



(10) **DE 10 2010 046 370 B4** 2013.06.13

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 046 370.1**
(22) Anmeldetag: **24.09.2010**
(43) Offenlegungstag: **29.03.2012**
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **13.06.2013**

(51) Int Cl.: **C04B 41/81** (2006.01)
C03C 25/12 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Ecoglass LLC, Albany, New York, US

(74) Vertreter:
MayReiprich Patentanwälte, 85354, Freising, DE

(72) Erfinder:
Antrag auf Nichtnennung

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 196 45 043 A1
DE 196 49 955 A1
DE 10 2008 039 459 A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Beschichten von Substraten aus Keramik, Glass und Metall,
Beschichtungszusammensetzung und Formgegenstand**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Beschichten von Substraten aus Keramik, Glas und Metall gemäss dem zunächst ein Basisbeschichtungsmaterial, das 3-Aminopropyltriethoxysilan, demineralisiertes H₂O, HNO₃ und eine kolloidale Lösung in Wasser dispergierter SiO₂-Partikel enthält und dem ein ultrafeines TiO₂, demineralisiertes H₂O, Cu₅O₄, Trizinkphosphat × 2 H₂O und AgNO₃, oder demineralisiertes H₂O, calciniertes Al₂O₃, Ca-Ionen ausgetauschtes amorphes Silicapulver und mikronisiertes Weisspigment auf Basis von TiO₂-Rutil, oder eine wässrige Nanosilberdispersion, CuSO₄ × 5H₂O, Trizinkphosphat × 2 H₂O und demineralisiertes H₂O, oder TiO₂-Anatas Sol oder Tridecafluorooctyltriethoxysilan und demineralisiertes H₂O enthält enthaltendes Additiv zugesetzt wird, auf das Substrat aufgebracht und anschliessend einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Substraten aus Keramik, Glas und Metall, eine Beschichtungszusammensetzung zur Verwendung in einem solchen Verfahren und einen nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Formgegenstand.

[0002] Die Erfindung nutzt insbesondere eine Basisbeschichtung, die zusätzlich mit funktionellen Eigenschaften ausgerüstet wird. Auf dem Gebiet von z. B. photokatalytisch aktiven und/oder antibakteriellen Beschichtungen sind verschiedene Verfahren zur Herstellung derselben bekannt. Eine solche Beschichtung erfolgt grundsätzlich allgemein entweder über Sol-Gel-Gemische, Kiesel-Sol-Gemische oder aufwendiger PVD- bzw. CVD Verfahren. Bei Sol-Gel-Beschichtungen und bei Verwendung von photoaktivem TiO_2 sowie der Verwendung von organischen Ausgangsverbindungen auf Grund der Wirkung von TiO_2 ergeben sich in der Regel nur mäßig beständige Beschichtungen.

[0003] Die DE 10 2008 039 459 A1 offenbart allgemein ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Feststoffpartikeln zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Feststoffpartikel im elektrostatischen Feld sowie zur Reduzierung der bei der Verarbeitung der Feststoffpartikel auftretenden Staubentwicklung und eine andere Beschichtungszusammensetzung, die keine Salpetersäure bzw. keine kolloidale Lösung in Wasser dispergierter SiO_2 -Partikel enthält.

[0004] Aus der DE 196 49 955 A1 sind Fluoralkylfunktionelle Organopolysiloxan-haltige Zusammensetzungen auf Wasser/Alkohol-Basis, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung bekannt, die zwar Bestandteile der erfindungsgemässen Beschichtungszusammensetzung enthalten, aber ausschliesslich dem Imprägnieren von Substraten unter Ausnutzen der durch fluorierten Polysiloxane verliehenen imprägnierenden Eigenschaften dient.

[0005] Die DE 196 45 043 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung Substraten mit Hochtemperatur- und UV-stabilen, transparenten, farbigen Beschichtungen, insbesondere für eine farbige Innenbeschichtung von Glüh- und Halogenlampen. Substrate aus Keramik und Metall sind ausschliesslich allgemein offenbart.

[0006] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Beschichtungszusammensetzung zur Verwendung in einem solchen Verfahren und einem Formgegenstand mit einer entsprechenden Funktionalität anzugeben.

