



(10) **DE 103 24 519 B4** 2012.08.16

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **103 24 519.7**  
(22) Anmeldetag: **28.05.2003**  
(43) Offenlegungstag: **11.12.2003**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **16.08.2012**

(51) Int Cl.: **C04B 41/87** (2006.01)  
**C04B 41/84** (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).

|   |  |
|---|--|
| (66) Innere Priorität:<br><b>102 24 110.4</b> <b>29.05.2002</b>             | (72) Erfinder:<br><b>Thierauf, Axel, Dr., 84066, Mallersdorf-<br/>Pfaffenberg, DE; Bauer, Frederike, Dr., 93170,<br/>Bernhardswald, DE; Gast, Eduard, Dr., 84559,<br/>Kraiburg, DE</b> |
| (73) Patentinhaber:<br><b>ERLUS Aktiengesellschaft, 84088, Neufahrn, DE</b> | (56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht<br>gezogene Druckschriften:<br><br><b>DE</b> <b>199 60 091</b> <b>A1</b><br><b>EP</b> <b>1 337 594</b> <b>B1</b>              |
| (74) Vertreter:<br><b>LOUIS, PÖHLAU, LOHRENTZ, 90409, Nürnberg,<br/>DE</b>  |  |

(54) Bezeichnung: **Keramischer Formkörper mit photokatalytischer Beschichtung und Verfahren zur Herstellung desselben**

(57) Hauptanspruch: Keramischer Formkörper aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine poröse oxidkeramische Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung photokatalytisch aktiv ist und eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von 25 m<sup>2</sup>/g bis 200 m<sup>2</sup>/g und eine superhydrophobe Oberfläche aufweist, wobei zwischen oxidkeramischem Basismaterial und photokatalytisch aktiver, poröser oxidkeramischer Beschichtung wenigstens eine Schicht mit Erhebungen angeordnet ist und/oder das oxidkeramische Basismaterial Erhebungen aufweist und/oder die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung als Schicht mit Erhebungen ausgebildet ist, wobei die Erhebungen in einem Bereich von 50 nm bis zu 1500 nm liegen und wobei die photokatalytisch aktive Beschichtung photokatalytisch aktives, oxidkeramisches Material in einer durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von 5 nm bis 100 nm aufweist.

**Beschreibung**

**[0001]** Die Erfindung betrifft einen keramischen Formkörper aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben.

**[0002]** Aus der EP 0 590 477 B1 ist ein Baumaterial bekannt, dass beispielsweise ein Außenwandmaterial oder Dachmaterial sein kann, wobei auf der Oberfläche des Baumaterials ein dünner Metalloxidfilm mit photokatalytischer Wirkung aufgebracht ist. Der Metalloxidfilm wird bevorzugt mittels Sol-Gel-Verfahren aufgebracht. Bevorzugt wird unter Verwendung von Titandioxid sol ein Titandioxid-Dünnschichtmaterial hergestellt. Der aus der EP 0 590 477 B1 bekannte dünne Metalloxidfilm weist desodorierende Antischimmeligenschaften auf.

**[0003]** Der aus der EP 0 590 477 B1 bekannte Metalloxidfilm weist aufgrund seiner filmartigen Struktur eine kleine Oberfläche und mithin eine niedrige katalytische Aktivität auf.

**[0004]** Aus der DE 199 11 738 A1 ist ein mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen dotierter Titandioxid-Photokatalysator bekannt, der einen zu den  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen äquimolaren oder annähernd äquimolaren Gehalt an fünfwertigen Ionen aufweist. Der aus der DE 199 11 738 A1 bekannte, mit  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen dotierte Titandioxid-Photokatalysator wird über Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

**[0005]** Aus der EP 0 909 747 A1 ist ein Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft von Oberflächen, insbesondere der Oberfläche von Dachziegeln, bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser bekannt. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200  $\mu\text{m}$  in verteilter Form auf. Zur Erzeugung dieser Erhebungen wird eine Oberfläche mit einer Dispersion von Pulverpartikeln aus inertem Material in einer Siloxan-Lösung benetzt und das Siloxan anschließend ausgehärtet. Das aus der EP 0 909 747 A1 bekannte Verfahren erlaubt die Herstellung eines keramischen Körpers, der eine Oberfläche aufweist, an der Schmutzpartikel schlecht haften können. Der aus der EP 0 909 747 A1 bekannte keramische Körper verfügt über keinerlei katalytische Aktivität.

