

(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
13. Dezember 2012 (13.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/167977 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C03C 1/00 (2006.01) *C03C 17/00* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2012/056737
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
13. April 2012 (13.04.2012)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2011 050 872.4 6. Juni 2011 (06.06.2011) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** **SCHOTT AG** [—/DE]; Hattenbergstr. 10, 55122 Mainz (DE). **INOMAT GMBH** [—/DE]; Bildstocker Str. 16, 66538 Neunkirchen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** **ANTON, Andrea** [DE/DE]; Scholländer Weg 12, 55595 Hüffelsheim (DE). **BREIER, Vera** [DE/DE]; Goethestr. 25, 55345 Gau-Algesheim (DE). **MILANOVSKA, Angelina** [DE/DE]; An der Hasenquelle 79, 55120 Mainz (DE). **KNOCH, Silke** [DE/DE]; Ritter-Hundt-Str. 32, 55291 Saulheim (DE). **KALLEDER, Axel** [DE/DE]; Auf den Uhlen 12, 66540 Neunkirchen (DE). **GIER, Andreas** [DE/DE]; Mandelbaumweg 2, 66399 Ormeshei (DE). **BOCKMEYER, Matthias** [DE/DE]; Weißlilienweg 23, 55166 Mainz (DE).
- (74) **Anwalt: FLECK, Hermann-Josef;** Jeck Fleck Hermann, Klingengasse 2, 71665 Vaihingen/Enz (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** SEMI-TRANSPARENT COATING MATERIAL

(54) **Bezeichnung :** SEMITRANSPARENTES BESCHICHTUNGSMATERIAL

(57) **Abstract:** The invention relates to a semi-transparent coating material for coating glass or glass-ceramic, and in particular a glass or glass-ceramic cooking surface. According to the invention, the coating material contains at least one sol-gel hybrid-polymer coating system that comprises a hybrid-polymer sol-gel-based matrix, or an inorganic sol-gel-based matrix, to which nanoparticles and nanoscale pigments and/or dyes are added. According to the invention, the coating material is additionally produced, as a screen-printable, dual-component coating with a hybrid-polymer base, from a mixture of a first and a second component mixture. The first component mixture comprises the hybrid-polymer, and the second component mixture comprises nanoparticles and nanoscale pigments.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein semitransparentes Beschichtungsmaterial zur Beschichtung insbesondere von Glas oder Glaskeramik, insbesondere einer Glas- oder Glaskeramikochfläche. Erfindungsgemäß weist das Beschichtungsmaterial zumindest ein Sol-Gel-Hybridpolymerlacksystem mit einer hybridpolymeren oder anorganischen Sol-Gel-basierten Matrix auf. Der Matrix sind Nanopartikel und nanoskalige Pigmente und/oder Farbstoffe zugesetzt. Weiterhin erfindungsgemäß ist das Beschichtungsmaterial als siebdruckfähiger 2-Komponenten-Lack auf Hybridpolymer-Basis aus einer Mischung einer ersten und einer zweiten Komponentenmischung hergestellt. Die erste Komponentenmischung weist das Hybridpolymer und die zweite Komponentenmischung Nanopartikel und nanoskalige Pigmente auf.



WO 2012/167977 A1

Semitransparentes Beschichtungsmaterial

Die Erfindung betrifft ein semitransparentes Beschichtungsmaterial zur Beschichtung insbesondere von Glas oder Glaskeramik, insbesondere einer Glas- oder Glaskeramikkochfläche.

Aus dem Stand der Technik sind Beschichtungen auf Glas und Glaskeramik bekannt, die beispielsweise in Anzeigebereichen bei Kochflächen und bei anderen Bedienelementen im Haushaltsgerätebereich eingesetzt werden.

Insbesondere im Bereich von Kochfeldern werden seit Jahrzehnten Anzeigen eingesetzt, die z.B. durch einen roten Punkt kennzeichnen, welche Kochzonen höhere Temperaturen aufweisen. Diese Punkte sind nicht so konturenscharf, da die verwendeten Kochplatten eine genoppte Struktur auf der Unterseite aufweisen, die das Licht unterschiedlich bricht. Die Ansprüche an die Küchengeräte sind auch hinsichtlich der Bedienfreundlichkeit und Informationsbedarf größer geworden. So zeigt der Trend der letzten Jahre zu vermehrtem Einsatz von transparenter Glaskeramik für Kochflächen.

Transparente Glaskeramik hat jedoch den Nachteil, dass der gesamte technische Aufbau unterhalb der Kochfläche sichtbar ist. Um den Blick in das Innere des Gerätes zu verhindern, ist bekannt, die Glaskeramik mit unterschiedlichsten Beschichtungen versehen, die sowohl den technischen als auch den designerischen Ansprüchen genügen sollen.

Um insbesondere eine hohe Blickdichte zu erreichen, wird mit Beschichtungen bzw. Farben gearbeitet, die ein hohes Lichtabsorptionsvermögen haben, aber zugleich auch eine große Streuung aufweisen. Insbesondere im Anzeigenbereich führen solche Schichten mit einer hohen Streuung zu unscharfen, kontrastschwachen Anzeigen.

Es sind auch schon Anzeigen bekannt, die solche Streuungen nicht aufweisen. Die hierbei verwendeten Beschichtungen basieren auf Edelmetall. Dabei werden organisch gebundene Edelmetalle auf eine transparente Glaskeramik gedruckt, und durch einen Einbrennvorgang wird ein dünner Edelmetallfilm abgeschieden. Dieses Verfahren ist durch die Rohstoffpreise der Edelmetalle sehr teuer.