[0007] Diese Aufgabe wird mit einem Verfahren mit den Merkmalen des beigefügten Anspruchs 1, ei-

ner Komposit-Beschichtungszusammensetzung mit den Merkmalen des beigefügten Anspruchs 7 sowie einem Formgegenstand gemäß Anspruch 8 ausgeführt. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der rückbezogenen Ansprüche.

[0008] Bei dem erfindungsgemäss zugrunde liegenden Verfahren wird ein Basisbeschichtungsmaterial, welches durch u. a. TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 modifiziert sein kann, auf die Oberfläche aufgebracht und anschließend getempert bzw. gebrannt. Der Schritt des Temperns erfolgt gewöhnlich bei einer Temperatur von 350°C – 700°C , bevorzugt bei 500°C – 700°C . Von besonderer Bedeutung ist, dass die in dem Basisbeschichtungsmaterial vorliegenden funktionalisierenden Komponenten ihre Wirkung entfalten, so dass zum Beispiel durch die Beschichtung vorteilhafterweise eine hochabriebfeste Rutschhemmung der Oberfläche erfolgt oder durch die Wahl geeigneter Zusatzverbindungen oder Zusätze Oberflächen sich allgemein von glasiert/glatt bis mikropös/diffusionsoffen und leicht rau erzeugen lassen.

[0009] Das verwendete Beschichtungsmaterial wird durch Synthese diverser Ausgangsstoffe gewonnen und beinhaltet Kieselsole, aminofunktionelle Silane, epoxy- und glycolfunktionelle Silane sowie Kiesel-säureester.

[0010] Als Substrat kommen Keramik, Glas und Metall in Betracht.

[0011] Aus diesen Materialien hergestellte Formgegenstände wie Einscheibensicherheitsglas, Fensterscheiben, Spiegel, Dachziegel, Sanitärkeramik, Wand- und Bodenfliesen, Keramikfassaden, Bodenbeläge und Fensterbänke für Innen- und Aussenbereich aus Marmor oder Granit sowie Metall z. B. Metalltüren, Metallfassaden und -tore sind nur einige Beispiele und stellen nur eine unvollständige Aufzählung möglicher Formgegenstände dar, deren Oberfläche nach dem erfindungsgemässen Verfahren beschichtet werden können.

[0012] Besonders hervorzuhebende Vorteile des Verfahrens sind, dass es nicht aufwendig, in den Produktionsprozess sehr leicht einzubinden und insgesamt sehr kostengünstig ist. Das Aufbringen des Basisbeschichtungsmaterials erfolgt allgemein durch Sprühen, Schütten, Fluten, Tauchen, Walzen, Streichen oder Schleudern und ist somit weitaus wesentlich weniger aufwendig als z. B. Verfahren zur Abscheidung aus der Gasphase.

[0013] Die nach diesem Verfahren erhaltenen Oberflächen sind mechanisch und chemisch sehr stabil und eignen sich insbesondere für den Einsatz im Bodenbereich. Besonders bevorzugt enthält die Beschichtungszusammensetzung zum Erzeugen einer abriebfesten Antirutschbeschichtung photoakti-

ves TiO_2 und erfindungsgemäß weiterhin Silber, Kupfer, Zinn und/oder Zink in metallischer oder in Salzform. Diese Metalle liegen in der Beschichtung allgemein in einer Form vor, die die Aktivierung dieser Metalle ermöglicht, so dass diese eine biozide oder bakterizide Wirkung zeigen. Beispielsweise ist es möglich durch nanorauhe Ausgestaltung der erfindungsgemäß beschichteten Oberfläche eine Besiedelung derselben mit Bakterien, Flechten oder anderem Bewuchs zu erschweren, da aufgrund der sehr großen Oberfläche und der damit sehr fein verteilbaren bio- bzw. fungiziden Wirkstoffe und Ionen, Bakterien sehr schnell abgetötet werden. Es ist somit möglich, z. B. Dachziegel oder Fassadenplatten sowie Fliesen mit einer rutschhemmenden, hochabriebfesten Beschichtung zu versehen und die biozide Wirkung der genannten Metalle ganz bewusst einzusetzen, um dem Befall der Oberflächen mit z. B. Flechten und/oder Moosen vorzubeugen, was nicht nur die Pflege erleichtert sondern auch zu einer erhöhten Lebensdauer der Ziegel führt.