**[0006]** Aus der WO 01/79141 A1 ist ein weiteres Verfahren zur Erzeugung einer Selbstreinigungseigenschaft einer Oberfläche sowie ein mit diesem Verfahren hergestellter Gegenstand bekannt. Gemäß diesem Verfahren wird auf eine Oberfläche mittels eines Sol-Gel-Verfahrens eine metallorganische Verbindung des Titanoxids aufgetragen, die Oberfläche getrocknet und anschließend bei höherer Temperatur getempert. Die Oberfläche der Titanoxidschicht kann nachfolgend hydrophobiert werden.

**[0007]** Die DE 199 60 091 A1 betrifft ein keramikhaltiges Dispergat.

**[0008]** Die EP1 337 594 B1 betrifft eine wässrige, photokatalytische Titandioxid-Partikelhaltige Dispersion.

**[0009]** Aufgabe der Erfindung ist es, einen keramischen Formkörper, insbesondere Dachbaustoffe, bereitzustellen, der eine verbesserte Selbstreinigungskraft und eine verbesserte Stabilität, wie beispielsweise verbesserte Abriebbeständigkeit, aufweist.

**[0010]** Eine weitere Aufgabe ist es, ein Verfahren zur Herstellung eines solchen verbesserten keramischen Formkörpers anzugeben.

**[0011]** Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird durch einen keramischen Formkörper gemäß Anspruch 1 gelöst.

**[0012]** Bevorzugte Weiterbildungen des keramischen Formkörpers sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 12 angegeben.

**[0013]** Die Aufgabe wird weiterhin durch ein Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche gemäß Anspruch 13 gelöst.

**[0014]** Bevorzugte Weiterbildungen dieses Verfahrens sind in den abhängigen Patentansprüchen 14 bis 31 angegeben.

**[0015]** Der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte keramische Formkörper weist eine sehr geeignete Porosität und Stabilität auf.

**[0016]** Im Unterschied zu den im Stand der Technik bevorzugt verwendeten Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen wird erfindungsgemäß eine Suspension von photokatalytisch aktivem, oxidkeramischem Pulver mit weiteren Komponenten auf einem oxidkeramischem Basismaterial aufgetragen. Es kommt mithin nicht zur Ausbildung eines Films, sondern zur Ausbildung einer porösen Struktur mit großer spezifischer Oberfläche.

**[0017]** Die ausgebildete Struktur ist eine hochporöse Struktur, d. h. die spezifische Oberfläche der katalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung liegt in einem Bereich von 25  $\text{m}^2/\text{g}$  bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , weiter bevorzugt in einem Bereich von etwa 40  $\text{m}^2/\text{g}$  bis etwa 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . Weiter bevorzugt liegt die spezifische Oberfläche in einem Bereich von 40  $\text{m}^2/\text{g}$  bis etwa 100  $\text{m}^2/\text{g}$ .

**[0018]** Mit einer spezifischen Oberfläche von etwa 50  $\text{m}^2/\text{g}$  wird eine sehr zufriedenstellende ka-

talytische Aktivität der aufgetragenen oxidkeramischen Beschichtung erhalten. Dabei liegt die mittlere Schichtdicke der oxidkeramischen Beschichtung vorzugsweise in einem Bereich von etwa 50 nm bis etwa 50 µm, weiter bevorzugt von etwa 100 nm bis etwa 10 µm. Mit einer Schichtdicke von etwa 1 µm wird eine sehr zufriedenstellende katalytische Aktivität erhalten.

**[0019]** Mit der erfindungsgemäßen photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung werden auf dem keramischen Formkörper sich ablagernde(r) bzw. einlagernde(r) Schimmel, Pilzhypen, Pflanzenwuchs, beispielsweise Moos, Algen etc., bakterielle Verunreinigungen, etc. photochemisch abgebaut und entfernt. Die photokatalytische Aktivität der porösen oxidkeramischen Beschichtung ist äußerst vorteilhaft bei Umgebungstemperatur ausreichend, um die genannten Stoffe bzw. Verunreinigungen zu oxidieren und somit abzubauen. Die oxidierten Substanzen weisen ein vermindertes Haftungsvermögen auf und werden bei Beregnung bzw.

