

(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. Januar 2005 (27.01.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/007286 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 21/06**,
35/00, 37/025, 37/34

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/051514

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. Juli 2004 (15.07.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
03102194.2 16. Juli 2003 (16.07.2003) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **PROFINE GMBH** [DE/DE]; Mülheimer Strasse 26,
53840 Troisdorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRINGS, Wolfgang**
[DE/DE]; Niederhof 10, 55606 Kirn (DE). **SEPEUR, Ste-
fan** [DE/DE]; Zur Lambertstrasse 49, 66787 Wadgassen
(DE). **GROSS, Frank** [DE/DE]; Karlstrasse 37, 66386
St. Ingbert (DE). **KRECHAN, Reimund** [DE/DE];
Langwiesstrasse 11, 66646 Alsweiler (DE). **WEYER,
Christoph** [DE/DE]; Baroniestrasse 15, 66802 Überherrn
(DE).

(74) Anwalt: **HT-PATENTABTEILUNG**; Zusammenschluss
Nr. 200, Mülheimer Strasse 26, 53840 Troisdorf (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, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, 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, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, IT, LU, 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).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Identität des Erfinders (Regel 4.17 Ziffer i)
für alle Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für alle
Bestimmungsstaaten
- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität
einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17
Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

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.



WO 2005/007286 A1

(54) Title: PHOTOCATALYTICALLY ACTIVE COATING OF A SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: PHOTOKATALYTISCH AKTIVE BESCHICHTUNG EINES SUBSTRATS

(57) Abstract: The invention relates to a photocatalytically active coating of a substrate, which is composed of a protective layer and photocatalytically active particles that are applied thereto, the protective layer having no photocatalytic activity. The protective layer preferably contains ZrO₂ and SiO₂.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine photokatalytisch aktive Beschichtung eines Substrats, aufgebaut aus einer Schutzschicht und hierauf aufgebrachtene photokatalytisch aktiven Partikeln, wobei die Schutzschicht keine photokatalytische Aktivität aufweist. Die Schutzschicht enthält bevorzugt ZrO₂ und SiO₂.

Beschreibung

Photokatalytisch aktive Beschichtung eines Substrats

Technisches Umfeld

- [001] Die Erfindung betrifft eine photokatalytisch aktive Beschichtung eines Substrats, aufgebaut aus einer Schutzschicht und hierauf aufgebrachtene photokatalytisch aktiven Partikeln, wobei die Schutzschicht keine photokatalytische Aktivität aufweist.
- [002] Der Effekt der Photokatalyse ist lange bekannt und wird insbesondere zur Oxidation von Substraten unter Sonnenlicht oder künstlichem Licht eingesetzt. Die Oxidation kann z.B. in der chemischen Industrie zur gezielten Oxidation von chemischen Verbindungen dienen. Hauptsächlich Einsatz erfolgt allerdings in der ungerichteten Oxidation von Stickstoffoxiden, Schmutzpartikeln oder von Substanzen mit unangenehmen Geruch.
- [003] Ein Nebeneffekt der photokatalytischen Aktivität ist die hohe Hydrophilie einer solchen Oberfläche. Dies führt zu einer starken Benetzung der Oberfläche mit Wasser, so dass Schmutzpartikel sehr leicht, z.B. durch Regenwasser, von einer solchen Oberfläche abgewaschen werden können. Haupteinsatzgebiet von selbstreinigenden Oberflächen sind Glasfenster bzw. Fassadenbauteile aus glasähnlichen Materialien, da die meisten photokatalytisch aktiven Materialien eine ausreichende Transparenz aufweisen.
- [004] Photokatalytisch aktive Beschichtungen für den Außenbereich müssen eine ausreichende mechanische und chemische Stabilität aufweisen. Die sollte nicht zu Lasten der Aktivität der Beschichtung erfolgen; diese muss auch bei geringer Sonneneinstrahlung, z.B. im Winter, eine ausreichend hohe Aktivität aufweisen.
- [005] Weiterhin ist zu beachten, dass die photokatalytische Aktivität einer Beschichtung nicht nur gegen die gewünschten Substrate, sondern auch gegen das Trägermaterial der Beschichtung wirkt. Im Fall der genannten photokatalytisch aktiven Glasfenster ist dies unerheblich, da anorganische Materialien wie Glas gegenüber Oxidationsreaktionen inert sind.
- [006] Zur Herstellung von photokatalytisch aktiven Beschichtungen offenbart EP 0 630 679 B1 die Calzinierung eines TiO_2 -Sols bei höheren Temperaturen. Dies resultiert in einer geschlossenen TiO_2 -Schicht mit aufliegenden TiO_2 -Partikeln, wobei die so erhaltene photokatalytische Schicht direkt auf dem Träger aufliegt. Eine solche Beschichtung ist für thermolabile und/oder oxidationsempfindliche Trägermaterialien nicht einsetzbar.
- [007] EP 1 074 525 A1 offenbart den Einsatz von N-Typ-Halbleitermaterialien als Ober- und Unterschicht. Hier findet ein Ladungstransfer vom Trägermaterial durch die Unterschicht zur photokatalytisch aktiven Oberschicht statt, d.h. es sind auch hier Zerset-

zungsprozesse des Trägermaterials zu erwarten.

