

(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
24. August 2006 (24.08.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/087121 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B32B 17/06 (2006.01) **C09K 21/02** (2006.01)
C03C 27/12 (2006.01) **E06B 5/16** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/001065

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Februar 2006 (07.02.2006)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10 2005 006 748,4-45
15. Februar 2005 (15.02.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SCHOTT AG** [DE/DE]; Hattenbergstrasse 5, 55122
Mainz (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PANZNER, Gerrit**
[DE/DE]; Weinbergstrasse 10 A, 07407 Rudolstadt (DE).
FREITAG, Rüdiger [DE/DE]; Hutweide 17, 36433 Et-
terwinden (DE). **RAUCH, Karin** [DE/DE]; Lutherstrasse
10, 06842 Dessau (DE). **DIECKMANN, Udo** [DE/DE];
Pestalozzistrasse 7, 39307 Genthin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für

jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, 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).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

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

(54) Title: TRANSPARENT FIRE-RESISTANT GLAZING COMPRISING A UV STABILIZED FIRE-RESISTANT LAYER,
METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: TRANSPARENTE BRANDSCHUTZVERGLASUNG MIT UV-STABILISierter BRANDSCHUTZ-
SCHICHT, VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a transparent fire-resistant glazing comprising at least two panes that are disposed at a defined distance from each other and form an intermediate space. At least the pane facing the fire is embodied as a glass pane or a vitroc ceramic pane while the intermediate space contains a layer that foams in case of a fire and is provided with alkali silicates to which organic additives are optionally added. The foaming layer contains a UV protection formulation encompassing one or several system-compatible UV absorbers or a combination of one or several system-compatible UV absorbers and one or several radical absorbers. The invention further relates to a method for producing said transparent fire-resistant glazing, the use thereof, and two variations of the disclosed method for producing the UV protection formulation. Using UV protection formulations in optionally organically modified silicon-containing fire-resistant gels results in a substantial improvement of the resistance to aging due to UV radiation and thermal effects.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine transparente Brandschutzverglasung, umfassend mindestens 2 Scheiben, die mit einem definierten Abstand voneinander angeordnet sind und einen Zwischenraum bilden, wobei zumindest die brandseitige Scheibe als eine Glas- oder Glaskeramikscheibe ausgeführt und im Zwischenraum eine im Brandfall aufschäumende Schicht in Form einer Brandschutzschicht enthalten ist, die gegebenenfalls mit organischen Zusatzstoffen versetzte Alkalisilikate aufweist, wobei in der aufschäumenden Schicht eine UV-Schutzformulierung enthalten ist, umfassend ein oder mehrere systemverträgliche UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern. Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der transparenten Brandschutzverglasung und deren Verwendung sowie 2 Verfahrensvarianten zur Herstellung der UV-Schutzformulierung. Die Verwendung von UV-Schutzformulierungen in gegebenenfalls organisch modifizierten silikathaltigen Brandschutzgelen führt zu einer erheblichen Verbesserung der Alterungsstabilität gegenüber UV-Strahlung und Temperatureinwirkung.

WO 2006/087121 A1

Transparente Brandschutzverglasung mit UV-stabilisierter Brandschutzschicht,
Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung

5 Die Erfindung betrifft eine transparente Brandschutzverglasung mit UV-stabilisierter Brandschutzschicht, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung. Die UV-stabilisierte Brandschutzverglasung umfasst mindestens 2 Scheiben, die mit einem definierten Abstand voneinander angeordnet sind und einen Zwischenraum bilden, wobei zumindest die brandseitige Scheibe als eine Glas-
10 oder Glaskeramikscheibe ausgeführt und im Zwischenraum eine im Brandfall aufschäumende Schicht in Form einer Brandschutzschicht enthalten ist, die gegebenenfalls mit organischen Zusatzstoffen versetzte Alkalisilikate aufweist.

15 Herkömmliche Fenstergläser sind als Feuerschutzbarrieren ungeeignet, weil sie bei jeder stärkeren thermischen Belastung zerplatzen. Das Feuer und die entstehende Wärmestrahlung können sich ungehemmt ausbreiten. Der Grund dafür liegt in ihrem relativ hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und ihrer relativ geringen Zugfestigkeit.

20 Um das Bersten von Glasscheiben durch Feuer für längere Zeit zu verhindern, werden daher sogar Drahtgeflechte in 6-8 mm dicke Scheiben eingebracht, die auch nach dem Glasbruch das Gefüge zusammenhalten. Deren Einsatzmöglichkeit ist jedoch aufgrund der verminderten Lichtdurchlässigkeit auf Trennwände, Türen und Oberlichter beschränkt. Mittlerweile wurden eine Reihe von
25 drahtlosen Brandschutzgläsern entwickelt, die auch für den Fensterbau geeignet sind.

Unter dem Begriff „Brandschutzverglasungen“ werden im allgemeinen Bauteile verstanden, die aus einem oder mehreren lichtdurchlässigen Systemen bestehen,
30 die mit Halterungen und Dichtungen in einen Rahmen eingebaut sind. Hinsichtlich ihrer Feuerwiderstandsklassen unterscheidet man EI- und E-Verglasungen. Derartige Verglasungen werden zusätzlich durch die Angabe ihrer Feuerwiderstandsdauer in Minuten charakterisiert (z.B. EI 30, EI 90, E 30). E-

Verglasungen verhindern für die entsprechende Zeit nur die Ausbreitung von Feuer und Rauch. EI-Verglasungen müssen zusätzlich den Durchtritt der Wärmestrahlung verhindern.

5 Als EI-Verglasungen sind heute kombinierte Systeme von Brandschutzscheiben und Füllschichten zwischen den Scheiben üblich. Bei dieser Mehrscheibenverglasung schäumt die Füllschicht im Brandfall auf und wirkt
10 dadurch als Hitzeschild. Diese Füllschichten können sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein oder eine Kombination aus beidem darstellen. Ihre Aufgabe ist die Verzögerung des Wärmedurchganges zum einen durch
endotherme Prozesse, wie z.B. Verdampfung in den Füllschichten, zum anderen die Bildung eines isolierenden Rückstandes, wie z.B. Schaum, der gut am Glas
anhaften sollte.

15 Im Stand der Technik gibt es bereits zahlreiche Vorschläge für Brandschutzgläser:

In mehreren Patenten (GB 1 518 958, GB 2 199 535, US 4 451 312, US 4 626
301, US 5 766 770) werden auf Wasserglas basierende Brandschutzschichten,
gegebenenfalls mit organischen Zusätzen aus der Gruppe der mehrwertigen
20 Alkohole, beschrieben. Es kommen Natrium, Kalium und Lithium enthaltende Wasserglaslösungen mit unterschiedlichen $\text{SiO}_2\text{:M}_2\text{O}$ -Verhältnissen (M steht für Alkali) zum Einsatz.

Die Brandschutzverglasungen aus dem Stand der Technik gehen häufig von
25 einem Aufbau aus, bei dem die im Scheibenabstand enthaltene Füllung, umfassend ein festes wasserhaltiges Alkalisilikat, welches etwa 12 Gew.-% bis 50 Gew.-% Wasser enthält, durch Trocknung einer wasserreichen Alkalisilikatlösung erhalten wird. Zum Herstellen von Brandschutzverglasungen dieses Aufbaus wird
demnach die Füllschicht zum Beispiel auf die Glasscheibe aufgebracht und auf
30 dieser bis zu einem gewissen Restwassergehalt getrocknet. Im Brandfall zerspringt die der Hitzeeinwirkung ausgesetzte Glasscheibe, während die Füllschicht aus dem Alkalisilikat unter Verdampfen des in ihr enthaltenen Wassers zu einer Schaumschicht aufgebläht wird, die den weiteren Wärmedurchgang

verringert. Aus der Kombination des Kühleffektes durch das verdampfende Wasser und der isolierenden Wirkung des Schaumes resultiert die eigentliche Brandschutzfunktion.

- 5 Die marktüblichen EI-Verglasungen mit auf Wasserglas basierenden Brandschutzschichten weisen im praktischen Einsatz jedoch erhebliche Nachteile auf: Unter Einwirkung von ultravioletter Strahlung und Temperatur kommt es zur Bildung von Blasen und Trübungen, die den optischen Eindruck der Verglasung erheblich schädigen. Dabei ist es unerheblich, ob die Strahlungsquelle natürlicher
10 (z.B. Sonneneinstrahlung) oder künstlicher Art (z.B. Halogenlampen) ist. Dieses auch als Alterung bezeichnete Phänomen bei Verwendung von hydratisierten Silikatschichten zerstört im Laufe der Zeit nachhaltig die optischen Eigenschaften, wodurch die Transparenz verloren geht.
- 15 Aus der Praxis ist ebenfalls bekannt, der Brandschutzschicht organische Zusätze in Form von mehrwertigen Alkoholen und verschiedenen Zuckerarten aus produktionstechnischen Gründen und zur Verlängerung der Widerstandszeit der Brandschutzgläser zuzusetzen. Dies führt jedoch zu einer noch größeren Empfindlichkeit gegenüber UV-Strahlen, was unter Entwicklung feiner Blasen oder
20 Mikrobläschen zur gänzlichen Trübung der Brandschutzschicht beitragen kann.

