



(10) **DE 10 2011 087 060 A1** 2013.05.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 087 060.1**

(22) Anmeldetag: **24.11.2011**

(43) Offenlegungstag: **29.05.2013**

(51) Int Cl.: **C04B 41/50** (2011.01)

C03C 17/25 (2011.01)

C03C 17/22 (2011.01)

C09D 1/00 (2011.01)

(71) Anmelder:
n-tec GmbH, 84051, Essenbach, DE

(72) Erfinder:
Interwies, Jan, 84028, Landshut, DE

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

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

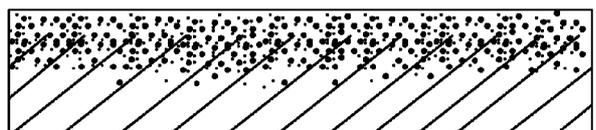
DE 10 2008 060 800 A1

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Lösung oder Suspension zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats,
Verwendung derselben und damit hergestellter Formgegenstand**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Behandlungslösung oder -suspension und ein Verfahren zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats sowie nach dem Verfahren hergestellte Gegenstände, insbesondere mit rutschfest, verschmutzungshemmend, abrieboptimiert, kratzfest, Wärme reflektierend, selbstreinigend und/oder Bewuchs hemmend oder allgemein antimikrobiell ausgebildeter Oberfläche.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lösung oder Suspension zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats, die Verwendung derselben und einen damit hergestellten Formgegenstand, insbesondere eine Behandlungslösung oder -suspension zum Behandeln der Oberfläche von Substraten wie Fliesen, Dachziegeln, Glas, insbesondere Glasscheiben, Beton, Keramik, Sanitärkeramik, oder Steinzeug.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Seit geraumer Zeit sind Verfahren zum Verändern der Oberflächeneigenschaften verschiedener Materialien und Substrate aus den unterschiedlichsten Bereichen von besonderem Interesse. Mit Hilfe solcher Verfahren sollen den Oberflächen z. B. Schmutz abweisende, photokatalytische, rutschhemmende, Wärme reflektierende, Bewuchs hemmende oder allgemein antimikrobielle, kratzfeste, hochabriebfeste oder Kombinationen dieser Eigenschaften verliehen werden.

[0003] Es ist allgemein bekannt, dass viele mineralische Oberflächen mit Flusssäure angegriffen werden und dies wird zur Oberflächenmodifikation genutzt. Bei diesen Verfahren kommt es jedoch ausschließlich zum Materialabtrag. Da kein weiterer Reaktionspartner eingebracht wird, der mit der Oberfläche reagiert, können derartige Verfahren zum Verbessern der Rutschfestigkeit von Oberflächen genutzt werden, haben jedoch den Nachteil, dass sie die Oberfläche trüben und dass mit gefährlicher Flusssäure gearbeitet werden muss.

[0004] Auch ein teilweises Abtragen der Oberfläche durch Laserbehandlung zum Erhöhen der Rutschfestigkeit durch Strukturieren der Oberfläche wird durchgeführt. Hierbei ist allerdings nachteilig, dass es sich um eine aufwändige Methode der Nachbearbeitung handelt. Zudem bedingt diese Verfahrensweise eine Erhöhung der Schmutzempfindlichkeit, einen Materialverlust, und Effekte wie sichtbare Strukturierung, Mattierung bzw. Trübung.

[0005] Eine weitere Möglichkeit, v. a. bei unglasierten keramischen Gegenständen die Oberflächeneigenschaften zu verändern, kann die Veränderung der Zusammensetzung der Pressmasse durch Zuschlag eines funktionalisierenden Materials sein. Von Nachteil dabei ist jedoch, dass das funktionalisierende Material im gesamten Gegenstand verteilt wird. D. h. es bedarf eines hohen Materialeinsatzes, wobei ein Teil des funktionalisierenden Materials sich verfahrensbedingt in Bereichen im Inneren des Gegenstandes verteilt, der für die Oberflächeneigenschaften keine Rolle spielt. Zudem muss der funktionalisierende Stoff die Brenntemperatur beim Brennen des Gegenstands aushalten ohne sich in unerwünschter Weise zu verändern.

[0006] Bei glasierten oder mit einer Engobe beschichteten keramischen Gegenständen wird die Glasur oder Engobe zum Verändern der Oberflächeneigenschaften beispielsweise mit einem funktionalisierenden Stoff versetzt. Hierbei ist ebenfalls ein höherer Materialeinsatz erforderlich, da funktionalisierendes Material in der gesamten Glasur bzw. Engobe verteilt wird. Zudem muss vom funktionalisierenden Stoff ebenfalls die Brenntemperatur der Glasur oder Engobe ausgehalten werden.

[0007] Schließlich kann eine zusätzliche funktionelle Beschichtung auf die Oberfläche aufgebracht werden. Dadurch wird aber eine Oberflächenschicht gebildet, die beschädigt und unterwandert werden kann. Die Optik des Gegenstandes wird i. d. Regel beeinflusst, z. B. verändert sich der Glanzgrad oder der Farbeindruck. Es kann auch zu verstärkter Reflexion von Licht unter bestimmten Winkeln durch die Zusätzliche Grenzfläche kommen.

[0008] Angesichts der Nachteile, die die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren aufweisen ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Beschichtungslösung oder -suspension zum Beschichten eines mineralischen Substrats anzugeben, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile weitestgehend vermeidet und insbesondere auch gegenüber Stand der Technik wirtschaftliche Vorteile bietet.

[0009] Es ist ferner Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren anzugeben, bei dem die erfindungsgemäße Beschichtungslösung oder -suspension Anwendung findet sowie einem nach dem Verfahren hergestellten Gegenstand.

Beschreibung der Erfindung

[0010] Die Aufgaben der vorliegenden Erfindung werden allgemein durch eine Behandlungslösung oder -suspension gemäß dem beigefügten Anspruch 1 sowie einem Verfahren gemäß Anspruch 9 und einem Formge-

genstand gemäß Anspruch 15 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der entsprechenden rückbezogenen Ansprüche.

