

(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  
10. Mai 2007 (10.05.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2007/051680 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
**B05D 7/00** (2006.01)

**SCHRIEF, Thomas** [DE/DE]; Lavesumer Str. 10, 45721  
Haltern am See (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/067082

(74) **Gemeinsamer Vertreter: DEGUSSA GMBH**; Intellectual Property Management, Patente und Marken, Standort Marl, Bau 1042 / PB 15, 45764 Marl (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Oktober 2006 (05.10.2006)

(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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102005052940.2  
3. November 2005 (03.11.2005) DE

(71) **Anmelder** (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): **DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Bennigsenplatz 1, 40474 Düsseldorf (DE).

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

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder** (*nur für US*): **NUN, Edwin** [DE/DE]; Hahnenkamp 1, 48727 Billerbeck (DE). **BERGANDT, Heike** [DE/DE]; Friedrichstrasse 7, 45772 Marl (DE). **ARMONEIT, Hannelore** [DE/DE]; Theodor-Esch-Str. 4, 45659 Recklinghausen (DE). **WILKES, Marie-Theres** [DE/DE]; Im Kamp 14, 46284 Dorsten (DE). **BANKEN, Sigrid** [DE/DE]; Everskamp 51, 46282 Dorsten (DE).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** METHOD FOR COATING SUBSTRATES

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG VON SUBSTRATEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for coating substrates, comprising the following steps: a) a substrate is provided; b) a composition is applied to at least one side of the substrate, said composition containing an inorganic compound which contains at least one metal and/or semimetal selected among the group encompassing Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Zn, Pb, Sb, Bi, or mixtures thereof as well as at least one element selected among the group encompassing Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Ga, or mixtures thereof; c) the composition applied in step b) is dried; d) at least one coating is applied to the at least one side of the substrate to which the composition was applied in step b), said coating containing a silane of general formula  $(Z^1)_3Si(OR)_3$ , wherein  $Z^1$  represents R, OR, or Gly (Gly=3-glycidylpropyl), R representing an alkyl radical with 1 to 18 carbon atoms and all R being identical or different, oxide particles selected among the oxides of Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn, Zn, Ce, or mixtures thereof, a polymer, and an initiator; and e) the coating applied in step d) is dried. Also disclosed is a coated substrate that is obtained according to the inventive method.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, umfassend die Schritte: a) Bereitstellung eines Substrates, b) Aufbringung einer Zusammensetzung auf mindestens einer Seite des Substrates, wobei die Zusammensetzung eine anorganische Verbindung enthält und die anorganische Verbindung mindestens ein Metall und/oder Halbmetall ausgewählt aus der Gruppe Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Zn, Pb, Sb, Bi oder Mischungen derselben und mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Ga oder Mischungen derselben enthält, c) Trocknen der in Schritt b) aufgetragenen Zusammensetzung, d) Aufbringung mindestens einer Beschichtung auf der mindestens einer Seite des Substrates, auf der in Schritt b) die Zusammensetzung aufgebracht wurde, wobei die Beschichtung ein Silan der allgemeinen Formel  $(Z^1)_3Si(OR)_3$ , wobei  $Z^1$  R, OR oder Gly (Gly=3-Glycidylpropyl) ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn, Zn, Ce oder Mischungen derselben, ein Polymer und einen Initiator enthält, und e) Trocknen der in Schritt d) aufgetragenen Beschichtung, sowie ein beschichtetes Substrat erhältlich nach dem vorgenannten Verfahren.

WO 2007/051680 A1



— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

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

## Verfahren zur Beschichtung von Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten, sowie beschichtete Substrate, erhältlich mit dem vorgenannten Verfahren.

5

Es besteht im Stand der Technik der Bedarf, die Oberflächeneigenschaften von Substraten durch Beschichtung zu verändern bzw. zu verbessern. Insbesondere können durch Beschichtungen die Härte oder die Resistenz gegenüber aggressiven Substanzen verbessert werden. Die Substrate, die beschichtet werden, können sehr unterschiedliche Eigenschaften haben. Im Bereich der Baumaterialien sind die unterschiedlichsten Substrate bekannt. Als Substrate kommen harte, also nicht flexible Substrate in Betracht, wie z.B. Steine oder nicht flexible Fliesen. Diese werden an den unterschiedlichsten Stellen, z.B. eines Hauses, verbaut. Es gibt allerdings auch einen sehr großen Anwendungsbereich von flexiblen Baumaterialien. Hier sind insbesondere flexible Fliesen zu nennen, die z.B. als wasserdichte Auskleidung von Schwimmbecken verwendet werden können. Die flexiblen Baumaterialien haben den Vorteil, dass sie sich der Untergrundoberfläche anpassen können, ohne dass ein aufwändiges Anpassen des Substrates notwendig ist. Außerdem können mit flexiblen Baumaterialien Formen realisiert werden, die mit starren Baumaterialien gar nicht oder nur schwer erzielbar sind.