Es ist demnach erforderlich, die Brandschutzschichten entsprechend vor UV-Strahlung zu schützen. Es gibt zahlreiche Vorschläge im Stand der Technik, dieses Problem zu lösen:

25

In einer bekannten Standardanwendung erfolgt dies in der Regel durch das Vorblenden eines Verbundsicherheitsglases, welches eine UV-absorbierende PVB-Folie enthält. Die Exposition der Brandschutzschichten wird dadurch wesentlich verringert. Diese technische Lösung führt jedoch zu einer höheren
30 Bauteildicke, die unerwünscht ist, ohne dass die Brandwiderstandszeit deutlich erhöht wird.

Eine weitere Schutzmöglichkeit ist das Aufbringen dünner Filterschichten auf der Außenglasscheibe, wie beispielsweise in der EP 1 398 147 A1 beschrieben, in der auf wenigstens einer Seite einer Brandschutzschicht eine transparente TiO₂-Schicht vorgesehen ist, oder in der WO 99/35102, in der sich vor einer im Brandfall aufschäumenden Brandschutzschicht eine UV-absorbierende Schicht befindet, die eine Aminosilanverbindung mit Amidbindungen aufweist. Auch in diesem Fall wird ein Großteil der einfallenden UV-Strahlung vor der Brandschutzschicht absorbiert. Der erhebliche Aufwand beim Aufbringen und Verarbeiten dieser Filterschichten steht der effektiven Nutzung jedoch entgegen.

Alternativ zu dem beschriebenen Schutz der Brandschutzschichten vor der einfallenden UV-Strahlung wird versucht, die UV-Stabilität der aufschäumenden Schicht durch spezielle Behandlungen und Verfahren während der Fertigung zu verbessern. In der DE 3 012 969 und der DE 3 227 057 werden aufwendige Trocknungsverfahren beschrieben, die ohne Gelmodifikation zu einer verbesserten UV-Stabilität führen.

Eine weitere Möglichkeit der Stabilitätsverbesserung besteht nach der EP 0 705 685 in der Einführung von Kaliumwasserglas in das Natronwasserglas. Dabei verringert sich die Brandwiderstandszeit, was durch aufwendige Maßnahmen kompensiert werden muss.

Ausgehend von dem oben geschilderten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden, ohne die optischen Eigenschaften, das äußere Erscheinungsbild und die Einsatzmöglichkeiten einer Brandschutzverglasung nachteilig zu beeinflussen. Hierbei sollte die in der Brandschutzschicht enthaltene Silikatschicht ohne zusätzliche Filter, aufwendige Trocknungsverfahren oder Eingriffe in die brandschutztechnisch wirksame Grundrezeptur gegen Schädigung infolge von UV-Strahlung und Temperatureinwirkung stabilisiert werden. Es sollte eine Schädigung derartiger Schichten durch anhaltende Exposition von UV-Strahlung und Temperatur unterbunden werden, d.h. die hohe Transparenz und die guten

optischen Eigenschaften der Brandschutzschicht sollten praktisch über die gesamte Lebensdauer der Brandschutzverglasung aufrecht erhalten bleiben.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass eine transparente Brandschutzverglasung, umfassend mindestens 2 Scheiben, bereitgestellt wird, die mit einem definierten Abstand voneinander angeordnet sind und einen Zwischenraum bilden, wobei zumindest die brandseitige Scheibe als eine Glas- oder Glaskeramikscheibe ausgeführt und im Zwischenraum eine im Brandfall aufschäumende Schicht in Form einer Brandschutzschicht enthalten ist, die gegebenenfalls mit organischen Zusatzstoffen versetzte Alkalisilikate aufweist, wobei in der aufschäumenden Schicht zur Erhöhung der Langzeitbeständigkeit des Glasverbunds eine UV-Schutzformulierung enthalten ist, umfassend ein oder mehrere systemverträgliche UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern.

Die Erfindung bezieht sich demnach auf eine Brandschutzverglasung, bei der im Zwischenraum zwischen den Scheiben eine im Brandfall aufschäumende Schicht enthalten ist, welche hauptsächlich aus UV-stabilisiertem gegebenenfalls organisch modifiziertem Alkaliwasserglas aufgebaut ist.

Die Erfindung basiert daher auf der Erkenntnis, dass die Brandschutzschicht durch den Zusatz von geringen Mengen ein oder mehrerer stark UV-absorbierender Stoffe (UV-Absorber bzw. UV-Absorber und Radikalfänger) wirksam vor der schädigenden UV-Strahlung geschützt werden kann.

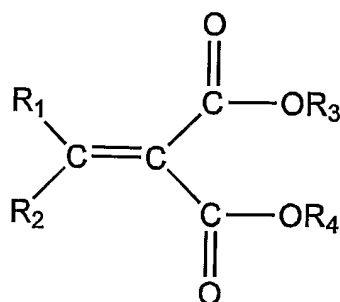
Es ist bekannt, dass UV-Absorber vielfältige Anwendung als Additiv in organischen Werkstoffen, wie beispielsweise in Polymeren, finden. Die nach Stand der Technik üblicherweise als Polymeradditiv verwendeten UV-Absorber lassen sich jedoch nicht in das stark alkalische Milieu der Alkalisilikate einführen bzw. bilden kein π -Elektronenresonanzsystem aus und verlieren somit ihre Wirksamkeit. Daher können sie für die Langzeitstabilisierung nicht eingesetzt werden.

Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass bei Verwendung von systemverträglichen UV-Schutzformulierungen stabile und effiziente UV-Absorber bzw. UV-Absorber und Radikalfänger in das System eingeführt werden können, die ihre Wirksamkeit und Schutzfähigkeit über einen langen Zeitraum beibehalten. Die erfindungsgemäße Brandschutzverglasung weist somit den Vorteil einer hohen UV-Strahlungs- und Temperaturbeständigkeit auf.

Unter dem Begriff „systemverträglich“ sollen im Rahmen der Erfindung solche Formulierungen oder Verbindungen verstanden werden, die im stark alkalischen Milieu der Alkalisilikate verwendbar sind.

Im Rahmen der Erfindung sind die systemverträglichen UV-Absorber nicht besonders beschränkt, sofern diese die obige Voraussetzung hinsichtlich der Stabilität im stark alkalischen Milieu erfüllen und die erforderlichen UV-Absorptionseigenschaften besitzen. Generell können die dem Fachmann bekannten UV-Absorber und Radikalfänger zum Einsatz kommen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt werden die UV-Absorber aus der folgenden Gruppe chemischer Verbindungen ausgewählt: Benzotriazole, Zimtsäureester und/oder substituierte Acrylsäureester der nachfolgenden allgemeinen Formel:



worin

R_1 H oder OR_3 darstellt;

- R_2 p-Hydroxyphenyl darstellt, das unsubstituiert ist oder in m- und m'-Stellung mit jeweils einem Rest, ausgewählt aus $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ oder $-OC_3H_7$, substituiert ist; und
- R_3 und R_4 einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen.

Mit dem erfindungsgemäßen Einsatz alkalibeständiger und systemverträglicher UV-Absorber der Stoffgruppe der Benzotriazole, Zimtsäureester oder substituierten Acrylsäureester wird bereits bei sehr geringen absoluten Konzentrationen von 10 mg/l eine Extinktion von $\geq 0,6$ im Absorptionsmaximum und somit ein optimaler UV-Schutz erreicht. Die besonders wertvolle Eigenschaft dieser UV-Formulierungen ist zudem ihre spektrale Transparenz, die je nach Anforderung durch Rezeptvarianten so eingestellt werden kann, dass der Wert der spektralen Transparenz unterhalb 360 nm, 370 nm, 380 nm, 390 nm oder auch 400 nm auf $\leq 3,0$ % abfällt. Dies bedeutet, dass unterhalb der angegebenen Wellenlängen keine UV-Strahlung mehr hindurch gelassen wird. Diese Eigenschaft kann für Schichtdicken von etwa 100 μm bis etwa 5000 μm eingestellt werden.

Die Menge der UV-Absorber in der aufschäumenden Schicht liegt demnach bevorzugt im Bereich von etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.-%.

Vorzugsweise enthält die aufschäumende Schicht zur Erhöhung der Langzeitbeständigkeit der laminierten Glasverbunde zusätzlich Radikalfänger. Beispielhaft seien genannt: Radikalfänger der Typen sterisch gehinderte Amine, Tocopherole oder auch Acrylsäureester. Durch Zusatz von Radikalfängern wird eine weitere Steigerung der Langzeitstabilität erreicht. Ganz besonders bevorzugt werden Mischungen von ein oder mehreren UV-Absorbern und ein oder mehreren Radikalfängern verwendet.

Der oder die Radikalfänger sind in der aufschäumenden Schicht bevorzugt in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 2 Gew.-% enthalten.

Aus produktionstechnischen und brandtechnischen Gründen ist der Einsatz von organischen Zusatzstoffen bevorzugt. Erfindungsgemäß können der aufschäumenden Schicht oder Brandschutzschicht beispielsweise zur Verlängerung der Widerstandszeit der Brandschutzverglasung mehrwertige/r Alkohol/e oder ein oder mehrere Zucker oder deren Mischungen zugegeben werden.