[0014] Zusammenfassend ist festzustellen, dass mit der vorliegenden Erfindung ermöglicht wird, rutschhemmende Oberflächen zu erzeugen, die mit Additiven funktionalisiert werden können. Diese sind einfach, kostengünstig und ohne aufwendige Verfahren auf die jeweiligen Substrate aufzubringen. Ferner ist durch die Wahl der Beschichtungszusammensetzung selbige günstig zu erwerben. Eine Oberfläche kann durch die Wahl geeigneter Ausgangsverbindungen und gezielte Additivierung mikroporös und diffusionsoffen oder – bei ausschließlicher Verwendung von Basisbeschichtungsmaterial – ohne gezielte Additivierung mit nanostrukturierten Zusätzen oder Zusatz von sehr kleinen nanostrukturierten Partikeln glatt ausgestaltet und diffusionsdicht werden (Diffusion- und Penetrationssperren).

[0015] Durch Beimengen entsprechender Partikel und Zusätze kann die mit dem erfindungsgemäßen Material beschichtete Oberfläche antireflektierende, wärmereflektierende, leicht zu reinigende bis hin zu selbstreinigende Wirkweisen sowie farbige Eigenschaften und Farbeffektwirkungen erhalten.

[0016] Mit dem erfindungsgemässen Verfahren zum Erzeugen multifunktionaler Schichten lässt sich das Beschichtungsmaterial in einem Online-Verfahren bei der Herstellung eines entsprechenden Formgegenstandes – in diesem Falle nach der Fertigung des Formgegenstandes – aufbringen. Es ist somit möglich, die erfindungsgemässe Oberflächen separat vom Herstellungsprozess des zu beschichtenden Formgegenstandes selber zu erzeugen und aufeinander folgende, verschiedene Formgegenstände unterschiedlich zu modifizieren.

[0017] Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird zunächst ein Basisbeschichtungsmaterial mit einem

Additiv zum Herstellen einer Beschichtungszusammensetzung versetzt und diese ebenfalls erfindungsgemässe Beschichtungszusammensetzung auf die Oberfläche eines entsprechenden Substrats oder Formgegenstands aufgebracht. Dies kann bei Raumtemperatur erfolgen. Idealerweise weist das Substrat eine Temperatur im Bereich von etwa 50°C – 200°C auf, da die Viskosität der Beschichtungszusammensetzung sich in diesem Temperaturbereich optimal auf die Bedingungen, wie zum Beispiel die Oberflächenbeschaffenheit oder -form des Substrats, einstellen lässt. Besonders vorteilhaft kann insbesondere auch eine Ausgestaltung des Verfahrens sein, bei dem das Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung direkt nach einem gegebenenfalls vorher erfolgten Brennen des Substrats, beispielsweise bei Dachziegeln oder Keramikgegenständen, nach entsprechender Abkühlung erfolgt. Im Falle des Arbeitens mit vorgeheizter Oberfläche erfolgt eine sofortige Verdampfung des im Beschichtungsmaterial enthaltenen Wassers. Ein Trocknen oder Aushärten ist in diesem Fall nicht erforderlich.

[0018] Bevorzugt beträgt, wenn ein Basisbeschichtungsmaterial modifiziert wird, das heisst, wenn das Basisbeschichtungsmaterial nicht als solches zum Aufbringen auf dein Substrat verwendet wird, der Anteil des Basisbeschichtungsmaterials an der Beschichtungszusammensetzung im allgemeinen von etwa 3 bis 30 Gew.-% und der Anteil Additiv von etwa 97 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt beträgt der Anteil des Basisbeschichtungsmaterial etwa 5 bis 20 Gew.-% und der Anteil des Additivs etwa 95 bis 80 Gew.-%. In besonderen Ausführungsformen enthält die Beschichtungszusammensetzung 5, 10, 15 oder 20 Gew.-% Basisbeschichtungsmaterial und entsprechend 95, 90, 85 oder 80 Gew.-% Additiv.