- [008] In EP 0 816 466 A1 ist die Verwendung von $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Mischungen als photokatalytisch aktive Beschichtung beschrieben. Der SiO_2 -Anteil der Mischung soll die photokatalytische Zersetzung des Trägermaterials verhindern, führt jedoch gleichzeitig zu einer Beschichtung der photokatalytisch aktiven TiO_2 -Partikel, d.h. zu deren Deaktivierung.
- [009] Analog offenbart EP 1 118 385 A1 die Herstellung eines zweischichtigen Systems mit einer chemisch inerten Unterschicht und einer photokatalytisch aktiven Oberschicht. Die Oberschicht enthält ein Bindermaterial, das wiederum zu einer teilweisen Deaktivierung der photokatalytisch aktiven Partikel führen kann. Weiterhin wird zur Herstellung der Beschichtung ein Calzinierprozess durchgeführt, der bei thermisch labilen Trägermaterialien zu Verformungen oder zu Farbveränderungen des Trägers führen kann.
- [010] Auch EP 1 016 458 A1 beschreibt ein zweistufiges Beschichtungssystem mit einer photokatalytisch aktiven Oberschicht und einer das Substrat schützenden Unterschicht. Die Unterschicht besteht aus einem organisch-anorganischem Hybridpolymer, d.h. aus einer kovalenten Verbindung von Metalloxiden und Polymeren. Die Polymere sind allerdings oxidativ abbaubar und können durch die photokatalytisch aktive Oberschicht angegriffen werden.
- [011] EP 1 066 788 A1 offenbart eine Beschichtung, bei der die photokatalytisch aktive Oberschicht neben dem eigentlichen Photokatalysator (TiO_2) Verbindungen von Metallen der V., VI. und VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente als Co-katalysator enthält.
- [012] US 2002/45073 A1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von photokatalytisch aktiven Schichten aus einer kristallinen Phase, bevorzugt TiO_2 . Hierzu wird auf ein Substrat zunächst eine Unterschicht aufgebracht, die die Kristallinität der Oberschicht entweder herstellt oder begünstigt. Die kristalline Phase der Oberschicht wird in einem Tempersschritt bei erhöhter Temperatur hergestellt. Sowohl Unter- als auch Oberschicht werden in einem physikalischen bzw. nicht-nasschemischen Verfahren durch Sputtern oder CVD-Abscheidung hergestellt. Diese Verfahren sind für große Substratoberflächen zu aufwendig.
- [013] DE 101 58 433 A1 offenbart die Beschichtung von Substraten mit einer Primerschicht, auf die photokatalytisch aktiven Titandioxid-Partikel aufgebracht werden. Die Primerschicht soll als Wasserspeicher dienen und weist daher eine gewisse Porosität auf. Der Einsatz einer porösen Primerschicht kann bei oxidationsempfindlichen Substraten wie Kunststoffen zu unerwünschten, durch die photokatalytischen Partikel ausgelösten, Zersetzungserscheinungen führen.
- [014] Die in DE 101 58 433 A1 offenbarten Beschichtungen benötigen zur Anbindung an

die Substratoberfläche deren physikalisch-chemische Aktivierung z.B. durch Coronastrahlung. Weiterhin ist für thermisch labile Substrate eine schnelle Abbindung der Schichten bei möglichst niedrigen Temperaturen unabdingbar. So führen bei der Beschichtung von Fensterprofilen aus PVC Temperaturen von über 100 °C zu Deformationen, die aber eine passgenaue Weiterverarbeitung des Profils verhindern. Die hier offenbarten Reaktionsbedingungen sind für formgetreue Werkstoffe nur bedingt einsetzbar.

Aufgabe

- [015] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, photokatalytisch aktive Beschichtungen bereit zu stellen, die auch für thermisch labile, bzw. oxidationsempfindliche Trägermaterialien geeignet ist.

Darstellung der Erfindung

- [016] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine photokatalytisch aktive Beschichtung eines Substrats aus mindestens zwei nasschemisch hergestellten Schichten mit mindestens einer ersten, auf das Substrat aufgebracht, aus einem anorganischen Polymer bestehenden Unterschicht und mindestens einer zweiten, aus TiO_2 -Partikeln bestehenden Oberschicht, wobei die Unterschicht weniger als 0.5 Gew.% TiO_2 -Partikel enthält, porenfrei ist und mindestens 5 Gew.% ZrO_2 aufweist
- [017] Die erfindungsgemäße Unterschicht weist keine Poren auf, deckt das Substrat vollständig ab und sorgt so für den Schutz von oxidationsempfindlichen Oberflächen vor der photokatalytisch induzierten Zersetzung durch die Oberschicht. Dies ist insbesondere bei der Beschichtung von Fensterprofilen aus PVC von Vorteil, da diese ebenfalls Titandioxid enthalten. Würde das in der PVC-Masse enthaltene Titandioxid freigelegt, resultiert eine noch schnellere Zersetzung des Kunststoffes. Die thermische Aushärtung der Unterschicht kann bei so niedrigen Temperaturen erfolgen, dass geformte Halbzeuge wie Profile keine Verformungen erleiden.
- [018] Weiterhin weist die Unterschicht weitgehend keine TiO_2 -Partikel auf. Dies bedeutet, dass ausgehend vom Substrat mindestens 85 %, bevorzugt mindestens 90%, ganz bevorzugt mindestens 95% der Schichtdicke der Unterschicht praktisch frei von TiO_2 -Partikeln sind, also weniger als 0,5 Gew.% und insbesondere weniger als 0,1 Gew.% TiO_2 -Partikel aufweisen.
- [019] Die Unterschicht kann aus mindestes zwei, nacheinander aufgetragenen Schichten gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen. Die Maßgaben für den Anteil an TiO_2 und ZrO_2 gelten für die Summe der Teilschichten, können aber auch für jede einzelne Schicht eingestellt werden. So ist es möglich, das eine der Schichten vollständig aus ZrO_2 besteht und eine weitere Schicht aus einem $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Gemisch. Die Teilschichten können auch eine gleiche Zusammensetzung, aber unterschiedliche

Dicke, z.B. durch die Auftragung von Suspensionen unterschiedlicher Feststoffgehalte aufweisen.