Unter „mehrwertigen Alkoholen“ sollen erfindungsgemäß die dem Fachmann bekannten Alkohole mit zwei oder mehr Hydroxygruppen verstanden werden, wie beispielsweise Glycerin, Glycol, mehrwertige Butanole, Polyethylenglykol sämtlicher dem Fachmann bekannter Polymersiationsgrade, wobei hier auch Zuckeralkohole, wie beispielsweise Mannit oder Sorbit, mitumfaßt sein sollen. Als Zucker kommen beispielsweise Mono-, Di- und Polysaccharide in Frage. Nur beispielhaft sei Saccharose genannt. Selbstverständlich können auch Mischungen von zwei oder mehreren Alkoholen zusammen mit einem oder mehreren Zuckern eingesetzt werden. Die genannten organischen Zusatzstoffe aus der Gruppe der mehrwertigen Alkohole können zur Herstellung der aufschäumenden Schicht in Gehalten von bis zu etwa 30 Gew.-% eingesetzt werden.

Diese organischen Zusatzstoffe verleihen der Scheibe eine verbesserte Feuerbeständigkeit. Die mehrwertigen Alkohole unterstützen zum Beispiel die schnelle Trocknung der Brandschutzschicht ohne Rißbildung, so dass auch dickere transparente Schichten mit relativ kurzen Trocknungszeiten gebildet werden können.

Bevorzugte organische Zusatzstoffe sind beispielsweise, die organischen Zusatzstoffe, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus mehrwertigen Alkoholen und deren Estern, Zuckern, Silikonethern, organischen oder anorganischen Säuren, und Ketonen, insbesondere Glycerin, Glykol, Glykolestern, mehrwertige Butanole und deren Ester, Sorbit, Mannit, Polyethylenglykolen, Saccharose sowie deren Mischungen

Im allgemeinen sind die organischen Zusatzstoffe in der aufschäumenden Schicht in Gehalten von etwa 0,1 bis etwa 30 Gew.-% enthalten.

Das in der Brandschutzschicht eingesetzte, gegebenenfalls organisch modifizierte, Alkaliwasserglas kann beispielsweise Na-Silikate, K-Silikate oder Li-Silikate, oder deren Mischungen enthalten. Das Mischungsverhältnis hängt von den gewünschten optischen Eigenschaften sowie der eingestellten Dicke ab.

Vorteilhafterweise enthält die Brandschutzschicht in Form der bei Brand aufschäumenden Schicht einen Restwassergehalt von etwa 10 bis etwa 35 Gew.-%.

Problemlos können im Rahmen der Erfindung weitere Verbesserungen der Eigenschaften einer erfindungsgemäßen Brandschutzverglasung verwirklicht werden. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird, um die Langzeitstabilität gegenüber UV-Strahlung weiter zu erhöhen, die UV-Absorption im kurzwelligen Bereich zu verbessern und zum Erreichen eines Farbeffektes, eine definierte Menge eines oder mehrerer der Metalloxide, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chromoxid, Kobaltoxid, Nickeloxid, Titanoxid, Eisenoxid, Manganoxid im Verhältnis Silikat zu Metalloxid von 1 : 0,0009 bis 1 : 0,1, zugegeben. Besonders bevorzugte Metalloxide sind Cr_2O_3 , Co_2O_3 , TiO_2 und Fe_2O_3 .

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die gelbliche Eigenfärbung des mit UV-Schutzformulierung versetzten Brandschutzgels durch Zugabe alkalibeständiger Farbpigmente in feinsten Verteilung oder von Farbstoffen kompensiert; hierbei eignen sich besonders alle Arten von Ultramarinpigmenten, Methylenblau oder Eisen- oder Wolframsilikate, um eine Grundfärbung der Schichten von gelblich, rötlich bis bläulich zu erreichen.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Brandschutzschicht, die im Brandfall aufschäumt und gegebenenfalls mit organischen Zusatzstoffen versetzte Alkalisilikate aufweist, wobei ein oder mehrere systemverträgliche UV-Absorber

oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem

oder mehreren Radikalfängern enthalten ist.

- 5 Die erhaltenen Brandschutzschichten bilden sehr wirksame Feuerbarrieren und sind vor Ausbrechen des Feuers durchsichtig. Bei Hitzeeinwirkung schäumt die Schicht und bläht sich auf, wodurch ein opaker poröser Körper gebildet wird, der in hohem Maße thermisch isoliert und am Glas oder am Glaskeramikmaterial haften bleibt, d.h. die durch die Hitze entstandenen Bruchteile der Scheiben verbleiben in
10 ihrer Lage, werden von der geschäumten Füllschicht gehalten und entfalten ihre Wirkung gegen Wärme und Rauch.

- Schichten beginnend von einer Dicke von 0,1 mm können bereits eine zufriedenstellende Barriere gegen Feuer darstellen, wenn ein stärkerer
15 Feuerschutz erforderlich ist, kann die Schichtdicke oder die Schichtanzahl erhöht werden. Vorzugsweise werden Schichtdicken von 0,1 mm bis 5 mm eingestellt.

- Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer transparenten Brandschutzverglasung, wie sie oben beschrieben wurde, mit den
20 nachfolgenden Schritten:

(a) Herstellen einer Lösung eines Brandschutzgels (I), umfassend

- 25 eine Alkalisilikatlösung sowie
gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und ein oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe;

- (b) Zugabe einer UV-Schutzformulierung zu der in Schritt (a) erhaltenen Lösung des Brandschutzgels (I), wobei die UV-Schutzformulierung
30 umfasst:

eine Lösung eines Brandschutzgels (II), umfassend eine Alkalisilikatlösung, sowie gegebenenfalls mindestens einen

mehrwertigen Alkohol und einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe;

einen oder mehrere systemverträgliche UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern;

(c) Mischen der Lösung der UV-Schutzformulierung mit der Lösung des Brandschutzgels (I) und

(d) Aufbringen der in Schritt (c) erhaltenen Lösung auf eine Scheibe und Trocknen bis zum gewünschten Restwassergehalt.

Das Verfahren zur Herstellung einer UV-Schutzformulierung kann erfindungsgemäß über 2 Varianten erfolgen:

Die erfindungsgemäße Variante 1 erfolgt mit den Schritten:

(a1) Herstellen einer Lösung eines Brandschutzgels (II), umfassend eine Alkalisilikatlösung sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffen;

(a2) Zugeben von einem oder mehreren systemverträglichen UV-Absorbern oder einer Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffen zur Lösung des Brandschutzgels (II);

(a3) Thermisches Behandeln der in Schritt (a2) erhaltenen Lösung bei höheren Temperaturen im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C unter Erhalt der UV-Schutzformulierung in (teil-)vernetzter Form.

Die erfindungsgemäße Variante 2 erfolgt mit den Schritten:

(b1) Einsetzen einer Lösung eines Brandschutzgels (II);

5

(b2) Zugabe von einem oder mehreren systemverträglichen UV-Absorbern oder einer Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und einen oder mehreren weiteren organischen Zusatzstoffen zur Lösung des Brandschutzgels (II);

10

(b3) Thermisches Behandeln der in Schritt (b2) erhaltenen Lösung bei höheren Temperaturen im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C unter Erhalt der UV-Schutzformulierung in (teil-)vernetzter Form.

15

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der transparenten Brandschutzverglasung wird demnach zunächst in Schritt (a) eine Lösung eines Brandschutzgels (I) hergestellt. In dieser können ein oder mehrere mehrwertige Alkohole und gegebenenfalls ein oder mehrere geeignete organischer Zusatzstoffe enthalten sein.

20

Zu dieser Lösung des Brandschutzgels (I) wird eine UV-Schutzformulierung zugegeben, die nach einer der beiden erfindungsgemäßen Varianten hergestellt werden kann.

25

Hierzu wird entweder eine Lösung eines Brandschutzgels (II) hergestellt (Schritt (a1)) oder ein bereits vorliegendes Brandschutzgel (II), das beispielsweise käuflich erworben wurde, wird in Lösung gebracht bzw. in Lösung eingesetzt (Schritt (b1)). Das Brandschutzgel (II) stellt einen Anteil der Gesamtmenge des insgesamt verwendeten Brandschutzgels (I+II) dar und kann mit diesem identisch sein, muss dies aber nicht.

30

Zu dieser Lösung des Brandschutzgels (II) werden dann in Schritt (a2) oder (b2) ein oder mehrere UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern sowie gegebenenfalls ein oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe zugegeben.

5

Die UV-Schutzformulierung umfasst demnach ein Konzentrat, das aufweist: die Lösung eines Brandschutzgels (II), die einen Anteil der insgesamt bei Herstellung der transparenten Brandschutzverglasung verwendeten Menge darstellt, umfassend eine Alkalisilikatlösung, einen oder mehrere

10

systemverträgliche UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern, sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und gegebenenfalls einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe.