[0011] Die Erfindung vermeidet die Nachteile des Stands der Technik, in dem sie eine Behandlungslösung oder -suspension zur Verwendung in einem Verfahren zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats bereitstellt, das die Oberfläche des Gegenstandes nachträglich, mit geringem Materialeinsatz und durch Brennen bei, im Vergleich zum keramischen Brennen, verminderter Temperatur funktionalisiert und dabei im Gegenstand selbst eine modifizierte Schicht erzeugt, die fest mit dem Gegenstand verbunden ist.

[0012] In einer alternativen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird das Verfahren zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats so durchgeführt, dass die erfindungsgemäße Behandlungslösung oder -suspension vor dem keramischen Brennen des mineralischen Substrats, also auf den Grünling, aufgebracht und im Anschluss das zum Erhalt des Endprodukts erforderliche Brennen, gegebenenfalls nach einem Trocknen des so behandelten Grünlings, durchgeführt wird. Eine weitere Temperaturbehandlung oder ein Erwärmen kann dann unterbleiben, wodurch im Vergleich zu anderen, z. B. glasierten, Endprodukten bei der Herstellung vorteilhafter Weise ein energieintensiver Verfahrensschritt eingespart wird.

[0013] Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigefügten Figuren und auf die Ausführungsbeispiele näher erläutert. Es zeigen:

[0014] Fig. 1 einen schematischen Schnitt durch einen nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Gegenstand mit modifizierter Oberfläche und

[0015] Fig. 2 einen schematischen Schnitt durch einen nach dem Stand der Technik beschichteten Gegenstand.

[0016] Die Behandlungslösung oder -suspension enthält kolloidale und/oder gelöste Stoffe und es wurde gefunden, dass es nach der anschließenden Erwärmung oder Temperaturbehandlung zu einer besonders festen Bindung des aufgetragenen Materials in der Oberfläche bzw. in der oberen Schicht des Substrats kommt. Das zeigt sich durch eine extrem hohe Abriebbeständigkeit im PEI-Test, ein 1938 von dem Porcelain Enamel Institute in den USA entwickeltes Testverfahren, mit dem heute standardisiert mit Schleif- und Sandstrahlprüfungen der Widerstand gegen Abrasion von Bodenfliesen bestimmt wird, und einer extrem hohen Beständigkeit gegenüber Säuren und Laugen. Dabei werden in beiden Eigenschaften Ergebnisse erreicht, die weit über das hinausgehen, was man von einer aufgetragenen Schicht bestehend aus den reinen, gelösten und/oder kolloidalen Stoffen erwarten würde. Der Effekt tritt besonders dann auf, wenn die Zusammensetzung der Oberfläche des Gegenstandes in Kombination mit der Zusammensetzung des Beschichtungsmaterials in etwa der Zusammensetzung eines besonders beständigen Glases, einer besonders beständigen Keramik oder auch eines besonders beständigen Kompositmaterials, das sowohl keramische wie auch glasartige Anteile enthält, entspricht. Dies wird durch Zugabe von nachfolgend in Zusammenhang mit weiteren vorteilhaften Ausgestaltungen des erfindungsgemässen Verfahrens näher beschriebenen Netzwerkbildnern und/oder Stabilisatoren und/oder Netzwerkwandlern erreicht. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Behandlungslösung oder -suspension daher ein oder mehrere Stabilisatoren und/oder Netzwerkwandler. Die Anbindung an das Substrat findet überraschender Weise bei einer Temperatur statt, die zum Teil mehrere hundert Grad Celsius unter der Temperatur liegt, bei der ein entsprechend zusammengesetztes Bulk-Glas oder eine entsprechende Keramik schmelzen würde. Zur Vermeidung von Missverständnissen ist anzumerken, dass dieser Effekt in Bezug auf ein entsprechendes Glas oder eine entsprechende Keramik beschrieben ist, sich aber allgemein im Rahmen der vorliegenden Erfindung zeigt. So zum Beispiel auch bei einer Temperatur, die unter der Brenntemperatur für die Glasur einer Fliese liegt oder unter der Brenntemperatur einer Keramik oder von Steingut und auch unterhalb der Brenntemperatur für keramische Überzüge bzw. sich deren Einbrenndauer stark verkürzt.

[0017] In Bezug auf die angestrebte Zusammensetzung der modifizierten Oberfläche wird die Zusammensetzung der Suspension komplementär zur Zusammensetzung der Oberfläche oder oberen Schicht des Substrats im Ausgangszustand gewählt. Auch wird die Zusammensetzung der Suspension so gewählt, dass es bei der anschließenden Temperaturbehandlung zu einer Reaktion zwischen den Bestandteilen der Suspension und den in der Oberfläche bereits enthaltenen Netzwerkbildnern, Stabilisatoren oder Netzwerkwandlern kommt.

[0018] Die Abstimmung des Anteils der Inhaltsstoffe in der Beschichtungssuspension wird nachfolgend erläutert und erfolgt auf der Grundlage von verschiedenen Gesichtspunkten.

[0019] Das Netzwerk bzw. Gitter der Oberflächenschicht wird hauptsächlich durch SiO_2 bestimmt. Die netzwerk wandelnden Erdalkalimetalloxide, Zinkoxid und Boroxid bewirken ein Absenken der Viskosität des Glases bzw. des Erweichungspunkts und sorgen dadurch für einen besseren Verlauf und glattere Oberflächen. Bei zu hohem Gehalt mindern diese Stoffe jedoch die chemische Stabilität der resultierenden Oberfläche. Der Boroxid-Gehalt in der Oberfläche sollte daher erfindungsgemäß nicht über 40% liegen, bevorzugt im Bereich von 15–30%. Chemisch dauerhaft beständige Gläser werden bei einem Siliziumdioxidgehalt von über 60% erreicht. Die chemische und mechanische Beständigkeit der Oberfläche kann durch den Zusatz von Al_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 weiter verbessert werden. Um eine entsprechende Zusammensetzung in der Oberfläche zu erhalten, wird das Beschichtungsmaterial, d. h. die Beschichtungslösung oder -suspension, erfindungsgemäß in Hinblick auf die Oberflächenzusammensetzung bzw. die Zusammensetzung der oberen Schicht des Substrats angepasst. Der Begriff „Schicht“ bezeichnet dabei nicht notwendiger Weise eine klassische Schicht, die z. B. durch eine Phasengrenze erkennbar ist, sondern insbesondere auch einen oberen, oder allgemein aussenliegenden, Bereich des Substrats mit einer gewissen, in das Innere des Substrats gerichteten räumlichen Ausdehnung.

