

(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
19. Februar 2004 (19.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/014815 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C04B 14/22**,
20/10, C03C 17/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002319

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juli 2003 (10.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 31 858.1 12. Juli 2002 (12.07.2002) DE

(71) Anmelder und

(72) Erfinder: **SCHULTZE-KRAFT, Andreas** [DE/DE];
Alpersbacherstrasse 5, 79856 Hinterzarten (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, 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 (*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, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen und Erklärung

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:** SOLVENT-FREE METHOD FOR HYDROPHOBIC COLOR COATING OF GLASS GRANULATES, PRODUCT THEREFROM AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung:** LÖSEMITTELFREIES VERFAHREN ZUR HYDROPHOBEN FARBBESCHICHTUNG VON GLASGRANULAT, DAS PRODUKT HIERAUS UND SEINE VERWENDUNG

(57) **Abstract:** Disclosed is a simple, energy-saving, environmentally compatible and industrially safe method wherein glass granulates, preferably made of recycled glass, are color coated with a mixture of solvent-free, aqueous, dual component epoxy resin, water and colorant preferably an inorganic coloring pigment or with a mixture of solvent-free, aqueous, dual-component epoxy resin, an aqueous emulsion containing siloxane, a fine-grained powder made of glass and/or aluminum hydroxide and (preferably mineral) coloring pigment. The degree of water repellence can be established by a simple test. The products produced according to said method can be used for a variety of purposes as additives for organically and inorganically bound mortar, plaster mortar and base coatings and for moulded items and coatings made of concrete polymer or polymer artificial stone structured like granite.

(57) **Zusammenfassung:** Es wurde ein sehr einfaches, energiesparsames, umwelt- und arbeitsschutzgerechtes Verfahren gefunden, bei dem Glasgranulate - vorzugsweise aus Recyclingglas - mit einem Gemisch aus lösemittelfreiem, wässrigem, zweikomponentigem Epoxidharz, Wasser und Farbstoff - vorzugsweise anorganischem Farbpigment - oder mit einem Gemisch aus lösemittelfreiem, wässrigem, zweikomponentigem Epoxidharz, einer wässrigen siloxanhaltigen Emulsion, feinstkörnigem Pulver aus Glas und/oder Aluminiumhydroxid und (vorzugsweise mineralischem) Farbpigment hydrophobierend farbbeschichtet werden. Der Hydrophobierungsgrad ist durch einen einfachen Test nachweisbar. Die nach diesem Verfahren hergestellten Produkte sind vielseitig als Zuschlagstoff für organisch oder anorganisch gebundene Mörtel, Putzmörtel und Bodenbeschichtungen sowie für Formkörper und Beschichtungen aus Polymerbeton bzw. granitartig strukturiertem Polymerkunststein verwendbar.

WO 2004/014815 A1

Lösemittelfreies Verfahren zur hydrophoben Farbbeschichtung von Glasgranulat, das Produkt hieraus und seine Verwendung

05

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein lösemittelfreies Verfahren zur Herstellung von hydrophob farbbeschichteten Glas- (vorzugsweise Recyclingglas-) Granulaten, die nach diesem Verfahren hergestellten hydrophob bzw. superhydrophob farbbeschichteten Glasgranulate als Produkte hieraus sowie die Verwendung dieser Produkte.

10

HINTERGUND

15 Farbige Sande oder Splitte aus Naturstein, aus denen sich zementös-hydraulisch, puzzolanisch oder organisch gebundene Produkte - z. B. Terrazzo-Böden, Putzmörtel oder oberflächenveredelnde Betonbeschichtungen fertigen lassen, liefert die Natur nur in einem begrenzten Spektrum von Farbtönen.

20 Um dieses Spektrum zu erweitern, wurde schon vor vielen Jahren die Möglichkeit entdeckt und genutzt, relativ farblose aber opake, nichttransparente Naturstein-Sande bzw. -Splitte, in erster Linie Quarzsand, mit pigmentiertem organischem Bindemittel farbig zu beschichten, um diese als aussehensbestimmende Zuschlagstoffe für anorganisch oder organisch gebundene

25 Putzmörtel und Estriche sowie für Formteile und Beschichtungen aus Polymerbeton bzw. granitartig strukturiertem Polymerkunststein einzusetzen. Derartig eingefärbte Sande bzw. Splitte sind z. B. unter der Bezeichnung "Colorit-Quarz" allgemein bekannt.

30 Ein wesentliches Motiv für die vorliegende Erfindung war die Erkenntnis, dass für die Einfärbung eines opaken, d.h. nichttransparenten Mineralkorns erheblich mehr Farbpigment - und damit auch Farbpigment-bindendes Bindemittel - benötigt wird als für die Einfärbung eines transparenten Kornes aus Glas: Denn bei einem oberflächlich eingefärbten nichttransparenten Quarzkorn

35 kommt nur die der Sicht des Betrachters zugekehrte Oberfläche zur optischen Geltung, nicht jedoch die rückseitige Oberfläche, da die auf der Rückseite haftenden Farbpigmente durch die Opazität des Kornes der optischen Wahrnehmung entzogen sind.

-2-

Bei einem oberflächlich eingefärbten transparenten Glaskorn dagegen addieren sich die rundum aufgetragenen Farbpigmente zum insgesamt Farbeindruck, da - vor allem bei einem sehr dünnen und somit leicht transluzenten Farbüberzug - auch die rückseitig aufgetragenen Farbpigmente optisch wahrgenommen werden.

Versuche haben gezeigt, dass, um einen gleich intensiven optischen Farbeindruck zu erzielen, für die Einfärbung eines transparenten Glaskorns nur 30 - 40 % der Farbpigmentmenge benötigt werden, die für die Einfärbung eines nichttransparenten Quarzsand-Korns erforderlich ist. Entsprechend niedriger ist auch die erforderliche Menge an Bindemittel, um die Farbpigmente an das zu färbende Korn zu binden. So werden zum Beispiel zum Einfärben von 1 kg Quarzsand im Korngrößenbereich 0,8 - 1,5 mm ca. 35 - 50 g (je nach Farbdeckungskraft des Farbpigments) Färbungsmittel (= Bindemittel + Pigment) benötigt, zum Einfärben von 1 kg farblos-transparentem Glasgranulat im selben Korngrößenbereich jedoch nur 18 - 25 g.