- [020] Erfindungsgemäße Beschichtungen eignen sich daher insbesondere zur Beschichtung von Substraten aus einem oder mehreren polymeren Materialien und/oder Metallen. Als polymeres Material können ein oder mehrere Polymere, ausgewählt aus der Gruppe Polyvinylchlorid (PVC), Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyacrylate und -metacrylate, wie z.B. Polymethylmetacrylat (PMMA), Polystyrol (PS), Polycarbonat (PC), Polyester, Epoxide, Polyurethane (PU), Polyisocyanate, SBR, ABS, ASA, NBR oder Mischpolymerisate aus Acrylnitril, Styrol, Butadien, Methacrylat oder Isopren, jeweils als Homo- oder Copolymer, als Coextrudat oder als Polymerblend eingesetzt werden.
- [021] Die Substrate können bereits zu Halbzeugen, ggf. mit komplexen geometrischen Formen wie z.B. extrudierte Profile geformt sein. Hier bietet sich der Einsatz von Coextrudaten an. So können z.B. PVC-Halbzeuge wie Fenster- oder Türprofile mit einer Deckschicht aus den genannten Polymeren, insbesondere PMMA, versehen werden.
- [022] Figur 1 zeigt den schematischen Aufbau einer erfindungsgemäßen Beschichtung, wobei S für Substrat, U für chemisch inerte Unterschicht aus dem anorganischen Polymer und P für die photokatalytisch aktive Schicht aus TiO_2 -Partikeln steht.
- [023] Die Dicke der ersten Schicht (U in Fig. 1, Unterschicht) beträgt in trockenem, vernetztem Zustand bevorzugt 100 – 500 nm, besonders bevorzugt 200 – 500 und insbesondere 300 – 500 nm.
- [024] Die Dicke der zweiten, photokatalytisch aktiven Schicht (P in Fig. 2, Oberschicht) beträgt in trockenem Zustand bevorzugt 20 – 100, besonders bevorzugt 20 – 50 nm.
- [025] Das anorganische Polymer der Unterschicht(en) ist bevorzugt aus einem oder mehreren kovalent miteinander verbundenen Metalloxiden aus der Gruppe SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_3 , Ta_2O_3 , CaO aufgebaut. Als anorganisches Polymer wird im Rahmen dieser Erfindung eine z.B. mit dem Sol-Gel-Verfahren der DE 101 58 433 A1 hergestellte Verbindung, die formal aus den genannten Metalloxiden besteht, angesehen. Dies beinhaltet auch die Verknüpfung größerer Einheiten oder Blöcke wie z.B. ZrO_2 -Partikel über SiO_2 -Brücken.
- [026] Als Unterschicht haben sich anorganische Polymere, die SiO_2 und ZrO_2 im Gewichtsverhältnis 50:50 bis 95:5, insbesondere 75:25 bis 90:10 bzw. 85:15 bis 90:10 enthalten, bewährt. Solche Schichten können optional noch 0,01 bis 2 Gew.% (bezogen auf die Unterschicht) mindestens eines weiteren Metalloxids wie beispielsweise Al_2O_3 , Nb_2O_3 , Ta_2O_3 oder CaO oder auch Kohlenstoff in Form von Ruß enthalten.
- [027] Die TiO_2 -Partikel der photokatalytisch aktiven Oberschicht weisen bevorzugt einen Durchmesser von 5 – 30 nm, insbesondere 10 bis 25 nm auf; die Verwendung von

Partikeln der Anatas-Modifikation ist gegenüber solchen der Rutil-Struktur zu empfehlen.

- [028] Die photokatalytische Aktivität der TiO_2 -Partikel kann durch den Beschichtungsprozess reduziert sein. Zur Reaktivierung der Oberschicht können die Substrate für 1 – 5 Stunden dem Sonnenlicht oder einer entsprechenden künstlichen UV-Strahlung ausgesetzt werden.
- [029] Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung photokatalytisch aktiver Beschichtungen auf einem Substrat durch die Verfahrensschritte
- a. Nasschemisches Beschichten eines Substrats mit einem anorganischen Polymer durch Auftragen einer Suspension des anorganischen Polymeren oder dessen chemische Vorläufer in einem organischen Suspensionsmittel,
 - b. Ganz oder teilweise Entfernung des organischen Suspensionsmittels unter Erhalt einer Unterschicht.
 - c. Auftragen einer Dispersion aus TiO_2 -Partikeln in einem organischen Dispersionsmittel auf die Unterschicht.
 - d. Ganz oder teilweise Entfernung des organischen Dispersionsmittels unter Erhalt einer Oberschicht.
 - e. Wärmebehandlung der Unter- und Oberschicht bei 20 bis 120°C für 10 bis 300 sec, mit der Maßgabe, dass die Unterschicht weniger als 0.5 % TiO_2 -Partikel enthält, porenfrei ist und mindestens 5 Gew.% ZrO_2 enthält.
- [030] Verfahrensschritt a
- [031] Die in Verfahrensschritt a) eingesetzte Suspension enthält das anorganische Polymer oder dessen chemische Vorläufer. Als chemische Vorläufer werden Verbindungen verstanden, aus denen die anorganischen Polymere bzw. die genannten Metalloxide hergestellt werden können, insbesondere ein oder mehrere Metalloxide aus der Gruppe SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , CaO , und/oder die entsprechenden Alkoxide, Chloride, Nitrate, Hydroxide, Formiate oder Acetate, jeweils einzeln oder als Gemisch.
- [032] Besonders geeignete Einsatzstoffe für SiO_2 sind Kieselöl, Kieselgel und/oder Kieselsäure, Organosilane wie Alkoxy- oder Alkoxyhydroxysilane, insbesondere Tetraalkoxysilane; für ZrO_2 die Zirkoniumalkoxide wie z.B. Zirkoniumbutanolat oder -propanolat. Optional ist die Verwendung von weiteren Metalloxiden, wie z.B. Al_2O_3 , ggf. in Form von mit Aluminiumoxid dotiertem SiO_2 .
- [033] Die Suspensionen in Verfahrensschritt a) können einen Feststoffgehalt von 0.1 bis 25 Gew.% aufweisen, wobei Feststoffgehalte von 1 bis 5 Gew.% zum Erhalt einer homogenen Schicht bevorzugt sind.
- [034] In einer besonderen Variante der Erfindung wird eine Suspension mit einem Fest-

stoffgehalt von 1 bis 5 Gew.%, bestehend aus SiO_2 (oder einem entsprechendem chemischen Vorläufer) mit den Gew% 50, 75, 85, 90, 95 und ZrO_2 (oder einem entsprechendem chemischen Vorläufer) mit den entsprechenden Gew.% 50, 25, 15, 10 und 5 eingesetzt. Der SiO_2 -Anteil besteht wiederum bevorzugt aus einem Kieselol mit einem Partikeldurchmesser von ca. 5 bis 50 nm und einem Organosilan als Precursor, bevorzugt Tetraalkoxysilan, in einem auf den SiO_2 -Feststoff bezogenen Silan-/Kieselolverhältnis von 50:50 bis 20:80 Gew.%. Der ZrO_2 -Anteil wird bevorzugt in Form eines Zirkonium-Alkoxids, hier wiederum bevorzugt des Propanolats oder Butanolats eingesetzt.