[0020] In diesem Zusammenhang ist besonders hervorzuheben, dass die Modifikation der Oberfläche bzw. der oberen Schicht des Substrats erfindungsgemäß durch die Feinverteilung der in einer Behandlungslösung oder -suspension enthaltenen Bestandteile erzielt wird. Im Gegensatz zu einer klassischen Glasur sind die Bestandteile der erfindungsgemäßen Suspension deutlich feinteiliger, bevorzugt mit einem mittleren Durchmesser $D_{50} < 100$ nm, insbesondere oder besonders bevorzugt mit einem mittleren Teilchendurchmesser $D_{50} < 50$ nm. Dadurch wird eine Reaktion oder Umsetzung dieser Bestandteile mit der obersten Schicht des Substrats ermöglicht, die eine Umbildung der Struktur der obersten Schicht zur Folge hat. Durch diese Umbildung der Struktur ändern sich die Oberflächeneigenschaften und lassen sich durch die geeignete Wahl der Bestandteile der Behandlungslösung oder -suspension wie gewünscht beeinflussen.

[0021] Es wurde in experimentell bestätigt, dass silikatische Oberflächen mit Beschichtungssuspensionen, d. h. mit Beschichtungslösungen oder -suspensionen, behandelt werden können, die lediglich einen geringen oder gar keinen SiO_2 -Gehalt aufweisen und es trotzdem zu chemikalienbeständigen Oberflächen kommt. Das kann dadurch erklärt werden, dass auf Grund der geringen Tiefe, in der die Oberflächenmodifizierung erfolgt, das in der Substratoberfläche, also das in der oberen Substratschicht enthaltene Silizium als Siliziumquelle ausreicht und ggf. ein Zuführen von Netzwerkwandlern zum Modifizieren im Prinzip ausreicht.

[0022] Bei nicht-silikatischen Oberflächen, beispielsweise aus Al_2O_3 , muss die Beschichtungslösung oder -suspension dagegen SiO_2 und ggf. Netzwerkwandler enthalten, damit es schon bei niedrigen Temperaturen zu einer Verschmelzung mit der Oberfläche kommt.

[0023] Folgende Tabelle 1 zeigt beispielhaft die typische Zusammensetzung einer erfindungsgemäßen Behandlungslösung oder -suspension für die Verwendung auf Glas und glasierten Oberflächen.

Tabelle 1:

	Anteil im Substrat	Anteil im Beschichtungsmaterial
SiO_2	40–100%	0–50%
Al_2O_3	0–30%	0–70%
B_2O_3	0–20%	0–90%
MgO, CaO, BaO, Li_2O , Na_2O , K_2O	0–20%	0–60%
TiO_2 , ZrO_2	0–20%	0–90%
ZnO	0–10%	0–30%

[0024] Auf unglasierten Oberflächen oder siliziumfreien, technischen Keramiken muss die Behandlungslösung oder -suspension unter anderem auf den geringeren Siliziumanteil angepasst werden.

[0025] Eine entsprechende Zusammensetzung einer solchen Behandlungslösung oder -suspension ist beispielhaft in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

	Anteil im Substrat	Anteil im Beschichtungsmaterial
SiO ₂	0–60%	10–100%
Al ₂ O ₃	30–100%	0–30%
B ₂ O ₃	0–20%	0–50%
MgO, CaO, BaO, Li ₂ O, Na ₂ O	0–20%	0–90%
TiO ₂ , ZrO ₂	0–20%	0–80%
ZnO	0–10%	0–30%

[0026] Die in den Tabellen angegebenen Werte beziehen sich auf die zum Herstellen verwendeten Feststoffe bzw. die entsprechenden Feststoffanteile und sind als erläuternde Beispiele und nicht als absolute Werte anzusehen. Es soll mit diesen Angaben erläutert werden, dass z. B. bei Glasoberflächen erfindungsgemäss weniger SiO₂ in der Beschichtungszusammensetzung enthalten ist, da eine Reaktion oder Umsetzung mit dem in dem Substrat vorhandenen SiO₂ erfolgt, das SiO₂ bei der Reaktion also aus dem Glas „geholt“ wird.

[0027] Bei Keramiken liegt weniger SiO₂ im Substrat vor, dafür mehr Al₂O₃, was wiederum heißt, dass mehr SiO₂ oder z. B. B₂O₃ im Veredlungsmaterial, d. h. in der Beschichtungszusammensetzung, benötigt wird.

[0028] Die Abstimmung der reaktiven Stoffe erfolgt im Hinblick auch auf die gewünschten Eigenschaften der modifizierten Oberfläche: Eine Erhöhung des Anteils von Aluminium, Zirkonium und Bor in der Oberflächenschicht führt bei silikatischen Untergründen zu einer Erhöhung der Oberflächenhärte.

[0029] Eine hohe Borkonzentration begünstigt dabei das Anlösen bzw. Aufschmelzen des Untergrunds, das führt zu relativ glatten, kratzfesten und hoch abriebfesten Oberflächen.

[0030] Durch geeignete Wahl der reaktiven Stoffe kann zudem der pH-Wert der Oberfläche, der beim Kontakt mit Feuchtigkeit entsteht, eingestellt werden. Saure Oxide senken den pH-Wert der Oberfläche dauerhaft und machen die Oberfläche damit antimikrobiell. Durch basische Oxide kann der pH-Wert der Oberfläche angehoben werden, was den Bewuchs durch Schimmel, Moos und Algen unterdrückt.