10  
15  
20

Allen diesen Substraten ist gemein, dass sie eine Oberfläche aufweisen müssen, die den unterschiedlichsten Anforderungen gerecht werden muss. Eine Anforderung besteht darin, dass sie resistent gegenüber aggressiven Chemikalien oder Umwelteinflüssen sein müssen. Andererseits ist es in anderen Bereichen vorteilhaft, wenn die Baumaterialien eine geringe Verschmutzungsneigung aufweisen.

25

Andererseits gibt es auch auf anderen Gebieten, wie z.B. der Gewebe und Gewirke die Möglichkeit Oberflächeneigenschaften durch Beschichtungen zu verbessern. Hierbei wird die Stabilität eines Verbundes durch das zugrundeliegende Substrat gewährleistet, während die Resistenz gegenüber aggressiven Substanzen oder aber die Verschmutzungsneigung durch aufgebraute Beschichtungen gewährleistet wird.

30

Bei flexiblen Substraten ist es insbesondere notwendig, dass aufgebraachte Beschichtungen so flexibel sind, dass sie ohne Beeinträchtigung ihrer Struktur jeder Verformung des flexiblen Substrates folgen. Wenn nun ein flexibles Substrat gebogen wird, treten an der Oberfläche des Substrates Spannungen auf. Diese  
5 Spannungen dürfen allerdings nicht dazu führen, dass die Beschichtung eines Substrates beeinträchtigt wird, wie z.B. durch Rissbildung.

So sind im Stand der Technik Verfahren bekannt, Beschichtungen auf flexiblen Substraten aufzubringen, ohne dass die Beschichtung durch Verformung des  
10 Substrates nachteilig beeinflusst wird.

Aus der WO 99/15262 ist ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff bekannt. Hierbei wird auf einem stoffdurchlässigen Träger eine Beschichtung aufgebracht, die nachfolgend ausgehärtet wird. Die Beschichtung enthält eine anorganische Komponente, wobei die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung aus  
15 einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der dritten bis siebten Hauptgruppe des Periodensystems aufweist. Die Beschichtungszusammensetzung kann durch Hydrolyse einer Vorstufe erhalten werden. Hierbei kann sich ein Sol bilden, welches nachfolgend auf das stoffdurchlässige Substrat  
20 aufgebracht wird. Die in der WO 99/15262 offenbarten stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass auch bei sehr geringen Krümmungsradien des Verbundwerkstoffes keine Beeinträchtigung der aufgebraachten Beschichtung auftritt.

25 Es besteht allerdings ein weiterer Bedarf, die Oberflächeneigenschaften solcher flexiblen Substrate zu beeinflussen. Eine solche Beeinflussung von Substraten kann z.B. durch Beschichtungen erfolgen, die nach dem Sol-Gel-Verfahren aufgebracht werden. Bei den im Stand der Technik offenbarten Sol-Gel-Beschichtungen zeigt sich allerdings das Problem, dass sie nur in relativ dünnen  
30 Schichtdicken aufgebracht werden können. Außerdem sind die Sol-Gel-Beschichtungen des Standes der Technik nicht geeignet, auf flexible Substrate aufgebracht zu werden, da sie bei einer mechanischen Verformung des Substrates Risse bilden. Durch diese Rissbildung wird nicht mehr gewährleistet, dass das

Substrat durch die Beschichtung vollständig geschützt wird. Vielmehr können aggressive Substanzen durch die entstandenen Risse zum Substrat gelangen und dieses negativ beeinflussen.

- 5 Insbesondere ist es mit den Verfahren des Standes der Technik nicht möglich Sol-Gel-Beschichtungen mit einer großen Schichtdicke auf flexible Substrate aufzubringen.

Die technische Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde liegt, ist die  
10 Zurverfügungstellung von beschichteten Substraten, die eine Beschichtung aufweisen, die das Substrat vor Umwelteinflüssen sicher schützt, wobei das Substrat auch flexibel sein kann und die Beschichtung durch eine Verformung des Substrates nicht nachteilig beeinflusst wird. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Zurverfügungstellung eines Verfahrens zur Bereitstellung solcher ver-  
15 besserter Substrate.