Weiterhin existieren semitransparente organische Lacksysteme beispielsweise auf Polyurethanbasis, welche jedoch nur eine niedrige Kratzbeständigkeit und Temperaturdauerbeständigkeit bis etwa 140 °C aufweisen.

Kratzbeständige Hybridpolymersysteme sind hingegen als Kratzschutzbeschichtungen für Kunststoffbrillengläser im Einsatz.

Es ist nun Aufgabe der Erfindung, ein Beschichtungsmaterial anzugeben, das es ermöglicht, eine semitransparente Beschichtung auf Glas oder Glaskeramik aufzubringen, die im sichtbaren Wellenlängenbereich keine Streuzentren aufweist und eine hohe Kratzfestigkeit zeigt. Das Beschichtungsmaterial soll über ein geeignetes Beschichtungsverfahren einseitig lokal strukturiert auf das Glas oder die Glaskeramik

aufgebracht werden können. Im Ergebnis soll eine Beschichtung erzeugbar sein, die einerseits so blickdicht ist, dass der Blick ins Innere des Gerätes verhindert wird, die andererseits jedoch semitransparent ist, so dass die Anzeigefunktion konturenscharf und kontraststark erscheint.

Diese Aufgabe der Erfindung wird einerseits durch ein semitransparentes Beschichtungsmaterial gemäß den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche 1 und 20 und andererseits durch ein Verfahren zum Aufbringen des Beschichtungsmaterials gemäß Patentanspruch 29 gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen sind jeweils in den Unteransprüchen beschrieben.

Gemäß einem Grundgedanken der Erfindung weist das Beschichtungsmaterial zumindest ein Sol-Gel-Hybridpolymerlacksystem mit einer hybridpolymeren oder anorganischen Sol-Gel-basierten Matrix auf, und der Matrix sind Nanopartikel und nanoskalige Pigmente und/oder Farbstoffe, insbesondere organische Farbstoffe, zugesetzt. Zur Erhöhung der Schichthärte und Kratzbeständigkeit und des Siebdruckverhaltens bzw. der Anpassung können beispielsweise nichtstreuende und nicht bzw. kaum im sichtbaren Wellenlängenbereich absorbierende Nanopartikel der Hybridpolymeren Matrix zugesetzt werden.

Um eine hohe Kratzfestigkeit zu erreichen kann die Matrix mindestens eine Sol-Gel-Hybridpolymermatrix auf der Basis einer Auswahl aus Epoxyd, Methacrylat, Allyl oder Vinyl-Silan aufweisen. Die hier genannten Beschichtungsmaterialien bzw. Farben können eine hybridpolymeren oder anorganische Sol-Gel-basierte Farbmatrix aufweisen, die mit Pigmenten und/oder Farbstoffen versehen ist. Dabei wird insbesondere für Anwendungen im höheren Temperaturbereich die anorganische Matrix bevorzugt eingesetzt.

Durch den Einsatz von anorganischen Nanopartikeln, vorzugsweise faserförmigen SiO₂-Nanopartikeln wird die Kratzbeständigkeit noch weiter verbessert. Dabei kann ein Sol-Gel-Binder mit SiO₂-Nanopartikeln verwendet werden, wobei das Massen-

verhältnis von Sol-Gel-Binder zu Nanopartikelmasse 10:1 bis 1:1, bevorzugt 5:1 bis 2:1, betragen kann.

Die Nanopartikel können dabei über eine Metalloxid- oder Halbmetalloxidbindung reaktiv in das Sol-Gel-Netzwerk eingebunden sein.

Gemäß einer Ausführungsform können die Nanopartikel eine kugelförmige oder sphärische Morphologie und einer Größe zwischen 4-200 nm, bevorzugt zwischen 10 - 150 nm, aufweisen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform können die Nanopartikel eine kettenförmige oder faserförmigen Morphologie aufweisen, mit einer durchschnittliche Länge von 30 - 150 nm und einer durchschnittlichen Größe von 5 - 20 nm.

Dabei können anorganische, oxidische nicht streuende Nanopartikel, vorzugsweise SiO₂-basierte in einem nicht wässrigen Lösungsmittel dispergierte Nanopartikeln eingesetzt werden.

Da gerade bei Kochflächen durch falsches Bedienen auch im Anzeigenbereich hohe Temperaturen entstehen können, sind temperaturstabile Pigmente, Farbstoffe bzw. Verbindungen zu verwenden, um Verfärbungen der beschichteten Kochfläche zu vermeiden. Dabei können als Pigmente eine Auswahl aus folgenden Verbindungen ausgewählt werden: Titannitrid (TiN), Titancarbid (TiC), Zirkonnitrid (ZrN), Zirkoncarbide (ZrC), Titancarbonitrid (TiC_xN_{1-x}), Zirkoncarbonitrid (ZrC_xN_{1-x}), Si, Aluminiumnitrid (AlN) CuO, Kobalt-Eisen-Oxid, Mangan-Eisen-Oxid, NiFeO₄, CoZnFe₄O₈, CoFeO₄, NiZnF₄eO₈, Fe₂O₃, TiO₂ oder ZnO.

