, äußerst stark agglomeriert oder porös agglomeriert sein. Die bevorzugte Größe der Agglomerate bzw. Aggregate liegt zwischen 20 nm und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 30 µm.

5

Bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 Quadratmeter pro Gramm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 200 m²/g auf.

- 10 Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können die Partikel ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sein. Vorzugsweise sind die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren, wie
- 15 z. B. sprühtrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE.

- 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, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid,
- 20 Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen.

- Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der
- 25 Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobierte 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, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane. Beispiele für hydrophob ausgerüstete Partikel sind z. B. das Aerosil VPR 411 oder
- 30 Aerosil R 8200 der Degussa AG.

Für die Erfindung ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Einbringen oder nach dem

Einbringen hydrophobiert werden. Es ist deshalb im Rahmen der Erfindung ebenso möglich, dass die Partikel nach dem Einbringen in die Polymeren mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften
5 ausgestattet.

Einige besonders bevorzugt einsetzbare Partikel sind Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP-Aeroperl P 25/20 (Hersteller
10 Degussa AG). Die Hydrophobierung von VP-Aeroperl P 25/20 erfolgt zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender Temperung.

Die Partikel auf bzw. in der Oberfläche der Polymerfasern weisen vorzugsweise Abstände von 0 – 10 Partikeldurchmessern, insbesondere von 2 – 3 Partikeldurchmesser auf. Vorzugsweise
15 weisen die Partikel eine durchschnittliche Eindringtiefe in die Fasern von maximal der Hälfte des Partikeldurchmessers, besonders bevorzugt ein durchschnittliche Eindringtiefe von maximal einem Drittel des Partikeldurchmessers auf.

Die erfindungsgemäßen Polymerfasern weisen Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen
20 oder aus thermoinstabilen Polymeren auf. Es können nahezu alle polymeren Materialien vorhanden sein, solange diese Materialien dem Spinnen aus der Schmelze oder dem Trockenspinnen zugänglich sind. Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Fasern als Material ein für die Herstellung von Polymerfasern gebräuchliches Polymer, ausgewählt aus Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten, Polyamiden, wie z. B. PA66, PA12, PA11, PA6
25 oder Polycondensat aus 1,12-Decandisäure mit trans,trans-Diaminodicyclohexylmethan (70 % trans), aromatische Polyamide, wie z. B. polykondensierte Polyamide aus Terephthalsäure mit einem 1 zu 1 Gemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern wie z. B. Diolen, Polyethersulfonen oder Polyalkylenterphthalaten wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET),
30 Polybutylenterephthalat (PBT), Cellulosetriacetat, Acrylfasern aus mindestens 85 % Acrylnitril mit z. B. 2-Vinylpyridin, N-Vinylpyrrolidin, Vinylacetat, Methallylsulfonsäure oder ähnlichem copolymerisiert sowie deren Gemische oder Copolymere oder

Modacrylfasern, die definitionsgemäß zu 35 bis 84 % aus Acrylnitril, meist mit Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid als Copolymer bestehen, auf.

Die erfindungsgemäßen Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der
5 Oberfläche Partikel aufweisen, weisen vorzugsweise eine Dehnbarkeit und eine Festigkeit auf, die denen von Polymerfasern, die in der Oberfläche keine Partikel aufweisen ähneln oder gleichen. Bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Polymerfasern einen Durchmesser von 50 bis 400 µm, besonders bevorzugt einen Durchmesser von 75 bis 250 µm auf.

10 Als Spinnprozeß kann ein Trocken- oder Schmelzspinnprozeß eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Polymerfaser wird vorzugsweise gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Polymerfasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12 durchgeführt, wobei dieses dadurch gekennzeichnet ist, dass Partikel während des
15 Spinnprozesses nach Austritt der Polymeren aus der Spinndüse mittels eines Gasstromes in die Oberfläche des Polymeren eingebracht werden.

Der Spinnprozeß kann ein Trockenspinnprozeß oder ein Schmelzspinnprozeß sein. In Abhängigkeit von den zur Herstellung der Polymerfasern eingesetzten Polymeren ist der eine
20 oder der andere Prozeß einzusetzen.