Die technische Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten gelöst, umfassend die Schritte:

- 20 a) Bereitstellung eines Substrates,
- b) Aufbringung einer Zusammensetzung auf mindestens einer Seite des Substrates, wobei die Zusammensetzung eine anorganische Verbindung enthält und die anorganische Verbindung mindestens ein Metall und/oder Halbmetall ausge-  
25 wählt aus der Gruppe Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Zn, Pb, Sb, Bi oder Mischungen derselben und mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Ga oder Mischungen derselben enthält,
- 30 c) Trocknen der in Schritt b) aufgetragenen Zusammensetzung,
- d) Aufbringung mindestens einer Beschichtung auf der mindestens einer Seite des Substrates, auf der in Schritt b) die Zusammensetzung aufgetragen wurde,

wobei die Beschichtung ein Silan der allgemeinen Formel  $(Z^1)\text{Si}(\text{OR})_3$ , wobei  $Z^1$  R, OR oder Gly (Gly=3-Glycidyoxypropyl) ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn, Zn, Ce oder Mischungen derselben, ein Polymer und einen Initiator enthält, und

e) Trocknen der in Schritt d) aufgebrachten Beschichtung.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist auf keine spezifischen Substrate limitiert. Die Substrate können sowohl offenporig als auch geschlossenporig sein. Insbesondere kann das Substrat in Schritt a) ein flexibles und/oder starres Substrat sein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Substrat des Schrittes a) ein Gewirke, ein Gewebe, ein Geflecht, eine Folie, ein Flächengebilde und/oder ein Blech.

Das Substrat in Schritt a) ist vorzugsweise bei einer Temperatur größer als  $100\text{ }^\circ\text{C}$  im Wesentlichen temperaturstabil. Vorzugsweise ist das Substrat in Schritt a) unter den Trocknungsbedingungen der Schritte c) und/oder e) im Wesentlichen temperaturstabil.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die anorganische Verbindung des Schrittes b) ausgewählt aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , BC, SiC,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , SiN, SiP, Alumosilicaten, Aluminiumphosphaten, Zeolithen, partiell ausgetauschten Zeolithen oder Mischungen derselben. Bevorzugte Zeolithe sind z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 Prozent nicht hydrolysierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliciumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesequioxid-Gläser.

Vorzugsweise weist die anorganische Verbindung des Schrittes b) eine Korngröße von 1 nm bis 10.000 nm auf. Es kann vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen der zumindest einen anorganischen Verbindung aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn

das erfindungsgemäß Substrat zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Verbindungen aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1:1 bis 1:10.000, vorzugsweise von 1:1 bis 1:100 betragen. Das Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen in der Zusammensetzung des Schrittes b) kann  
5 vorzugsweise von 0,01:1 bis 1:0,01 betragen. Die Zusammensetzung des Schrittes b) ist vorzugsweise eine Suspension, die vorzugsweise eine wässrige Suspension ist. Die Suspension kann vorzugsweise eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol, Säure oder eine Mischung derselben aufweisen.

10 In einer weiter bevorzugten Ausführungsform kann die anorganische Verbindung des Schrittes b) durch Hydrolysieren einer Vorstufe der anorganischen Verbindung, enthaltend das Metall und/oder Halbmetall, erhalten werden. Das Hydrolysieren kann z.B. durch Wasser und/oder Alkohol erfolgen. Bei der Hydrolyse kann ein Initiator vorhanden sein, der vorzugsweise eine Säure oder Base ist, welche  
15 vorzugsweise eine wässrige Säure oder Base ist.

Die Vorstufe der anorganischen Verbindung ist vorzugsweise ausgewählt aus Metallnitrat, Metallhalogenid, Metallcarbonat, Metallalkoholat, Halbmetallhalogenid, Halbmetallalkoholat oder Mischung derselben. Bevorzugte Vorstufen sind z.B.  
20 Titanalkoholate, wie z.B. Titanisopropylat, Siliciumalkoholate, wie z.B. Tetraethoxysilan, Zirkoniumalkoholate. Bevorzugte Metallnitrats sind z.B. Zirkoniumnitrat. In einer vorteilhaften Ausführungsform ist in der Zusammensetzung in Bezug auf die hydrolysierbare Vorstufe, bezogen auf die hydrolysierbare Gruppe der Vorstufe, zumindest das halbe Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, enthalten.

25

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Zusammensetzung des Schrittes b) ein Sol. In einer bevorzugten Ausführungsform ist es möglich handelsübliche Sole, wie z.B. Titannitratsol, Zirkonnitratsol oder Silicasol, zu verwenden.

30 Vorzugsweise wird das Trocknen der Zusammensetzung in Schritt c) durch Erwärmen auf eine Temperatur zwischen 50 °C und 1.000 °C durchgeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird für 10 Minuten bis 5 Stunden bei einer Temperatur von 50 °C bis 100 °C getrocknet.

In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird in Schritt d) für 1 Sekunde bis 10 Minuten bei einer Temperatur von 100 °C bis 800 °C getrocknet.