Als organische Farbstoffe können sowohl rein organische als auch metallorganische Farbstoffe und oder Metallkomplexfarbstoffe eingesetzt werden. Es werden dabei u.a. Anthrachinon -, Kupferphthalocyanin-, Triphenylmethan-, Azo-, Farbstoffe eingesetzt. In einer besonderen Ausführungsform werden dem Fachmann unter dem Mar-

kennamen Basacid, Basovit, Basonyl, Neozapon, Neptun, Orasol und oder Heliogen-Farbstoffe bekannte Farbstoffe eingesetzt. Unter anderem können beispielsweise Produkte der BASF mit der Markenbezeichnung Orasol 4GN, Orasol 2GLN, Orasol 2RLN, Orasol Orange G, Orasol Orange RG, Orasol Braun 2RL, Orasol Rot BL, Orasol Blau GN, Orasol Black RLi, Orasol Red G, Orasol Black X45, Orasol Black X55 eingesetzt werden.

Besonders bevorzugt ist dabei eine schwarze semitransparente Beschichtung, die auf Basis von absorbierenden Pigmenten mit einer Korngröße im Nanometerbereich oder organischen Farbstoffen basiert.

Die niedrige Streuung der Schichten wird durch den Einsatz von entweder organischen oder anorganischen nanoskaligen Pigmenten erreicht. Dies kann durch Verwendung von absorbierenden Pigmenten mit einer Größe von 1-200 nm, bevorzugt 5-100 nm, besonders bevorzugt 10-50 nm, erreicht werden.

Als Pigmente können in besonders vorteilhafter Weise Pigmente eingesetzt werden, die bei der Wellenlänge des sichtbaren Lichtes nicht streuen. Dies können beispielsweise organische oder anorganische Absorptionpigmente sein.

Als anorganische Pigmente werden Nanopartikel eingesetzt. Um den Streuungsanteil zu minimieren, werden die Pigmente mit Korngrößen im Nanometerbereich eingesetzt. Dies ist notwendig, da Pigmente üblicher Weise nicht in identischer Korngröße sondern vielmehr in einer statistischen Korngrößenverteilung vorliegen. Selbst wenn der mittlere Korndurchmesser unterhalb von 200 nm liegt, gibt es bei herkömmlichen Pigmenten immer noch eine ausreichende Anzahl von Teilchen, die größer als 200 nm sind und somit Streuung verursachen.

Für nicht dunkle oder nicht schwarze Farborte können auch farbige anorganische Nanopartikel eingesetzt werden. Auch können Weißpigmente, beispielsweise TiO₂ oder ZnO, in nanopartikulärer Form Anwendung finden.

Für all diese Pigmente gilt die bevorzugte Größe von 1-200 nm, besonders bevorzugt 5-100 nm, insbesondere bevorzugt 10-50 nm.

Durch den Einsatz von anorganischen Nanopartikeln, vorzugsweise faserförmigen anorganischen SiO₂-Nanopartikeln, lässt sich die Siebdruckfähigkeit und die Anpassung so verbessert, dass auf Eindicker wie beispielsweise Cellulose oder Aerosil ganz oder teilweise verzichtet werden kann.

Die Farbmatrix kann als anorganische Komponente ein Glas-Pulver aufweisen. Eine anorganische Farbmatrix kann dabei aus einem Glas-Pulver und einem Medium bestehen, mit dem sich die Verarbeitbarkeit und Druckbarkeit einstellen lässt.

Als Binder können anorganische oder Hybridpolymere Sol-Gel-Verbindungen, bevorzugt hydrolysierte Epoxyd-, Methacrylat-, Amino-, Mercapto-, Allyl-, Vinyl- Alkoxyd-Silane und Mischungen derselben verwendet werden.

Zusätzlich kann die Sol-Gel-Matrix Bestandteile von Polyurethanharzen, organisch oder anorganisch vernetzende Silicone, Silikonharzen, Silaxane, Polysiloxanen, organischen Acrylatbasierende Systeme, bevorzugt Methacrylate, Epoxide, Polyamide, Polyimid und Mischungen derselben enthalten.

Der Binder kann molekulardispers, kolloidaldispers oder hybridpolymere Sol-Gel-Vorstufen einer Auswahl aus Silizium, Titan, Zirkon, Aluminium, Zink, Magnesium, Calcium, oder Zinn aufweisen.

Das härtbare Hybridpolymer kann Glycidylxypropyltriethoxysilan, Glycidylxypropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Allyltriethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltriethoxysilan oder eine dergleichen hydrolysierte Alkoxydsilanvorstufe mit einer oder mehreren UV-vernetzbaaren oder thermisch vernetzbaaren organischen funktionellen Gruppen aufweisen.

Bevorzugt werden Nanopartikel verwendet, welche mit einem Binder verbunden werden, dessen Kondensationsgrad mehr als 60 % beträgt. Der Volumenanteil der Nanopartikel ist dabei vorzugsweise größer als 50 %.

Diese Binder können mit und ohne Nanopartikel eingesetzt werden.

Die hybridpolymere Vorstufe kann mit einem Tetra-Alkoxysilan in einer Hydrolyse und Kondensationsreaktion in Gegenwart von H₂O umgesetzt werden. Bevorzugt wird die Kondensationsreaktion dabei bei einem pH-Wert von 5-1 durchgeführt, bevorzugt 3-1. Als Säure können dabei HCl oder Paratoluolsulfonsäure verwendet werden.

Als Tetraalkoxysilan kann Tetraethoxysilan verwendet werden. Das bevorzugte Monomerverhältnis von Hybridpolymersilan zu Tetraalkoxysilan beträgt 2:1 - 5:1 bevorzugt 4:1. Der Silan-Vernetzungsgrad ist bevorzugt > 80 %, besonders bevorzugt > 85 %. Der Vernetzungsgrad kann dabei über ²⁹Si-NMR bestimmt werden.