15

Die Herstellung der UV-Schutzformulierung wird hierbei vorteilhafterweise derart durchgeführt, dass zur Alkalisilikatlösung ein oder mehrere alkalibeständige systemverträgliche UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern sowie gegebenenfalls ein oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe zugegeben werden und der Gehalt an mehrwertigem/n Alkohol/en so weit erhöht wird, dass eine klare Lösung der UV-Schutzformulierung erhalten wird. Unter „klarer“ Lösung wird erfindungsgemäß keine „echte“ Lösung, sondern ein kolloid-disperses System verstanden, welches für den Betrachter das Erscheinungsbild einer echten Lösung hat.

20

25

Die besonders bevorzugten systemverträglichen UV-Absorber und Radikalfänger und deren vorzugsweise verwendete Mengen wurden bereits bei der erfindungsgemäßen Brandschutzverglasung detailliert erläutert.

30

Die für die UV-Schutzformulierung verwendete Alkalisilikatlösung kann beispielsweise Na-Silikate, K-Silikate oder Li-Silikate, oder deren Mischungen enthalten. Die Zusammensetzung der Alkalilösung der UV-Schutzformulierung, d.h. die Lösung des Brandschutzgels (II) kann mit der Zusammensetzung der

Lösung des Brandschutzgels (I), zu der die UV-Schutzformulierung später im Verfahren zugegeben wird, identisch sein oder sich von dieser unterscheiden; bevorzugt ist die identische Zusammensetzung.

- 5 Gemäß der vorliegenden Erfindung werden für die Herstellung des UV-Schutzformulierung vorzugsweise Lösungen von Alkalisilikaten der Form $xK_2O \cdot SiO_2$, $xNa_2O \cdot SiO_2$, $xLi_2O \cdot SiO_2$ oder deren Mischungen verwendet, wobei $x = 0,2$ bis 1 betragen kann. Der Lösung können zusätzlich auch Erdalkalisilikate beigegeben werden.

10

- Die erfindungsgemäß hergestellte UV-Schutzformulierung kann neben den oben angeführten alkalibeständigen mehrwertigen Alkoholen, wie Polyethylenglykolen verschiedener Kettenlängen, mehrwertigen Butanolen oder Glykol, ein oder mehrere Zucker, ein oder mehrere Ester der mehrwertigen Alkohole, wie zum
15 Beispiel Glykolester oder Glycerinester, ein oder mehrere organische oder anorganische Säuren und Ketone oder Mischungen der genannten Verbindungen enthalten. Auch mit Silikonethern werden sehr gut mit dem Brandschutzgel mischbare Konzentrate erhalten.

- 20 Die genannten Zusatzstoffe können wahlweise zur UV-Schutzformulierung oder in die fertige Lösung des Brandschutzgels (I+II) vor dem Trocknen zugegeben werden. Die eingesetzten Mengen liegen vorzugsweise in den bereits beschriebenen Bereichen.

- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden der UV-Schutzformulierung oder der Lösung des Brandschutzgels (II), vorzugsweise der UV-Schutzformulierung, ein oder mehrere Netzmittel beigelegt, um eine schnelle Zudosierung zum Brandschutzgel (II) zu ermöglichen. Der Zusatz von Netzmitteln erfolgt in sehr geringen Konzentrationen. Insbesondere sind die langkettigen Salze
30 der Sulfonsäuren geeignet. Das oder die Netzmittel können beispielsweise ausgewählt sein aus Alkyl- und Arylsulfonaten mit Kettenlängen von C_6 bis C_{22} .

Nach einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst die UV-Schutzformulierung die folgenden Bestandteile oder besteht im wesentlichen aus diesen:

- | | | |
|----|------------------------------|--------------------------|
| 5 | etwa 5 bis etwa 70 Gew.-% | Alkalisilikate, |
| | etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% | UV-Absorber, |
| | etwa 0 bis etwa 25 Gew.-% | Radikalfänger, |
| | etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% | organische Zusatzstoff/e |
| | hiervon | |
| 10 | etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% | mehrwertige/r Alkohol/e, |
| | etwa 0,001 bis etwa 2 Gew.-% | Netzmittel und |
| | etwa 5 bis etwa 30 Gew.-% | Wasser. |

15 Die in Schritt (a2) oder (b2) erhaltene UV-Schutzformulierung wird im darauffolgenden Schritt (a3) oder (b3) eine bestimmte Zeit thermisch nachbehandelt, so dass eine Vernetzung mit der UV-Schutzformulierung erfolgt. Hierzu wird die UV-Schutzformulierung bei höheren Temperaturen im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C thermisch behandelt. Vorteilhafterweise wird die thermische Behandlung für mindestens etwa 30 Min. und höchstens etwa 24 h
20 durchgeführt.

Eine weitere Steigerung der Langzeitstabilität kann durch Zusatz von mindestens einem Radikalfänger erreicht werden. Geeignete Beispiele für Radikalfänger und die bevorzugten Gehalte wurden bereits genannt.

25 Im anschließenden Schritt (c) wird die in Schritt (a3) oder (b3) erhaltene UV-Schutzformulierung in eine Lösung eines Brandschutzgels (I) zudosiert. Bei dem Brandschutzgel (I) handelt es sich um ein organisch modifizierte Alkalisilikatlösung nach dem Stand der Technik.

30 Die Zusammensetzung der Alkalilösung des Brandschutzgels (I) ist, wie bereits erläutert, vorzugsweise identisch mit derjenigen der UV-Schutzformulierung (Brandschutzgel (II)).

Bevorzugterweise wird die UV-Schutzformulierung mit der Lösung des Brandschutzgels (I) im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 200 unter Rühren gemischt.

- 5 Die erfindungsgemäßen aufschäumenden Schichten werden in der Brandschutzverglasung dann durch das Aufbringen der in Schritt (c) erhaltenen Lösung auf eine Scheibe und Trocknen bis zum gewünschten Restwassergehalt erhalten.
- 10 Die aufschäumende Schicht oder Brandschutzschicht haftet nach dem Trocknen am Material der Scheibe/n. Unter einer „Scheibe“ soll erfindungsgemäß keine Beschränkung auf ein bestimmtes Material oder eine bestimmte Form verstanden werden. Vielmehr können neben Glasscheiben, Glaskeramikscheiben auch Kunststoffscheiben zum Einsatz kommen, die runde, ovale oder eckige Form und
- 15 verschiedene Abmessungen aufweisen können.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte transparente Brandschutzverglasung ist aus mindestens 2 Scheiben aufgebaut, von denen zumindest die brandseitige Scheibe als eine Glas- oder Glaskeramikscheibe

20 ausgeführt ist und in deren Zwischenraum eine im Brandfall aufschäumende Schicht in Form einer Brandschutzschicht enthalten ist. Eine Brandschutzschicht ist somit sandwichartig von 2 Scheiben umgeben.

Eine solche erfindungsgemäße Brandschutzverglasung kann neben den 2

25 Scheiben noch weitere Scheiben aufweisen, die mit Abstand und geeigneten Füllschichten angeschlossen sind. Die Gestaltung der Brandschutzverglasung ist im Rahmen der Erfindung grundsätzlich beliebig, hierzu kann auf in der Praxis bekannte Anordnungen zurückgegriffen werden, d.h. es können mehr als 2 Scheiben und/oder mehr als eine Brandschutzschicht verwendet werden.

30

Die Erfindung betrifft auch eine Verwendung der transparenten Brandschutzverglasungen in verschiedensten Einsatzbereichen, z.B. für Tür- und

Fensterverglasungen, Feuerschutzabschlüsse, Rauchschutztüren, Trennwände, Fassadenverkleidungen, Oberlichter und dergleichen.

Die mit der vorliegenden Erfindung verbundenen Vorteile sind vielschichtig:

5

Mit der erfindungsgemäßen Lehre werden Brandschutzverglasungen zur Verfügung gestellt, in denen die Brandschutzschicht vor UV-Strahlung derart geschützt ist, dass diese dauerhaft gute optische Eigenschaften aufweist, die praktisch über die Lebensdauer der Verglasung beibehalten werden. Neben den
10 guten Transparenzeigenschaften wird eine gute Feuerbeständigkeit bereitgestellt.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass stabile und effiziente UV-Schutzformulierungen in das stark alkalische System eingeführt werden können, die ihre Wirksamkeit und Schutzfähigkeit über einen langen Zeitraum beibehalten.

15

Die erfindungsgemäße Brandschutzverglasung weist somit den Vorteil einer hohen UV-Strahlungs- und Temperaturbeständigkeit auf.

20

Es ist auch besonders vorteilhaft, dass die spektrale Transparenz der UV-Schutzformulierungen je nach Anforderung durch Rezeptvarianten so eingestellt werden kann, dass der Wert der spektralen Transparenz unterhalb 360 nm, 370 nm, 380 nm, 390 nm oder auch 400 nm auf $\leq 3,0$ % abfällt. Dies bedeutet, dass unterhalb der angegebenen Wellenlängen keine UV-Strahlung mehr hindurch gelassen wird.

25

Durch Zusatz von Radikalfängern kann eine weitere Steigerung der Langzeitstabilität erreicht werden.

30

Die Bildung von Blasen und Eintrübungen aufgrund von UV-Einstrahlung wird vermieden, unerheblich, ob die Strahlungsquelle natürlicher oder künstlicher Art ist, d.h. die Transparenz der Brandschutzverglasung wird beibehalten. Zudem werden durch effektives Unterdrücken der Alterungserscheinungen die Brandschutzeigenschaften nicht nachteilig beeinflusst.