Beim Trockenspinnen werden üblicherweise thermoinstabile Polymere zu Polymerfasern versponnen. Dies erfolgt dadurch, dass die thermoinstabilen Polymere in einem geeigneten, leichtflüchtigen Lösemittel gelöst werden. Beispielfhaft seien hier die Mischungen von
25 30 Gew.-% Polyacrylnitril in DMF, 20 Gew.-% Cellulosetriacetat in Dichlormethylen oder 15 bis 29 Gew.-% aromatischer Polyamide in DMF plus einen Zusatz von 5 Gew.-% Lithiumchlorid genannt. Diese Lösungen (Mischungen) werden beim Trockenspinnen durch einen Spinnkopf, der eine oder mehrere Spinndüsen aufweist, gepreßt. Den aus den Spinndüsen austretenden Fasern wird in einem Kanal, der vorzugsweise lang ist, ein warmes
30 Gas, vorzugsweise warme Luft oder warmer Stickstoff entgegen geblasen, wodurch die Lösemittel verdunsten oder verdampfen und die Fasern erstarren. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Fasern abgezogen werden, beträgt üblicherweise von 300 bis 400 m/min.

Unabhängig von der Abzugsgeschwindigkeit werden dem warmen Gasstrom erfindungsgemäß Partikel beigemischt, die sich in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Fasern einlagern. Je nach Abzugsgeschwindigkeit muss die Partikeldichte im Gasstrom verändert werden, um die gewünschte Partikeldichte auf der Oberfläche der Polymerfasern zu erzielen. Das Beimischen der Partikel zum Gasstrom kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise, z. B. analog einer elektrostatischen Beschichtung erfolgen.

Beim Schmelzspinnen, welches eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahren darstellt, wird die Schmelze eines thermoplastischen Polymers mit hoher Schergeschwindigkeit durch einen Spinnkopf gedrückt, der zumindest eine Spinndüse aufweist. Üblicherweise weist der Spinnkopf mehr als eine Spinndüse auf.

Die Spinndüsen weisen vorzugsweise einen Durchmesser von 50 bis 400 μm auf. Durch diese Düsen wird das geschmolzene Polymer gedrückt, wobei z. B. eine Zahnradschraube als Fördermittel eingesetzt werden kann. Die resultierenden Fäden werden mit Geschwindigkeiten von bis zu 4000 m/min. gezogen, wobei sie erkalten und sich verfestigen. Erfolgt ein Aufwickeln der Fäden auf Trommeln mit einer höheren Geschwindigkeit als der Abzugsgeschwindigkeit werden die Fäden verstreckt.

Das Abkühlen der Fasern wird üblicherweise durch Beblasen der Fasern nach Austritt aus der Spinndüse mit einem Gasstrom, üblicherweise einem Stickstoff- oder Luftstrom, unterstützt. Erfindungsgemäß werden diesem Gasstrom die Partikel beigemischt, die sich in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Fasern einlagern. Damit dies gelingt, muss die Temperatur der Faser beim Aufbringen der Partikel oberhalb der Glasübergangstemperatur des verwendeten Fasermaterials liegen. Je nach Abzugsgeschwindigkeit muss die Partikeldichte im Gasstrom verändert werden, um die gewünschte Partikeldichte auf der Oberfläche der Polymerfasern zu erzielen. Das Beimischen der Partikel zum Gasstrom kann auf eine dem Fachmann bekannte Weise, z. B. analog einer elektrostatischen Beschichtung erfolgen.

30

In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden an der Spinndüse Gasdüsen angebracht, die mit hoher Geschwindigkeit einen heißen Gasstrom,

üblicherweise Luft oder Stickstoff, an der Polymerfaser entlang blasen. Durch diese Ausführung des Schmelzspinnens können Mikrofasern hergestellt werden. Auch bei diesem Verfahren werden erfindungsgemäß dem heißen Gasstrom Partikel beigemischt, die sich in die Oberfläche der noch nicht erstarrten Polymerfasern einlagern. Damit dies gelingt, muss die

5 Temperatur der Faser beim Aufbringen der Partikel oberhalb der Glasübergangstemperatur des verwendeten Fasermaterials liegen. Wiederum läßt sich die Partikeldichte auf der Polymerfaser über die Partikeldichte im Gasstrom in Abhängigkeit von der Abzugsgeschwindigkeit steuern.

- 10 Für die Ausführungsarten des erfindungsgemäßen Verfahrens die einen Schmelzspinnprozeß verwenden, können einsetzbare Polymere ausgewählt werden aus den Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten, Polyamiden, wie z. B. PA66, PA12, PA11, PA6 oder aromatische Polyamide, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, Polystyrolen, Polyestern wie z. B. Diolen, Polyethersulfonen oder Polyalkylen-terphthalaten wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET),
- 15 sowie deren Gemische oder Copolymere.