- 5 Das Trocknen des Schrittes c) kann mittels erwärmter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme erfolgen.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist R in der allgemeinen Formel  $(Z^1)\text{Si}(\text{OR})_3$  ein Alkylrest mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17  
10 und/oder 18 Kohlenstoffatomen.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung des Schrittes d) ein zweites Silan der allgemeinen Formel  $(Z^2)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$ , wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen ist und  $Z^2 \text{H}_a\text{F}_b\text{C}_n$ , ist, wobei a und b ganze Zahlen  
15 sind, alle R gleich oder unterschiedlich sein können,  $a+b=1+2n$  ist,  $z = 1$  oder 2 ist und n 1 bis 16 ist, oder für den Fall, dass  $Z^1$  Gly ist,  $Z^2$  Am (Am=3-Aminopropyl) mit  $z = 1$  ist. Vorzugsweise ist n 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15 und/oder 16. In einer bevorzugten Ausführungsform ist R in der allgemeinen Formel  $(Z^2)\text{Si}(\text{OR})_3$  ein Alkylrest mit 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15  
20 und/oder 16 Kohlenstoffatomen.

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform enthält die Beschichtung des Schrittes d) 3-Glycidyoxypropyltriethoxysilan und/oder 3-Glycidyoxypropyltrimethoxysilan als Silan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan als zweites Silan. Vorzugsweise enthält die Beschichtung des Schrittes d) als Silan Tetraethoxysilan und als zweites Silan ein Silan der Formel  $(\text{H}_a\text{F}_b\text{C}_n)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$ , wobei a und b ganze Zahlen sind,  $a+b = 1+2n$  ist,  $z = 1$  oder 2 ist, n 1 bis 16 ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein können, wobei vorzugsweise alle R gleich sind und 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.

30

Weiter bevorzugt sind in der Beschichtung des Schrittes d) Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Octyltriethoxysilan und/oder Hexadecyltrimethoxysilan als Silan



und/oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan als zweites Silan enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist in der Beschichtung des Schrittes d) als  
5 Initiator eine Säure oder Base enthalten, welche vorzugsweise eine wässrige Säure oder Base ist.

Vorzugsweise ist die Oberfläche der Oxidpartikel, enthalten in der Beschichtung  
des Schrittes d) hydrophob. An der Oberfläche der Oxidpartikel der Beschichtung  
10 des Schrittes d) sind vorzugsweise an Siliciumatome gebundene organische Reste  $X_{1+2n}C_n$  vorhanden, wobei  $n$  1 bis 20 ist und  $X$  Wasserstoff und/oder Fluor ist. Die organischen Reste können gleich oder unterschiedlich sein. Vorzugsweise ist  $n$  1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und/oder 20. Vorzugsweise sind die an Siliziumatome gebundenen Gruppen Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und/oder Pentylgruppen. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform sind Trimethylsilylgruppen an die Oberfläche der Oxidpartikel gebunden. Die organischen Reste können vorzugsweise abgespalten werden und weiter bevorzugt hydrolysiert werden.

20 Die Oxidpartikel der Beschichtung des Schrittes d) können ausgewählt sein aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn, Zn, Ce oder Mischungen derselben enthalten. Vorzugsweise werden die Oxidpartikel der Beschichtung des Schrittes d) unter den Reaktionsbedingungen des Schrittes d) an der Oberfläche der Oxidpartikel teilweise hydrolysiert. Hierbei bilden sich vorzugsweise reaktive Zentren, die mit  
25 den organischen Siliciumverbindungen der Beschichtung des Schrittes d) reagieren. Diese organischen Siliciumverbindungen können während der Trocknung des Schrittes e) kovalent an die Oxidpartikel durch z.B. -O-Bindungen gebunden werden. Es werden hierdurch die Oxidpartikel mit der aushärtenden Beschichtung kovalent vernetzt. Deshalb kann die Schichtdicke der aushärtenden Beschichtung  
30 überraschenderweise weiter gesteigert werden.

Die Oxidpartikel können eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 1.000 nm, vorzugsweise von 20 bis 500 nm, weiter bevorzugt von 30 bis 250 nm aufweisen. Falls

die Beschichtung transparent und/oder farblos sein soll, so werden vorzugsweise nur Oxidpartikel verwendet, die eine mittlere Partikelgröße von 10 bis 250 nm aufweisen. Die mittlere Partikelgröße bezieht sich auf die Partikelgröße der Primärpartikel oder, falls die Oxide als Agglomerate vorliegen, auf die Größe der Agglomerate. Die Partikelgröße wird durch lichtstreuende Methoden bestimmt, beispielsweise durch ein Gerät des Typs HORIBA LB 550<sup>®</sup> (der Firma Retsch Technology).