Die Vorteile von farbbeschichtetem Glasgranulat gegenüber farbbeschichtetem Natursand zeigen sich auch sehr deutlich, wenn das Material als aussehensbestimmender Zuschlagstoff für abriebbeanspruchte Endprodukte, z. B. für Bodenbeschichtungen bzw. oberflächenveredelte Pflastersteine eingesetzt wird:

Bei farbbeschichtetem Natursand bzw. -splitt führt der nutzungsbedingte Oberflächenabrieb zuallererst zum Abrieb der oberseitigen Farbschicht, sodass die natürliche Farbe des Natursandes bzw. -Splitts zum Vorschein tritt und den farblich-optischen Eindruck zunehmend verändert bzw. verfälscht.

Bei Verwendung von farbbeschichtetem Glasgranulat als dominierendem Zuschlagstoff hingegen tritt durch den Oberflächenabrieb keine auffällige Farbveränderung ein, da das rückseitig und seitlich aufgebraute Farbpigment weiterhin den farblich-optischen Eindruck bestimmt.

Ein wichtiges Motiv für das erfindungsgemässe Verfahren, die daraus hervorgehenden Produkte und deren Verwendung war nicht zuletzt die Tatsache, dass sich erfindungsgemäss farbbeschichtete Glasgranulate

- 3 -

problemlos aus Recyclingglas herstellen lassen - auch aus sogenannten "minderwertigen" Altglasfraktionen, die für das herkömmliche Glasrecycling in der Glashütte nicht geeignet sind sondern derzeit noch kostenintensiv auf Deponien entsorgt werden müssen.

05

ANFORDERUNGEN AN VERFAHREN UND PRODUKT

Entsprechend der nicht nur ökonomisch sondern auch ökologisch orientierten Motivation wurde die erfinderische Aufgabe auch darin gesehen, das Verfahren zur hydrophoben Farbbeschichtung von Recyclingglas-Granulat so rationell umweltfreundlich, energetisch sparsam, arbeitsschutz- und sicherheitsgerecht wie möglich zu gestalten. Dies bedeutet im einzelnen:

10

- Das Verfahren soll einschichtig sein, d.h. keine haftvermittelnde Grundierung des Glasgranulates erfordern.
- Das Verfahren soll auf die Verwendung von lösemittelhaltigen Substanzen konsequent verzichten, um keine umweltbelastenden Emissionen zu verursachen, die Gesundheit der Arbeiter nicht zu gefährden und das Risiko gravierender Betriebsunfälle (explosive Entzündung von Lösemitteldämpfen) auszuschliessen.
- Das Verfahren soll unter möglichst geringem Aufwand an Energie, insbesondere thermischer Energie durchführbar sein. Dies gilt vor allem für die zur Trocknung des Farbüberzuges erforderliche Warmlufteinwirkung. Die vollständige Entfeuchtung soll bei möglichst niedriger Warmluft-Temperatur und möglichst kurzer Warmluft-Einwirkungszeit erfolgen.

15

20

Maßgebliche Kriterien für das zu erfindende Verfahren und das nach diesem Verfahren herzustellende Produkt waren vor allem auch die an dieses Produkt gestellten spezifischen Anforderungen.

25

Es sollte ein farbbeschichtetes Glasgranulat geschaffen werden, welches - im Unterschied zu allen bekannten farbbeschichteten Glasgranulaten - folgende Eigenschaften in sich vereinigt:

30

- 4 -

1. Der farbige Überzug soll nicht nur nicht-hygroskopisch sein, d.h. keine Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft aufnehmen. Er soll nicht nur wasserfest sein, d.h. in wässriger Umgebung sich nicht lösen oder quellen bzw. Wasser in nennenswerter Menge aufnehmen. Sondern er soll darüber hinaus
05 Wasser abstossend sein, d.h. seine Oberfläche soll eine deutlich hydrophobe Eigenschaft aufweisen.
2. Der farbige Überzug soll dauerhaft fest auf dem Glaskorn haften, auch bei hohen Schwankungen der Umgebungstemperatur - z. B. im Bereich zwischen - 25°C und + 85°C.
- 10 3. Der farbige Überzug soll eine hohe Abriebfestigkeit aufweisen, sodass dieser auch unter ggf. hoher mechanischer Beanspruchung durch Zwangsmischprozesse im Zuge der Weiterverarbeitung des farb- beschichteten Glasgranulates nicht abstaubt bzw. ausblutet.
- 15 4. Der farbige Überzug soll eine gute Chemikalienresistenz aufweisen, d. h. das farbbeschichtete Glasgranulat soll gegenüber verdünnten Laugen und Säuren, Salzen und aggressiven organischen Substanzen (wie z. B. Monostyrol oder Methylmethacrylat), die bei der Weiterverarbeitung zu Endprodukten oder bei der Anwendung der Endprodukte auf das Granulat einwirken könnten, ausreichend widerstandsfähig sein.

20

STAND DER TECHNIK

Bekannt sind Verfahren zur Einbrennlackierung von Glasoberflächen oder zum Aufschmelzen von farbigen Pigmenten auf Glasoberflächen.

Möglicherweise könnten derartige Verfahren auch auf Glasgranulate
25 anwendbar sein.

Sie sind jedoch im Sinne des hier gesetzten Erfindungszieles nicht relevant, da sie verfahrenstechnisch aufwendig sind und einen hohen Einsatz an thermischer Energie erfordern.

Nicht relevant im Sinne des Erfindungszieles sind auch alle denkbaren
30 Farbbeschichtungsverfahren mittels lösemittelhaltiger Kunstharze. Hierzu zählen lösemittelhaltige Epoxid- oder Polyurethansysteme ebenso wie Reaktionsharzsysteme wie z.B. ungesättigte Polyesterharze oder

- 5 -

Polymethylmethacrylatharze, die im unpolymerisierten Zustand verdunstungsfreudige, meist übelriechende und gesundheitsgefährdende Substanzen wie monomeres Styrol oder Methylmethacrylat enthalten bzw. diese im Zuge der Polymerisation freisetzen.

05

Aus DE P 44 02 432 sind granitähnliche Polymerkunststeine aus beschichtetem Altglasgranulat bekannt, wobei sich die Beschichtung der Altglassplitter:

- aus einer wässrigen Lösung von Alkalisilikaten (= Wasserglas)
- 10 oder einer wässrigen Dispersion von Acrylcopolymeren, vorzugsweise Styrolacrylat oder einem Gemisch aus diesen beiden Substanzen als Bindemittel,
- Farbstoff (vorzugsweise anorganische Pigmente)
- sowie einer sich nach aussen verdichtenden Füllung aus transparenten
- 15 und/oder opalartig hellen Feinfüllstoffen mineralischen Ursprungs zusammensetzt.