Allen Ausführungsarten gemeinsam sind die zu verwendenden Partikel. Bevorzugt weisen die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis 100 µm, vorzugsweise von 50 nm bis 50 µm, besonders bevorzugt von 50 nm bis 2 µm und ganz besonders bevorzugt von

20 50 nm bis 500 nm auf. In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Partikel eingesetzt, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen, auf. Die Verwendung derartiger Partikel ist Gegenstand einer gesonderten Patentanmeldung (DE 101 18 345). Diese Partikel weisen eine zerklüftete Struktur mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im

25 Nanometerbereich auf. Vorzugsweise weisen die Erhöhungen und/oder Vertiefungen im Mittel eine Höhe von 20 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 20 bis 200 nm auf. Der Abstand der Erhöhungen bzw. Vertiefungen auf den Partikeln beträgt vorzugsweise weniger als 500 nm, ganz besonders bevorzugt weniger als 200 nm. Die zerklüfteten Strukturen mit Erhebungen und/oder Vertiefungen im Nanometerbereich können z. B. über Hohlräume,

30 Poren, Riefen, Spitzen und/oder Zacken gebildet werden.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Partikel können Teilchen im Sinne von DIN 53 206 sein.

Partikel oder Teilchen gemäß dieser Norm können Einzelteilchen aber auch Aggregate oder Agglomerate sein, wobei gemäß DIN 53 206 unter Aggregaten flächig oder kantenförmig aneinander gelagerte Primärteilchen (Partikel) und unter Agglomeraten punktförmig aneinandergelagerte Primärteilchen (Partikel) verstanden werden. Als Partikel können auch
5 solche eingesetzt werden, die sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten zusammenlagern. Die Struktur solcher Partikel kann sphärisch, streng sphärisch, mäßig aggregiert, nahezu sphärisch, äußerst stark agglomeriert oder porös agglomeriert sein. Die bevorzugte Größe der Agglomerate bzw. Aggregate liegt zwischen 20 nm und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 0,2 und 30 µm.

10

Bevorzugt eingesetzt Partikel weisen eine BET-Oberfläche von 20 bis 1000 Quadratmeter pro Gramm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die Partikel eine BET-Oberfläche von 50 bis 200 m²/g auf.

15 Die eingesetzten Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können die Partikel ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sein. Vorzugsweise sind die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren, wie z.
20 B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlene PTFE.

Insbesondere als Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, werden vorzugsweise solche Partikel eingesetzt, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pygener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid,
25 Siliziumdioxid, pyrogenen und/oder dotierten Silikaten oder pulverförmige Polymeren aufweisen.

Es kann vorteilhaft sein, wenn die eingesetzten Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen. Die hydrophoben Eigenschaften der Partikel können durch das verwendete Material der
30 Partikel inhärent vorhanden sein, wie beispielsweise beim Polytetrafluorethylen (PTFE). Es können aber auch hydrophobierte 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, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane. Beispiele für hydrophob ausgerüstete Partikel sind z. B. das Aerosil VPR 411 oder Aerosil R 8200 der Degussa AG.

- 5 Für das erfindungsgemäße Verfahren ist es unerheblich, ob die Partikel vor dem Einbringen oder nach dem Einbringen hydrophobiert werden. Es ist deshalb im Rahmen der Erfindung ebenso möglich, dass die Partikel nach dem Einbringen in die Polymeren mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden. Auch in diesem Fall werden die Partikel vorzugsweise durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, der
10 Fluoralkylsilane, der Perfluoralkylsilane oder der Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet.

Einige besonders bevorzugt einsetzbare Partikel sind Aeroperl 90/30, Sipernat Kieselsäure 350, Aluminiumoxid C, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder VP-Aeroperl P 25/20 (Hersteller
15 Degussa AG). Die Hydrophobierung von VP-Aeroperl P 25/20 erfolgt zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilan und anschließender Temperung.