- [035] Als organisches Suspensionsmittel eignen sich Alkohole wie Ethanol, Propanol, Isopropanol, Isobutanol, n-Butanol, Wasser, Ameisensäure, und/oder Essigsäure alleine oder als Gemisch, denen ein höher siedendes (zwischen 100 und 200 °C) Benetzungsmittel wie Alkylglykole oder Glycol hier insbesondere Ethylenglycol, Propylenglycol oder Butylenglycol alleine oder als Gemisch zugesetzt wird. Auch Alkohole wie Isopropanol oder n-Butanol sind als Benetzungsmittel geeignet. Zur Vermeidung von Fällungsreaktionen wird der pH-Wert der Suspension mit Ameisensäure oder Essigsäure auf ca. 3,5 eingestellt.
- [036] Das Benetzungsmittel ist insbesondere bei der Beschichtung von polymeren und damit hydrophoben Substraten erforderlich, um deren vollständige und porenfreie Bedeckung mit der Suspension d.h. der Unterschicht bzw. Dispersion der Oberschicht zu ermöglichen. Der Anteil des Benetzungsmittels liegt bevorzugt bei 2 – 10 Gew.% der Dispersion bzw. Suspension. Das Benetzungsmittel kann zusätzlich ionische oder nicht-ionische Tenside enthalten; bezogen auf die Suspension/Dispersion haben sich Mengen von 0,01 % bis 0,5 Gew.% bewährt.
- [037] Die Suspension wird mit geeigneten Mitteln auf die Substratoberfläche aufgetragen. Dies kann durch Bestreichen oder Eintauchen erfolgen, als besonders effizient haben sich Sprühverfahren herausgestellt. Die Schichtdicke im nassen Zustand beträgt ca. 10 – 100 μm . Insbesondere bei Substraten mit komplexen Oberflächenstrukturen, wie z.B. Fensterprofilen haben sich Sprühtechniken, ggf. mit mehreren geometrisch verschieden angeordneten Sprühdüsen bewährt.
- [038] Verfahrensschritt b
- [039] Die in Verfahrensschritt a) aufgetragene Unterschicht wird unter Erhalt einer nassfeuchten Schicht vorgetrocknet. Hierzu wird die Alkoholkomponente der Suspension ganz oder teilweise entfernt. Auf Grund der niedrigen Siedetemperatur kann dies bei 20-40°C erfolgen, bevorzugt bei Raumtemperatur, sodass praktisch keine weitere Wärmebehandlung erforderlich ist. Es ist lediglich für eine geeignete Absaugung der Alkoholdämpfe bzw. deren Wiedergewinnung Sorge zu tragen.
- [040] Verfahrensschritt c

- [041] Die TiO_2 -haltige Dispersion besteht bevorzugt aus den bereits genannten organischen Suspensionsmitteln (hier als Dispersionsmittel bezeichnet), Benetzungsmitteln und/oder Tensiden und weist bevorzugt einen Feststoffgehalt von ca. 0,1 bis 2,5 insbesondere 0,1 bis 1 Gew.% TiO_2 -Partikel auf. Die TiO_2 -Partikel werden bevorzugt in der kristallinen Anatas-Modifikation eingesetzt und weisen insbesondere einen Durchmesser von ca. 5 bis 25 nm auf.
- [042] Auch in diesem Verfahrensschritt haben sich die o.g. Sprüheinrichtungen bewährt. Die Auftragung der photokatalytisch aktiven Schicht auf die noch nassfeuchte Unterschicht hat so zu erfolgen, dass ein Festkleben der TiO_2 -Partikel auf der Unterschicht erfolgt, jedoch praktisch keine Vermischung der Schichten stattfindet. Die Schichtdicke in nassem Zustand beträgt ca. 5 – 30 μm .
- [043] Verfahrensschritt d
- [044] Dieser Verfahrensschritt entspricht Schritt c) bei der Herstellung der Unterschicht und wird bevorzugt bei Raumtemperatur unter Absaugung der Alkoholkomponente durchgeführt.
- [045] Verfahrensschritt e
- [046] Anschließend erfolgt die Wärmebehandlung und damit Fixierung der Schichten bei Temperaturen von 20 bis 120°C, bevorzugt 20 bis 100°C, besonders bevorzugt 50 bis 80 °C. In Sonderfällen kann eine Wärmebehandlung bei 100 bis 120 °C angezeigt sein. Die Dauer der Wärmebehandlung hängt von der aufgetragenen Temperatur ab und kann bei niedrigen Temperaturen bis zu 300 sec. betragen. Bevorzugt ist eine Wärmebehandlung von ca. 30 bis 60 sec. Die Wärmebehandlung wird bevorzugt mit IR-Strahlern, Mikrowellengeneratoren oder Lasern durchgeführt, da hier lediglich eine oberflächige Erwärmung des zu beschichteten Substrats erfolgt.
- [047] Die Verfahrensschritte a) bis e) können in einem kontinuierlichen Prozess in Anlehnung an Fig. 2 durchlaufen werden. Die Bezeichnungen a bis e in Fig. 2 entsprechen den Verfahrensschritten a) bis e), wobei in den Schritten a) die Unterschicht U und c) die Oberschicht P aufgetragen wird. Durch geeignete Transportbänder oder ähnliches ist es möglich, die Verfahrensschritte a) und c) bzw. b) und d) in jeweils einer gemeinsamen Einrichtung durchzuführen.
- [048] In einer Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Unterschicht in mehreren Schritten auf des Substrat aufgebracht, d.h. Verfahrensschritte a) und b) werden mindestens zweimal hintereinander durchgeführt.
- [049] Analog kann die Oberschicht in mehreren Schritten auf des Substrat aufgebracht werden, d.h. Verfahrensschritte c) und d) werden mindestens zweimal hintereinander durchgeführt.
- [050] Hierbei hat es sich bewährt, in den einzelnen Arbeitsgängen Suspensionen mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlichem Feststoffgehalt einzusetzen. So

kann beispielsweise eine erste Schicht mit einer Suspension eines Feststoffgehalts von 1 Gew. %, und die folgende Schicht mit einer Suspension eines Feststoffgehalts von 5 Gew. % aufgebracht werden. Diese Verfahrensweise ermöglicht gerade bei hydrophoben Substraten wie PVC eine gut adhärierende, homogene, poren- und rissfreie Unterschicht.