[0031] Eine geeignete Suspension für die Bewuchs hemmende oder allgemein antimikrobielle Ausrüstung von regulärem Floatglas enthält eine Kombination aus Borsäure in Verbindung mit Alkalimetalloxiden, Kupfer und/oder einer Zink- oder Zinnquelle.

[0032] Es ist daher allgemein bevorzugt der Behandlungslösung oder -suspension ferner ein oder mehrere Netzwerkbildner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus SiO₂, GeO₂, P₂O₃ und B₂O₃, und/oder ein oder mehrere Stabilisatoren, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Al₂O₃, SnO, TiO₂, ZrO₂, FeO, Fe₂O₃ und MnO, und/oder ein oder mehrere Netzwerkwandler, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus BaO, CaO, K₂O, Li₂O und, Na₂O, hinzugefügt wird bzw. werden.

[0033] Der Zuschlag von SiO₂, GeO₂ und B₂O₃ führt zur verstärkten Bildung einer Schmelzphase. Mit z. B. P₂O₅ kann die Oberfläche sauer eingestellt werden, was antibakteriell wirkt. Mit BaO, CaO, K₂O, Li₂O und, Na₂O kann der pH-Wert der Oberfläche angehoben werden, das verhindert den Bewuchs durch Moos und Algen.

[0034] Neben den oben genannten reaktiven Stoffen können zusätzlich weitere funktionalisierende Materialien in der Suspension enthalten sein. Zur Bewuchs verhindernden Ausrüstung können Kupfer, Silber, Zinn und/oder Zink in metallischer Form oder in Form ihrer Salze verwendet werden. Die Metalle werden bei der Verwendung in Verbindung mit den reaktiven Stoffen in die glasartige oder teilkristalline Struktur fest eingebaut und sorgen damit für einen dauerhaften Schutz vor Bewuchs durch Mikroorganismen. Durch das Eindringen und das Verteilen der antimikrobiellen Substanzen in der die Struktur der modifizierten Oberflächenschicht wird eine hohe Depotwirkung erreicht. Allgemein werden auf diese Weise dem Substrat gewisse antiseptische Eigenschaften verliehen, die nicht durch rasches Auswaschen der antimikrobiellen Substanzen verringert werden, sondern dauerhaft wirken. Auf diese Weise dauerhaft antimikrobiell ausgerüstete Oberflächen unterbin-

den die Verbreitung von Bakterien, da sie ihr Wachstum hemmen, und werden durch Moos und Schimmel nicht bewachsen.

[0035] Das Einbringen von Titan führt bei geeigneter Temperaturführung bei der Nachbehandlung zur Ausbildung von Anataskristallen und damit zu photokatalytischer Aktivität und Hydrophilie der Oberfläche.

[0036] Wird Titandioxid in der Modifikation Anatas in die Oberflächenschicht eingebracht, entsteht eine Oberfläche, die photokatalytische Aktivität zeigt. Beim reinen Anatas liegt die Wellenlänge des Lichts, das den photokatalytischen Effekt bewirkt, im UV-Bereich, entsprechend der Bandlücke von Anatas von 3,2 eV. Durch geeignete Dotierung kann die Bandlücke von Anatas jedoch in den sichtbaren Bereich verschoben werden. Als geeignete Dotierungsmittel haben sich die Elemente Bor, Aluminium, Kalzium, Magnesium, Barium, Silizium, Kohlenstoff, Schwefel, Stickstoff sowie Elemente aus der Gruppe der Übergangsmetalle erwiesen.

[0037] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Vorläufer für die Bildung von Anataskristallen der Behandlungslösung oder -suspension kolloidales amorphes Titanhydroxid bzw. kolloidale amorphe Hydrate von Titandioxid zugesetzt. Erst im Laufe der Oberflächenreaktion kommt es zur Ausbildung von Anataskristallen aus diesen Verbindungen. Bei dieser Kristallisation kann eine Dotierung, beispielsweise mit Bor, das als Netzwerkwandler zugesetzt ist, in-situ erfolgen. Für diese Kristallisation wird unter den angegebenen Verfahrensparametern eine Zeit von mindestens einigen Minuten benötigt.

[0038] Allgemein ist anzumerken, dass Anatas entweder bereits im kolloidalen System vor der Applikation vorliegt, oder die Kristalle in bzw. aus der Schmelze während des Sinter- und Schmelzprozesses wachsen, was vorteilhafter Weise durch Wärmeeintrag und Zeit gesteuert werden kann.

[0039] Gleiches gilt auch für die Dotierung. Diese kann in der Schmelze durch thermodynamische Vorgänge vereinfacht und höchst effektiv von statten gehen. Die Dotierungen können durch die Schmelzphasen- oder Sinterreaktionen in die Struktur eingebaut werden.

[0040] Eine andere, unabhängige und ebenfalls allgemein bevorzugte Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst daher, dass der Behandlungslösung oder -suspension ferner ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Silber, Zinn, Zink und Titan, in metallischer Form oder in Form eines entsprechenden Salzes hinzugefügt wird bzw. werden.

[0041] Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung der erfindungsgemäßen Behandlungslösung oder -suspension führt in allen seinen verschiedenen Ausgestaltungen zu einem Gegenstand mit einer in ihren Eigenschaften veränderte Oberfläche, wobei es vorteilhafter Weise nicht zur Ausbildung einer aufliegenden Schicht auf dem Gegenstand kommt, die durch eine Phasengrenze zu erkennen wäre, sondern zu einer Modifizierung der oberen räumlichen Schicht des Gegenstandes selbst. Die Modifizierung betrifft eine an der Außenseite des Gegenstandes liegenden Schichtbereich, dessen Übergang in den Gegenstand graduell und senkrecht zur Oberfläche verläuft.

[0042] Zur Verhinderung der Sedimentation und damit zur Erhöhung der Lagerstabilität der Suspension können stabilisierende oberflächenaktive Substanzen oder Rheologieadditive verwendet werden.