Zusätzliche Schutzmaßnahmen zum Schutz der Brandschutzschichten, wie der Einsatz von Filtern, Schutzfolien oder zusätzlicher Schichten können in der Regel entfallen. Der erhebliche Aufwand beim Aufbringen und Verarbeiten dieser Schutzschichten/-filter oder -folien sowie die hieraus resultierende höhere Bauteildicke bei zusätzlichen Schichten wird vermieden.

Spezielle Behandlungen, Maßnahmen und Verfahren während der Fertigung der schäumenden Schicht, wie beispielsweise aufwendige Trocknungsverfahren, sind nicht erforderlich.

Insgesamt führt der Einsatz von UV-Schutzformulierungen in gegebenenfalls organisch modifizierten silikathaltigen Brandschutzschichten gemäß der Erfindung daher zu einer erheblichen Verbesserung der Alterungsstabilität gegenüber UV-Strahlung und Temperatureinwirkung.

Die Erfindung ist anhand der Zeichnungen nachfolgend näher erläutert. Darin ist im Einzelnen Folgendes dargestellt:

Figur 1 zeigt ein vereinfachtes Ablaufschema der erfindungsgemäßen Verfahren und

Figur 2 und 3 zeigen die Transmission in % aufgetragen gegen die Wellenlänge in nm bei Vergleich eines Brandschutzgels ohne und mit erfindungsgemäßigem UV-Schutz.

In Figur 1 sind die beiden erfindungsgemäßen Varianten zur Herstellung der UV-Schutzformulierung gezeigt sowie das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der transparenten Brandschutzverglasung.

Bei Herstellung der UV-Schutzformulierung gemäß der erfindungsgemäßen Variante 1 wird zunächst eine Lösung eines Brandschutzgels (II) hergestellt. Diese umfasst im Wesentlichen eine Alkalisilikat-Lösung, gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol sowie organische Zusatzstoffe. Zu dieser Lösung

werden ein oder mehrere UV-Absorber oder ein oder mehrere UV-Absorber und ein oder mehrere Radikalfänger und gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe unter Erhalt der UV-Schutzformulierung zugegeben.

- 5 Die zweite erfindungsgemäße Variante unterscheidet sich von der ersten Variante dadurch, dass bereits von einer fertigen Lösung eines Brandschutzgels (II) ausgegangen werden kann.

- 10 Die entsprechend einer der obigen Varianten hergestellte UV-Schutzformulierung in Form eines Konzentrats wird dann einer Temperaturbehandlung unterzogen, beispielsweise im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C für mindestens etwa 30 Min. und höchstens etwa 24 h, um eine (teil-)vernetzte UV-Schutzformulierung zu erhalten.

- 15 Diese (teil-)vernetzte UV-Schutzformulierung wird anschließend zur Herstellung der transparenten Brandschutzverglasung verwendet und einer Lösung eines Brandschutzgels (I), die in üblicher Weise eine Alkalisilikatlösung sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und Zusatzstoffe enthält, zugegeben. Hierdurch resultiert die Lösung eines Brandschutzgels (I+II) mit UV-
20 Schutz, die nach entsprechendem Vergießen, Trocknen und Laminieren auf einer Scheibe zu einer Brandschutzverglasung mit ein oder mehreren Schichten eines UV-geschützten Brandschutzgels (I+II) führt.

- 25 Die Figuren 2 und 3 werden bei den nachfolgenden Ausführungsbeispielen erläutert.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Illustration der vorliegenden Erfindung. Sie sind lediglich als mögliche, exemplarisch dargestellte Vorgehensweisen zu verstehen, ohne die Erfindung auf deren Inhalt zu beschränken.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

- 5 Herstellung einer erfindungsgmäßen UV-geschützten Brandschutzschicht auf Basis von semaSORB 9815

a) Herstellung eines Brandschutzgels

- 10 Einem Kali-Wasserglas werden 20 % eines Natrium-Wasserglases zugesetzt und gut miteinander vermischt. Nun werden unter ständigem Rühren 2 % Polyethylenglykol 100 mit 0,01 g Netzmittel zudosiert und diese Mischung 2 Stunden bei 30 °C unter Stickstoffatmosphäre temperiert.

Die Zusammensetzung des hergestellten Brandschutzgels ist wie folgt:

15

2000 g Kali-Silikat-Lsg., K_2O/SiO_2 1:2, 35%ig,
400 g Na-Silikat-Lsg., Na_2O/SiO_2 ,
48 g Polyethylenglykol 100 und
0,1 g Netzmittel (100 %).

20

b) Herstellung einer erfindungsgmäßen UV-Schutzformulierung

Die Zusammensetzung der UV-Schutzformulierung ist wie folgt:

25

50 g Polyethylenglykol,
200 g Brandschutzgel,
12,5 g UV-Absorber semaSORB 9815 und
2,0 g Radikalfänger Irganox 1135.

30

Dazu wird in der angegebenen Reihenfolge Polyethylenglykol mit 200 g Brandschutzgel bei Raumtemperatur gemischt und der feinkristalline UV-Absorber zugesetzt. Nun wird in einem Bad unter ständigem Rühren mit einem Flügelrührer bei etwa 20 U/Min auf 80°C erhitzt und 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Mit dem Erreichen der 80°C-Marke wird der Radikalfänger zugesetzt und das

Rühren auf 30 U/Min. beschleunigt. Nachdem sich kein sichtbarer Rückstand im Gefäß befindet, wird auf 20 U/Min. zurückgestellt.

c) Herstellen des erfindungsgemäßen UV-modifizierten Brandschutzgels

- 5 Nach Ablauf der Zeit wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die klare Formulierung des Konzentrates ist gebrauchsfertig. Zur erfindungsgemäßen Verwendung wird das Konzentrat im Verhältnis 1: 50 unter Rühren mit dem Brandschutzgel gemischt.
- 10 Das so hergestellte UV-Absorberhaltige Brandschutzgel wird entgast und auf Glasplatten zu aufschäumenden Schichten getrocknet. Bei einer Schichtdicke von 350 µm werden die spektralen Daten gemessen, wie diese aus Figur 2 hervorgehen. Figur 2 zeigt die Transparenzfunktion der UV-Schutzschicht, wobei ein deutlicher Effekt vom erfindungsgemäßen Brandschutzgel mit UV-Schutz
- 15 gegenüber einem Brandschutzgel ohne UV-Schutz ersichtlich ist.

- Im beschleunigten Stabilitätstest nach DIN EN ISO 12543-4 (Bestrahlung der Proben) wird die UV-Stabilität der mit einer Glasscheibe laminierten UV-geschützten Schicht im Vergleich mit einer Standardschicht ohne UV-Absorber
- 20 bestimmt. Während sich in den ungeschützten Probe schon nach 40 bis 50 Stunden Blasen bilden, weist die UV-geschützte Schicht nach über 500 h keine visuell sichtbare Schädigung auf.

Beispiel 2

- 25 Herstellung einer erfindungsgemäßen UV-geschützten Brandschutzschicht auf Basis von semaSORB 9827

a) Herstellung eines Brandschutzgels

- Einem 2400 g-Ansatz von Na-Wasserglas werden geringe Mengen des Eisenoxids Fe_2O_3 zugesetzt und gut miteinander vermischt. Der gesamte Ansatz
- 30 wird in einem geschlossenen Gefäß unter N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Nachdem die Menge von 0,1 g Fe_2O_3 fein verteilt ist, wird 1 % Glykol zugegeben und auf

30°C erwärmt. Nun werden 4% Glycerin zudosiert und weiter auf 35°C erhitzt und 2h bei dieser Temperatur belassen.

Die Zusammensetzung des Brandschutzgels ist wie folgt:

5

2400 g Na-Silikat-Lsg. (36,0 %) $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 1 : 2,6,
0,1 g Fe_2O_3 , Teilchengröße < 4 μm ,
24 g Glykol (wasserfrei) und
96 g Glycerin ($\geq 86,0$ %).

10

b) Herstellung der erfindungsgemäßen UV-Schutzformulierung

Die Zusammensetzung der UV-Schutzformulierung ist wie folgt:

15

200 g Brandschutzgel,
20 g Glycerin,
15 g UV-Absorber semaSORB 9827,
50 ml NaOH - 20% und
3 g Radikalfänger semaSORB 20102.

20

Dazu werden zunächst die 20 g Glycerin mit 50 ml NaOH gemischt und der UV-Absorber hinzugegeben. Nun wird im Dispergator bei 20 U/min 3 Minuten dispergiert und dieses Dispergat in die 200 g des Brandschutzgels gegeben und der Radikalfänger hinzugefügt. Nachdem 20 Minuten kräftig gerührt wurde (ca. 800 U/min.) wird das Konzentrat 2h bei 80°C belassen.

25

c) Herstellen des erfindungsgemäßen UV-modifizierten Brandschutzgels

Nach Ablauf der Zeit wird auf Raumtemperatur abgekühlt und die klare Formulierung des Konzentrates ist gebrauchsfertig. Zur erfindungsgemäßen Verwendung wird das Konzentrat im Verhältnis 1 : 20 unter Rühren mit dem Brandschutzgel gemischt.