In der Beschichtung des Schrittes d) hat das Polymer vorzugsweise ein mittleres massenmittleres Molekulargewicht von mindestens 3000 g/mol. Vorzugsweise ist das mittlere massenmittlere Molekulargewicht mindestens 5000 g/mol, weiter bevorzugt mindestens 6000 g/mol und am meisten bevorzugt mindestens 10000 g/mol.

Vorzugsweise hat das Polymer der Beschichtung des Schrittes d) einen mittleren Polymerisationsgrad von mindestens 50. In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist der mittlere Polymerisationsgrad mindestens 80, weiter bevorzugt mindestens 95 und am meisten bevorzugt mindestens 150. Vorzugsweise wird das Polymer der Beschichtung des Schrittes d) ausgewählt aus Polyamid, Polyester, Epoxidharzen, Melamin-Formaldehyd-Kondensat, Urethan-Polyol-Harz oder Mischungen derselben.

Vorzugsweise wird in Schritt d) auf das Substrat soviel der Beschichtung aufgebracht, dass nach Trocknung in Schritt e) auf dem Substrat eine Schicht der getrockneten Beschichtung mit einer Schichtdicke von 0,05 bis 10 µm vorhanden ist. Vorzugsweise ist auf dem getrockneten Substrat eine Beschichtung des Schrittes d) mit einer Schichtdicke von 0,1 µm bis 9 µm, weiter bevorzugt von 0,2 µm bis 8 µm und am meisten bevorzugt von 0,3 µm bis 7 µm vorhanden.

Das Trocknen der Beschichtung in Schritt e) kann durch jedes Verfahren durchgeführt werden, das dem Fachmann bekannt ist. Insbesondere kann die Trocknung in einem Ofen durchgeführt werden. Weiter bevorzugt ist die Trocknung mit einem Heißluftofen, Umluftofen, Mikrowellenofen oder durch Infrarotbestrahlung. Insbe-

sondere kann vorzugsweise die Trocknung mit den Verfahren und den Trocknungszeiten des Schrittes c) durchgeführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Beschichtung des Schrittes e) durch Erwärmen auf eine Temperatur zwischen 50 °C und 1.000 °C getrocknet.

5

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform kann vor dem Aufbringen der Beschichtung in Schritt b) und/oder d) mindestens eine weitere Beschichtung aufgebracht werden. Diese weitere Beschichtung kann z.B. ein Druck sein. Ein solcher Druck kann mit jedem Druckverfahren aufgebracht werden, das dem Fachmann  
10 geläufig ist, insbesondere dem Offset-Druckverfahren, Flexo-Druckverfahren, Tampondruck oder Inkjet-Druckverfahren.

In einer weiteren Ausführungsform kann nach dem Aufbringen der Beschichtung in Schritt d) mindestens eine weitere Beschichtung aufgebracht werden. Diese  
15 weitere Beschichtung ist nicht begrenzt und kann jede Beschichtung sein, die dem Fachmann bekannt ist. Insbesondere kann diese Beschichtung auch ein Druck sein. Auch in diesem Fall kann der Druck mit jedem Verfahren, das dem Fachmann geläufig ist, aufgebracht werden, insbesondere dem Offset-Druckverfahren, Flexo-Druckverfahren, Tampondruck und Inkjet-Druckverfahren.

20

Beschichtete Substrate der vorliegenden Erfindung zeigen überraschenderweise eine sehr hohe Flexibilität. Falls das Substrat flexibel ist, so kann das Substrat gebogen werden, ohne dass die aufgetragenen Beschichtungen zerstört werden oder einreißen. Insbesondere können somit Beschichtungen auf flexiblen Fliesen  
25 aufgebracht werden, die sich der Oberflächenkontur eines Untergrundes anpassen, ohne dass die Beschichtung nachteilig beeinflusst wird. Als Beschichtung können, wie bereits dargestellt, die unterschiedlichsten Schutzschichten aufgebracht werden, insbesondere Schutzschichten gegenüber aggressiven Chemikalien oder schmutzabweisende Beschichtungen.

30

Außerdem zeigt sich überraschenderweise, dass mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung dickere Beschichtungen aufgebracht werden können, wobei das Aufbringen in einem Mehrbeschichtungsverfahren vermieden wird. Dies zeigt

sich insbesondere als Vorteil, wenn Kratzfestschichten auf polymeren Flächengebilden aufgebracht werden. Es ist außerdem überraschend, dass das beschichtete Substrat der vorliegenden Erfindung reversibel dehnbar und scheuerbar ist.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist das beschichtete Substrat, welches mit dem vorgenannten Verfahren erhältlich ist.