Um die Siebdruckfähigkeit zu gewährleisten kann nach der Kondensation und Hydrolysereaktion das leicht flüchtige Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt werden. Dadurch wird das so genannte Hydrolysat erhalten. Diese Vorstufe bzw. das Hydrolysat kann als Binder für Nanopartikel, insbesondere oxidische, amorphe oder kristalline Nanopartikel, insbesondere SiO₂-Nanopartikel, verwendet werden.

Als Lösungsmittel können hoch siedende Lösungsmittel mit einem niedrigen Dampfdruck von < 1 bar, bevorzugt < 0,2 bar, besonders bevorzugt < 0,1 bar eingesetzt werden. Beispielsweise sind dies Lösungsmittel wie Terpeneol, n-Butylacetat, Carbitol, Carbitolacetat, Etylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonoethylether, und Tripropylenglykolmonomethylether und Mischungen derselben.

Insbesondere eine für Siebdruck geeignete Farbmatrix kann ein hoch siedendes Lösungsmittel mit einem Dampfdruck < 5 hPa, bevorzugt < 2 hPa, besonders bevorzugt < 1 hPa benötigen.

Um die Kratzbeständigkeit zu erhöhen, können dem Beschichtungsmaterial Bisepoxid, Bismethacrylat oder dergleichen organische Härter oder Vernetzer mit mehreren organischen vernetzbaren Gruppen zugegeben sein.

Das molare Verhältnis von vernetzbaren organischen Monomeren zu Monomer des eingesetzten Härters oder Vernetzers kann 35:1 - 10:1, bevorzugt 25:1 - 15:1, betragen. Der Härter oder Vernetzer kann dabei 3,4-Epoxycyclohexancarboxylat oder Dimethylenbisacrylamid sein:

Um die Vernetzungsreaktion der organischen funktionellen Gruppen zu starten, können der Beschichtungslösung thermisch aktivierbare Starter zugegeben sein. Dies können beispielsweise Aluminiumacetylacetonat oder Methylimidazol sein.

Auch können der Beschichtungslösung UV-aktivierbare Starter wie beispielsweise Iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl) phenyl]-, hexafluorophosphate (1-), Irgacure 186 zugegeben werden.

In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform können der Beschichtung Haftvermittler zugegeben werden. Dies können beispielsweise Amino und oder Mercaptosilane sein. Beispielsweise kann dies 3-Aminopropyltriethoxysilan oder 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan. Der Anteil der Haftvermittlersilane kann dabei bezüglich der weiteren Alkoxysilane zwischen 1:30 bis 1:10, bevorzugt 1:20 – 1:15 sein.

Je nach Beschichtungsverfahren können auch noch verschiedene Verlaufsmittel, Entschäumer oder Entlüfter, beispielsweise PEG, BYK 302, BYK 306 oder Airex 931 zugegeben werden, um homogene Schichtdicken der Beschichtung zu erreichen.

Gemäß noch einem weiteren Grundgedanken der Erfindung ist das Beschichtungsmaterial als siebdruckfähiger 2-Komponenten-Lack auf Basis von Hybridpolymeren aus einer Mischung einer ersten und einer zweiten Komponentenmischung hergestellt, wobei die erste Komponentenmischung das Hybridpolymer und die zweite Komponentenmischung Nanopartikel in einem hochsiedenden Lösungsmittel aufweist. Die nanoskaligen Pigmente bzw. organischen Farbstoffe können dabei sowohl zu ersten als auch zu zweiten Komponente zugegeben werden.

Besonders bevorzugt werden siebdruckfähige 2-Komponenten-Lacke auf Basis von Epoxydsilanen verwendet. Dabei kann die erste Komponentenmischung eine im Wesentlichen lösungsmittelfreien Mischung von Epoxidsilan und Tetraethoxysilan und die zweite Komponentenmischung kettenförmige SiO₂-Nanopartikel aufweisen, die in Tripropylencyclohexylmonomethylether oder Diethylenglycolmonoethylether dispergiert sein können.

Die kettenförmigen oder und faserförmigen SiO₂-Nanopartikel, weisen dabei bevorzugt einen Durchmesser zwischen 6 – 30 nm, bevorzugt einen Durchmesser von 8 – 20 nm, und eine Länge von 50 – 200 nm, bevorzugt einer Länge von 60 – 150 nm auf. Die Verwendung von faser- und/oder kettenförmigen Nanopartikeln bewirkt dabei eine besonders gute Siebdruckfähigkeit des Lackes und besonders gute Verlaufeigenschaften der Schichten. Es werden beispielsweise keine Löcher oder andere Defekte welche aufgrund schlechter Lackeigenschaften entstehen beobachtet.

Der ersten Komponentenmischung kann zur Vorvernetzung eine wässrige Lösung von pH 2 mit einem Starter, insbesondere Paratoluolsulfonsäure, zugesetzt sein.

Der zweiten Komponentenmischung kann ein Vernetzer, bevorzugt 3,4-Epoxy-cyclohexancarboxylat, und ein Verlaufvermittler oder Entlüfter zugegeben sein.

In einer besonderen erfindungsgemäßen Ausführungsform ist bevorzugt in einer der beiden Komponentenmischungen ein Pigment dispergiert oder ein organischer Farb-

stoff gelöst sein, wobei das Pigment TiN sein kann. Das TiN kann insbesondere in einer Primärpartikelgröße von 25 nm vorliegen.

Als organischer Farbstoff kann beispielsweise der organische Schwarzfarbstoff Orasol LR4 eingesetzt werden.

Durch Mischen der beiden Komponenten erhält man einen Siebdrucklack, der im Falle des TiN bei Temperaturen von bis zu 375 °C getrocknet und ausgehärtet werden kann, bevorzugt bei Temperaturen von 120 °C -180 °C.