[0019] Dieses Verfahren ist besonders dann von Vorteil, wenn für das menschliche Auge unsichtbare Beschichtungen erzeugt werden sollen, da sich eine tropfenfreie, homogene funktionelle Oberfläche und Struktur ausbildet. Auf kalten, komplexen Geometrien kann es zu Strukturbildung kommen, die am Endprodukt optisch wahrnehmbar ist. Bei einfachen Geometrien wie z. B. Fliesen kann diese Aufheizung vor dem Beschichtungsvorgang entfallen, da sich mit geeigneter Beschichtungstechnologie oder Arbeitsweise wahrnehmbare Tropfenbildungen vermeiden lassen.

[0020] Nach dem Aufbringen der Beschichtungszusammensetzung wird der Formgegenstand in einen Temperofen gefahren und bei 350°C – 700°C Oberflächentemperatur, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von etwa 500°C – 700°C gebrannt. Dabei reagiert das Beschichtungsmaterial mit der Oberfläche und verbindet sich durch Sinterprozesse und oder Kristallisationsprozesse mit dieser. Nach dem Sinter- und Reaktionsprozess wird der Formgegen-

stand abgekühlt und der Verpackung zugeführt. Die sich hierdurch ergebende Oberfläche ist hochabriebfest, da aufgrund der Wärmebehandlung keine organischen Komponenten mehr vorliegen und die Beschichtungszusammensetzung durch die Sintetprozesse aufgrund von anorganisch-chemischen Oberflächenreaktionen fest mit dem Substrat verbunden ist, so dass im eigentlichen Sinne keine ablösbare Beschichtung mehr vorliegt.

[0021] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen von Beschichtungszusammensetzungen näher erläutert, die ausschließlich dem besseren Verständnis der Erfindung dienen sollen. Keinesfalls soll die Erfindung aber auf die genannten Ausführungsbeispiele beschränkt werden.

[0022] Nachfolgend werden Beispiele für Beschichtungszusammensetzungen, die Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren finden, tabellarisch angegeben. Alle Angaben sind in Gewichtsprozent, außer wenn anders angegeben.

Beispiel 1

Basisbeschichtungsmaterial (Konzentrat):

30 Gew.-% 3-Aminopropyltriethoxysilan, kommerziell erhältlich unter der Bezeichnung Dynasytan Ameo von der Firma Evonik, wird mit 20 Gew.-% demineralisiertem H₂O unter Rühren gemischt. Nach ca. 5 Min. erfolgt die Zugabe von 39 Gew.-% HNO₃ (33%ig) und es wird ca. eine Stunde gerührt, danach werden 11 Gew.-% einer kolloidalen Lösung in Wasser dispergierter SiO₂-Partikel, kommerziell unter der Bezeichnung Köstrisol K 1530 vom der N. Bucher AG erhältlich, zugegeben und bis zum Erkalten gerührt.

Beispiel 2

Antibakterielle photoaktive Beschichtung:

5% Beschichtungsmaterial wird mit 95% antibakteriellem und photoaktivem Additiv versetzt, das sich zusammensetzt aus:
 0,1 Gew.-% ultrafeinem TiO₂ als Photokatalysator, erhältlich von der Firma Kronos unter der Bezeichnung Kronos vlp 7000,
 94,5 Gew.-% demineralisiertem H₂O,
 0,2 gew.-% Cu₅O₄ × 5 H₂O (Fa. Roth),
 0,15 Gew.-% Trizinkphosphat × 2 H₂O (Fa. Budenheim) und
 0,05 Gew.-% AgNO₃ (Fa. Roth).

Beispiel 3

Rutschhemmende Beschichtung:

5% Beschichtungsmaterial aus Beispiel 1 wird versetzt mit 95% rutschhemmendem Additiv, das sich zusammensetzt aus:
 94,25 Gew.-% demineralisiertem H₂O,
 0,25 Gew.-% calziniertes Al₂O₃, erhältlich von der Firma Almatix unter der Bezeichnung Alcoa P10 feinst,
 0,25 Gew.-% eines Ca-Ionen ausgetauschten amorphem Silicapulver, erhältlich unter der Bezeichnung Shieldex AC5 von der Firma Grace,
 0,25 Gew.-% eines mikronisierten Weisspigments auf Basis von TiO₂-Rutil, erhältlich unter der Bezeichnung R 320 von der Firma Sachtleben.