[0043] Durch geeignete Tenside werden kolloidale Teilchen elektrostatisch, sterisch oder elektrosterisch stabilisiert; geeignete Dispergieradditive sind z. B. Polyacrylsäure, modifizierte Polyacrylsäure bzw. modifizierte Polyacrylate, z. B. erhältlich unter dem Handelsnamen Disperbyk 191 der Fa. Byk-Chemie GmbH, oder modifizierte Polyether, z. B. Tego Dispers 651 der Firma Evonik Tego Chemie GmbH. verwendet werden. Als zur Stabilisierung gegen Sedimentation geeignete Rheologieadditive haben sich Xanthan und/oder modifizierte Harnstoffe, z. B. Byk 420 der Fa. Byk-Chemie GmbH, erwiesen, da diese ein thixotropes Verhalten bewirken und somit bei geeigneter Dosierung eine Sedimentation verhindern, die Verarbeitungviskosität aber nur geringfügig heraufsetzen.

[0044] Die Partikelgröße einer Suspension, bei der die Partikel eine Größenverteilung aufweisen, kann durch den mittleren Teilchendurchmesser D50 angegeben werden.

[0045] Es wurde gefunden, dass für die kolloidale Behandlungslösung oder -suspension ein mittlerer Teilchendurchmesser D50 von 0,1 nm bis 500 nm, vorzugsweise von 0,1 nm bis 100 nm, stärker bevorzugt 0,1 nm bis 50 nm, zu guten Ergebnissen führt. Durch die Wahl von Partikeln in diesem Größenbereich wird die Penetration der Behandlungslösung oder -suspension in die Poren erleichtert und die die Oberflächenreaktion

beschleunigt. Lediglich für die rutschhemmende Ausrüstung der Oberflächen hat sich der Einsatz von Partikeln mit einem D50 von größer 50 nm, bevorzugt im Bereich von 50 nm bis 2000 nm als vorteilhaft erwiesen, da beim Einsatz von kleineren Partikeln die gewünschte Mikrorauhigkeit nicht erreicht wird. Für eine rutschhemmende Ausrüstung werden gröber Partikel, d. h. Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 im Bereich von 50 bis 2000 nm zusätzlich zu den vorstehend beschriebenen, feineren Partikeln eingesetzt.

[0046] Grundsätzlich wird kann die Teilchengröße der gröberen Partikel in dem vorstehend genannten Bereich frei gewählt und insbesondere in Hinblick auf spezielle Anforderungen angepasst werden. Aufgrund der resultierenden Oberflächenrauigkeit ist für eine Anwendung des Endprodukts im Innenbereich allgemein bevorzugt, wenn die gröberen, zusätzlich enthaltenen Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser D50 von 50 nm bis 500 nm aufweisen. Hierdurch wird eine ausreichende Rutschhemmung bei gleichzeitig vertretbarem Anschmutzverhalten erzielt. Für eine Anwendung des Endprodukts im Aussenbereich, bei dem allgemein eine stärkere Rutschhemmung gewünscht ist und das Anschmutzverhalten von geringerer Bedeutung ist, ist allgemein bevorzugt, dass die gröberen, zusätzlich enthaltenen Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser D50 von 500 nm bis 2000 nm aufweisen.

[0047] Durch die geringe Partikelgröße der Stoffe in der Behandlungslösung oder -suspension werden zunächst die Poren der Oberfläche des zu behandelnden Substrats gefüllt. Zudem kommt es nach dem Auftrag zunächst zur Ausbildung einer dünnen Lage auf der Oberfläche, die im Verlauf der Reaktion während des anschließenden Erwärmens abreagiert. Auf Grund der hohen Reaktivität der Inhaltsstoffe mit der Oberfläche und der geringen Schichtdicke werden im Vergleich zu klassischen Glasuren oder Engoben kürzerer Einbrennzeiten benötigt, was einen bedeutenden verfahrenstechnischen und wirtschaftlichen Vorteil darstellt.

[0048] In einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung betrifft die Erfindung somit neben der beschriebenen Behandlungslösung oder -suspension ein Verfahren zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats mit den Verfahrensschritten

Aufbringen einer wässrigen oder alkoholischen Behandlungslösung oder -suspension, enthaltend ein oder mehrere Netzwerkbildner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 und B_2O_3 oder einer Vorläuferverbindung derselben, wobei die Behandlungslösung oder -suspension kolloidale Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 1 nm bis 2000 nm aufweist, auf das mineralische Substrat und Erwärmen des Substrats mit der darauf aufgebrachtten Behandlungslösung oder -suspension.

[0049] In einer anderen, bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Behandlungslösung oder -suspension unter Verwendung von 0,5 bis 5%-iger Salpetersäure, bevorzugt 0,5 bis 2%-iger Salpetersäure, stärker bevorzugt 1%-iger Salpetersäure, hergestellt und zunächst das Aluminiumisopropoxid zu der Salpetersäure gegeben und gerührt. Dann wird die Borsäure nach 30 bis 90 Minuten, bevorzugt 50 bis 70 Minuten, zugegeben.

[0050] In einer weiteren, bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Behandlungslösung oder -suspension allgemein unter Verwendung von 0,05 bis 0,10 mol/l, bevorzugt 0,07 bis 0,08 mol/l, stärker bevorzugt 0,0764 mol/l, Aluminiumisopropoxid und von 0,10 bis 0,50 mol/l, bevorzugt 0,20 bis 0,30 mol/l, stärker bevorzugt 0,23 mol/l, Borsäure hergestellt.

[0051] Die erfindungsgemäße Behandlungslösung oder -suspension ist in ausreichendem Maß lagerstabil und kann über mehrere Wochen bis Monate nach ihrer Herstellung gelagert werden. Das Aufbringen derselben auf das zu behandelnde Substrat erfolgt nach herkömmlichen auf dem vorliegenden Gebiet allgemein bekannten Beschichtungsverfahren wie Sprühen, Tauchen, Walzen und Drucken und bedarf daher keiner näheren Erläuterung.