30

Das so hergestellte UV-Absorberhaltige Brandschutzgel wird entgast und auf Glasplatten zu einer aufschäumenden Schicht getrocknet. Bei einer Schichtdicke

von 350 µm erhält man die spektralen Daten gemäß Figur 3. Hieraus zeigt sich ein deutlicher Unterschied vom erfindungsgemäßen Brandschutzgel mit UV-Schutz gegenüber einem herkömmlichen Brandschutzgel ohne UV-Schutz.

- 5 Im beschleunigten Stabilitätstest nach DIN EN ISO 12543-4 (Bestrahlung der Proben) wird die UV-Stabilität der mit einer Glasscheibe laminierten UV-geschützten Schicht im Vergleich mit einer Standardschicht ohne UV-Absorber bestimmt. Während sich in den ungeschützten Probe schon nach 40 bis 50 Stunden Blasen bilden, weist die UV-geschützte Schicht nach über 500 h keine
- 10 visuell sichtbare Schädigung auf.

Patentansprüche

5

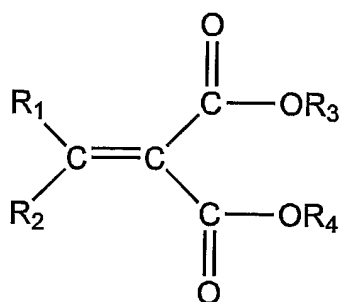
1. Transparente Brandschutzverglasung, umfassend mindestens 2 Scheiben, die mit einem definierten Abstand voneinander angeordnet sind und einen Zwischenraum bilden, wobei zumindest die brandseitige Scheibe als eine Glas- oder Glaskeramikscheibe ausgeführt und im Zwischenraum eine im Brandfall aufschäumende Schicht in Form einer Brandschutzschicht enthalten ist, die gegebenenfalls mit organischen Zusatzstoffen versetzte Alkalisilikate aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass in der aufschäumenden Schicht eine UV-Schutzformulierung enthalten ist, umfassend ein oder mehrere systemverträgliche UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern.

10

15

2. Transparente Brandschutzverglasung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aufschäumende Schicht als systemverträgliche UV-Absorber Benzotriazole, Zimtsäureester oder substituierte Acrylsäureester oder deren Mischungen der nachfolgenden allgemeinen Formel enthält:

20



25

worin

R₁ H oder OR₃ darstellt;

R₂ p-Hydroxyphenyl darstellt, das unsubstituiert ist oder in m- und m'-Stellung mit jeweils einem Rest, ausgewählt aus -OCH₃, -OC₂H₅ oder -OC₃H₇, substituiert ist; und

R₃ und R₄ einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen.

3. Transparente Brandschutzverglasung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der UV-Absorber in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 5 Gew.-% in der aufschäumenden Schicht enthalten ist.

4. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aufschäumende Schicht ein oder mehrere Radikalfänger, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten

Aminen, Tocopherolen oder Acrylsäureestern oder deren Mischungen, enthält.

5. Transparente Brandschutzverglasung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Radikalfänger in einer Menge von etwa 0,001 bis etwa 2 Gew.-% in der aufschäumenden Schicht enthalten sind.

6. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die aufschäumende Schicht Na-Silikate, K-Silikate, Li-Silikate, oder deren Mischungen enthält.

7. Transparente Brandschutzverglasung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von SiO₂ zu Alkalimetalloxid zwischen 1 : 1 bis 5 : 1 beträgt.

8. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Zusatzstoffe ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus mehrwertigen Alkoholen und deren Estern, Zuckern, Silikonethern, organischen oder anorganischen Säuren, und

Ketonen, insbesondere Glycerin, Glykol, Glykolestern, mehrwertige Butanole und deren Ester, Sorbit, Mannit, Polyethylenglykolen, Saccharose, sowie deren Mischungen.

- 5 9. Transparente Brandschutzverglasung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Zusatzstoffe in der aufschäumenden Schicht in Gehalten von etwa 0,1 bis etwa 30 Gew.-% enthalten sind.
- 10 10. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die aufschäumende Schicht eine definierte Menge eines oder mehrerer Metalloxide, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Chromoxid, Cobaltoxid, Nickeloxid, Titanoxid, Eisenoxid oder Manganoxid, im Verhältnis Silikat zu Metalloxid von 1 : 0,0009 bis 1 : 0,1, enthält.
- 15 11. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die aufschäumende Schicht alkalibeständige Farbpigmente oder Farbstoffe enthält.
- 20 12. Transparente Brandschutzverglasung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalibeständigen Farbpigmente ausgewählt sind aus Eisensilikaten, Wolframsilikaten oder Ultramarinpigmenten und der Farbstoff ausgewählt ist aus Methylenblau.
- 25 13. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die aufschäumende Schicht einen Wasseranteil von etwa 10 bis etwa 35 Gew.-% aufweist.
- 30 14. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der aufschäumenden Schicht etwa 0,1 bis etwa 5 mm beträgt.

15. Transparente Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die spektrale Transparenz der UV-Schutzformulierung so eingestellt ist, dass der Wert der spektralen Transparenz unterhalb 360 nm, 370 nm, 380 nm, 390 nm oder 400 nm auf $\leq$ 3,0 % abfällt.

16. Verfahren zur Herstellung einer transparenten Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 mit den nachfolgenden Schritten:

(a) Herstellen einer Lösung eines Brandschutzgels (I), umfassend

eine Alkalisilikatlösung sowie

gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und ein oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe;

(b) Zugabe einer UV-Schutzformulierung zu der in Schritt (a) erhaltenen Lösung des Brandschutzgels (I), wobei die UV-Schutzformulierung aufweist:

eine Lösung eines Brandschutzgels (II),

umfassend eine Alkalisilikatlösung sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe;

einen oder mehrere systemverträgliche UV-Absorber oder eine Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern;

(c) Mischen der Lösung der UV-Schutzformulierung mit der Lösung des Brandschutzgels (I) und

(d) Aufbringen der in Schritt (c) erhaltenen Lösung auf eine Scheibe und Trocknen bis zum gewünschten Restwassergehalt.

17. Verfahren zur Herstellung einer UV-Schutzformulierung mit den Schritten:

5 (a1) Herstellen einer Lösung eines Brandschutzgels (II), umfassend eine Alkalisilikatlösung sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffen;

10 (a2) Zugeben von einem oder mehreren systemverträglichen UV-Absorbern oder einer Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe zur Lösung des Brandschutzgels (II);

15 (a3) Thermisches Behandeln der in Schritt (a2) erhaltenen Lösung bei höheren Temperaturen im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C unter Erhalt der UV-Schutzformulierung in (teil-)vernetzter Form.

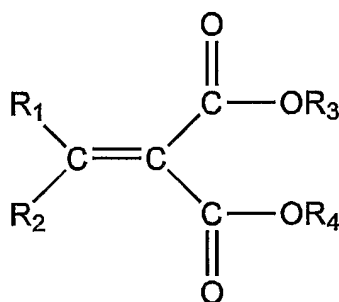
20 18. Verfahren zur Herstellung einer UV-Schutzformulierung mit den Schritten:

(b1) Einsetzen einer Lösung eines Brandschutzgels (II);

25 (b2) Zugeben von einem oder mehreren systemverträglichen UV-Absorbern oder einer Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern sowie gegebenenfalls mindestens einen mehrwertigen Alkohol und einen oder mehrere weitere organische Zusatzstoffe zur Lösung des Brandschutzgels (II);

30 (b3) Thermisches Behandeln der in Schritt (b2) erhaltenen Lösung bei höheren Temperaturen im Bereich von etwa 30°C bis etwa 100°C unter Erhalt der UV-Schutzformulierung in (teil-)vernetzter Form.

19. Verfahren nach Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Schutzformulierung in Schritt (a2, b2) hergestellt wird durch Versetzen einer Alkalisilikatlösung mit einem oder mehreren systemverträglichen UV-Absorbern oder einer Kombination eines oder mehrerer systemverträglicher UV-Absorber mit einem oder mehreren Radikalfängern und gegebenenfalls einem oder mehreren weiteren organischen Zusatzstoffen und Zugabe von mehrwertigem Alkohol bis zum Erhalt einer klaren Lösung.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Schutzformulierung der Lösung des Brandschutzgels (I) als Konzentrat zugesetzt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der UV-Schutzformulierung bis zu 30 Gew.-% ein oder mehrere mehrwertige Alkohole zugesetzt werden.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass als systemverträgliche UV-Absorber Benzotriazole, Zimtsäureester oder substituierte Acrylsäureester oder deren Mischungen der nachfolgenden allgemeinen Formel eingesetzt werden:



25 worin

R₁ H oder OR₃ darstellt;

R₂ p-Hydroxyphenyl darstellt, das unsubstituiert ist oder in m- und m'-Stellung mit jeweils einem Rest, ausgewählt aus -OCH₃, -OC₂H₅ oder -OC₃H₇, substituiert ist; und

R₃ und R₄ einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die UV-Absorber in der UV-Schutzformulierung in einer Menge von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% eingesetzt werden.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass vor, während oder nach dem thermischen Behandeln in Schritt (a3) oder (b3) ein oder mehrere Radikalfänger, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten Aminen, Tocopherolen oder Acrylsäureestern oder deren Mischungen, eingesetzt werden.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die Radikalfänger in der UV-Schutzformulierung in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 25 Gew.-% eingesetzt werden.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass für die UV-Schutzformulierung Na-Silikate, K-Silikate, Li-Silikate, oder deren Mischungen eingesetzt werden.