[051] Die Figuren 3 bis 16 zeigen REM-Aufnahmen der Oberflächen von PVC-Substraten, frisch aufgetragenen Unterschichten und Unterschichten, die mittels XENO- oder Klimaschrank auf ihre Stabilität getestet wurden.

[052]

Tabelle 1

Figur	Oberfläche	Bewitterung
3	Unbeschichtetes PVC	Keine
4	25nm SiO ₂ -Partikel	Keine
5	25nm SiO ₂ -Partikel	Keine
6	25nm SiO ₂ -Partikel	XENO
7	25nm SiO ₂ -Partikel	XENO
8	25nm SiO ₂ -Partikel	Klimaschrank
9	25nm SiO ₂ -Partikel	Klimaschrank
10	Unbeschichtetes PVC	Keine
11	15nm SiO ₂ -Partikel	Keine
12	15nm SiO ₂ -Partikel	Keine
13	15nm SiO ₂ -Partikel	XENO
14	15nm SiO ₂ -Partikel	XENO
15	15nm SiO ₂ -Partikel	Klimaschrank
16	15nm SiO ₂ -Partikel	Klimaschrank

[053] Die übliche Porenstruktur von PVC (Fig.3) ist durch die Beschichtung geschlossen. Einige natürliche Spannungsrisse ergeben sich durch unterschiedliche Ausdehnungsgrade von Schicht und Substrat. Diese dichte Oberfläche bleibt auch nach künstlicher Bewitterung, wie Frost und Hitze, sowie UV-Belastung erhalten. UV-Strahlung in unnatürlicher Intensität (XENO-Lampe) bewirkt auch thermische Effekte im PVC, was zur Häufung von Spannungsrissen führt. Die Haftung der Schicht auf dem Substrat bleibt jedoch erhalten, wie Fig7 zeigt.

[054] Die Figuren 3 bis 16 zeigen, dass die erfindungsgemäßen Unterschichten auch nach der extremen Testbewitterung am Substrat haften und eine Schutzschicht gegenüber

die photokatalytische Oxidation der Oberschicht darstellen.

- [055] Weiterhin sind Fensterprofile, Türprofile, Rollladensegmente, Fensterbänke, Architekturverblendungen, Türblätter, Regenrinnen, Regenfallrohre und Kunststoff- oder Aluminiumschalen zur Verblendung von Fenster- oder Türrahmen mit der genannten Beschichtung Gegenstand der Erfindung.
- [056] Diese Objekte sind häufig aus PVC, mit oder ohne weiteren Polymeren, Füllstoffen oder Additiven hergestellt. Zweckmäßigerweise werden die Halbzeuge in gewohnter Weise hergestellt, z.B. Fenster- oder Türprofile durch Extrusion. Diese Halbzeuge werden anschließend erfindungsgemäß beschichtet und danach in gewohnter Weise zum fertigen Objekt (Fensterrahmen) montiert.
- [057] Bei der Beschichtung von vorgefertigten Halbzeugen aus polymeren Materialien ist während der Trocknungsschritte b) und/oder d) auf eine mögliche Verformung der Objekte zu achten. Optional können die zu beschichteten Substrate vor Verfahrensschritt a) auf eine Temperatur unter dem Vicat-Erweichungspunkt des Substrats vorgewärmt werden. Im Fall von PVC-haltigen Substraten wie Fensterprofilen hat sich eine Vorwärmtemperatur von 35°-65° C bewährt. Bei den Trocknungsschritten b) und/oder d) muss in dieser Verfahrensvariante nur noch eine geringe Temperaturerhöhung erfolgen, sodass eine Verformung des Objekts weitgehend vermieden wird. Alternativ kann nach Abschluss der Verfahrensschritte a) bis e) eine Temperung bei der genannten Temperatur oder eine Kalibrierung des Substrats durchgeführt werden.
- [058] Bei der Anwendung im Fenster-/Türbau sei besonders auf die Offenbarung der DE 10 002 658 A1 hingewiesen. Hier wird ein Profilsystem zur Herstellung von Fenster- oder Türrahmen aus Kunststoff beschrieben, die mit Aluminium- oder Kunststoffschalen verkleidet sind. Die Aluminiumschalen können mit Kunststoffüberzügen, hier insbesondere Pulverlacke auf Epoxid-, Polyester- oder PVC-Basis in nahezu beliebigen Farben beschichtet werden. Die mit Kunststoffen überzogenen Aluminiumschalen können ebenfalls erfindungsgemäß beschichtet werden.
- [059] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher lackierte oder unlackierte, optional mit den genannten Kunststoffen beschichtete Aluminiumschalen zur Verkleidung von Fenster- oder Türrahmen aus Kunststoff mit der oben beschriebenen photokatalytisch aktiven Beschichtung bzw. den beschriebenen Verfahren.
- [060] Die so photokatalytisch ausgerüsteten Materialien weisen eine stark hydrophile Oberfläche auf und sind besonders leicht zu reinigen. Sind diese Materialien im Außenbereich eingesetzt und Sonnenbestrahlung sowie Regenwasser ausgesetzt, tritt eine Selbstreinigung ein, da Schmutz durch die photokatalytisch aktive Oberfläche oxidativ angegriffen und von Regenwasser leicht abgespült werden kann.

Beispiele

[061] Unterschicht, Variante 1

[062] 20,8 g Tetraethoxysilan, 1,2 g Zirkonbutanolat und 20 g Isopropanol werden unter Rühren mit 10,0 g 0,1 %iger Salzsäure versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wird anschließend mit 89,4 g Wasser verdünnt. Zum besseren Verlauf werden als Tensid 0,2 g Byk 348 zugesetzt.

[063] Oberschicht, Variante 1

[064] 10,0 g Titandioxid Disperal P25 (Degussa) und 0,1 g nichtionisches Tensid Genapol UD 050 werden in 90,0 g 1%iger Ameisensäure vorgelegt. Die Mischung wird 20 min bei 16.000 U/min mit einem Turrax dispergiert. Die weisse Suspension wird hiernach unter schnellem Rühren mit 900,0 g Wasser verdünnt, wobei man eine homogene milchige Lösung erhält.