Durch das nachträgliche Hydrophobieren der Partikel auf den Fasern werden die Fasern selbst ebenfalls hydrophobiert. Dies kann vorteilhaft für die selbstreinigenden Eigenschaften der
20 Fasern sein.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der Polymerfasern in Teppichen, Nähgarn, Seilen, Wandbehängen, Textilien, Tapeten, Bekleidungsstücken, Zelten, Dekor-Vorhängen, Bühnen-Vorhängen und für Nähte. Insbesondere eignen sich die
25 erfindungsgemäßen Polymerfasern zur Herstellung von textilen Gegenständen mit einer selbstreinigenden und wasserabweisenden Oberfläche insbesondere zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport, Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motocrosssport, Segelsport, Textilien für den Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen,
30 Regenschirme, Tischdecken und Kabrio-Verdecke. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ebenfalls Textilien, hergestellt aus den erfindungsgemäßen Fasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12. Die Textilien können z. B. Gewebe, Gewirke, Vliese oder

Filze sein. Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerfasern sind textile Gegenstände mit selbstreinigenden und schmutzabweisenden Oberflächen auf einfache Weise zugänglich. Eine nachträgliche Behandlung ist häufig nicht mehr notwendig.

- 5 Durch das folgende Beispiel wird die Erfindung näher erläutert.

Anwendungsbeispiel 1:

Eine Polymerschmelze aus Polyamid 12 wird unter Stickstoffatmosphäre durch einen Spinnkopf mit vielen Düsen von 150 µm Durchmesser gepreßt. Die resultierenden Fäden
10 werden mit Geschwindigkeiten von bis zu 1000 m/min. gezogen, wobei sie erkalten und sich verfestigen. Das Aufwickeln auf Trommeln erfolgt mit einer höheren Geschwindigkeit von 1500 m/min., wodurch die Fäden verstreckt werden. Durch seitlich an den Spinnköpfen angebrachte Luftdüsen werden die Fasern mit hoher Geschwindigkeit mit heißer Luft angeblasen. Diesen Luftströmen wird eine Kieselsäure (Aerosol R8200, Degussa AG)
15 beigesetzt, so dass sich die Partikel sofort in die noch heißen Fasern einlagern und so die gewünschte Struktur erzeugen.

Die so hergestellten Fasern weisen einen sehr hohen Randwinkel von größer 150° auf und durch die Mikrostruktur ist eine sehr gute Selbstreinigung gegeben.

Patentansprüche:

1. Polymerfasern mit selbstreinigenden Eigenschaften, die in der Oberfläche Partikel aufweisen, erhältlich durch Einbringen der Partikel in die Oberfläche der Polymerfasern mittels eines Gasstromes während des Spinnprozesses.
5
2. Polymerfasern gemäß Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis 100 µm aufweisen.
10
3. Polymerfasern nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 50 bis 500 nm aufweisen.
- 15 4. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer Oberfläche aufweisen.
- 20 5. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sind.
- 25 6. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren sind.
30
7. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.

8. Polymerfasern nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
5 dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe
Eigenschaften aufweisen.
9. Polymerfasern gemäß Anspruch 8,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass die Partikel vor oder nach dem Einbringen in die Oberfläche der Polymerfasern mit
hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.
10. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
15 dass die Polymerfasern Fasern aus thermoplastischen Kunststoffen oder aus
thermoinstabilen Polymeren, ausgewählt aus Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten,
Polyamiden, aromatischen Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen,
Polystyrolen, Polyestern, Diolen, Polyethersulfonen, Polyalkylterphthalaten,
Cellulosetriacetat, Acrylfasern oder Modacrylfasern sind.
20
11. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Spinnprozess ein Trocken- oder Schmelzspinnprozess eingesetzt wird.
- 25 12. Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die einzelnen Partikel auf der Polymerfaser Abstände von 0 - 10
Partikeldurchmesser, insbesondere von 2 – 3 Partikeldurchmesser, aufweisen.
- 30 13. Verfahren zur Herstellung von Polymerfasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1
bis 12,
dadurch gekennzeichnet,

dass Partikel während des Spinnprozesses nach Austritt der Polymeren aus der Spinndüse mittels eines Gasstromes in die Oberfläche des Polymeren eingebracht werden.

14. Verfahren nach Anspruch 13,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass der Spinnprozess ein Trockenspinnprozess ist.
15. Verfahren nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet,
10 dass der Spinnprozess ein Schmelzspinnprozess ist.
16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 13 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass dem Gasstrom Partikel mit einer einen mittleren Partikeldurchmesser von 20 nm bis
15 100 µm zugesetzt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel einen mittleren Partikeldurchmesser von 50 bis 500 nm aufweisen.
20
18. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf ihrer
Oberfläche aufweisen.
25
19. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel, ausgewählt aus Silikaten, dotierten Silikaten, Mineralien, Metalloxiden,
Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, sind.
30
20. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 19,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Partikel, ausgewählt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, dotierten Silikaten, pyrogenen Silikaten oder pulverförmige Polymeren sind.