[0052] Das Auftragen der erfindungsgemäßen Behandlungslösung oder -suspension erfolgt allgemein bei einer Substrattemperatur im Bereich von ungefähr Raumtemperatur bis ungefähr 250°C, bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von etwa 140 bis 200°C, vor oder nach dem keramischen Brennen des Substrats. Bei der nachfolgenden Wärmebehandlung wird das Substrat dann, bevorzugt nachdem das in der Behandlungslösung oder -suspension enthaltene Wasser durch Trocknen entfernt wurde, auf eine Temperatur im Bereich zwischen etwa 350°C und 950°C erwärmt, bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von etwa 600°C bis 850°C. Bei dieser Temperatur erfolgt die Reaktion der in der Behandlungslösung oder -suspension enthaltenen Bestandteile mit dem Substrat unter Bildung einer gegenüber dem Ausgangssubstrat veränderten Oberflächenschicht. Dabei finden Migrationsvorgänge innerhalb der Oberfläche, d. h. in der oberen räumlichen Schicht des Substrats statt, die zur Ausbildung der veränderten (Gitter)struktur führen. Diese Temperaturbehandlung

wird allgemein für einen Zeitraum von etwa einer Minute bis zu etwa 30 Minuten durchgeführt, bevorzugt 1 bis 5 Minuten.

[0053] Das vorstehend als bevorzugt beschriebene Trocknen ist aber in jedem Fall optional und muss nicht notwendiger Weise als separater Verfahrensschritt durchgeführt werden. Es kann auch während des abschließenden Schritts des Erwärms erfolgen, z. B. gesteuert durch eine entsprechende zeitliche Temperaturführung.

[0054] Gemäss einer anderen, unabhängigen vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird die erfindungsgemässe Behandlungslösung oder -suspension auf einen Grünling, d. h. ein ungebranntes mineralisches Substrat, aufgetragen. Anschliessend wird der so behandelte Grünling wie üblich einer entsprechenden Temperaturbehandlung wie einem keramischen Brennen unterworfen. Das Auftragen erfolgt dabei bei einer Substrattemperatur im Bereich von etwa Raumtemperatur bis etwa 120°C. Hierdurch lässt sich vorteilhafter Weise der energieintensive Verfahrensschritt einer zusätzlichen Temperaturbehandlung wie eines Brennens einer Glasur oder Engobe vollständig einsparen. Diese Verfahrensweise ist daher besonders wirtschaftlich und ressourcenschonend.

[0055] Es ist nochmals besonders hervorzuheben, dass es die Leistung der vorliegenden Erfindung ist eine Behandlungslösung oder -suspension geschaffen zu haben, mit der es aufgrund der Feinstverteilung der in selbiger enthaltenen Bestandteile möglich ist die Oberfläche durch Veränderungen der (Gitter)strukturen in dem obersten Bereich des Substrats bei im Vergleich zum Auftragen einer herkömmlichen Beschichtung in Form einer Glasur oder Engobe niedrigeren Temperaturen zu erzielen und auch den Materialaufwand deutlich herabzusetzen und gegebenenfalls sogar auf einen energieintensiven Verfahrensschritt vollständig zu verzichten.

[0056] Dieser Sachverhalt, d. h. die Veränderung innerhalb des Oberflächenbereichs des Substrats durch das erfindungsgemässe Verfahren im Vergleich zum Aufbringen einer Beschichtung etwa in Form einer Glasur ist in den Fig. 1 und Fig. 2 dargestellt, wobei aus Fig. 1 die erfindungsgemässe Oberflächenmodifikation zu entnehmen ist und Fig. 2 den erwähnten Stand der Technik wiedergibt.

[0057] Ein nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellter Formgegenstand ist ebenfalls Teil der vorliegenden Erfindung, insbesondere ein Formgegenstand, bei dem die Veränderung der Oberfläche graduell von der Außenseite des Formgegenstands in Innenrichtung und ohne ausgebildete Phasengrenze verläuft.

[0058] In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Formgegenstand eine Oberfläche auf, die rutschfest, verschmutzungshemmend, abrieboptimiert, kratzfest, Wärme reflektierend, selbstreinigend und/oder Bewuchs hemmend oder allgemein antimikrobiell ausgebildet ist.

[0059] Beispiele für erfindungsgemässe Gegenstände sind:

Glasierte und unglasierte, polierte, geläppte, satinierte Bodenfliesen, die durch eine erfindungsgemässe Behandlung in ihrer Rutschhemmung verbessert werden

Wand und Bodenfliesen die antibakterielle und photokatalytische Eigenschaften aufweisen

Sanitärkeramik die hydrophile und antibakterielle Eigenschaft aufweist

Tonkeramik wie, Dachziegel oder Mauerziegel, die dauerhaft gegen Bewuchs geschützt sind

Fassadenfliesen, Fassdengläser die dauerhaft gegen Bewuchs geschützt sind und einer dauerhaft hydrophile, photokatalytisch aktive Oberfläche aufweisen

Wärmereflektierende Bodenbeläge, Wandbeläge und Fassaden aus Keramik, Glas oder Naturstein

[0060] Zusammenfassend ermöglicht es die vorliegende Erfindung vorteilhafter Weise die Modifikation der Oberfläche eines mineralischen Substrats, bei der keine Grenzfläche zwischen der Oberfläche und dem Gegenstand ausgebildet wird. Neben den bereits erwähnten Vorteilen vermeidet dies die Nachteile einer Beschichtung, die unterwandert werden oder bei mechanischer Beanspruchung des Gegenstandes abplatzen oder abgerieben werden kann.

[0061] Ein weiterer Vorteil ist, dass das Aussehen oder die optische Erscheinung der Schicht nicht verändert wird. Zum einen ist die modifizierte Oberflächenschicht in sich sehr homogen, so dass es zu keiner Trübung kommt, zum anderen vermeidet das Fehlen einer Grenzfläche zwischen Beschichtung und Gegenstand unerwünschte Reflexionen. Mögliche Unterschiede im Brechungsindex verlaufen graduell und senkrecht zu Oberfläche.