### **Beispiele**

10

Erfindungsgemäßes Beispiel:

Herstellung der Zusammensetzung:

In einem Rührbehälter werden 674,56g destilliertes Wasser, 271,48g Ethanol (96  
15 %-ig) und 93,376g konzentrierte Salpetersäure vorgelegt. Zu dieser Mischung werden unter Rühren 11,97g Dolapix CE 64 (organisches Dispergier- und Verflüssigungsmittel (Polyelektrolyt) zur Verflüssigung von Oxidkeramik, Hersteller: Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG, D-56112 Lahnstein) gegeben.

Nachfolgend werden zu der Mischung nacheinander jeweils 518,04g der Alumini-  
20 umoxide MZS 1 und MZS 3 der Martinswerke eindispergiert und die erhaltene Mischung wird 12 h nachgerührt.

Zu der Dispersion gibt man 16,66g Tetraethoxysilan, 16,66g Methyltriethoxysilan und 33,32g Glycidylpropyltrimethoxysilan und rührt 24h nach.

Die Dispersion wird mit 2,117g 25%-iger Ammoniak-Lösung versetzt und nachfol-  
25 gend wird so viel der Dispersion auf ein PET-Vlies (Polyethylenterephthalat-Vlies, Freudenberg FK 22345) aufgebracht, dass nach Trocknung ein Beschichtungsgewicht von 220g/m<sup>2</sup> vorliegt. Die aufgebrachte Zusammensetzung wird zunächst bei Raumtemperatur getrocknet und dann in einem Ofen für 10s auf 220°C erhitzt.

30

Herstellung der Beschichtung:

In 626g Glycidylpropyltrimethoxysilan werden 26,5g Aerosil® R812S (Degussa AG, mit Trimethylsilylgruppen an der Oberfläche modifiziertes Siliziumdioxid)

dispergiert. In die Dispersion werden 241g Bisphenol A und 31,8g 1%-ige Salzsäure unter Rühren gegeben. Die so erhaltene Mischung wird 24 h bei 6°C gelagert.

5 Nachfolgend werden zu 150,36g der Mischung unter Rühren 3,45g Methylimidazol und 15,39g Bakelite EPR 760 (Epoxidharz) gegeben. Es wird 20 h nachgerührt.

Von der erhaltenen Beschichtungsmasse werden 20g/m<sup>2</sup> (nass) mit einem Rakel auf der Seite des PET-Vlieses aufgebracht, auf der bereits die Zusammensetzung aufgebracht wurde. Nachfolgend wird 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

10

Das beschichtete PET-Vlies zeigt, wenn es gebogen wird, eine sehr hohe Flexibilität. Die aufgebrachten Schichten platzen nicht ab. Außerdem ist das beschichtete PET-Vlies sehr kratzfest, reversibel dehnbar und scheuerfest. Die erhaltene Oberfläche ist glatt, rissfrei und glänzend. Außerdem zeigt sich, dass die Topfzeit 15 der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung deutlich verlängert ist. Folglich lässt sich die erfindungsgemäße Beschichtungszusammensetzung einfacher und effektiver verarbeiten.

20 Vergleichsbeispiel:

Herstellung der Zusammensetzung:

Das Vlies wird entsprechend dem vorgenannten Beispiel mit der Zusammensetzung des Beispiels beschichtet und getrocknet.

25

Herstellung der Beschichtung:

Glycidylpropyltrimethoxysilan und Aminopropyltriethoxysilan werden im Mol-Verhältnis 1:1 gemischt. Zu dieser Mischung gibt man 1% konz. Salpetersäure und 5% Ethanol.

30

Die so erhaltene Beschichtungszusammensetzung wird 1 h nachgerührt und 20 g/m<sup>2</sup> (nass) der erhaltenen Beschichtungszusammensetzung werden mit einem

Rakel auf der Seite des PET-Vlieses aufgebracht, auf der bereits die Zusammensetzung aufgebracht wurde. Nachfolgend wird 30 Minuten bei 120°C getrocknet.