Die zitierten Rezepturen erfüllen nicht die oben beschriebenen Anforderungen an das erfindungsgemässe Produkt: Wasserglas ist hygroskopisch und wasserlöslich, Gemische aus Wasserglas und wässrigen Acrylat-

20 Pigmentgefüllte wässrige Acrylatdispersionen hingegen sind nach ihrer Aushärtung weniger feuchtigkeitsempfindlich. Damit beschichtete Oberflächen neigen erst nach längerer Feuchtigkeitseinwirkung zum Aufquellen.

Als Glasüberzug weisen sie jedoch keine optimale Adhäsion zum Glas und somit auch keine hohe Abriebfestigkeit auf.

Zudem sind sie nicht ausreichend chemikalienbeständig sondern durch viele aggressive chemische Substanzen und organische Lösemittel lösbar.

Keines der aus DE P 44 02 432 bekannten Beschichtungssysteme erfüllt die im vorliegenden Fall als ein wesentliches Erfindungsmerkmal geforderte

30 hydrophobe Oberflächeneigenschaft des farbbeschichteten Glasgranulates.

- 6 -

WO 01/14277 beschreibt oberflächenveredelte Betonsteine, die mit einer Polymerkunststeinschicht versehen sind. Diese Veredelungsschicht enthält als aussehensbestimmenden Hauptfüllstoff Altglasgranulat, welches mittels
05 einer wässrigen Dispersion von Polyvinylacetat und (vorzugsweise anorganischen) Farbpigmenten oberflächlich eingefärbt wurde. Dieses Beschichtungssystem für Glasgranulat vermag jedoch nicht die an die hier vorgelegte Erfindung gestellten Anforderungen zu erfüllen:
10 Wässrige Polyvinylacetat-Dispersionen - ob gefärbt oder ungefärbt - sind nach der Trocknung leicht hygroskopisch. Sie quellen unter Wassereinwirkung, die Oberfläche des Überzugs ist nicht hydrophob. Zudem reagieren sie verseifend auf alkalische Einflüsse und sind empfindlich gegen viele aggressive organische Substanzen wie z. B. Methylmethacrylat.

15 DIE ERFINDUNGSGEMÄSSE LÖSUNG

Es wurde gefunden, dass alle zuvor beschriebenen Anforderungen an das erfindungsgemäße lösemittelfreie Verfahren zur hydrophoben Farbschichtung von Glasgranulat erfüllt werden, indem das Glasgranulat:
20 - mit einem Gemisch aus einem lösemittelfreien, wässrigen, zweikomponentigen Epoxidharzsystem, Wasser und Farbstoff (vorzugsweise anorganischem Mineralpigment)
- oder mit einem Gemisch aus einem lösemittelfreien, wässrigen, zweikomponentigen Epoxidharzsystem, einer wässrigen siloxanhaltigen Emulsion, Farbstoff (vorzugsweise anorganischem Mineralpigment) und, erforderlichenfalls, feinstkörnigem Pulver aus Glas und/oder Aluminiumhydroxid - beschichtet,
25 dehydriert und durch Reaktion gehärtet wird.
Unter lösemittelfreien, wässrigen zweikomponentigen Epoxidharzsystemen sind reaktionshärtende Epoxidharzsysteme zu verstehen, bei denen mindestens eine der beiden lösemittelfreien Komponenten – die Stammkomponente
30 oder die Härterkomponente - in Wasser dispergiert oder emulgiert ist, sodass das lösemittelfreie Epoxidharzsystem mit Wasser und/oder lösemittelfreien wässrigen Additiven verdünnt werden kann.

- 7 -

- Es wurde gefunden, dass alle zuvor beschriebenen, an das erfindungsgemäss zu erzeugende Produkt gestellten Anforderungen erfüllt werden, indem das Produkt - farbbeschichtetes (Recycling-) Glasgranulat mit hydrophober Oberfläche - nach eben diesem Verfahren erzeugt wird.
- 05 Untersuchungen haben - teilweise überraschend - gezeigt, dass lösemittelfreie, wässrige zweikomponentige Epoxidharzsysteme - z.B. ein Polyamin-Epoxidharzaddukt und ein Gemisch aus Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz, p-tert.-Butylphenylglycidylether und Benzylalkohol - im dehydrierten und reaktionsgehärteten Zustand eine sehr gute Haftung und
- 10 Abriebfestigkeit auf Glasoberflächen aufweisen, selbst wenn solche Harzsysteme vor der Anwendung zusätzlich mit bis zu 30 Gew. % Wasser verdünnt und mit bis zu 100 Gew.-% Farbpigment (vorzugsweise anorganischem Mineralpigment) gefüllt wurden.
- Es wurde festgestellt, dass sich Glasgranulate, die mit einem derartigen
- 15 wasserverdünnten und pigmentgefüllten Harzsystem beschichtet wurden, unter geringem Einsatz von thermischer Energie (z.B. bei einer Warmlufttemperatur von 60 - 80°C) in sehr kurzer Zeit (z.B. max. 90 Sekunden) restlos entfeuchten lassen.
- Das farbbeschichtete Glasgranulat ist nach seiner Abkühlung staubtrocken und
- 20 nicht klebrig, sodass die zeitabhängige reaktive Aushärtung des Harzsystems in einem Lagergefäss bei Umgebungslufttemperaturen > 10°C ohne Zufuhr thermischer Energie erfolgen kann.
- Es wurde festgestellt, dass der Farbüberzug der Granulatkörner nach Erreichen der Endfestigkeit nicht nur eine starke Adhäsion und Abriebfestigkeit aufweist
- 25 sondern auch eine hohe Chemikalienresistenz und vor allem auch eine deutlich hydrophobe Eigenschaft der Oberfläche.
- Es wurde gefunden, dass sich die hydrophobe Oberflächeneigenschaft der erfindungsgemäss farbbeschichteten Glaskörner zu einer "superhydrophoben" Eigenschaft steigern lässt, indem der beschriebene Farbüberzug mit Siloxan-
- 30 Molekülen angereichert wird:
- In diesem Fall wird das lösemittelfreie, wässrige, zweikomponentige und pigmentgefüllte Epoxidharzsystem nicht mit Wasser verdünnt sondern mit einer sehr niedrigviskosen, siloxanhaltigen wässrigen Emulsion,

zum Beispiel einer wässrigen Methylalkylsiloxan/Acrylsäureestercopolymer-Emulsion.