[0062] Schließlich ist anzumerken, dass das Auftragen von Flüssigkeiten und anschließende thermische Behandlung Standard in der Keramikindustrie ist. Es müssen somit keine weiteren Anlagen zur Nachbearbeitung geführt oder zusätzliche, aufwendige Verfahrensschritte durchgeführt werden.

[0063] Die vorstehend allgemein beschriebene Erfindung wird nachfolgend anhand von besonderen Ausführungsbeispielen zum besseren Verständnis näher beschrieben. Wie bei allen %-Angaben in der Beschreibung handelt es sich auch bei den entsprechenden Angaben in den Beispielen und in den beigefügten Ansprüchen um Angaben in Gewichtsprozent, außer es ist ausdrücklich anders angegeben.

Allgemeine Verfahrensbeschreibung:

[0064] Auf Fliesen wird, z. B. direkt nach dem keramischen Brennen, eine erfindungsgemäße Behandlungslösung oder -suspension aufgetragen. Dies kann durch Spritzapplikation mit handelsüblichen Lackierautomaten erfolgen. Anschließend erfolgt eine erneute Temperaturbehandlung für einen Zeitraum von ein bis 30 Minuten, bevorzugt bei 1 bis 5 Minuten, bei 500 bis 950°C, bevorzugt bei 600 bis 850°C. Vorteilhaft ist es, den Gegenstand allgemein bei einer Temperatur im Bereich von 0°C bis 250°C zu beschichten. Besonders bevorzugt wird das Substrat durch Aufheizen auf eine Temperatur bis zu 120°C gebracht, bzw. nach dem keramischen Brand durch Abkühlen, auf eine Temperatur von 140°C bis 200°C bevor die Behandlungslösung oder -suspension aufgetragen wird.

Beispiele

Beispiel 1

[0065] Zu 1 Liter einer 1%igen Salpetersäure werden unter Rühren 15,6 g (0,0764 mol) Aluminiumisopropoxid gegeben und die Mischung wird weiter gerührt. Nach einer Stunde werden 14,2 g (0,230 mol) Borsäure zugegeben. Diese Suspension von reaktiven Stoffen ist für die Behandlung einer Fliese mit Glasur oder Keramik geeignet und kann mit weiteren funktionellen Stoffen versetzt werden.

Beispiel 2

[0066] In der Suspension aus Beispiel 1 werden zusätzlich 0,35 g Kupfer(II)-Chlorid-Dihydrat gelöst. Die Mischung wird per Fließbecherpistole mit einem Zerstäubungsdruck von 6 bar mit ca. 20 g/m² auf 150°C heiße Fliesen appliziert. Nach 10 minütiger Temperaturbehandlung bei 950°C wird eine Fliese erhalten, die dauerhaft gegen den Bewuchs von Moos und gegen mikrobiologische Besiedlung geschützt ist.

Beispiel 3

[0067] Zur Beschichtungssuspension aus Beispiel 1 werden pro Liter zusätzlich 3,2 g einer Suspension von Titandioxid (Aerodisp W 740 X, Fa. Evonik) unter Rühren zugegeben. Anschließend wird wie in Beispiel 2 verfahren. Das Ergebnis ist eine Fliese, die nicht nur dauerhaft in ihrer Rutschfestigkeit verbessert ist, sondern auch dauerhaft hydrophil und damit leichter zu reinigen ist.

[0068] Aerodisp W 740 X: Kolloidales TiO₂ in Wasser mit einer mittleren Teilchengröße von < 100 nm und einem Feststoffgehalt von 40%

Beispiel 4

[0069] Zur Beschichtungssuspension aus Beispiel 1 werden pro Liter zusätzlich 20 g Zirconium-n-propoxid gegeben und gerührt, wobei sich zunächst ein Niederschlag bildet, der sich bei weiterem Rühren jedoch wieder auflöst. Das Auftragen dieser Suspension erfolgt analog zu Beispiel 2. Eine entsprechend ausgerüstete Fliese mit silikatischer Glasur weist eine verminderte Oberflächenrauigkeit und eine verbesserte Kratzfestigkeit auf.

Beispiel 5

[0070] Zu einer 1 Liter einer 1%igen Salzsäure werden unter Rühren 13,6 g Indium(III)Nitrat-Hydrat (0,043 mol) gegeben und gerührt. Anschließend werden 14,2 g (0,230 mol) Borsäure und 4,3 g (0,023 mol) Sn(II) Chlorid hinzugegeben und weitergerührt. Die Suspension kann analog zu Beispiel 2 auf Fliesen mit silikatischer Glasur appliziert werden und liefert Oberflächen mit erhöhter Wärmereflektion.

Beispiel 6

[0071] 10 g Titanoxidsulfat werden in einem Liter destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wird langsam 25%ige Ammoniaklösung hinzugegeben, bis das Titan als Hydroxid bzw. hydratisiertes TiO_2 bei pH 8–9 als weißer Niederschlag ausfällt. Der Niederschlag kann durch Filtration abgetrennt und mit destilliertem Wasser gewaschen werden und anschließend in einem Liter 1%iger Salpetersäure aufgenommen und unter Erwärmen auf 80° für mehrere Stunden redispersiert werden. Nach dem Abkühlen werden unter Rühren wie in Beispiel 1 15,6 g (0,0764 mol) Aluminiumisopropoxid und 14,2 g (0,230 mol) Borsäure zugegeben. Die Beschichtungssuspension wird wie in Beispiel 2 beschrieben appliziert und führt zu photokatalytisch aktiven, hydrophilen Schichten.

Beispiel 7

[0072] Für die Behandlung einer Silizium freien Oberfläche wird ein kommerziell erhältliches Kieselöl, z. B. Levasil 300/30%, Fa. Akzo Nobel, auf einen Feststoffgehalt von 2% eingestellt. Zu einem Liter dieser Suspension werden 8,7 g (0,0426 mol) Aluminiumisopropoxid und 12,6 g (0,204 mol) Borsäure gegeben und für ca. eine Stunde gerührt. Die Beschichtungssuspension kann wie in Beispiel 2 appliziert werden.