Beispiel 4

Antibakterielle Beschichtung:

5% Beschichtungsmaterial aus Beispiel 1 wird versetzt mit 95% antibakteriellem Additiv, das sich zusammensetzt aus:
 1,5 Gew.-% einer wässrigen Nanosilberdispersion, erhältlich von der Firma ras materials GmbH unter der Bezeichnung AG Pure W10,
 0,2 Gew.-% CuSO₄ × 5 H₂O (Fa. Roth),
 0,15 Gew.-% Trizinkphosphat × 2 H₂O (Fa. Budenheim),

[0023] 93,15 Gew.-% demineralisiertes H₂O

Beispiel 5

Photoaktive Beschichtung:

5% Beschichtungsmaterial aus Beispiel 1 werden mit 95% TiO₂-Anatas Sol als Additiv versetzt.

Beispiel 6

Diffusionsdichte Beschichtung:

20% Beschichtungsmaterial aus Beispiel 1 werden versetzt mit 80% eines Additivs, bestehend aus 1,25% Tridecafluorocetyltriethoxysilan, erhältlich von der Firma Evonik unter der Bezeichnung Dynasytan F 8261, und 98,75% demineralisiertem H₂O.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Substraten aus Keramik, Glas und Metall gemäss dem zunächst ein Basisbeschichtungsmaterial, das 3-Aminopropyltriethoxysilan, demineralisiertes H₂O, HNO₃ und eine kolloidale Lösung in Wasser dispergierter SiO₂-Partikel enthält und dem ein ultrafeines TiO₂, demi-

neralisiertes H_2O , Cu_5O_4 , Trizinkphosphat $\times 2 \text{H}_2\text{O}$ und AgNO_3 , oder demineralisiertes H_2O , calciniertes Al_2O_3 , Ca-Ionen ausgetauschtes amorphes Silicapulver und mikronisiertes Weisspigment auf Basis von TiO_2 -Rutil, oder eine wässrige Nanosilberdispersion, $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$, Trizinkphosphat $\times 2 \text{H}_2\text{O}$ und demineralisiertes H_2O , oder TiO_2 -Anatas Sol oder Tridecafluorooctyltriethoxysilan und demineralisiertes H_2O enthält enthaltendes Additiv zugesetzt wird, auf das Substrat aufgebracht und anschliessend einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

Tridecafluorooctyltriethoxysilan und demineralisiertes H_2O enthält.

8. Formgegenstand, hergestellt nach einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 und/oder mit einer Beschichtungszusammensetzung nach Anspruch 7.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen auf das Substrat bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 200°C erfolgt, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 200°C .

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Wärmebehandlung bei einer Temperatur im Bereich von 350 bis 700°C Oberflächentemperatur erfolgt, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 500 bis 700°C .

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Oberfläche durch das zugesetzte Additiv antibakterielle, antibakterielle und photoaktive, rutschhemmende, photoaktive oder diffusionsabdichtende Eigenschaften verliehen werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Aufbringen des Basisbeschichtungsmaterials durch Sprühen, Schütten, Fluten, Tauchen, Walzen, Streichen oder Schleudern erfolgt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass Einscheibensicherheitsglas, Fensterscheiben, Spiegel, Dachziegel, Sanitärkeramik, Wand- und Bodenfliesen, Keramikfassaden, Bodenbeläge und Fensterbänke für Innen- und Aussenbereich aus Marmor oder Granit sowie Metall, insbesondere Metalltüren, Metallfassaden und Metalltore als Substrat verwendet werden.

7. Beschichtungszusammensetzung, enthaltend 3-Aminopropyltriethoxysilan, demineralisiertes H_2O , HNO_3 und eine kolloidale Lösung in Wasser dispergierter SiO_2 -Partikel sowie als Additiv ultrafeines TiO_2 , demineralisiertes H_2O , Cu_5O_4 , Trizinkphosphat $\times 2 \text{H}_2\text{O}$ und AgNO_3 , oder demineralisiertes H_2O , calciniertes Al_2O_3 , Ca-Ionen ausgetauschtes amorphes Silicapulver und mikronisiertes Weisspigment auf Basis von TiO_2 -Rutil, oder eine wässrige Nanosilberdispersion, $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$, Trizinkphosphat $\times 2 \text{H}_2\text{O}$ und demineralisiertes H_2O , oder TiO_2 -Anatas Sol oder