Die Siloxan-Moleküle binden sich an die im Beschichtungsgemisch enthaltenen Mineralpigmente. Werden zur Färbung keine Mineralpigmente sondern z.B.
05 organische Pigmente verwendet, ist es erforderlich, dass dem Gemisch feinstkörniges, möglichst farbloses, Pulver mineralischen Ursprungs, z. B. aus Glas und/oder Aluminiumhydroxid und/oder natürlichem oder synthetischem Glimmer beigegeben wird, damit die Siloxan-Moleküle einen Bindungspartner finden.
Bei Verwendung von Aluminiumhydroxid ergeben sich Vorteile bezüglich
10 des Brandverhaltens der Beschichtung: Die Entflammbarkeit wird herabgesetzt, die Selbstverlöschung wird begünstigt.

In einer speziellen Ausgestaltung des Erfindungsgegenstandes werden dem Bindemittel nicht nur mineralisches Farbpigment und/oder mineralischer Feinfüllstoff aus Glas und/oder Aluminiumhydroxid und/oder Glimmer
15 beigemischt sondern auch metallisches Pigment – z.B. Aluminiumpulver – oder feine Plättchen aus - unbeschichteter oder Epoxid-beschichteter – Aluminiumfolie.

Der Zusatz von metallischem Pigment verleiht dem beschichteten Granulat
20 einen metallischen Glanz, vergleichbar dem von elektrisch oxydiertem Aluminium.

Der Zusatz von sehr dünnen Plättchen aus Aluminiumfolie (z.B. Plättchen im Format 200-600µm x 200-600 µm x 5-15 µm) bewirkt eine optisch effektvolle partielle Verspiegelung der Glasgranulat-Körner.
25

NUTZEN UND KRITERIEN DER HYDROPHOBIE

Die erfindungsgemäss farbbeschichteten Glasgranulate eignen sich in erster Linie für die Verwendung als aussehenbestimmender Hauptzuschlagstoff für organisch oder anorganisch gebundene Putzmörtel und Estriche sowie für Formkörper und
30 Vorsatzschichten aus Polymerbeton bzw. granitartig strukturiertem Polymerkunststein. Derartige Endprodukte sollen natürlich auch für den der Witterung ausgesetzten Ausseneinsatz geeignet sein.

Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass die farbbeschichteten Glasgranulate zu granitartig strukturierten Endprodukten verarbeitet werden, deren Gefügestruktur mit feinen Kapillarporen durchsetzt ist. Dies kann zum Beispiel geschehen, wenn ein sehr "magerer", d.h. bindemittelarmer Polymermörtel nicht mit ausreichendem Druck verdichtet wurde oder wenn die Sieblinie der Zuschläge einen zu geringen Anteil an Feinfüllstoff aufweist.

Durch diese Kapillarporen könnte Wasser eindringen, welches - insbesondere in Verbindung mit Frost/Tau-Wechseln langfristig zur Schädigung des Gefüges führt. Dieser Gefahr wird durch die erfindungsgemässe hydrophobe Farbbeschichtung des Glasgranulats als Hauptzuschlagstoff wirksam vorgebeugt: Die wasserabstossende Eigenschaft der Glaskorn-Oberflächen verhindert das Eindringen von Wasser durch die Kapillarporen – quasi eine "Imprägnierung von innen heraus" Um die Wirksamkeit der hydrophoben Oberflächeneigenschaft der erfindungsgemäss farbbeschichteten Glasgranulate beurteilen und mit nicht hydrophobierten Granulaten vergleichen zu können, wurde folgendes

TESTVERFAHREN (vgl. Fig 1.1 bis 1.4) angewandt:

In eine 75 ml fassende Schale (A) wurden Agglomerat-Gemische (B+C) jeweils bestehend aus:

- 60 g auf Hydrophobie zu prüfendes Granulat im Korngrössenbereich 0,4 bis 3 mm (Sieblinie: 34 Gew.% 0,4 -1,0 mm, 33 Gew. % 1,0 - 2,0 mm, 33 Gew. % 2,0 - 3,0 mm) sowie
 - 20 g siloxanisiertes Glasmehl im Korngrössenbereich 0,2 - 0,4 mm
- in homogener Mischung eingefüllt.

Mittels einer entsprechend geformten Patrize wurde eine wannenförmige Mulde auf die Oberfläche des Agglomerates gedrückt. (Fig. 1.2)

In diese Mulde wurden jeweils 15 ml Wasser (D) eingegeben. (Fig. 1.3).

Gemessen wurde die Einsinkzeit (t) des Wassers in das Agglomerat, d.h. die Zeitspanne, bis kein Wasserspiegel über dem Agglomerat mehr erkennbar ist. (Fig. 1.4)

Auf einzelne Ergebnisse dieses Tests wird im Abschnitt BEISPIEL 2 eingegangen.

Beispiele

05

1. für die Herstellung hydrophob farbbeschichteter Glasgranulate

BEISPIEL 1 a:

20 kg farblos-transparentes Recyclingglas-Granulat in Körnungen von 0,4 bis 3 mm sollten in türkisfarbenem Farbton hydrophob farbbeschichtet werden. Hierzu wurden 400 g wasserdispergiertes, lösemittelfreies, zweikomponentiges Epoxidharz mit 90 ml Wasser verdünnt. 200 g türkisfarbenes Spinell-Pigment wurden eingerührt.

In einem Pflugscharmischer wurde das Granulat mit dem flüssigen Färbungsmittel vermischt. Die Mischzeit betrug 60 Sekunden.

In einem Fließbett-Trockner wurde das beschichtete Granulat dehydriert. Die Temperatur des Luftstroms betrug 60°C. Eine restlose Entfeuchtung war nach 80 Sekunden erreicht.

Nach der Abkühlphase auf der unbeheizten Strecke des Fließbett-Trockners war das farbbeschichtete Glasgranulat staubtrocken.

Es wurde in einen Sack abgefüllt und bei ca. 20°C gelagert.

Nach ca. 3 Tagen hatte der hydrophobe Farbüberzug durch reaktive Härtung seine Endfestigkeit erreicht.