- 5 21. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 13 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen.
22. Verfahren nach Anspruch 21,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel durch eine Behandlung mit einer geeigneten Verbindung hydrophobe
Eigenschaften aufweisen.
23. Verfahren gemäß Anspruch 22,
15 dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel vor oder nach dem Einbringen in die Oberfläche der Polymerfasern mit
hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.
24. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 22 oder 23,
20 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.
- 25 25. Verwendung der Polymerfasern nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12 zur
Herstellung von textilen Gegenständen mit einer selbstreinigenden und
wasserabweisenden Oberfläche.
- 30 26. Verwendung nach Anspruch 25 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, die hohen
Belastungen durch Schmutz und Wasser ausgesetzt sind, insbesondere für den Skisport,
Alpinsport, Motorsport, Motorradsport, Motorcrosssport, Segelsport, Textilien für den
Freizeitbereich sowie technische Textilien wie Zelte, Markisen, Regenschirme,

Tischdecken und Kabrio-Verdecke.

27. Textilien, hergestellt aus Fasern gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/04805

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 D01D5/04 D01D5/08 D01F6/00 C08J5/00

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 D01D D01F C08J

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, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15 February 1996 (1996-02-15) cited in the application the whole document ---	1-27
Y	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4 August 1999 (1999-08-04) cited in the application the whole document ---	1-27
Y	GB 341 057 A (WILLIAM IVAN TAYLOR; BRITISH CELANESE) 5 January 1931 (1931-01-05) the whole document ---	1-14, 16-27
Y	US 3 520 766 A (NEWMAN DOUGLAS A) 14 July 1970 (1970-07-14) the whole document ---	1-13, 15-27
	-/--	

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	*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
E earlier document but published on or after the international filing date	*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
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)	*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.
O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	* & * document member of the same patent family
P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 27 August 2002	Date of mailing of the international search report 11/09/2002
---	--

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 Tarrida Torrell, J
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/04805

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANON.: "Lotusblüteneffekt bei Baumaterialien- selbstreinigende Dachziegeln und Fassadenfarben und jetzt auch Textilien" UMWELTFIBEL, 'Online! XP002211039 Retrieved from the Internet: <URL:http://www.umweltfibel.de/lexikon/1/1 ex_1_lotusblueteneffekt.htm> 'retrieved on 2002-08-26! the whole document -----	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 02/04805

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
EP 0933388 A2	04-08-1999		
JP 11286047 A	19-10-1999		
GB 341057 A	05-01-1931	US 2034008 A	17-03-1936
US 3520766 A	14-07-1970	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 D01D5/04 D01D5/08 D01F6/00 C08J5/00

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 D01D D01F C08J

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, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 04123 A (BARTHLOTT WILHELM) 15. Februar 1996 (1996-02-15) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-27
Y	EP 0 933 388 A (CREAVIS TECH & INNOVATION GMBH) 4. August 1999 (1999-08-04) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ---	1-27
Y	GB 341 057 A (WILLIAM IVAN TAYLOR; BRITISH CELANESE) 5. Januar 1931 (1931-01-05) das ganze Dokument ---	1-14, 16-27
Y	US 3 520 766 A (NEWMAN DOUGLAS A) 14. Juli 1970 (1970-07-14) das ganze Dokument ---	1-13, 15-27
	-/--	

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

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

11/09/2002

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

Tarrida Torrell, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ANON.: "Lotusblüteneffekt bei Baumaterialien- selbstreinigende Dachziegeln und Fassadenfarben und jetzt auch Textilien" UMWELTFIBEL, 'Online! XP002211039 Gefunden im Internet: <URL:http://www.umweltfibel.de/lexikon/1/1ex_1_lotusblueteneffekt.htm> 'gefunden am 2002-08-26! das ganze Dokument -----	1-27

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04805

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
EP 0933388 A2	04-08-1999		
JP 11286047 A	19-10-1999		
GB 341057 A	05-01-1931	US 2034008 A	17-03-1936
US 3520766 A	14-07-1970	KEINE	