27. Verfahren nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von SiO₂ zu Alkalimetalloxid in der UV-Schutzformulierung zwischen 1 : 1 bis 5 : 1 eingestellt wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen Zusatzstoffe in der UV-Schutzformulierung ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus alkalibeständigen mehrwertigen Alkoholen und deren Estern, Zuckern, Silikonethern, organischen oder anorganischen Säuren, und Ketonen, insbesondere Glycerin, Glykol,

Glykolestern, mehrwertige Butanole und deren Estern, Sorbit, Mannit, Polyethylenglykolen, Saccharose, sowie deren Mischungen.

- 5 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass der oder die organischen Zusatzstoffe entweder zur UV-Schutzformulierung oder in die fertige Lösung des Brandschutzgels (I+II) vor dem Trocknen zugegeben werden.
- 10 30. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass das thermische Behandeln in Schritt (a3) oder (b3) mindestens etwa 30 Min. und höchstens etwa 24 h durchgeführt wird.
- 15 31. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass alkalibeständige Farbpigmente oder Farbstoffe, die ausgewählt werden aus Eisensilikaten, Wolframsilikaten, Ultramarinpigmenten, Methylenblau, der UV-Schutzformulierung oder der fertigen Lösung des Brandschutzgels (I+II) vor dem Trocknen zugegeben werden.
- 20 32. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass in der UV-Schutzformulierung oder in der Lösung des Brandschutzgels (II) ein oder mehrere geeignete Netzmittel eingesetzt werden.
- 25 33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Netzmittel ausgewählt wird aus Alkyl- und Arylsulfonaten mit Kettenlängen von C₆ bis C₂₂.
- 30 34. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (c) die UV-Schutzformulierung mit der Lösung des Brandschutzgels (I) im Verhältnis 1 : 5 bis 1 : 200 vermischt wird.
35. UV-Schutzformulierung, umfassend oder im wesentlichen bestehend aus den folgenden Bestandteilen:

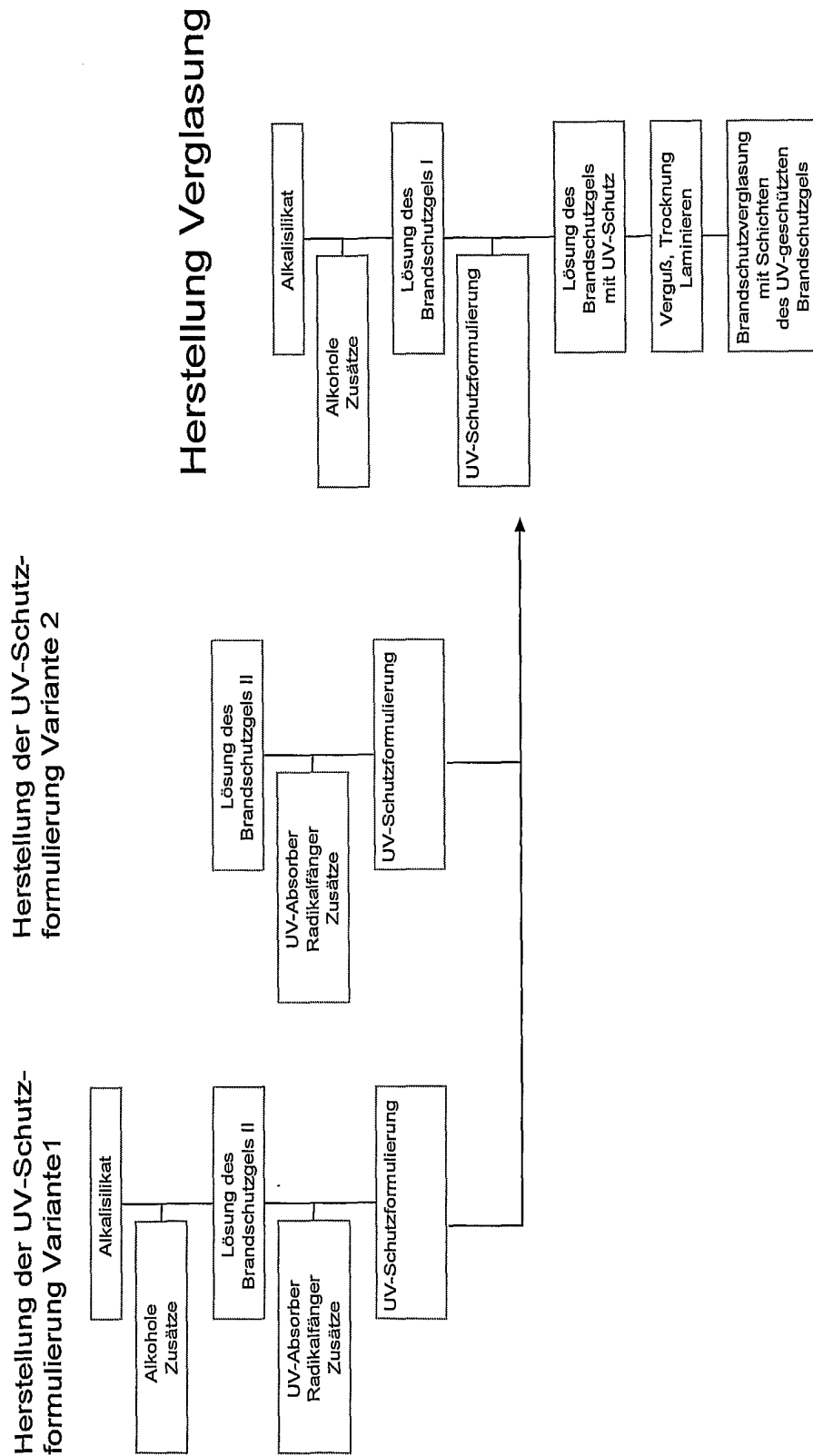
etwa 5 bis etwa 70 Gew.-%	Alkalisilikate,
etwa 1 bis etwa 50 Gew.-%	UV-Absorber,
etwa 0 bis etwa 25 Gew.-%	Radikalfänger,
etwa 1 bis etwa 50 Gew.-%	organische Zusatzstoff/e

5 hiervon

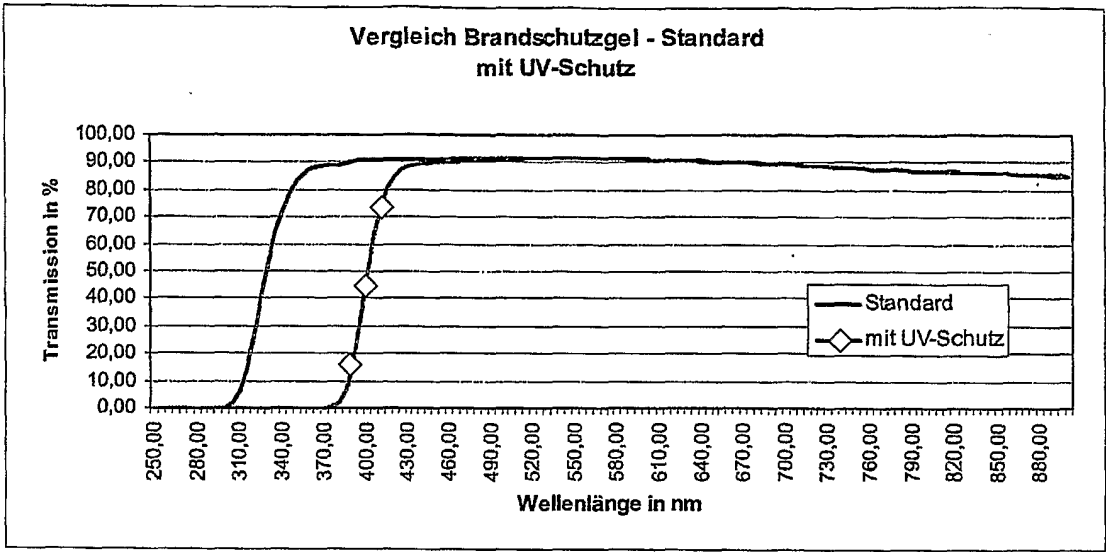
etwa 1 bis etwa 50 Gew.-%	mehrwertige/r Alkohol/e,
etwa 0,001 bis etwa 2 Gew.-%	Netzmittel und
etwa 5 bis etwa 30 Gew.-%	Wasser.

- 10 36. Verwendung der transparenten Brandschutzverglasung nach einem der Ansprüche 1 bis 15 für Tür- und Fensterverglasungen, Feuerschutzabschlüsse, Rauchschutztüren, Trennwände, Fassadenverkleidungen, Oberlichter und dergleichen.