Im Falle der Verwendung des organischen Farbstoffs kann die Beschichtung bis zu Temperaturen von kleiner 250°C, bevorzugt kleiner 230 °C, ganz besonders bevorzugt zwischen 180 – 140 °C getrocknet und ausgehärtet werden.

Wird einer Trocknungstemperatur welche unter der Zersetzungstemperatur der organisch Vernetzbaren Funktionalität, beispielsweise der Epoxy-Gruppe liegt, so wird bevorzugt ein Vernetzungsgrad der organischen Funktionalitäten von 50 – 90 %, bevorzugt 60 – 80 % erreicht. Die Bestimmung des organischen Vernetzungsgrads kann dabei über die dem Fachmann bekannte Methode der Ramanspektroskopie erfolgen

In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform kann die organische Schichthärtung auch durch den Einsatz einer UV-Quelle erfolgen. Es wird ebenfalls bevorzugt ein organischer Vernetzungsgrad in der Schicht > 50 %, bevorzugt > 60 % erreicht.

Durch den hohen Anteil an Si und gegebenenfalls anorganischen Pigmenten liegt der Massenverlust einer besonderen erfindungsgemäßen Beschichtung nach einer Pyrolysetemperatur von 600 °C, bestimmt beispielsweise über Thermogravimetrie mit einer Aufheizrate von 10 Kelvin pro min, zwischen 20 – 60 mass-%, bevorzugt zwischen 50 – 30 mass-%.

Die Viskosität von erfindungsgemäßen siebdruckfähigen Lacken liegt bevorzugt bei 500 mPa*s – 3000 mPa*s, besonders bevorzugt bei 700 – 1500 mPa*s.

Die Transmission des erfindungsgemäßen Beschichtungsmaterial bzw. der erzeugten Beschichtung kann im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 2 - 15 %, bevorzugt zwischen 3 -12 % liegen.

Das Beschichtungsmaterial kann durch ein Druckverfahren aufgebracht werden. Dieses Druckverfahren kann ein Ink-Jet-Druck-, Off-Set-Druck--, Tampon-Druck-, Rollcoating-, Tauch-, Spin-Coating- oder Sprüh-Verfahren sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das Druckverfahren ein Siebdruckverfahren sein.

Die Viskosität der Farbmatrix, insbesondere das Thixotropieverhalten für Siebdruckverfahren, kann vor dem Drucken über den Lösungsmittelgehalt, den Nanopartikelgehalt oder die Oberfläche und Morphologie der eingesetzten Nanopartikel an das ausgewählte Druckverfahren angepasst werden.

Weiterhin kann die Viskosität der Farbmatrix vor dem Drucken durch Zugabe von Aerosilen, flammenpyrolytischen bzw. per Fällungsprozess hergestellten SiO_x bzw. Al_xO_y -Partikeln, Cellulose-Verbindungen, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykol oder Block-Co-Polymeren oder dergleichen organische Eindicker an das ausgewählte Druckverfahren angepasst werden.

Nach der Beschichtung können die Farbschichten thermisch gehärtet oder UV-gehärtet werden. Dabei kann die Beschichtung im Falle der Verwendung von anorganischer, keramischer Farbe nach dem Drucken bei Temperaturen von $> 500\text{ }^\circ\text{C}$, bevorzugt $> 700\text{ }^\circ\text{C}$, eingebrannt werden.

Dagegen kann die Beschichtung im Falle der Verwendung von organischen Pigmenten nach dem Drucken UV-gehärtet oder bei Temperaturen < 200 °C thermisch ausgehärtet werden.

Die Beschichtung kann gemäß einer bevorzugten Ausführungsform über Siebdruck mittels eines 140er Siebgewebes aufgebracht werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1:

Herstellung Komponente 1:

Es werden 0,08 mol GPTES (Glycidyoxypropyltriethoxysilan) mit 0,02 mol TEOS (Tetraethoxysilan) mit 0,125 mol Paratoluolsäure versetztem Wasser hydrolysiert, Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und 22,6 g Binder erhalten. Dieser Lösung werden 0,5 g Methylimidazol hinzugegeben.

Herstellung Komponente 2:

Als nanopartikelhaltige Lösung wird eine 40 Mass-% Dispersion von 15 nm großen kettenförmigen SiO₂-Partikel in Tripropylenglycolmonomethylether eingesetzt.

20 g dieser Lösung werden 1,0 g 3,4-Epoxy-cyclohexancarboxylat, 5 g TiN mit Primärpartikelgröße 25 nm, 0,4 g Airex 931 und 0,2 g BYK 302 zugegeben.

Nach Vereinigung der Komponenten 1 und 2 wird mittels Siebdruck mit einem 140er Sieb eine 5 µm dicke Schicht auf eine transparente Glaskeramik aufgebracht. Die Farbe wird 30 min bei 180 °C eingebrannt.

Ausführungsbeispiel 2:

Anstelle des in dem Ausführungsbeispiel 1 eingesetzten Pigments TiN wird im Ausführungsbeispiel 2 3,2 g Orasol RLI der Lösung zugegeben.

Ausführungsbeispiel 3:

Einem Glasfluss wird 25 mass% Kobalt-Eisen-Spinell zugesetzt und mit Siebdrucköl versetzt, wobei die Korngröße 20-100 nm beträgt. Die Mischung wird in einem 3-Walzenstuhl homogenisiert und anschließend per Siebdruck auf eine transparente Glaskeramik gedruckt. Die Farben werden bei 800 °C 1 Stunde lang eingebrannt.