Das Vergleichsbeispiel zeigt, dass die erhaltene Beschichtung eine von Rissen  
5 durchzogene, raue Oberfläche aufweist. Das beschichtete Vlies kann nicht ohne Zerstörung der Oberfläche gebogen werden. Die Topfzeit der Beschichtungszusammensetzung des Vergleichsbeispiels ist mit 2 h sehr gering, wodurch die Verarbeitbarkeit der Beschichtungszusammensetzung nachteilig beeinflusst ist.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung von Substraten, umfassend die Schritte:
  - a) Bereitstellung eines Substrates,
  - 5 b) Aufbringung einer Zusammensetzung auf mindestens einer Seite des Substrates, wobei die Zusammensetzung eine anorganische Verbindung enthält und die anorganische Verbindung mindestens ein Metall und/oder Halbmetall ausgewählt aus der Gruppe Sc, Y, Ti, Zr, Nb, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Zn, Pb,  
10 Sb, Bi oder Mischungen derselben und mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Ga oder Mischungen derselben enthält,
  - c) Trocknen der in Schritt b) aufgetragenen Zusammensetzung,
  - d) Aufbringung mindestens einer Beschichtung auf der mindestens ei-  
15 nen Seite des Substrates, auf der in Schritt b) die Zusammensetzung aufgebracht wurde, wobei die Beschichtung ein Silan der allgemeinen Formel  $(Z^1)_3\text{Si}(\text{OR})_3$ , wobei  $Z^1$  R, OR oder Gly (Gly=3-Glycidylpropyl) ist und R ein Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen ist und alle R gleich oder unterschiedlich sein  
20 können, Oxidpartikel, ausgewählt aus den Oxiden von Ti, Si, Zr, Al, Y, Sn, Zn, Ce oder Mischungen derselben, ein Polymer und einen Initiator enthält, und
  - e) Trocknen der in Schritt d) aufgetragenen Beschichtung.
- 25 2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat in Schritt a) ein flexibles und/oder starres Substrat ist.
3. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 oder 2,  
30 dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat in Schritt a) ein Gewirke, ein Gewebe, ein Geflecht, eine Folie, ein Flächengebilde und/oder ein Blech ist.

4. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Substrat in Schritt a) bei einer Temperatur größer als 100 °C im  
wesentlichen Temperaturstabil ist.
- 5
5. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Substrat in Schritt a) unter den Trocknungsbedingungen der  
Schritte c) und/oder e) im wesentlichen Temperaturstabil ist.
- 10
6. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganische Verbindung des Schrittes b) ausgewählt ist aus TiO<sub>2</sub>,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BC, SiC, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiN, SiP, Alumosilicaten, Alumini-  
umphosphaten, Zeolithen, partiell ausgetauschten Zeolithen oder Mischun-  
gen derselben.
- 15
7. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die anorganische Verbindung des Schrittes b) eine Korngröße von 1  
nm bis 10.000 nm aufweist.
- 20
8. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zusammensetzung des Schrittes b) eine Suspension ist, die vor-  
zugsweise eine wässrige Suspension ist.
- 25
9. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass anorganische Verbindung des Schrittes b) durch Hydrolisieren einer  
Vorstufe der anorganischen Verbindung enthaltend das Metall und/oder  
Halbmetall erhalten wird.
- 30



10. Das Verfahren gemäß Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Vorstufe der anorganischen Verbindung ausgewählt ist aus Metall-  
nitrat, Metallhalogenid, Metallcarbonat, Metallalkoholat, Halbmetallhaloge-  
nid, Halbmetallalkoholat oder Mischungen derselben.
- 5
11. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zusammensetzung des Schrittes b) einen Initiator enthält.
- 10
12. Das Verfahren gemäß Anspruch 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass der Initiator eine Säure oder Base ist, der vorzugsweise eine wässrige  
Säure oder Base ist.
- 15
13. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Zusammensetzung des Schrittes b) ein Sol ist.
- 20
14. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Trocknen der Zusammensetzung in Schritt c) durch Erwärmen auf  
eine Temperatur zwischen 50 °C und 1000 °C durchgeführt wird.
- 25
15. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Beschichtung des Schrittes d) ein zweites Silan der allgemeinen  
Formel  $(Z^2)_z\text{Si}(\text{OR})_{4-z}$  enthält, wobei R ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoff-  
atomen ist und  $Z^2 \text{H}_a\text{F}_b\text{C}_n$ , ist, wobei a und b ganze Zahlen sind, alle R  
gleich oder unterschiedlich sein können,  $a+b=1+2n$  ist,  $z = 1$  oder  $2$  ist und n  
30  $1$  bis  $16$  ist, oder für den Fall, dass  $Z^1$  Gly ist,  $Z^2$  Am (Am=3-Aminopropyl) mit  
 $z = 1$  ist.

16. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Beschichtung des Schrittes d) 3-Glycidylxypropyltriethoxysilan  
und/oder 3-Glycidylxypropyltrimethoxysilan als Silan und/oder 3-  
5 Aminopropyltrimethoxysilan und/oder 3-Aminopropyltriethoxysilan als zwei-  
tes Silan enthält.
17. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16,  
dadurch gekennzeichnet,  
10 dass die Beschichtung des Schrittes d) als Silan Tetraethoxysilan und als  
zweites Silan ein Silan der Formel  $(H_aF_bC_n)_zSi(OR)_{4-z}$  enthält, wobei a und b  
ganze Zahlen sind,  $a+b = 1+2n$  ist, z 1 oder 2 ist, n 1 bis 16 ist und alle R  
gleich oder unterschiedlich sein können, wobei vorzugsweise alle R gleich  
sind und 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthalten.  
15
18. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Beschichtung des Schrittes d) Tetraethoxysilan, Methyltriethoxysi-  
lan, Octyltriethoxysilan und/oder Hexadecyltrimethoxysilan als Silan  
und/oder 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluorooctyltriethoxysilan als zweites  
20 Silan enthält.
19. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18,  
dadurch gekennzeichnet,  
25 dass die Beschichtung des Schrittes d) als Initiator eine Säure oder Base  
enthält, welche vorzugsweise eine wässrige Säure oder Base ist.
20. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 19,  
dadurch gekennzeichnet,  
30 dass die Oberfläche der Oxidpartikel enthalten in der Beschichtung des  
Schrittes d) hydrophob ist.
21. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20,