**[0020]** Berieselung mit Wasser leicht von der Oberfläche des erfindungsgemäßen Formkörpers abgespült.

**[0021]** Es wird vermutet, dass die photokatalytisch aktive Beschichtung zum einen unmittelbar auf die organischen Verschmutzungsstoffe bzw. Verunreinigungen oxidativ einwirken kann. Zum anderen wird angenommen, dass die oxidative Wirkung der photokatalytisch aktiven Beschichtung mittelbar durch die Erzeugung von Sauerstoff-Radikalen erfolgt, die nachfolgend die Verschmutzungsstoffe bzw. Verunreinigungen oxidieren und mithin abbauen.

**[0022]** Die Selbstreinigungswirkung des erfindungsgemäßen keramischen Formkörpers wird dadurch gesteigert, indem unter der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen bzw. Vertiefungen angeordnet ist und/oder indem die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung selbst eine Oberflächenstruktur mit Erhebungen und Vertiefungen aufweist.

**[0023]** Es hat sich gezeigt, dass keramische Oberflächenstrukturen mit Erhebungen, vorzugsweise mit einer vorgegebenen Verteilungsdichte, über eine überraschende Selbstreinigungseigenschaft verfügen. Die Erhebungen können weiterhin hydrophobiert sein, so dass die Anhaftung von hydrophilen Verschmutzungsstoffen bzw. Verunreinigungen weiter stark verringert wird.

**[0024]** Die Erhebungen können durch Aufbringung von partikulärem Material auf dem keramischen Basismaterial gebildet werden. Als partikuläres Material wird hierbei vorzugsweise temperaturbeständiges,

gemahlene Material verwendet, das vorzugsweise aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus gemahlendem Gestein, Schamotte, Ton, Minerale, Keramikpulver wie SiC, Glas, Glasschamotte und Mischungen davon bestehen. Selbstverständlich kann als partikuläres Material auch TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> und/oder Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verwendet werden. Dabei haben sich Partikel mit einer Größe in einem Bereich von bis zu 1500 nm, vorzugsweise von 50 nm bis 700 nm, als sehr geeignet erwiesen. Weiterhin ist ein Partikelgrößenbereich von 50 nm bis 200 nm sehr bevorzugt.

**[0025]** Bevorzugt ist, dass die Erhebungen bzw. Vertiefungen Höhen bzw. Tiefen in einem Bereich von bis zu 1500 nm, vorzugsweise von 50 nm bis 700 nm, weiter bevorzugt von 50 nm bis 200 nm, aufweisen. Somit können die Erhebungen auch unter Aggregation oder Agglomeration von kleineren Partikeln gebildet werden.

**[0026]** Das partikuläre Material kann hierbei unter Verwendung von Haftmitteln an dem keramischen Basismaterial fixiert werden. Beispielsweise können als Haftmittel Polysiloxane verwendet werden, die das partikuläre Material zum einen an der Oberfläche des oxidkeramischen Basismaterials fixieren und zum anderen die hergestellte Beschichtung mit einer superhydrophoben Oberfläche versehen. Das Haftmittel, beispielsweise das Polysiloxan, wird im Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei der Herstellung der Suspension zugesetzt.

**[0027]** Selbstverständlich können auch andere Haftmittel, vorzugsweise organischer Natur, wie beispielsweise Carboxymethylcellulose verwendet werden.

**[0028]** Bei einem Brennen des keramischen Formkörpers, das üblicherweise in einem Bereich von mehr als 300°C bis 1100°C durchgeführt wird, wird das zur Erzeugung von Erhebungen verwendete partikuläre Material mit einer Temperatur beaufschlagt, die zu einem oberflächlichen Erweichen der Partikeloberflächen führt, so dass sich eine sinterähnliche Verbindung zwischen dem partikulärem Material und dem oxidkeramischen Basismaterial ausbildet. Hierbei können beispielsweise auch die Sinteremperatur absenkende Flussmittel zugesetzt werden.