Mit einer an einer mit Beschichtungen gemäß den Ausführungsbeispielen 1 bis 3 beschichteten Glaskeramik angeordneten LED-Siebensegmentanzeige wird ein konturscharfes, kontrastreiches Bild in Durchsicht erhalten.

Ausführungsbeispiel 4:

Herstellung Komponente 1:

Als nanopartikelhaltige Lösung wird eine 38 Mass-% Dispersion von kettenförmigen SiO₂-Partikeln (15 nm Primärpartikelgröße mit einer Kettenlänge von 50 - 150 nm) in Diethylenglycolmonoethylether (DEGMEE) eingesetzt.

27 g dieser Lösung werden 1,4 g (3,4-Epoxycyclomethyl) 3,4epoxycyclohexancarboxylate, 4,0 g Farbstoff Orasol RLI und 0,6 g 1,5 - Diazobicyclo[4.3.0]non-5-ene zugegeben.

Komponente 1 wird 12 h gerührt.

Herstellung Komponente 2:

Es werden 0,08 mol GPTES (Glycidylxypropyltriethoxysilan) mit 0,02 mol TEOS (Tetraethoxysilan) mit 0,018 mol Paratoluolsäure versetztem Wasser hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und 23,0 g Binder erhalten.

Nach Vereinigung der Komponenten 1 und 2 wird mittels Siebdruck mit einem 140 er Sieb eine ca. 5 µm dicke Schicht auf eine transparente Lithiumalumosilicat (LAS) Glaskeramik aufgebracht. Die Farbe wird 1 h bei 170 °C eingebrannt.

Ansprüche

1. Semitransparentes Beschichtungsmaterial zur Beschichtung insbesondere von Glas oder Glaskeramik, insbesondere einer Glas- oder Glaskeramikkochfläche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmaterial zumindest ein Sol-Gel-Hybridpolymerlacksystem mit einer hybridpolymeren oder anorganischen Sol-Gel-basierten Matrix aufweist, und dass der Matrix Nanopartikel und nanoskalige Pigmente und/oder Farbstoffe zugesetzt sind.
2. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix mindestens eine Sol-Gel-Hybridpolymermatrix auf der Basis einer Auswahl aus Epoxyd, Methacrylat, Allyl oder Vinyl-Silan aufweist.
3. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Sol-Gel-Binder mit SiO₂-Nanopartikeln, wobei das Massenverhältnis von Sol-Gel -Binder zu Nanopartikelmasse 10:1 bis 1:1, bevorzugt 5:1 bis 2:1 beträgt.

4. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel über eine Metalloxid- oder Halbmetalloxidbindung reaktiv in das Sol-Gel-Netzwerk eingebunden sind.
5. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel eine kugelförmige oder sphärische Morphologie und einer Größe zwischen 4-200 nm, bevorzugt zwischen 10 - 150 nm, aufweisen.
6. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Nanopartikel eine kettenförmige oder faserförmigen Morphologie aufweisen, mit einer durchschnittliche Länge von 50 - 150 nm und einer durchschnittlichen Größe von 5 - 25 nm.
7. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Pigmente eine Auswahl aus folgenden Verbindungen ausgewählt wird: Titanitrid (TiN), Titancarbid (TiC), Zirkonitrid (ZrN), Zirkoncarbide (ZrC), Kobalt-Eisen-Oxid, Mangan-Eisen-Oxid, NiFeO_4 , $\text{CoZnFe}_4\text{O}_8$, CoFeO_4 , $\text{NiZnF}_4\text{eO}_8$, Fe_2O_3 , TiO_2 oder ZnO .
8. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Pigmente eine Größe von 1-200 nm, bevorzugt 5-100 nm, besonders bevorzugt 10-50 nm, aufweisen.

9. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Farbmatrix als anorganische Komponente ein Glas-Pulver aufweist.
10. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 9, gekennzeichnet durch anorganische oder hybridpolymere Sol-Gel-Verbindungen, bevorzugt hydrolysierte Epoxyd-, Methacrylat-, Allyl-, Vinyl- Alkoxyd-Silane und Mischungen derselben als Binder.
11. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Sol-Gel-Matrix Bestandteile von Polyurethanharzen, organisch oder anorganisch vernetzend Silicone, Polysiloxanen, organischen Acrylatbasierende Systeme, bevorzugt Methacrylate, Epoxide, Polyamide, Polyimid und Mischungen derselben aufweist.
12. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Binder molekulardisperse, kolloidale oder hybridpolymere Sol-Gel-Vorstufen einer Auswahl aus Silizium, Titan, Zirkon, Aluminium, Zink, Magnesium, Calcium, oder Zinn aufweist.
13. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das härtbare Hybridpolymer Glycidylxypropyltriethoxysilan, Glycidylxypropyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, Allyltriethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltriethoxysilan oder eine dergleichen hydrolysierte Alkoxysilanvorstufe mit einer oder mehreren UV- vernetzbaren oder thermisch vernetzbaren organischen funktionellen Gruppen ist.

14. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Volumenanteil der mit einem Binder verbundenen Nanopartikel größer als 50 % ist.
15. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass Bis-epoxid, Bismethacrylat oder dergleichen organische Härter oder Vernetzer mit mehreren organischen vernetzbaren Gruppen zugegeben sind.
16. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von vernetzbaren organischen Monomeren zu Monomer des eingesetzten Härters oder Vernetzers 35:1 - 10:1, bevorzugt 25:1 - 15:1 beträgt.
17. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Härter oder Vernetzer 3,4-Epoxycyclohexancarboxylat ist.
18. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass Aluminiumacetylacetonat, Methylimidazol oder dergleichen thermisch aktivierbare Starter zugegeben sind.

19. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass Iodonium, (4-methylphenyl)[4-(2-methylpropyl) phenyl]-, hexafluorophosphate (1-), Irgarcure 186 oder dergleichen UV-aktivierbare Starter zugegeben sind.
20. Semitransparentes Beschichtungsmaterial zur Beschichtung insbesondere von Glas oder Glaskeramik, insbesondere einer Glas- oder Glaskeramikkochfläche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmaterial als siebdruckfähiger 2-Komponenten-Lack auf Hybridpolymer-Basis aus einer Mischung einer ersten und einer zweiten Komponentenmischung hergestellt ist, wobei die erste Komponentenmischung das Hybridpolymer und die zweite Komponentenmischung Nanopartikel und die erste und/oder die zweite Komponentenmischung nanoskalige Pigmente und/oder Farbstoffe aufweist.
21. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Komponentemischung eine im Wesentlichen lösungsmittelfreien Mischung von Epoxydsilan und Tetraethoxysilan aufweist, und dass die zweite Komponentenmischung kettenförmige SiO₂-Nanopartikeln aufweist.
22. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet, dass der ersten Komponentemischung zur Vorvernetzung eine wässrige Lösung von pH 2 mit einem Starter, insbesondere Paratoluolsulfonsäure, zugeetzt ist.

23. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass die SiO₂-Nanopartikel in Tripropylenglycolmonomethylether dispergiert sind.
24. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass der zweiten Komponentenmischung ein Vernetzer, bevorzugt 3,4-Epoxy-cyclohexancarboxylat, und ein Verlaufvermittler oder Entlüfter zugegeben sind.
25. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten oder zweiten Komponentenmischung ein Pigment dispergiert oder gelöst ist.
26. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment TiN ist, insbesondere mit einer Primärpartikelgröße von 25 nm.
27. Beschichtungsmaterial nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Pigment das organische Schwarzpigment Orasol LR4 ist.
28. Beschichtungsmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 27, gekennzeichnet durch eine Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich zwischen 2 - 15 %, bevorzugt zwischen 3 - 12%.

29. Verfahren zum Aufbringen eines Beschichtungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 28 auf Glas oder Glaskeramik, insbesondere auf eine Glas- oder Glaskeramikkochfläche, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmaterial durch ein Druckverfahren ausgewählt aus der Auswahl von Ink-Jet-Druck, Off-Set-Druck, Tampon-Druck, Rollcoating, Tauchverfahren, Spin-Coating oder Sprühverfahren, bevorzugt durch Siebdruck, aufgebracht wird.
30. Verfahren nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Farbmatrix, insbesondere das Thixotropieverhalten für Siebdruckverfahren, vor dem Drucken über den Lösungsmittelgehalt, den Nanopartikelgehalt oder die Oberfläche und Morphologie der eingesetzten Nanopartikel an das ausgewählte Druckverfahren angepasst wird.
31. Verfahren nach Anspruch 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Viskosität der Farbmatrix vor dem Drucken durch Zugabe von Aerosilen, flammenpyrolytischen bzw. per Fällungsprozess hergestellten SiO_x bzw. Al_xO_y -Partikeln, Cellulose-Verbindungen, Polyvinylpyrrolidon, Polyethylenglykol oder Block-Co-Polymeren oder dergleichen organische Eindicker an das ausgewählte Druckverfahren angepasst wird.
32. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung im Falle der Verwendung von anorganischer, keramischer Farbe nach dem Drucken bei Temperaturen von $> 500\text{ }^\circ\text{C}$, bevorzugt $> 700\text{ }^\circ\text{C}$, eingebrannt wird.

33. Verfahren nach einem der Ansprüche 29 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung im Falle der Verwendung von organischen Pigmenten nach dem Drucken UV-gehärtet oder bei Temperaturen < 200 °C thermisch ausgehärtet wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C03C1/00 C03C17/00
ADD.
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)
C03C
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 practicable, 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	JP 5 163463 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD; DAINIPPON TORYO KK) 29 June 1993 (1993-06-29)	1-16,20, 25,26,28
Y	abstract paragraphs [0001], [0005], [0007], [0008], [0009], [0015], [0022]; claim 1 -----	17-19, 21-24, 27,29-33
X	JP 2002 068780 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 8 March 2002 (2002-03-08)	1-16,20, 25,26,28
Y	abstract paragraphs [0011], [0012], [0014] claims 1-7 ----- -/--	17-19, 21-24, 27,29-33

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 application or patent 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 27 July 2012	Date of mailing of the international search report 06/08/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Mertins, Frédéric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/056737

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 02/50191 A2 (NANO X GMBH [DE]; SEPEUR STEFAN [DE]; KUNZE NORA [DE]; KIHM MICHAEL [D] 27 June 2002 (2002-06-27) abstract pages 4,5 example 1 claims 1-13	1-33
X	----- WO 01/20641 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 22 March 2001 (2001-03-22)	1
Y	abstract page 3, lines 28-34 page 4, lines 10-34 page 5, lines 1-4 claim 1	2-33
Y	----- EP 0 614 957 A1 (ESSILOR INT [FR]) 14 September 1994 (1994-09-14) abstract page 2, lines 1-8 page 3, lines 55-58 page 5, lines 2-3 claims 1-17	1-33
Y	----- JP 5 306339 A (T S B KK) 19 November 1993 (1993-11-19) abstract	1-33
Y	----- JP 3 006276 A (SEIKO EPSON CORP) 11 January 1991 (1991-01-11) abstract -----	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/056737