25 BEISPIEL 1 b:

20 kg teils farblos-transparentes teils braun-transparentes Granulat aus Flaschen-Altglas in Körnungen von 0,4 bis 3 mm sollten in ockerfarbenem Farbton superhydrophob farbbeschichtet werden.

Hierzu wurden 350 g wasserdispergiertes, lösemittelfreies, zweikomponentiges Epoxidharz mit 100 ml einer wässrigen Methylalkylsiloxan/Acrylsäureester-copolymer-Emulsion verdünnt. 200 g ockerfarbenes Mineralpigment und 150g Aluminiumhydroxid (Korngröße 5 – 15 µm) wurden eingerührt.

30

- 11 -

In einem Pflugscharmischer wurde das Granulat mit dem homogen verrührten Färbungsmittel beschichtet. Die Mischzeit betrug 60 Sekunden.

05 In einem Fließbett-Trockner wurde das beschichtete Granulat dehydriert. Die Temperatur des Luftstroms betrug 60°C. Eine restlose Entfeuchtung war nach 80 Sekunden erreicht.

Nach der Abkühlphase auf der unbeheizten Strecke des Fließbett-Trockners war das farbbeschichtete Glasgranulat staubtrocken.

Es wurde in einen Sack abgefüllt und bei ca. 20°C gelagert.

10 Nach ca. 3 Tagen hatte der superhydrophobe Farbüberzug durch reaktive Härtung seine Endfestigkeit erreicht.

BEISPIEL 1 c:

20 kg farblos-transparentes Recyclingglas-Granulat in Körnungen von 0,8 bis 1,2 mm sollten in leicht transluzentem ultramarin-blauem Farbton
15 hydrophob farbbeschichtet werden. Die Beschichtung sollte mit einer möglichst geringen Färbemittel-Menge erfolgen.

Hierzu wurden zunächst 133 g eines wässrigen Polyamin-Epoxidharzadduktes mit 45 ml einer sehr niedrigviskosen wässrigen Methylalkylsiloxan/Acrylsäureestercopolymer-Emulsion und 140 g mineralischem Ultramarin-Farbpigment verrührt. Sodann wurden 66 g der zweiten Harzkomponente –
20 ein Gemisch aus Bisphenol-A-Epichlorhydrinharz, p-tert.-Butylphenylglycidylether und Benzylalkohol – homogen eingerührt.

In einem Zwangsmischer wurde das Recycling-Glasgranulat mit dem Färbungsmittel beschichtet. Die Mischzeit betrug 60 Sekunden.

25 In einem Fließbett-Trockner wurde das beschichtete Granulat dehydriert. Die Warmluft-Temperatur betrug 80°C, die Warmluft-Einwirkungszeit betrug 120 Sekunden.

Nach der Abkühlphase auf der unbeheizten Strecke des Fließbett-Trockners war das farbbeschichtete Glasgranulat staubtrocken und konnte in einen
30 Sack abgefüllt werden.

- 12 -

BEISPIEL 1 d/1e:

- Jeweils 20 kg farblos-transparentes Recyclingglas-Granulat in Körnungen von 0,8 bis 1,2 mm sollten in leicht transluzentem ultramarin-blauem Farbton mit partiellem Verspiegelungseffekt hydrophob farbbeschichtet werden.
- 05 Dabei sollten 2 unterschiedliche wässrige Härterkomponenten des Epoxid-Harzsystems zum Einsatz kommen.
- Hierzu wurden zunächst 90 g eines wässrigen Polyaminaddukt-Härterers, im vergleichenden Versuch 90 g eines wässrigen Polyaminoamid-Härterers, jeweils zusätzlich mit ca. 80 g Wasser verdünnt.
- 10 Jeweils 120 g mineralisches Ultramarin-Pigment wurde eingeührt. Sodann wurde die Härter-Pigment-Gemische jeweils mit 90 g eines viskositätsreduzierten, reaktivverdünnten Bisphenol A-Harzes bei gleichzeitigem Einrühren von 150 g feinen Plättchen aus Epoxid-beschichteter Aluminiumfolie im Format 600 µm x 600 µm x 5-10 µm gemischt.
- 15 Nach ca. 40 Minuten wurden die Glasgranulatchargen jeweils mit einer dieser Mischungen im Pflugscharmischer beschichtet. Die Mischzeit betrug 60 Sekunden.
- In einem Fließbett-Trockner wurden die beschichteten Granulatchargen dehydriert. Die Temperatur des Luftstroms betrug 85°C. Eine restlose
- 20 Entfeuchtung war nach ca. 120 Sekunden erreicht. Die Aluminiumplättchen hafteten mit ausreichender Festigkeit an den Glaskorn-Oberflächen.
- Nach der Abkühlphase waren beide farbbeschichteten Glasgranulatchargen staubtrocken. Sie wurden in Säcke abgefüllt und bei ca. 20°C gelagert.
- In beiden Fällen hatte der hydrophobe und partiell verspiegelte Farbüberzug
- 25 nach ca. 3 Tagen durch reaktive Härtung seine Endfestigkeit erreicht

2. Beispiele für den Nachweis der hydrophoben Oberflächeneigenschaft

- Die Prüfung erfolgte nach dem auf Seite 9, Zeilen 16 - 31 beschriebenen
- 30 Testverfahren, d.h. es wurden jeweils 60 g Testmaterial mit jeweils 20 g siloxanisiertem Glasmehl vermischt. Die Beimischung des siloxanisierten (und somit hydrophoben) Glasmehls erfolgte mit dem Ziel, das Einsinken des Wassers in das Agglomerat zu verzögern, um eine präzisere Beobachtung zu ermöglichen.

Die Versuche wurden jeweils mehrfach durchgeführt. Die hier angegebenen Ergebnisse stellen mittlere Messwerte dar.

BEISPIEL 2 a:

05 Um Vergleichswerte zu erhalten, wurden zunächst Granulate getestet, die der vorliegenden Erfindung nicht entsprechen und keine hydrophobe Oberflächen-eigenschaft erwarten liessen.