**[0029]** Dem Fachmann sind aus den EP 0 909 747 A1, EP 00 115 701 A1 und EP 1 095 923 A2 verschiedenartige Möglichkeiten zur Befestigung von partikulärem Material auf einer keramischen Oberfläche bekannt. Die Inhalte der EP 0 909 747 A1, EP 00 115 701 A1 und EP 1 095 923 A2 werden hiermit unter Bezugnahme aufgenommen.

**[0030]** Vorzugsweise werden zur Bildung der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Be-

schichtung photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien verwendet, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon besteht.

**[0031]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die vorgenannten photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Materialien auch in dem oxidkeramischen Basiskörper enthalten sein.

**[0032]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das photokatalytisch aktive, oxidkeramische Material in der Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wahlweise in Kombination mit weiteren oxidkeramischen Materialien. Als sehr geeignet haben sich beispielsweise Mischungen aus Titandioxid und Siliziumdioxid, Titandioxid und Aluminiumdioxid, Aluminiumdioxid und Siliziumdioxid als auch aus Titandioxid, Aluminiumdioxid und Siliziumdioxid erwiesen.

**[0033]** Als Titandioxid wird hierbei vorzugsweise Titandioxid mit Anatas-Struktur verwendet. Als Aluminiumoxid wird bevorzugt Aluminiumoxid C verwendet, das kristallographisch der  $\delta$ -Gruppe zuzuordnen ist und über eine starke oxidationskatalytische Wirkung verfügt.

**[0034]** Geeignetes Aluminiumoxid C ist bei der Degussa AG, Deutschland, erhältlich. Beispielsweise hat sich AEROSIL® COK 84, eine Mischung von 84% AEROSIL® 200 und 16% Aluminiumoxid C, als sehr verwendbar bei der vorliegenden Erfindung erwiesen.

**[0035]** Bei Verwendung von  $\text{TiO}_2$  in der oxidkeramischen Beschichtung ist bevorzugt, dass das  $\text{TiO}_2$  wenigstens teilweise in der Anatas-Struktur, vorzugsweise zu wenigstens 40 Gew.-%, bevorzugt zu wenigstens 70 Gew.-%, weiter bevorzugt zu wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , vorliegt.

**[0036]** Als sehr geeignet hat sich  $\text{TiO}_2$  erwiesen, das in einer Mischung aus 70–85 Gew.-% Anatas bzw. 30–15 Gew.-% Rutil vorliegt.

**[0037]** Vorzugsweise wird das bei der vorliegenden Erfindung verwendete  $\text{TiO}_2$  durch Flammenhydrolyse von  $\text{TiCl}_4$  als hochdisperses  $\text{TiO}_2$  erhalten, welches vorzugsweise eine Partikelgröße von 15 nm bis 30 nm, vorzugsweise 21 nm aufweist.

**[0038]** Beispielsweise kann hierfür das unter der Bezeichnung Titandioxid P 25 von der Degussa AG, Deutschland erhältliche Titandioxid verwendet werden, das aus einem Anteil von 70% Anatasform und 30% Rutil besteht. Äußerst vorteilhaft absorbiert Titandioxid in der Anatasform UV-Licht mit Wellenlän-

gen von kleiner als 385 nm. Rutil absorbiert UV-Licht mit einer Wellenlänge von kleiner als 415 nm.

**[0039]** Der erfindungsgemäße keramische Formkörper weist eine superhydrophobe Oberfläche auf.

**[0040]** Es hat sich gezeigt, daß die Selbstreinigungseigenschaft der Oberfläche deutlich verbessert werden kann, wenn die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit einer superhydrophoben Oberfläche versehen wird. Die oxidierten organischen Verschmutzungsstoffe werden noch leichter durch Beregnung oder Berieselung mit Wasser von der Oberfläche heruntergespült.

**[0041]** Unter einer superhydrophoben Oberfläche wird im Sinne der Erfindung eine Oberfläche mit einem Randwinkel von wenigstens  $140^\circ$  für Wasser verstanden. Der Randwinkel kann an einem auf eine Oberfläche gegebenen Wassertropfen mit einem Volumen von 15  $\mu\text{l}$  auf herkömmliche Art und Weise bestimmt werden.

**[0042]** Vorzugsweise beträgt der Randwinkel wenigstens  $150^\circ$ , weiter bevorzugt  $160^\circ$ , noch weiter bevorzugt wenigstens  $170^\circ$ .