dadurch gekennzeichnet,  
dass an der Oberfläche der Oxidpartikel der Beschichtung des Schrittes d)  
an Siliziumatome gebundene organische Reste  $X_{1+2n}C_n$  vorhanden sind, wo-  
bei n 1 bis 20 ist und X Wasserstoff und/oder Fluor ist.

5

22. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 20,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polymer der Beschichtung des Schrittes d) ein mittleres massen-  
mittleres Molekulargewicht von mindestens 3000 g/mol aufweist

10

23. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 22,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polymer der Beschichtung des Schrittes d) einen mittleren Polyme-  
risationsgrad von mindestens 50 aufweist.

15

24. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 23,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass das Polymer der Beschichtung des Schrittes d) ausgewählt ist aus Po-  
lyamid, Polyester, Epoxidharze, Melamin-Formaldehyd-Kondensat, Urethan-  
Polyol-Harz oder Mischungen derselben.

20

25. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 24,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass in Schritt d) auf das Substrat soviel der Beschichtung aufgebracht wird,  
dass nach Trocknung in Schritt e) auf dem Substrat eine Schicht der ge-  
trockneten Beschichtung mit einer Schichtdicke von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$  vorhan-  
den ist.

25

26. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 25,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass vor dem Aufbringen der Beschichtung in Schritt b) und/oder d) mindes-  
tens eine weitere Beschichtung aufgebracht wird.

30

27. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Aufbringen der Beschichtung in Schritt d) mindestens eine weitere Beschichtung aufgebracht wird.

5

28. Das Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen der Beschichtung in Schritt e) durch Erwärmen auf eine Temperatur zwischen 50 °C und 1000 °C durchgeführt wird.

10

29. Ein beschichtetes Substrat, erhältlich nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 28.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2006/067082

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. B05D7/00

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)  
B05D

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

**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 0 916 411 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 19 May 1999 (1999-05-19)  the whole document	1-14, 25, 28, 29 15-24, 26, 27
X	EP 1 160 295 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]; MAZDA MOTOR [JP]) 5 December 2001 (2001-12-05) paragraphs [0061], [0114], [0130]; examples	1-7, 14, 28, 29

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 March 2007

Date of mailing of the international search report

07/03/2007

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

BROTHIER, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2006/067082
---

Patent document cited in search report	Publication date	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0916411	A1	19-05-1999	CA 2244752 A1	18-06-1998
			JP 3182107 B2	03-07-2001
			JP 10225658 A	25-08-1998
			WO 9825711 A1	18-06-1998
			US 6165619 A	26-12-2000
EP 1160295	A1	05-12-2001	DE 60111121 D1	07-07-2005
			DE 60111121 T2	04-05-2006
			JP 2001342423 A	14-12-2001
			US 2002015795 A1	07-02-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP2006/067082</b>
--

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
INV. B05D7/00

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
B05D

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

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X A	EP 0 916 411 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 19. Mai 1999 (1999-05-19)  das ganze Dokument	1-14, 25, 28, 29 15-24, 26, 27
X	EP 1 160 295 A1 (NIPPON PAINT CO LTD [JP]; MAZDA MOTOR [JP]) 5. Dezember 2001 (2001-12-05) Absätze [0061], [0114], [0130]; Beispiele	1-7, 14, 28, 29

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- |   |  |
|---|--|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</li> <li>*E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</li> <li>*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)</li> <li>*O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</li> <li>*P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>*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</li> <li>*X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</li> <li>*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</li> <li>*Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</li> </ul> |
|---|--|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <b>1. März 2007</b>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  <b>07/03/2007</b>
--	---

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  <b>BROTHIER, J</b>
---	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/067082

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 0916411	A1	19-05-1999	CA 2244752 A1	18-06-1998
			JP 3182107 B2	03-07-2001
			JP 10225658 A	25-08-1998
			WO 9825711 A1	18-06-1998
			US 6165619 A	26-12-2000
EP 1160295	A1	05-12-2001	DE 60111121 D1	07-07-2005
			DE 60111121 T2	04-05-2006
			JP 2001342423 A	14-12-2001
			US 2002015795 A1	07-02-2002