[065] Unterschicht, Variante 2

[066] 20,8 g Tetraethoxysilan, 1,2 g Zirkonbutanolat und 20 g Isopropanol werden unter Rühren mit 10,0 g 0,1%iger Salzsäure versetzt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wird anschließend mit 89,4 g Isopropanol verdünnt.

[067] Oberschicht, Variante 2

[068] 28,4 g (0,10 mol) Titanisopropanolat werden in 170 g Isopropanol gelöst und unter Rühren mit 0,4 g 2M Salzsäure versetzt. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird 1%ige Essigsäure langsam unter schnellem Rühren zu der klaren Lösung gegossen und noch 30 min gelassen. Die Lösung wird danach in einen Autoklaven gefüllt, langsam auf 200°C erhitzt und 8 h bei dieser Temperatur gehalten. Danach wird langsam auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

[069] Beschichtung

[070] Eine vorgefertigte Fensterprofilstange aus PVC der Firma profine GmbH wurde zunächst mit Isopropanol gereinigt und getrocknet. Anschließend wurde die Suspension der Unterschicht mit einer Nassfilm-Dicke von ca. 30 µm aufgesprüht und bei Raumtemperatur 30 sec. angetrocknet. Auf die Unterschicht wird die Dispersion der Oberschicht in einer Dicke von ca. 10 µm aufgebelt. Das Aufsprühen der beiden Schichten erfolgte mit stationären Druckluft-Sprühpistolen, wobei die Profilstange mit einer konstanten Geschwindigkeit unter den Sprühpistolen durchgeführt wurde. Nach kurzem Abtrocknen der Oberschicht bei Raumtemperatur (ca. 30 sec.) erfolgt die thermische Vernetzung der Beschichtung bei ca. 80 °C für ca. 60 sec. mittels eines ca. 1 m langen, parallel zur Profilstange angebrachten IR-Strahlers. Auch hier wurde die Profilstange mit einer konstanten Geschwindigkeit unter dem Strahler durchgeführt, so dass jede Stelle der Oberfläche des Profils im Mittel auf die genannte Temperatur für den genannten Zeitraum erwärmt wurde.

[071] Es wurde in beiden Fällen eine photokatalytisch aktive und kratzfeste Beschichtung der Profile erhalten.