**[0043]** Die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung kann unter Verwendung von Ormoceren, Polysiloxan, Alkylsilan und/oder Fluorsilan hydrophobiert werden.

**[0044]** Vorzugsweise wird eine Mischung aus  $\text{SiO}_2$  und Fluorsilan aufgebracht, wodurch eine superhydrophobe Oberfläche bereitgestellt wird. Diese Hydrophobierung bzw. Bereitstellung einer superhydrophoben Oberfläche ist äußerst vorteilhaft für die Selbstreinigungseigenschaft des erfindungsgemäßen Formkörpers.

**[0045]** Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist die superhydrophobe Oberfläche Erhebungen auf. Diese Erhebungen können bei Aufbringung des Hydrophobierungsmittels erzeugt werden, indem dem Hydrophobierungsmittel partikuläres Material zugemischt wird und diese Mischung nachfolgend auf die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung aufgebracht wird.

**[0046]** Wenn die Oberfläche mit den vorstehend angegebenen Hydrophobierungsmitteln hydrophobiert ist, darf die Temperatur nicht über  $300^\circ\text{C}$  erhöht werden, da es dann zu der bereits oben erwähnten thermischen Zersetzung der Hydrophobierungsmittel kommen kann.

**[0047]** Im Sinne der Erfindung erfolgt daher ein Härten durch Brennen nur dann, wenn noch keine superhydrophobe Oberfläche auf der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung aufge-

bracht wurde. Wurde Polysiloxan als Haftmittel verwendet und nachfolgend der Formkörper durch Brennen gehärtet, muß regelmäßig die Oberfläche noch einmal hydrophobiert werden, wenn eine superhydrophobe Oberfläche auf der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung bereitgestellt werden soll.

**[0048]** Vorzugsweise liegt der keramische Formkörper als Dachziegel, Ziegel, Klinker oder Fassadenwand vor.

**[0049]** Bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen keramischen Formkörpers liegt das in Schritt (b) verwendete photokatalytisch aktive, oxidkeramische Pulver in einer nanodispersen Form vor. Hierbei hat sich Partikelgrößenbereich des oxidkeramischen Pulvers in einem Bereich von 5 nm bis 100 nm, weiter bevorzugt von 10 nm bis 50 nm, als sehr geeignet erwiesen.

**[0050]** Zur Herstellung des erfindungsgemäßen keramischen Formkörpers wird aus oxidkeramischem Pulver, Stellmittel und/oder Haftmittel sowie einer Flüssigphase unter Mischen eine bevorzugt homogene Suspension bereitgestellt. Diese Suspension kann in einer gewünschten Schichtdicke auf das oxidkeramische Basismaterial aufgebracht werden.

**[0051]** Die Suspension kann beispielsweise durch Gießen, Streichen, Sprühen, Schleudern, etc. auf das keramische Basismaterial aufgebracht werden. Selbstverständlich kann das oxidkeramische Basismaterial auch in die Suspension eingetaucht werden.

**[0052]** Vorzugsweise wird die Suspension in einer solchen Schichtdicke aufgebracht, dass nach dem Trocknen und/oder Brennen ein keramischer Formkörper mit einer photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung in einer Dicke von 50 nm bis 50 µm, vorzugsweise 100 nm bis 10 µm, erhalten wird. Die Schichtdicke der ungetrockneten Suspension liegt üblicherweise in einem Bereich von 0,5 µm bis 100 µm.

**[0053]** Bei dem oxidkeramischen Basismaterial kann es sich um einen Grünkörper (ungebranntes Keramikmaterial) oder um vorgebranntes oder gebranntes Keramikmaterial handeln.

**[0054]** Als Stellmittel werden organische Viskositätsregler, beispielsweise Carboxymethylcellulose, verwendet. Diese Viskositätsregler verleihen der Suspension eine geeignete Viskosität, damit diese zuverlässig auf dem keramischen Basismaterial in der gewünschten Schichtdicke aufgebracht werden kann. Äußerst vorteilhaft verbrennt das organische Stellmittel, vorzugsweise die Carboxymethylcellulose, wenn das Härten der Schicht durch Brennen in einem Temperaturbereich von mehr als 300°C bis 1100°C er-

folgt. Durch das Verbrennen des organischen Stellmittels wird die Ausbildung einer porösen Struktur in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung begünstigt. Dabei verbrennt das organische Stellmittel vorzugsweise vollständig und vorzugsweise rückstandsfrei unter Ausbildung einer porösen Struktur.