1. unbeschichteter, gewaschener und getrockneter Quarzsand:
10 Die mittlere Einsinkzeit des Wassers (t) betrug: 62 Sekunden
2. unbeschichtetes Recycling-Glasgranulat:
Mittlere Einsinkzeit (t): 47 Sekunden
3. Recycling-Glasgranulat, mit Wasserglas und Mineralpigment
farbbeschichtet und dehydriert:
15 Mittlere Einsinkzeit (t): 8 Sekunden
4. Recycling-Glasgranulat, mit einer wässrigen Acrylatdispersion
und Mineralpigment farbbeschichtet, dehydriert und ausgehärtet:
Mittlere Einsinkzeit (t): 28 Sekunden
5. Recycling-Glasgranulat, mit einer wässrigen Polyvinylacetat-Dispersion
20 farbbeschichtet, dehydriert und ausgehärtet:
Mittlere Einsinkzeit (t): 35 Sekunden
6. Recycling-Glasgranulat, mit einer wässrigen Ethylen-Vinylacetat-Dispersion
farbbeschichtet, dehydriert und ausgehärtet:
25 Mittlere Einsinkzeit (t): 46 Sekunden

BEISPIEL 2 b:

Getestet wurde das aus BEISPIEL 1 a hervorgegangene erfindungs-
gemässe Produkt.

Die mittlere Einsinkzeit (t) betrug 9 Stunden, 45 Minuten

30

- 14 -

BEISPIEL 2 c:

Getestet wurde das aus BEISPIEL 1 b hervorgegangene erfindungsgemäße Produkt.

05 Die mittlere Einsinkzeit (t) betrug mehr als 48 Stunden. Die Versuche wurden jeweils nach 48 Stunden abgebrochen, da erkennbar wurde, dass das Wasser schneller verdunstet als versickert.

VERWENDUNG

10 Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten farbbeschichteten Recyclingglasgranulate sind vielseitig als Zuschlagstoff für organisch oder anorganisch gebundene Mörtel, Putzmörtel und Estriche sowie für Formkörper und Beschichtungen aus Polymerbeton bzw. granitartig strukturiertem Polymerkunststein verwendbar.

15 Auf Grund ihrer hydrophoben Eigenschaft sind sie insbesondere für wetterbelastete Baustoffe bzw. Bauelemente wie z.B.

Fassadenelemente und Fassadenbeschichtungen, Dachsteine, Betonpflastersteine und -platten prädestiniert.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

Patentansprüche

1. Lösemittelfreies Verfahren zur hydrophoben Farbbeschichtung von Glasgranulaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Glasgranulate
05 mit einem Gemisch aus einem lösemittelfreien, wässrigen, zweikomponentigen Epoxidharzsystem, Wasser und Farbstoff (vorzugsweise anorganischem Mineralpigment) -
- oder mit einem Gemisch aus einem lösemittelfreien, wässrigen, zwei-
komponentigen Epoxidharzsystem, einer wässrigen siloxanhaltigen Emulsion,
10 Farbstoff (vorzugsweise anorganischem Mineralpigment) und, falls erforderlich, feinstkörnigem Pulver aus Glas und/oder Aluminiumhydroxid beschichtet, dehydriert und durch Reaktion gehärtet werden.
2. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate, **dadurch gekennzeichnet**,
15 dass sie nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestellt wurden.
3. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Granulate aus Recyclingglas, d.h. farblos-transparenten Flachglasabfällen und/oder farblos-transparentem und/oder farbig-transparentem Flaschenaltglas bestehen.
20
4. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß Anspruch 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsbindemittel ein reaktionsgehärtetes Epoxidharz ist.
25
5. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 2 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsbindemittel mit anorganischem Mineralpigment gefüllt ist.
- 30 6. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Beschichtungsbindemittel mit Siloxan-Molekülen angereichert ist.

7. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbindemittel zusätzlich mit feinstkörnigem Glaspulver und/oder Aluminiumhydroxid-Pulver und/oder Pulver aus natürlichem oder synthetischem Glimmer angereichert ist.
- 05
8. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbindemittel zusätzlich mit metallischem Pulver oder feinen Plättchen aus unbeschichteter oder Epoxid-beschichteter Aluminiumfolie angereichert ist.
- 10
9. Verwendung von hydrophob farbbeschichteten Glasgranulaten gemäß den Ansprüchen 2 bis 8 als Zuschlagstoff für organisch oder anorganisch gebundene Mörtel, Putzmörtel und Bodenbeschichtungen sowie für Formkörper und Beschichtungen aus Polymerbeton bzw.
- 15 granitartig strukturiertem Polymerkunststein.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

**[beim Internationalen Büro am 04 Januar 2004 (04.01.04) eingegangen
ursprüngliche Ansprüche 1, 2, 7 und 9 durch geänderte Ansprüche 1-3, 4, 9 und 11
ersetzt, die restlichen Ansprüche bleiben unverändert (2 Seiten)
+Erklärung]**

Patentansprüche

1. Lösemittelfreies Verfahren zur hydrophoben Farbbeschichtung von Glasgranulaten, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Glasgranulate
05 einschichtig mit einem Gemisch aus einem lösemittelfreien, wässrigen, zweikomponentigen Epoxidharzsystem, einer wässrigen siloxanhaltigen Emulsion und - vorzugsweise anorganischem - Farbpigment beschichtet werden, wobei dieses Beschichtungsgemisch einen Wasseranteil von mindestens 30 Gew.-% aufweist, die Zubereitung des Gemisches in einem max. 120
10 Sekunden dauernden Rührprozess ohne Zufuhr thermischer Energie erfolgt, die Beschichtung des Glasgranulates innerhalb von max. 90 Sekunden in einem Zwangsmischer ohne Zufuhr thermischer Energie erfolgt und die Dehydrierung und beschleunigte Initiierung der reaktiven Härtung der Beschichtung auf einem Fließbett-Trockner innerhalb von max. 180 Sekunden unter
15 Einwirkung von max. 90°C warmer Luftströmung erfolgt.
2. Lösemittelfreies Verfahren zur hydrophoben Farbbeschichtung von Glasgranulaten gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsgemisch zusätzlich mit homogen verteiltem feinstkörnigem
20 Glaspulver und/oder Aluminiumhydroxid-Pulver und/oder Pulver oder feinen Plättchen aus natürlichem oder synthetischem Glimmer angereichert wird.
3. Lösemittelfreies Verfahren zur hydrophoben Farbbeschichtung von Glas-Granulaten gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das
25 Beschichtungsgemisch zusätzlich mit metallischem Pulver oder feinen Plättchen aus unbeschichteter oder Epoxid-beschichteter Aluminiumfolie angereichert wird.
4. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 mit einschichtigem
30 Beschichtungsaufbau und homogener Pigmentverteilung hergestellt wurden und dass die Beschichtung neben einer guten Haftungsfestigkeit und ausgeprägt hydrophober Oberflächeneigenschaft eine hohe Chemikalienresistenz aufweist.

5. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Granulate aus Recyclingglas, d.h. farblos-transparenten Flachglasabfällen und/oder farblos-transparentem und/oder farbig-transparentem Flaschenaltglas bestehen.
- 05
6. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbindemittel ein reaktionsgehärtetes Epoxidharz ist.
- 10
7. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbindemittel mit anorganischem Mineralpigment gefüllt ist.
- 15
8. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbindemittel mit Siloxan-Molekülen angereichert ist.
- 20
9. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 4 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbindemittel zusätzlich mit feinstkörnigem Glaspulver und/oder Aluminiumhydroxid-Pulver und/oder Pulver oder feinen Plättchen aus natürlichem oder synthetischem Glimmer angereichert ist.
- 25
10. Hydrophob farbbeschichtete Glasgranulate gemäß einem der Ansprüche 4 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsbindemittel zusätzlich mit metallischem Pulver oder feinen Plättchen aus unbeschichteter oder Epoxid-beschichteter Aluminiumfolie angereichert ist.
- 30
11. Verwendung von hydrophob farbbeschichteten Glasgranulaten gemäß den Ansprüchen 4 bis 10 oder hergestellt nach dem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 - 3 als Zuschlagstoff für organisch oder anorganisch gebundene Mörtel, Putzmörtel und Bodenbeschichtungen sowie für Formkörper und Beschichtungen aus Polymerbeton bzw. granitartig strukturiertem Polymerkunststein.

Erklärung nach Artikel 19(1) (Regel 46.4)

Die von der Internationalen Recherchenbehörde im internationalen Recherchen-
bericht genannten Veröffentlichungen waren dem Anmelder zum Zeitpunkt der
05 Anmeldung teilweise nicht bekannt.

Zur Abgrenzung gegenüber diesen Veröffentlichungen wurden die Patentansprüche
teilweise präziser formuliert.

Durch die geänderte Formulierung der Ansprüche soll vor allem die Einfachheit
des angemeldeten Verfahrens deutlicher gekennzeichnet werden. Insbesondere
10 folgende wesentliche Merkmale unterscheiden die Erfindung von früheren
Veröffentlichungen:

- Im Unterschied zu GB 1 604 405 A, DE 43 34 623 und dem in WO 02 076904 A
auf S. 5 -7 beschriebenen Verfahrensbeispiel handelt es sich um eine
15 lösungsmittelfreie, einschichtige Farbbeschichtung, die keine Applizierung
eines haftvermittelnden Primers und auch kein vorheriges Aufrauen der
Glasgranulat-Oberflächen erfordert.
- Im Unterschied zu allen Veröffentlichungen mit Ausnahme von WO 01 07528 A
20 wird ein mit Siloxan angereichertes Epoxid-Beschichtungssystem verwendet.
- Im Unterschied zu WO 01 07528 A wird ein wässriges Beschichtungsgemisch
verwendet, welches in weniger als 2 Minuten und ohne Zufuhr thermischer
Energie zubereitet wird.
25
- Im Unterschied zu allen Veröffentlichungen mit Ausnahme von DE 44 02 432 A
wird ein wässriges Beschichtungssystem mit einem Wassergehalt von mindestens
30 Gew. -% verwendet.
- Im Unterschied zu DE 44 02 432 A wird ein mit Siloxan angereichertes, wässriges
Epoxid-Beschichtungssystem mit homogener Pigmentverteilung verwendet,
welches zu farbbeschichtetem Glasgranulat mit ausgeprägt hydrophober und
sehr chemikalienresistenter Oberflächeneigenschaft führt.

Erklärung nach Artikel 19.1 (Regel 46.4)

- Im Unterschied zum dem in WO 02 076904 auf S. 12 beschriebenen Ausführungsbeispiel wird auf das Glasgranulat ein lösemittelfreies, mit Siloxan angereichertes, wässriges und homogen pigmentiertes Epoxid-Beschichtungssystem aufgebracht, welches in max. 180 Sekunden auf einem Fließbett-Trockner unter Einwirkung von max. 90° C warmer Luftströmung dehydriert und so weit reaktionsbeschleunigt wird, dass das Granulat schon nach einer kurzen Abkühlphase abfüllbar ist.

Die teilweise geänderten Formulierungen der Ansprüche entsprechen inhaltlich im Wesentlichen den Ausführungen in der Beschreibung der Internationalen Anmeldung.

Es ist beabsichtigt, die Beschreibung - gemäss Artikel 34 PCT - vor der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde den neu formulierten Ansprüchen durch wenige Änderungen des Wortlauts anzupassen und im Kapitel „Stand der Technik“ auf alle im Internationalen Recherchenbericht genannten Veröffentlichungen einzugehen.

(1/1)

Fig. 1.1

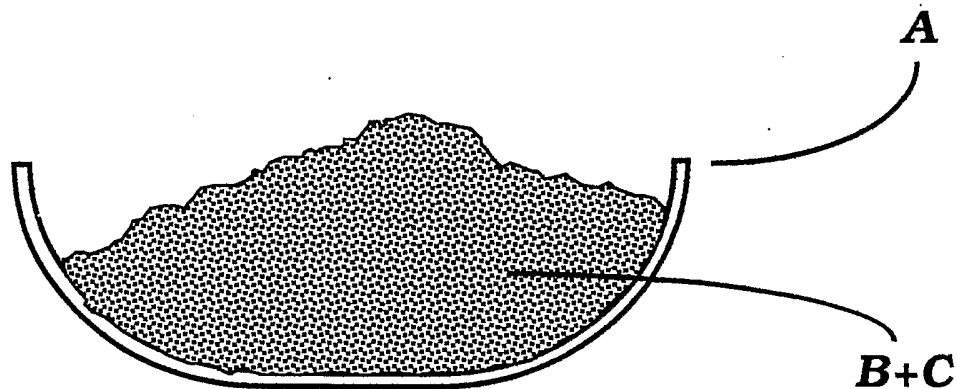


Fig. 1.2

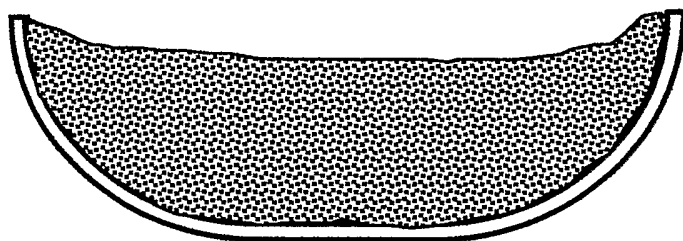


Fig. 1.3

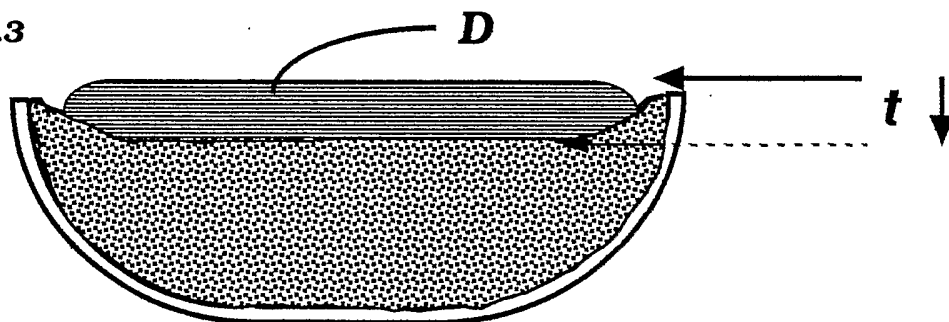
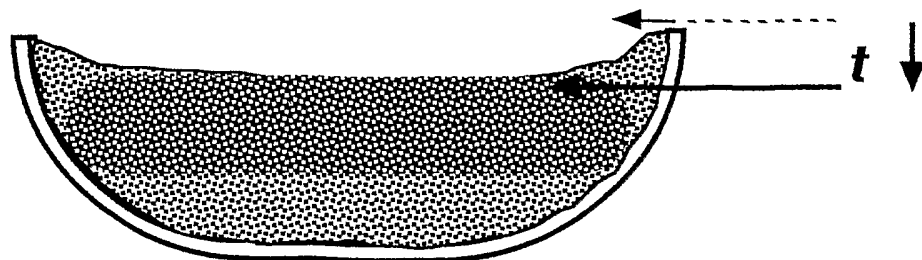


Fig. 1.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 03/02319A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C04B14/22 C04B20/10 C03C17/32

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 C04B C03C C08K

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

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

EPO-Internal, 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	WO 01 07528 A (PPG IND OHIO INC) 1 February 2001 (2001-02-01) the whole document ---	1-7
X	GB 1 604 405 A (UNIV CARDIFF; GLASS MFRS FEDERATION) 9 December 1981 (1981-12-09) the whole document ---	1-5, 7, 9
Y	DE 44 02 432 A (SCHULTZE KRAFT ANDREAS) 3 August 1995 (1995-08-03) abstract column 1, line 3 -column 2, line 51 ---	1-5, 7, 9
Y	DE 43 34 623 A (GRUNDSTUECKS VERWALTUNG FRENZE) 13 April 1995 (1995-04-13) column 3, line 20-31 --- -/--	1-5, 7, 9

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 October 2003

Date of mailing of the international search report

05/11/2003

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

Gattinger, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/02319

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 02 076904 A (MAROHN HEINZ ;PUR BAUCHEMIE GMBH (DE)) 3 October 2002 (2002-10-03) the whole document -----	1-5, 9
A	WO 89 11457 A (SCHULTZE KRAFT ANDREAS) 30 November 1989 (1989-11-30) the whole document -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/02319

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0107528	A	01-02-2001	AU 6363700 A	13-02-2001
			CA 2380086 A1	01-02-2001
			EP 1214382 A1	19-06-2002
			WO 0107528 A1	01-02-2001
GB 1604405	A	09-12-1981	NONE	
DE 4402432	A	03-08-1995	DE 4402432 A1	03-08-1995
DE 4334623	A	13-04-1995	DE 4334623 A1	13-04-1995
WO 02076904	A	03-10-2002	WO 02076904 A2	03-10-2002
WO 8911457	A	30-11-1989	US 5364672 A	15-11-1994
			AT 100074 T	15-01-1994
			DE 58906718 D1	24-02-1994
			WO 8911457 A1	30-11-1989
			EP 0417164 A1	20-03-1991
			JP 3504488 T	03-10-1991

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C04B14/22 C04B20/10 C03C17/32

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

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C04B C03C C08K

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01 07528 A (PPG IND OHIO INC) 1. Februar 2001 (2001-02-01) das ganze Dokument ---	1-7
X	GB 1 604 405 A (UNIV CARDIFF; GLASS MFERS FEDERATION) 9. Dezember 1981 (1981-12-09) das ganze Dokument ---	1-5, 7, 9
Y	DE 44 02 432 A (SCHULTZE KRAFT ANDREAS) 3. August 1995 (1995-08-03) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 3 - Spalte 2, Zeile 51 ---	1-5, 7, 9
Y	DE 43 34 623 A (GRUNDSTUECKS VERWALTUNG FRENZE) 13. April 1995 (1995-04-13) Spalte 3, Zeile 20-31 ---	1-5, 7, 9
	-/--	



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

29. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/11/2003

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

Gattinger, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 076904 A (MAROHN HEINZ ;PUR BAUCHEMIE GMBH (DE)) 3. Oktober 2002 (2002-10-03) das ganze Dokument -----	1-5,9
A	WO 89 11457 A (SCHULTZE KRAFT ANDREAS) 30. November 1989 (1989-11-30) das ganze Dokument -----	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationaler Aktenzeichen

PCT/DE 03/02319

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0107528	A	01-02-2001	AU 6363700 A	13-02-2001
			CA 2380086 A1	01-02-2001
			EP 1214382 A1	19-06-2002
			WO 0107528 A1	01-02-2001
GB 1604405	A	09-12-1981	KEINE	
DE 4402432	A	03-08-1995	DE 4402432 A1	03-08-1995
DE 4334623	A	13-04-1995	DE 4334623 A1	13-04-1995
WO 02076904	A	03-10-2002	WO 02076904 A2	03-10-2002
WO 8911457	A	30-11-1989	US 5364672 A	15-11-1994
			AT 100074 T	15-01-1994
			DE 58906718 D1	24-02-1994
			WO 8911457 A1	30-11-1989
			EP 0417164 A1	20-03-1991
			JP 3504488 T	03-10-1991