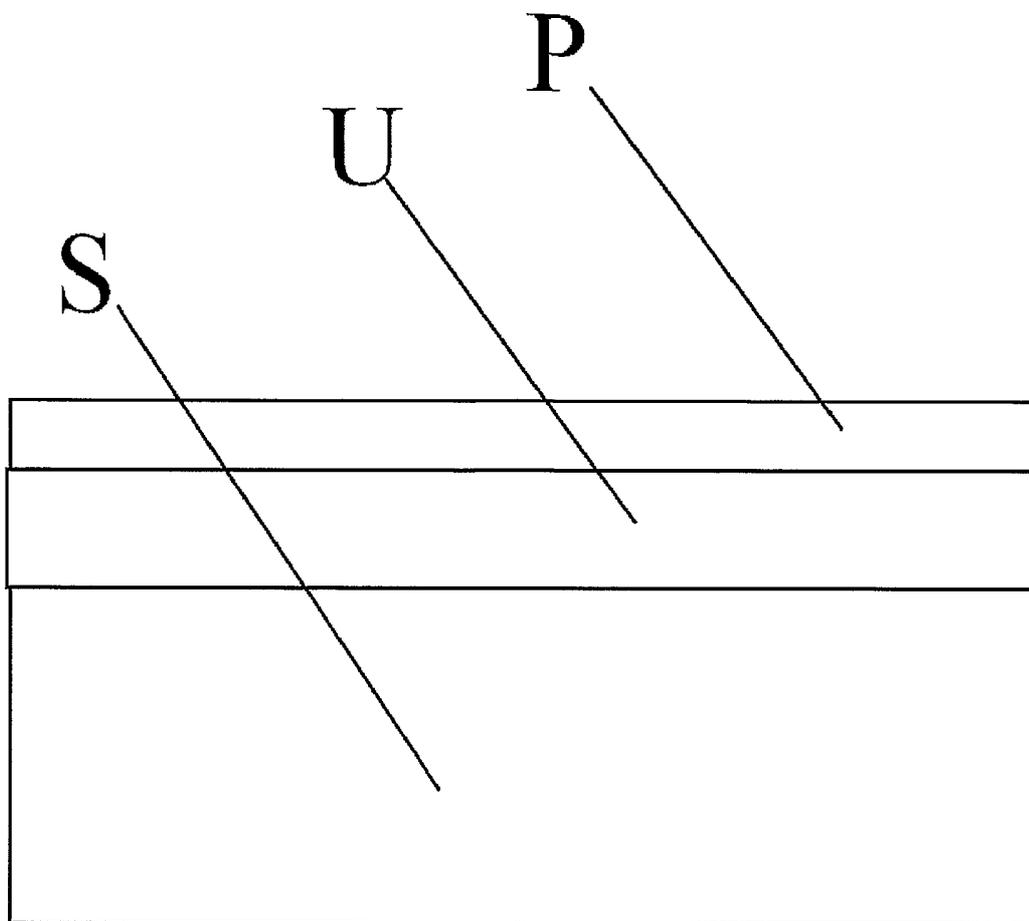
Ansprüche

- [001] 1. Photokatalytisch aktive Beschichtung eines Substrats aus mindestens zwei nasschemisch hergestellten Schichten mit mindestens einer ersten, auf das Substrat aufgebracht, aus einem anorganischen Polymer bestehenden Unterschicht und mindestens einer zweiten, aus TiO_2 -Partikeln bestehenden Oberschicht, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Unterschicht weniger als 0.5 Gew.% TiO_2 -Partikel enthält, porenfrei ist und mindestens 5 Gew.% ZrO_2 aufweist.
- [002] 2. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das anorganische Polymer aus einem oder mehreren kovalent miteinander verbundenen Metalloxiden aus der Gruppe SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , CaO aufgebaut ist.
- [003] 3. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Unterschicht aus mindestens zwei, nacheinander aufgetragenen Schichten gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung besteht.
- [004] 4. Photokatalytisch aktive Beschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Substrat ein oder mehrere Polymere ausgewählt aus der Gruppe PVC, PP, PE, PMMA, PS, PC, Polyester, Epoxide, Polyurethane, Polyisocyanate, SBR, ABS, ASA, NBR oder Mischpolymerisate aus Acrylnitril, Styrol, Butadien, Methacrylat oder Isopren, jeweils als Homo- oder Copolymer, als Coextrudat oder als Polymerblend eingesetzt werden.
- [005] 5. Verfahren zur Herstellung photokatalytisch aktiver Beschichtungen auf einem Substrat, gekennzeichnet durch die Verfahrensschritte
- Nasschemisches Beschichten eines Substrats mit einem anorganischen Polymer durch Auftragen einer Suspension des anorganischen Polymeren oder dessen chemische Vorläufer in einem organischen Suspensionsmittel,
 - Ganz oder teilweise Entfernung des organischen Suspensionsmittels unter Erhalt einer Unterschicht.
 - Auftragen einer Dispersion aus TiO_2 -Partikeln in einem organischen Dispersionsmittel auf die Unterschicht.
 - Ganz oder teilweise Entfernung des organischen Dispersionsmittel unter Erhalt einer Oberschicht.
 - Wärmebehandlung der Unter- und Oberschicht bei 20 bis 120 °C für 10 bis 300 sec,
- mit der Maßgabe, dass die Unterschicht weniger als 0.5 Gew.% TiO_2 -Partikel enthält, porenfrei ist und mindestens 5 Gew.% ZrO_2 enthält.
- [006] 6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in Verfah-

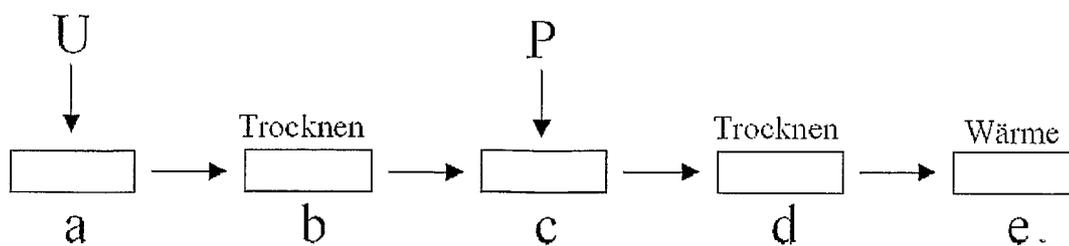
rensschritt a) eingesetzte Suspension ein oder mehrere Metalloxide aus der Gruppe SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_3 , Ta_2O_3 , CaO , und/oder die entsprechenden Alkoxide, Chloride, Nitrate, Hydroxide, Formiate oder Acetate, jeweils einzeln oder als Gemisch enthält.

- [007] 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 oder 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das organische Suspensions- und Dispersionsmittel Ethanol, Propanol, Isopropanol, Isobutanol, n-Butanol, Glycol, Ethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Wasser, Ameisensäure, und/oder Essigsäure alleine oder als Gemisch enthält.
- [008] 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verfahrensschritte a) und b) mindestens zweimal hintereinander durchgeführt werden.
- [009] 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Verfahrensschritte c) und d) mindestens zweimal hintereinander durchgeführt werden.
- [010] 10. Fensterprofile, Türprofile, Rollladensegmente, Fensterbänke, Architekturverblendungen, Türblätter, Regenrinnen, Regenfallrohre und Kunststoff- oder Aluminiumschalen zur Verblendung von Fenster- oder Türrahmen, mit einer Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4.

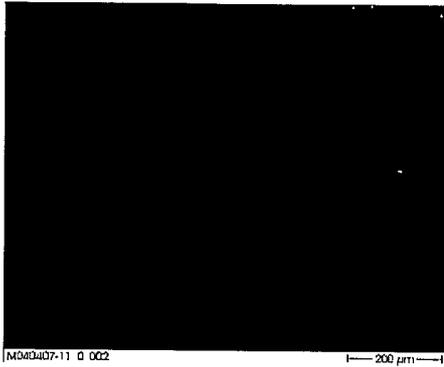
[Fig. 001]



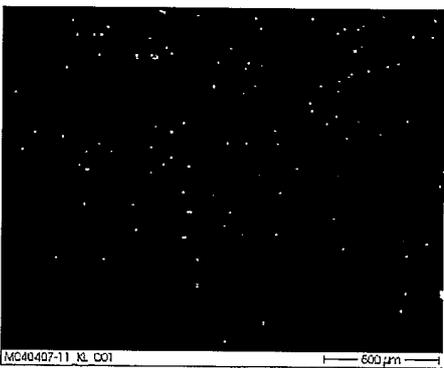
[Fig. 002]



[Fig. 003]



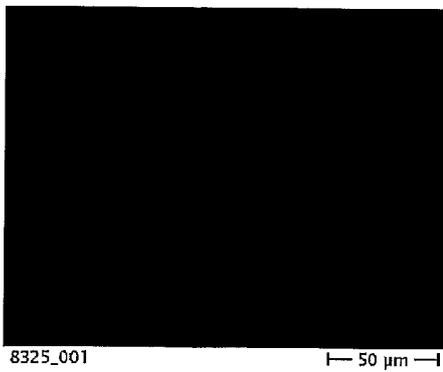
[Fig. 004]



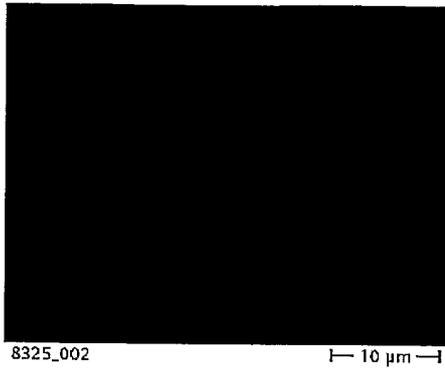
[Fig. 005]



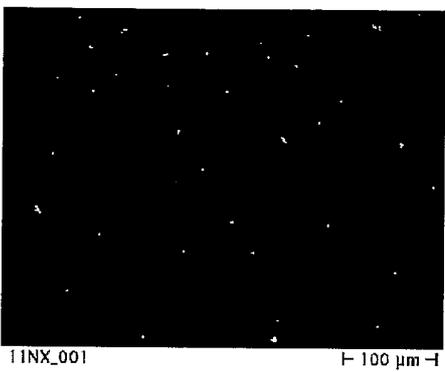
[Fig. 006]