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5163463	A	29-06-1993	NONE
JP 2002068780	A	08-03-2002	NONE
WO 0250191	A2	27-06-2002	AT 414127 T 15-11-2008 AU 3157302 A 01-07-2002 CA 2431907 A1 27-06-2002 DE 10063519 A1 04-07-2002 DK 1355993 T3 16-03-2009 EP 1355993 A2 29-10-2003 ES 2317950 T3 01-05-2009 PT 1355993 E 20-02-2009 US 2004043161 A1 04-03-2004 WO 0250191 A2 27-06-2002
WO 0120641	A1	22-03-2001	CN 1321329 A 07-11-2001 DE 60025153 T2 31-08-2006 EP 1129470 A1 05-09-2001 EP 1757565 A2 28-02-2007 JP 2003509825 A 11-03-2003 US 6819049 B1 16-11-2004 WO 0120641 A1 22-03-2001
EP 0614957	A1	14-09-1994	AT 158334 T 15-10-1997 AU 673406 B2 07-11-1996 BR 9400834 A 01-11-1994 CA 2118566 A1 09-09-1994 DE 69405613 D1 23-10-1997 DE 69405613 T2 19-02-1998 DK 0614957 T3 20-10-1997 EP 0614957 A1 14-09-1994 ES 2109623 T3 16-01-1998 FI 941092 A 09-09-1994 FR 2702486 A1 16-09-1994 GR 3025687 T3 31-03-1998 JP 4159619 B2 01-10-2008 JP 7047613 A 21-02-1995 JP 2007302900 A 22-11-2007 NO 940733 A 09-09-1994 US 2003165698 A1 04-09-2003 US 2005123771 A1 09-06-2005
JP 5306339	A	19-11-1993	JP 5306339 A 19-11-1993 JP 7091387 B 04-10-1995
JP 3006276	A	11-01-1991	NONE

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C03C1/00 C03C17/00
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C03C

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	JP 5 163463 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD; DAINIPPON TORYO KK) 29. Juni 1993 (1993-06-29)	1-16,20, 25,26,28
Y	Zusammenfassung Absätze [0001], [0005], [0007], [0008], [0009], [0015], [0022]; Anspruch 1	17-19, 21-24, 27,29-33
X	JP 2002 068780 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 8. März 2002 (2002-03-08)	1-16,20, 25,26,28
Y	Zusammenfassung Absätze [0011], [0012], [0014] Ansprüche 1-7	17-19, 21-24, 27,29-33
	----- -/-	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. Juli 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mertins, Frédéric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 02/50191 A2 (NANO X GMBH [DE]; SEPEUR STEFAN [DE]; KUNZE NORA [DE]; KIHM MICHAEL [D]) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Zusammenfassung Seiten 4,5 Beispiel 1 Ansprüche 1-13 -----	1-33
X	WO 01/20641 A1 (KONINKL PHILIPS ELECTRONICS NV [NL]) 22. März 2001 (2001-03-22)	1
Y	Zusammenfassung Seite 3, Zeilen 28-34 Seite 4, Zeilen 10-34 Seite 5, Zeilen 1-4 Anspruch 1 -----	2-33
Y	EP 0 614 957 A1 (ESSILOR INT [FR]) 14. September 1994 (1994-09-14) Zusammenfassung Seite 2, Zeilen 1-8 Seite 3, Zeilen 55-58 Seite 5, Zeilen 2-3 Ansprüche 1-17 -----	1-33
Y	JP 5 306339 A (T S B KK) 19. November 1993 (1993-11-19) Zusammenfassung -----	1-33
Y	JP 3 006276 A (SEIKO EPSON CORP) 11. Januar 1991 (1991-01-11) Zusammenfassung -----	1-33

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/056737

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 5163463	A	29-06-1993	KEINE
JP 2002068780	A	08-03-2002	KEINE
WO 0250191	A2	27-06-2002	AT 414127 T 15-11-2008 AU 3157302 A 01-07-2002 CA 2431907 A1 27-06-2002 DE 10063519 A1 04-07-2002 DK 1355993 T3 16-03-2009 EP 1355993 A2 29-10-2003 ES 2317950 T3 01-05-2009 PT 1355993 E 20-02-2009 US 2004043161 A1 04-03-2004 WO 0250191 A2 27-06-2002
WO 0120641	A1	22-03-2001	CN 1321329 A 07-11-2001 DE 60025153 T2 31-08-2006 EP 1129470 A1 05-09-2001 EP 1757565 A2 28-02-2007 JP 2003509825 A 11-03-2003 US 6819049 B1 16-11-2004 WO 0120641 A1 22-03-2001
EP 0614957	A1	14-09-1994	AT 158334 T 15-10-1997 AU 673406 B2 07-11-1996 BR 9400834 A 01-11-1994 CA 2118566 A1 09-09-1994 DE 69405613 D1 23-10-1997 DE 69405613 T2 19-02-1998 DK 0614957 T3 20-10-1997 EP 0614957 A1 14-09-1994 ES 2109623 T3 16-01-1998 FI 941092 A 09-09-1994 FR 2702486 A1 16-09-1994 GR 3025687 T3 31-03-1998 JP 4159619 B2 01-10-2008 JP 7047613 A 21-02-1995 JP 2007302900 A 22-11-2007 NO 940733 A 09-09-1994 US 2003165698 A1 04-09-2003 US 2005123771 A1 09-06-2005
JP 5306339	A	19-11-1993	JP 5306339 A 19-11-1993 JP 7091387 B 04-10-1995
JP 3006276	A	11-01-1991	KEINE