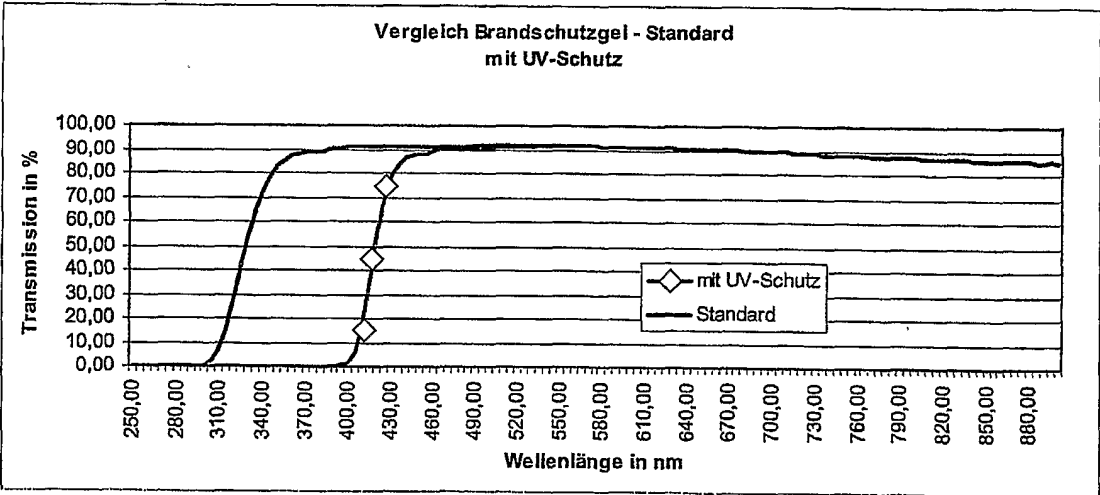
Figur 1



Figur 2



5 Figur 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B32B17/06 C03C27/12 C09K21/02
ADD. E06B5/16

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)
B32B E06B C09K

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

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

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 705 685 A (FLACHGLAS AKTIENGESELLSCHAFT) 10 April 1996 (1996-04-10) page 4, lines 1-47; claims	1, 3, 6-9, 14, 16-19, 21, 23, 26, 28, 29, 36
A	EP 0 542 022 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V) 19 May 1993 (1993-05-19) claims; examples	1, 6-9, 14, 16-19, 32, 36

☒ 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

11 May 2006

Date of mailing of the international search report

19/05/2006

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

Lindner, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/001065

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 37 40 330 A1 (GLAVERBEL; GLAVERBEL, BRUESSEL/BRUXELLES, BE) 16 June 1988 (1988-06-16) column 2, line 31 - column 3, line 27; claims; examples -----	1, 3-7, 13, 16-19, 24-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 08, 6 October 2000 (2000-10-06) & JP 2000 141870 A (OJI PAPER CO LTD), 23 May 2000 (2000-05-23) abstract -----	17, 18, 35
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 076 (C-0914), 25 February 1992 (1992-02-25) & JP 03 267140 A (PIAS ARISE KK), 28 November 1991 (1991-11-28) abstract -----	17, 18, 35
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 014, no. 578 (C-0791), 21 December 1990 (1990-12-21) & JP 02 251240 A (PIAS ARISE KK), 9 October 1990 (1990-10-09) abstract -----	17, 18, 35
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1997, no. 07, 31 July 1997 (1997-07-31) & JP 09 078025 A (SAKURA COLOR PROD CORP), 25 March 1997 (1997-03-25) abstract -----	35
A	US 4 737 406 A (BUMPUS ET AL) 12 April 1988 (1988-04-12) column 3, lines 16-62; claims 7, 22 -----	18, 26, 35
A	EP 1 371 357 A (BEIERSDORF AG) 17 December 2003 (2003-12-17) claims 1-6 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/001065

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0705685	A	10-04-1996	AT 177992 T	15-04-1999
			DE 4435841 A1	11-04-1996
			FI 954725 A	08-04-1996
			JP 8210041 A	13-08-1996
			NO 953955 A	09-04-1996
			US 5766770 A	16-06-1998
EP 0542022	A	19-05-1993	AT 125860 T	15-08-1995
			DE 4137593 A1	19-05-1993
DE 3740330	A1	16-06-1988	AT 394519 B	27-04-1992
			AT 307787 A	15-10-1991
			AU 592022 B2	21-12-1989
			AU 8181487 A	02-06-1988
			BE 1001381 A3	17-10-1989
			CH 674006 A5	30-04-1990
			DK 631787 A	02-06-1988
			ES 2013326 A6	01-05-1990
			FR 2607491 A1	03-06-1988
			GB 2199535 A	13-07-1988
			IT 1211551 B	03-11-1989
			JP 2553366 B2	13-11-1996
			JP 63160833 A	04-07-1988
			LU 86691 A1	14-07-1988
			NL 8702830 A	01-07-1988
			NO 874871 A	02-06-1988
			SE 465268 B	19-08-1991
			SE 8704764 A	02-06-1988
			US 4873146 A	10-10-1989
JP 2000141870	A	23-05-2000	NONE	
JP 03267140	A	28-11-1991	JP 3347140 B2	20-11-2002
JP 02251240	A	09-10-1990	NONE	
JP 09078025	A	25-03-1997	JP 3490553 B2	26-01-2004
US 4737406	A	12-04-1988	NONE	
EP 1371357	A	17-12-2003	DE 10226351 A1	24-12-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001065

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B32B17/06 C03C27/12 C09K21/02
ADD. E06B5/16

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B32B E06B C09K

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

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

EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 705 685 A (FLACHGLAS AKTIENGESELLSCHAFT) 10. April 1996 (1996-04-10) Seite 4, Zeilen 1-47; Ansprüche -----	1, 3, 6-9, 14, 16-19, 21, 23, 26, 28, 29, 36
A	EP 0 542 022 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.) 19. Mai 1993 (1993-05-19) Ansprüche; Beispiele ----- -/-	1, 6-9, 14, 16-19, 32, 36

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

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
 - *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
 - *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
 - *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
 - *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
 - *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
 - *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
 - *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
 - *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 2006

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

19/05/2006

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

Lindner, T

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001065

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 37 40 330 A1 (GLAVERBEL; GLAVERBEL, BRUESSEL/BRUXELLES, BE) 16. Juni 1988 (1988-06-16) Spalte 2, Zeile 31 - Spalte 3, Zeile 27; Ansprüche; Beispiele	1,3-7, 13, 16-19, 24-26
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 2000, Nr. 08, 6. Oktober 2000 (2000-10-06) & JP 2000 141870 A (OJI PAPER CO LTD), 23. Mai 2000 (2000-05-23) Zusammenfassung	17,18,35
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 016, Nr. 076 (C-0914), 25. Februar 1992 (1992-02-25) & JP 03 267140 A (PIAS ARISE KK), 28. November 1991 (1991-11-28) Zusammenfassung	17,18,35
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 014, Nr. 578 (C-0791), 21. Dezember 1990 (1990-12-21) & JP 02 251240 A (PIAS ARISE KK), 9. Oktober 1990 (1990-10-09) Zusammenfassung	17,18,35
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 1997, Nr. 07, 31. Juli 1997 (1997-07-31) & JP 09 078025 A (SAKURA COLOR PROD CORP), 25. März 1997 (1997-03-25) Zusammenfassung	35
A	US 4 737 406 A (BUMPUS ET AL) 12. April 1988 (1988-04-12) Spalte 3, Zeilen 16-62; Ansprüche 7,22	18,26,35
A	EP 1 371 357 A (BEIERSDORF AG) 17. Dezember 2003 (2003-12-17) Ansprüche 1-6	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/001065

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0705685	A	10-04-1996	AT	177992 T	15-04-1999
			DE	4435841 A1	11-04-1996
			FI	954725 A	08-04-1996
			JP	8210041 A	13-08-1996
			NO	953955 A	09-04-1996
			US	5766770 A	16-06-1998
EP 0542022	A	19-05-1993	AT	125860 T	15-08-1995
			DE	4137593 A1	19-05-1993
DE 3740330	A1	16-06-1988	AT	394519 B	27-04-1992
			AT	307787 A	15-10-1991
			AU	592022 B2	21-12-1989
			AU	8181487 A	02-06-1988
			BE	1001381 A3	17-10-1989
			CH	674006 A5	30-04-1990
			DK	631787 A	02-06-1988
			ES	2013326 A6	01-05-1990
			FR	2607491 A1	03-06-1988
			GB	2199535 A	13-07-1988
			IT	1211551 B	03-11-1989
			JP	2553366 B2	13-11-1996
			JP	63160833 A	04-07-1988
			LU	86691 A1	14-07-1988
			NL	8702830 A	01-07-1988
			NO	874871 A	02-06-1988
			SE	465268 B	19-08-1991
			SE	8704764 A	02-06-1988
			US	4873146 A	10-10-1989
JP 2000141870	A	23-05-2000	KEINE		
JP 03267140	A	28-11-1991	JP	3347140 B2	20-11-2002
JP 02251240	A	09-10-1990	KEINE		
JP 09078025	A	25-03-1997	JP	3490553 B2	26-01-2004
US 4737406	A	12-04-1988	KEINE		
EP 1371357	A	17-12-2003	DE	10226351 A1	24-12-2003