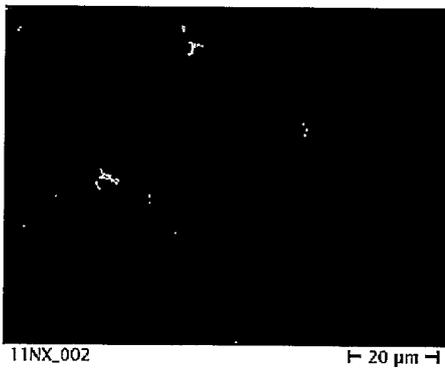
[Fig. 007]



[Fig. 008]



[Fig. 009]



[Fig. 010]



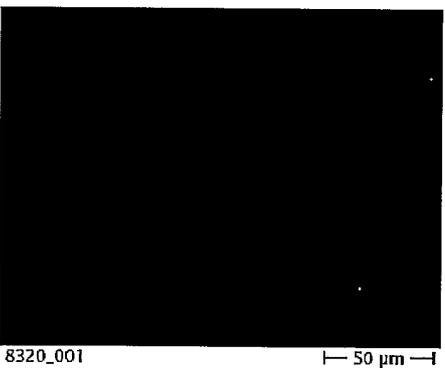
[Fig. 011]



[Fig. 012]



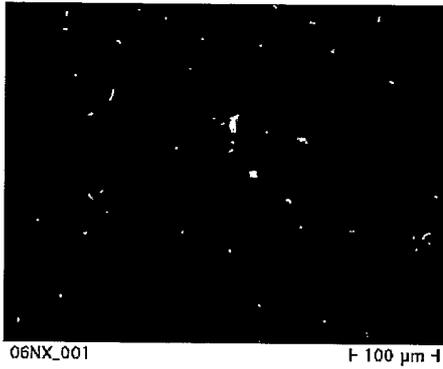
[Fig. 013]



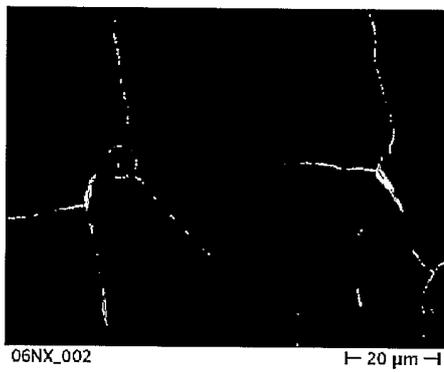
[Fig. 014]



[Fig. 015]



[Fig. 016]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01J21/06 B01J35/00 B01J37/025 B01J37/34

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

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 B01J 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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 016 458 A (ORIENT CHEMICAL IND ;OSAKA MUNICIPAL GOVERNMENT (JP)) 5 July 2000 (2000-07-05) cited in the application paragraphs '0009!', '0016!', '0017!', '0026! paragraphs '0059! - '0067! claims 12,13	1-10
X	DE 101 58 433 A (NANO X GMBH) 12 June 2003 (2003-06-12) cited in the application examples paragraphs '0014!', '0032! claim 2	1-10
	----- -/--	

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	*G* 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 23 September 2004	Date of mailing of the international search report 07/10/2004
--	--

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 Besselmann, S
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051514

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>US 2002/045073 A1 (FINLEY JAMES J) 18 April 2002 (2002-04-18) cited in the application paragraphs '0023!, '0026!, '0027!, '0037! examples</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4, 10
A	<p>EP 1 066 878 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 10 January 2001 (2001-01-10) cited in the application paragraphs '0020! - '0024! example 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/051514

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1016458	A	05-07-2000	JP 3550035 B2	04-08-2004
			JP 2000190415 A	11-07-2000
			JP 2000246114 A	12-09-2000
			EP 1437176 A1	14-07-2004
			EP 1016458 A2	05-07-2000
			US 6228796 B1	08-05-2001
DE 10158433	A	12-06-2003	DE 10158433 A1	12-06-2003
US 2002045073	A1	18-04-2002	AU 3922502 A	27-05-2002
			CA 2417936 A1	23-05-2002
			EP 1315682 A2	04-06-2003
			JP 2004513864 T	13-05-2004
			WO 0240417 A2	23-05-2002
			US 2003235720 A1	25-12-2003
EP 1066878	A	10-01-2001	EP 1066878 A1	10-01-2001
			US 6576344 B1	10-06-2003
			WO 0018504 A1	06-04-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051514

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J21/06 B01J35/00 B01J37/025 B01J37/34

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J 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, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 016 458 A (ORIENT CHEMICAL IND ; OSAKA MUNICIPAL GOVERNMENT (JP)) 5. Juli 2000 (2000-07-05) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0009!, '0016!, '0017!, '0026! Absätze '0059! - '0067! Ansprüche 12,13	1-10
X	DE 101 58 433 A (NANO X GMBH) 12. Juni 2003 (2003-06-12) in der Anmeldung erwähnt Beispiele Absätze '0014!, '0032! Anspruch 2	1-10

-/--

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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. September 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/10/2004

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

Besselmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/051514

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/045073 A1 (FINLEY JAMES J) 18. April 2002 (2002-04-18) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0023!, '0026!, '0027!, '0037! Beispiele -----	1-4,10
A	EP 1 066 878 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 10. Januar 2001 (2001-01-10) in der Anmeldung erwähnt Absätze '0020! - '0024! Beispiel 3 -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

EP2004/051514

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1016458	A	05-07-2000	JP 3550035 B2	04-08-2004
			JP 2000190415 A	11-07-2000
			JP 2000246114 A	12-09-2000
			EP 1437176 A1	14-07-2004
			EP 1016458 A2	05-07-2000
			US 6228796 B1	08-05-2001
DE 10158433	A	12-06-2003	DE 10158433 A1	12-06-2003
US 2002045073	A1	18-04-2002	AU 3922502 A	27-05-2002
			CA 2417936 A1	23-05-2002
			EP 1315682 A2	04-06-2003
			JP 2004513864 T	13-05-2004
			WO 0240417 A2	23-05-2002
			US 2003235720 A1	25-12-2003
EP 1066878	A	10-01-2001	EP 1066878 A1	10-01-2001
			US 6576344 B1	10-06-2003
			WO 0018504 A1	06-04-2000