Beispiel 8

[0073] Zu 1 Liter einer 1%igen Salzsäure werden unter Rühren 13,6 g Indium(III)Nitrat-Hydrat (0,043 mol) gegeben und gerührt. Anschließend werden 14,2 g (0,230 mol) Borsäure und 4,3 g (0,023 mol) Sn(II)Chlorid hinzugegeben und weitergerührt. Dann erfolgt die Zugabe von 8,4 g (0,040 mol) Tetraethylorthosilikat und die Lösung wird für vier Stunden gerührt. Die entstandene Suspension kann analog zu Beispiel 2 auf Fliesen mit silikatischer Glasur appliziert werden und liefert Oberflächen mit erhöhter Wärmereflektion.

Patentansprüche

1. Behandlungslösung oder -suspension zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats, enthaltend ein oder mehrere Netzwerkbildner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus SiO_2 , GeO_2 , P_2O_3 und B_2O_3 oder einer Vorläuferverbindung derselben, wobei die Behandlungslösung oder -suspension kolloidale Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 0,1 nm bis 2000 nm aufweist.

2. Behandlungslösung oder -suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ferner ein oder mehrere Stabilisatoren und/oder Netzwerkwandler, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Al_2O_3 , SnO , TiO_2 , ZrO_2 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , BaO , CaO , K_2O , Li_2O und Na_2O oder einer Vorläuferverbindung derselben enthalten sind.

3. Behandlungslösung oder -suspension nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ferner eine oder mehrere funktionalisierende Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus MoO_2 , Nb_2O_5 , ZnO , In_2O_3 , InO , BN_x , AlN_x und Si_3N_4 oder Vorläuferverbindungen dieser Verbindungen enthalten sind.

4. Behandlungslösung oder -Suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungslösung oder -suspension ferner ein oder mehrere Elemente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kupfer, Silber, Zinn, Zink und Titan, in metallischer Form oder in Form eines entsprechenden Salzes enthält.

5. Behandlungslösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungslösung oder -suspension von einem wässrigen oder alkoholischen Medium gebildet wird.

6. Behandlungslösung oder -suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 5, weiterhin Salpetersäure und/oder Aluminiumisopropoxid enthaltend und/oder Dispergier- und/oder Rheologieadditive.

7. Behandlungslösung oder -suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Behandlungslösung oder -suspension enthaltenen kolloidalen Partikel einen mittleren Teilchendurchmesser D50 von 0,1 nm bis 500 nm aufweisen, insbesondere von 0,1 nm bis 50 nm.

8. Behandlungslösung oder -suspension nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in der Behandlungslösung oder -suspension kolloidale Partikel mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50

von 0,1 nm bis 50 nm neben kolloidalen Partikeln mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 50 nm bis 500 nm oder 500 nm bis 2000 nm enthalten sind.

9. Verfahren zum Behandeln einer Oberfläche eines mineralischen Substrats mit den Verfahrensschritten:

- Aufbringen einer Behandlungslösung oder -suspension nach einem der vorhergehenden Ansprüche auf das mineralische Substrat
- Erwärmen des Substrats mit der darauf aufgetragenen Behandlungslösung oder -suspension.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungslösung oder -suspension bei einer Substrattemperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 250°C erfolgt, bevorzugt bei einer Substrattemperatur von 140 bis 200°C, vor oder nach dem keramischen Brennen des Substrats auf selbiges aufgebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Behandlungslösung oder -suspension bei einer Substrattemperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 120°C vor dem keramischen Brennen des Substrats auf selbiges aufgebracht wird und das Erwärmen ein keramisches Brennen ist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das mineralische Substrat nach dem Aufbringen der Behandlungslösung oder -suspension getrocknet wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Erwärmen des Substrats mit der darauf aufgetragenen Behandlungslösung oder -suspension auf eine Temperatur im Bereich von 350 bis 950°C erfolgt, bevorzugt auf eine Temperatur im Bereich von 600 bis 850°C.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass Fliesen, Ziegel, Dachziegel, Glas, Glasscheiben, Beton, Keramik, Sanitärkeramik und/oder Steinzeug als Substrat verwendet werden.

15. Formgegenstand, hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 9 bis 14.

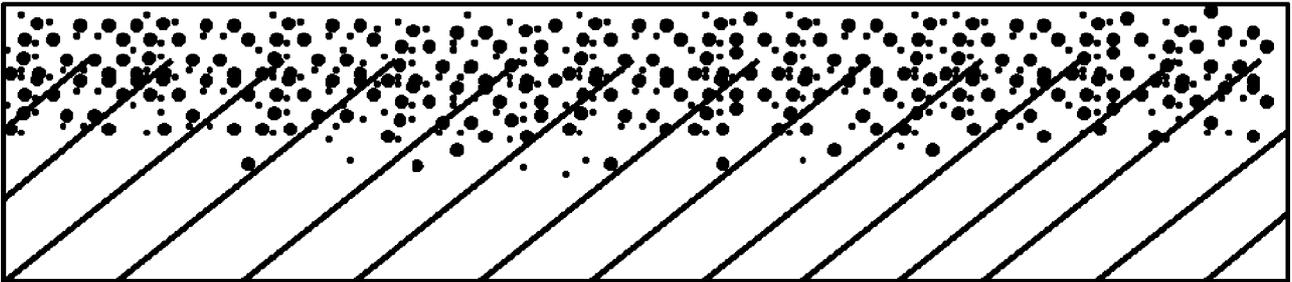
16. Formgegenstand nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Veränderung der Oberfläche graduell von der Aussenseite des Formgegenstands in Innenrichtung und ohne ausgebildete Phasengrenze verläuft.

17. Formgegenstand nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche rutschfest, verschmutzungshemmend, abrieboptimiert, kratzfest, Wärme reflektierend, selbstreinigend, antimikrobiell und/oder Bewuchs hemmend ausgebildet ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Figur 1



Figur 2