**[0055]** Das Brennen der in Schritt (c) ausgebildeten Schicht kann zum einen durch Brennen des Formkörpers in einem Brennofen oder in einer Brennkammer bei einer Temperatur von mehr als 300°C bis 1100°C erfolgen. Weiterhin erfolgt das Brennen vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 700°C bis 1100°C.

**[0056]** Das Trocknen erfolgt bei einer wesentlich tieferen Temperatur als das Brennen. Das Trocknen erfolgt üblicherweise in einem Temperaturbereich von 50°C bis 300°C, vorzugsweise von 80°C bis 100°C. In diesem Temperaturbereich wird eine aufgetragte superhydrophobe Beschichtung nicht zerstört bzw. abgebaut.

**[0057]** Bei Verwendung von Haftmittel wird der Suspension vorzugsweise Polysiloxan zugesetzt, das die Haftung des oxidkeramischen Pulvers an dem oxidkeramischen Basismaterial unterstützt. Polysiloxan führt neben seiner Haftwirkung auch zu einer Hydrophobierung der Struktur. Darüber hinaus bewirkt das Zusetzen von Haftmittel, wie beispielsweise Polysiloxan, auch eine Erhöhung der Viskosität der in Schritt (b) des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Suspension. Somit muss bei einem Zusetzen von Haftmittel zu der Suspension in Schritt (b) nicht notwendigerweise ein Stellmittel zugegeben werden. Die unter Verwendung von Haftmittel eingestellte Viskosität kann ausreichen, so dass in Schritt (c) die Suspension auf dem keramischen Basismaterial unter Ausbildung einer Schicht aufgebracht werden kann.

**[0058]** Als Flüssigphase wird vorzugsweise Wasser verwendet.

**[0059]** Wahlweise kann dieser Suspension dann auch noch ein Hydrophobierungsmittel zugegeben werden, so dass die Superhydrophobierung der oxidkeramischen Oberfläche in dem gleichen Verfahrensschritt erfolgt. Bei dieser Verfahrensvariante darf das Härten dann nur durch Trocknen erfolgen, damit keine thermische Zersetzung der superhydrophoben Oberfläche eintritt.

**[0060]** Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst auf dem oxidkeramischen Basismaterial das oben genannte partikuläre Material zur Erzeugung von Erhebungen aufzubringen und mittels Haftmittel und/oder Sinterung an der Oberfläche des keramischen Basismaterials zu fixieren, diese so bereit

gestellte, Erhebungen aufweisende Oberfläche unter Verwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einer photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung zu versehen und nachfolgend eine superhydrophobe Oberfläche auf der photokatalytisch aktiven Beschichtung zu erzeugen.

[0061] Als Hydrophobierungsmittel werden vorzugsweise anorganisch-organische Hybridmoleküle wie beispielsweise Siloxane, insbesondere Polysiloxane, verwendet. Weiterhin haben sich als Hydrophobierungsmittel, Ormocere, Alkylsilane und/oder Fluorsilane als geeignet erwiesen.

[0062] Die Hydrophobierungsmittel können durch ein geeignetes Verfahren, beispielsweise Sprühen, Gießen, Schleudern, Bestreuen etc. aufgebracht werden. Beispielsweise kann unter Verwendung einer, bevorzugt wässrigen, Flüssigphase zunächst eine Hydrophobierungslösung oder -suspension hergestellt werden.

[0063] Dieser Hydrophobierungslösung oder -suspension können wahlweise noch partikuläre Materialien zugesetzt werden, wenn in der superhydrophoben Oberfläche Erhebungen erzeugt werden sollen. Diese Hydrophobierungslösung oder -suspension kann dann auf die oben beschriebene herkömmliche Art und Weise aufgebracht werden.

[0064] Unter einer superhydrophoben Oberfläche wird im Sinne der Erfindung eine superhydrophobe Schicht verstanden, wobei der Randwinkel für Wasser wenigstens  $140^\circ$ , vorzugsweise  $160^\circ$ , weiter bevorzugt  $170^\circ$ , beträgt.

[0065] Weiterhin kann nach Aufbringung der in Schritt (b) hergestellten Suspension auf das oxidkeramische Basismaterial vor dem Brennen auch ein Vortrocknungsschritt durchgeführt werden. Bei diesem Vortrocknungsschritt kann die Flüssigphase, vorzugsweise Wasser, durch Verflüchtigung entfernt werden. Dies kann beispielsweise durch Erwärmung, beispielsweise in einem Umluftofen oder Strahlungs-ofen erfolgen. Selbstverständlich können auch andere Trocknungsverfahren, beispielsweise Mikrowellentechnik, verwendet werden.

[0066] Der Vortrocknungsschritt hat sich als vorteilhaft erwiesen, um eine Reißbildung bzw. ein Reißen der aus der Suspension entstehenden Beschichtung beim Brennen zu vermeiden.

[0067] Nach dem Brennen kann dann eine superhydrophobe Oberfläche auf die vorstehend beschriebene Art und Weise aufgebracht werden.

[0068] Nach dem Brennschritt und der gegebenenfalls durchgeführten Hydrophobierung kann bei einer bevorzugten Ausführungsform eine Nachbehand-

lung der hergestellten photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung durchgeführt werden. Die Nachbehandlung erfolgt durch Einstrahlung von Laserlicht, NIR- oder UV-Licht. Durch diese Nachbehandlung kann die Haftung zwischen der photokatalytisch aktiven Beschichtung und dem oxidkeramischen Basismaterial verbessert werden.

[0069] Es hat sich gezeigt, dass der erfindungsgemäße keramische Formkörper neben einer verbesserten Selbstreinigungseigenschaft eine verbesserte mechanische Stabilität besitzt. Äußerst vorteilhaft haftet die katalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit gegebenenfalls superhydrophober Oberfläche sehr fest und zuverlässig an dem keramischen Basismaterial. Somit wird diese Beschichtung, wenn sie beispielsweise auf Dachziegeln aufgebracht ist, nicht bei einem Begehen des Daches abgerieben oder zerstört.

### Patentansprüche

1. Keramischer Formkörper aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Formkörper eine poröse oxidkeramische Beschichtung aufweist, wobei die Beschichtung photokatalytisch aktiv ist und eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  und eine superhydrophobe Oberfläche aufweist, wobei zwischen oxidkeramischem Basismaterial und photokatalytisch aktiver, poröser oxidkeramischer Beschichtung wenigstens eine Schicht mit Erhebungen angeordnet ist und/oder das oxidkeramische Basismaterial Erhebungen aufweist und/oder die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung als Schicht mit Erhebungen ausgebildet ist, wobei die Erhebungen in einem Bereich von  $50 \text{ nm}$  bis zu  $1500 \text{ nm}$  liegen und wobei die photokatalytisch aktive Beschichtung photokatalytisch aktives, oxidkeramisches Material in einer durchschnittlichen Partikelgröße im Bereich von  $5 \text{ nm}$  bis  $100 \text{ nm}$  aufweist.

2. Keramischer Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine spezifische Oberfläche in einem Bereich von  $40 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist.

3. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die mittlere Schichtdicke der Beschichtung in einem Bereich von  $50 \text{ nm}$  bis  $50 \text{ }\mu\text{m}$  liegt.

4. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen durch an dem oxidkeramischem Basismaterial fixiertes partikuläres Material gebildet sind.

5. Keramischer Formkörper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das partikuläre Material temperaturbeständiges gemahlene Material ist.

6. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien umfasst, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon besteht.

7. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das oxidkeramische Basismaterial des Formkörpers photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien enthält, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon besteht.

8. Keramischer Formkörper nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass das in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  zu wenigstens 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , in der Anatas-Struktur vorliegt.

9. Keramischer Formkörper nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das in der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial enthaltene  $\text{TiO}_2$  zu wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , in der Anatas-Struktur vorliegt.

10. Keramischer Formkörper nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das  $\text{TiO}_2$  in einer Mischung aus 70 Gew.-% Anatas und 30 Gew.-% Rutil vorliegt.

11. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die superhydrophobe Oberfläche der Beschichtung unter Verwendung von Ormoceren, Polysiloxan, Alkylsilan und/oder Fluorsilan bereitgestellt ist.

12. Keramischer Formkörper nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Formkörper ein Dachziegel, Ziegel, Klinker oder eine Fassadenwand ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Formkörpers aus oxidkeramischem Basismaterial mit bei Beregnung oder Berieselung mit Wasser selbstreinigender Oberfläche, wobei der Formkörper eine photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit einer spezifischen Oberfläche in einem Bereich von  $25 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) Bilden wenigstens einer Schicht mit Erhebungen in einem Bereich von 50 bis zu 1500 nm auf dem oxidkeramischen Basismaterial,

b) Bereitstellen einer Suspension durch Mischen von photokatalytisch aktivem, oxidkeramischem Pulver, organischem Viskositätsregler und/oder Polysiloxan sowie einer Flüssigphase, wobei das photokatalytisch aktive, oxidkeramische Pulver Partikel im Bereich von 5 nm bis 100 nm umfasst,

c) Aufbringen der Suspension auf das mit der Schicht mit Erhebungen versehene oxidkeramische Basismaterial unter Ausbildung einer Schicht,

d) Härten der in Schritt c) hergestellten Schicht durch Brennen bei einer Temperatur von mehr als  $300^\circ\text{C}$  bis  $1100^\circ\text{C}$  unter Ausbildung der photokatalytisch aktiven, porösen oxidkeramischen Beschichtung

e) sowie Hydrophobieren der gehärteten Beschichtung unter Bereitstellung einer superhydrophoben Oberfläche.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass im Schritt (b) zusätzlich partikuläres Material zugemischt wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Erhebungen durch Fixieren von partikulärem Material auf dem oxidkeramischen Basismaterial gebildet werden.

16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass als partikuläres Material temperaturbeständiges gemahlene Material zugemischt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass partikuläres Material mit einer mittleren Partikelgröße in einem Bereich bis zu 1500 nm zugemischt wird.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass als organischer Viskositätsregler Carboxymethylcellulose verwendet wird.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt (b) als Flüssigphase Wasser verwendet wird.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftung zwischen photokatalytisch aktiver Beschichtung und oxidkeramischem Basismaterial verbessert wird, indem die in Schritt (c) hergestellte photokatalytisch aktive, poröse oxidkeramische Beschichtung mit Laserlicht, NIR- oder UV-Licht bestrahlt wird.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt (b) verwendete photokatalytisch aktive, oxidkeramische Pulver Materialien umfasst, die aus der Gruppe aus-

gewählt werden, die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon besteht.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass in dem oxidkeramischen Basismaterial des Formkörpers photokatalytisch aktive, oxidkeramische Materialien enthalten sind, die aus der Gruppe ausgewählt werden, die aus  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  und Mischungen davon besteht.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das in Schritt (b) verwendete photokatalytisch aktive, oxidkeramische Pulver Partikel im Bereich von etwa 10 nm bis etwa 50 nm umfasst.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial  $\text{TiO}_2$  eingesetzt wird, das zu wenigstens 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , in der Anatas-Struktur vorliegt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial  $\text{TiO}_2$  eingesetzt wird, das zu wenigstens 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an  $\text{TiO}_2$ , in der Anatas-Struktur vorliegt.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass in dem photokatalytisch aktiven, oxidkeramischen Pulver und/oder in dem oxidkeramischen Basismaterial  $\text{TiO}_2$  eingesetzt wird, das in einer Mischung aus 70 Gew.-% Anatas und 30 Gew.-% Rutil vorliegt.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (c) bereitgestellte Schicht vor dem Brennen in Schritt (d) durch Verflüchtigung der Flüssigphase wenigstens teilweise vorgetrocknet wird.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass zur Hydrophobierung ein anorganisch-organisches Hybridmolekül verwendet wird.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass zur Hydrophobierung Ormocere, Alkylsilan und/oder Fluorsilan verwendet wird.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung einer superhydrophoben Oberfläche mit Erhebungen

bei der Hydrophobierung partikuläres Material zuge-  
setzt wird.

31. Verfahren nach einem Ansprüche 13 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass der keramische Formkörper als Dachziegel, Ziegel, Klinker oder als Fassadenwand hergestellt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen