

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 674 611 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.06.2006 Patentblatt 2006/26

(51) Int Cl.:
D06M 23/10 ^(2006.01) **D06M 15/657** ^(2006.01)
D06M 13/517 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **05110588.0**

(22) Anmeldetag: **10.11.2005**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI
SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL BA HR MK YU

(30) Priorität: **27.12.2004 DE 102004062743**

(71) Anmelder:
• **Degussa AG**
40474 Düsseldorf (DE)
• **Carl Freudenberg**
69469 Weinheim (DE)

(72) Erfinder:
• **Oles, Markus, Dr.**
45525, Hattingen (DE)
• **Nun, Edwin, Dr.**
48727, Billerbeck (DE)
• **Hennige, Volker, Dr.**
48249, Dülmen (DE)
• **Mayr, Peter, Dr.**
67705, Trippstadt (DE)
• **Rudek, Peter**
67547, Worms (DE)
• **Schöpping, Gerhard**
69502, Hemsbach (DE)
• **Marg, Uwe**
68150, Aubure (FR)

(54) **Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtigkeit von textilen Flächengebilden, so ausgerüstete textile Flächengebilde sowie deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft textile Flächengebilde mit einer erhöhten Wasserdichtigkeit sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. Überraschenderweise konnte gefunden werden, dass die Wasserdichtigkeit von porösen textilen Flächengebilden dadurch erhöht werden kann, dass eine Beschichtung von hydrophoben

Partikeln mit einer mittleren Partikelgröße von 0,02 bis 100 µm auf die Oberflächen der Fasern aufgebracht wird.

Die textilen Flächengebilde können z.B. als textile Baumaterialien oder zur Herstellung von Zelten, Schirmen oder ähnlichem verwendet werden.

EP 1 674 611 A1

Beschreibung

[0001] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtheit von Materialien, mit diesem Verfahren hergestellte Materialien sowie deren Verwendung.

[0002] Hydrophobe stoffdurchlässige Materialien sind seit langem bekannt. Vor allem Membranen aus Teflon, aber auch aus anderen organischen Polymeren sind hierbei zu nennen. Diese eignen sich für ein großes Anwendungsgebiet, bei dem es darauf ankommt, dass der Stoffdurchgang durch den porösen Werkstoff nur in Form von Gas oder Dampf, nicht aber als Flüssigkeit stattfindet. Hergestellt werden diese Materialien beispielsweise durch Verstrecken von Teflonfolien, wobei kleinste Risse entstehen, die dann den Dampf- bzw. Gasdurchgang zulassen. Durch das hydrophobe Material werden Wassertropfchen zurückgehalten, da sie aufgrund der großen Oberflächenspannung und der fehlenden Benetzbarkeit der Oberflächen der hydrophoben Materialien nicht in die Poren eindringen können.

[0003] Solche hydrophoben Materialien eignen sich für die Gas- und Dampfpermeation, aber auch für die Membranfiltration. Zudem werden sie in vielen Bereich als inerte Filtermaterialien eingesetzt. Ein Nachteil dieser Materialien besteht insbesondere in der relativ komplizierten Herstellung dieser Materialien, die zu relativ hohen Preisen führen und damit eine allgemeine Verbreitung dieser Materialien verhindern.

[0004] Relativ preisgünstige Systeme weisen als Grundmaterialien Gewebe oder Vliese auf. Zur Imprägnierung werden diese üblicherweise mit Flourkohlenwasserstoffen, insbesondere mit Teflon beschichtet. Diese Beschichtung wird üblicherweise als Fluorcarbonausrüstung bezeichnet (Begriff aus der chemischen Reinigung). Die Fluorcarbonausrüstungen hydrophobieren diese textilen Flächengebilde. Durch die Hydrophobierung kann eine erhöhte Wasserdichtheit erzielt werden. Die Technik kann am ehesten der Sol-Gel-Technik zugerechnet werden, da eine monomolekulare Beschichtung erzeugt wird. Die Wasserdampfpermeabilität wird dabei durch die Fluorcarbone nicht oder zumindest nahezu nicht beeinflusst. Die Fluorcarbonausrüstung von Geweben oder Vliesen ist allerdings ebenfalls aufwändig und deshalb teuer.

[0005] Ein günstigeres und einfacher durchzuführendes Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtheit von Materialien ist die Polyurethanbeschichtung von Materialien. Bei dieser Art der Beschichtung werden aber auf den Geweben oder Vliesen Folien ähnliche Beschichtungen aufgebracht, die zwar eine überragende Wasserdichtheit aufweisen, gleichzeitig aber eine Wasserdampfdurchlässigkeit von nahezu Null aufweisen, da die Porosität des Gewebes oder Vlieses verloren geht.

[0006] Es bestand also die Aufgabe ein einfacheres Verfahren bereitzustellen, poröse textile Flächengebilde, also insbesondere Vliese, Gewebe, Gewirke oder Filze wasserdicht auszurüsten, wobei die Wasserdichtheit der

Fasermaterialien möglichst hoch sein sollte und gleichzeitig eine im Vergleich zum unbehandelten Fasermaterial nahezu unveränderte Wasserdampfpermeabilität vorliegen sollte.

[0007] Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Wasserdichtheit textiler Flächengebilde dadurch erhöht werden kann, dass die textilen Flächengebilde bzw. die Fasern der textilen Flächengebilde mit hydrophoben Partikeln beschichtet werden, wie dies z.B. zur Erzielung des Lotus-Effekts bereits praktiziert wird.

[0008] Die Erfindung basiert also auf dem sogenannten Lotus-Effekt, also dem Prinzip der Selbstreinigung, welches allgemein bekannt ist. Zum Erzielen einer guten Selbstreinigung (Superhydrophobizität) einer Oberfläche muss die Oberfläche neben einer sehr hydrophoben Oberfläche auch eine gewisse Rauigkeit aufweisen. Eine geeignete Kombination aus Struktur und Hydrophobie macht es möglich, dass schon geringe Mengen bewegten Wassers auf der Oberfläche haftende Schmutzpartikel mitnehmen und die Oberfläche reinigen (WO 96/04123).

[0009] Stand der Technik ist gemäß EP 0 933 388, dass für solche selbstreinigenden Oberflächen ein Aspektverhältnis von > 1 und eine Oberflächenenergie von weniger als 20 mN/m erforderlich ist. Das Aspektverhältnis ist hierbei definiert als der Quotient von Höhe zur Breite der Struktur. Vorgenannte Kriterien sind in der Natur, beispielsweise im Lotusblatt, realisiert. Die aus einem hydrophoben wachsartigen Material gebildete Oberfläche der Pflanze weist Erhebungen auf, die einige μm voneinander entfernt sind. Wassertropfen kommen im Wesentlichen nur mit den Spitzen der Erhebungen in Berührung. Solche wasserabstoßenden Oberflächen wurden in der Literatur vielfach beschrieben.

[0010] EP 0 909 747 lehrt ein Verfahren zur Erzeugung einer selbstreinigenden Oberfläche. Die Oberfläche weist hydrophobe Erhebungen mit einer Höhe von 5 bis 200 μm auf. Hergestellt wird eine derartige Oberfläche durch Aufbringen einer Dispersion von Pulverpartikeln und einem inerten Material in einer Siloxan-Lösung und anschließendem Aushärten. Die strukturbildenden Partikel werden also durch ein Hilfsmedium am Substrat fixiert.

[0011] WO 00/58410 kommt zu dem Ergebnis, dass es technisch möglich ist, Oberflächen von Gegenständen künstlich selbstreinigend zu machen. Die hierfür nötigen Oberflächenstrukturen aus Erhebungen und Vertiefungen haben einen Abstand zwischen den Erhebungen der Oberflächenstrukturen im Bereich von 0,1 bis 200 μm und eine Höhe der Erhebung im Bereich 0,1 bis 100 μm . Die hierfür verwendeten Materialien müssen aus hydrophoben Polymeren oder dauerhaft hydrophobiertem Material bestehen.

[0012] In DE 101 18 348 werden Polymerfasern mit selbstreinigenden Oberflächen beschrieben, bei denen die selbstreinigende Oberfläche durch Einwirken eines Lösemittels, welches strukturbildende Partikel aufweist, Anlösen der Oberfläche der Polymerfasern durch das

Lösemittel, Anheften der strukturbildenden Partikel an die angelöste Oberfläche und Entfernen des Lösemittels, erhalten wird. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass beim Verarbeiten der Polymerfasern (Spinnen, Stricken etc.) die strukturbildenden Partikel und damit die Struktur, welche die selbstreinigende Oberfläche bewirkt, beschädigt werden können oder unter Umständen sogar ganz verloren gehen können und damit der Selbstreinigungseffekt ebenfalls verloren geht.

[0013] In DE 101 18 346 werden textile Flächengebilde mit selbstreinigender und wasserabweisender Oberfläche, aufgebaut aus mindestens einem synthetischen und/oder natürlichen textilen Basismaterial A und einer künstlichen, mindestens teilweise hydrophoben Oberfläche mit Erhebungen und Vertiefungen aus Partikeln, die ohne Klebstoffe, Harze oder Lacke mit dem Basismaterial A fest verbunden sind, beschrieben, die durch Behandlung des Basismaterials A mit zumindest einem Lösemittel, welches die Partikel ungelöst enthält, und Entfernen des Lösemittels, wobei zumindest ein Teil der Partikel mit der Oberfläche des Basismaterials A fest verbunden werden, erhalten werden.

[0014] Keinem dieser Dokumente konnte aber entnommen werden, dass sich durch Aufbringen von hydrophoben Partikeln bzw. von nicht hydrophoben Partikeln, die nach dem Aufbringen hydrophobiert werden, textile Flächengebilde herstellen lassen, die eine erhöhte Wasserdichtheit aufweisen.

[0015] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtheit von porösen textilen Flächengebilden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass auf die textilen Flächengebilde hydrophobe Partikel oder nicht hydrophobe Partikel, die in einem anschließenden Verfahrensschritt hydrophobiert werden, mit einer mittleren Partikelgröße von 0,02 bis 100 µm durch Aufbringen einer Suspension, die die Partikel in einem Lösemittel aufweist, und anschließendes Entfernen des Lösemittels aufgebracht werden, welche an den Fasern der textilen Flächengebilde fixiert werden und die so die Oberflächen der Fasern mit einer Struktur aus Erhebungen und/oder Vertiefungen ausgerüstet werden, wobei die Erhebungen einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen.

[0016] Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind textile Flächengebilde mit erhöhter Wasserdichtheit, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass die Flächengebilde Fasern aufweisen, die eine hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 25 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 25 µm aufweisen.

[0017] Die erfindungsgemäßen Flächengebilde sind vielseitig verwendbar. Als Membranen haben sie gegenüber herkömmlichen rein organischen Membranen den Vorteil, dass auf Grund der selbstreinigenden Eigenschaften deutlich höhere Standzeiten auf als Membrane ohne selbstreinigende Oberflächen. Durch die Hydrophobierung der Oberflächen der Membrane durch die

hydrophoben Partikel, werden die Poren, insbesondere die Anzahl der Poren sowie deren Größe im wesentlichen nicht durch die Hydrophobierung beeinflusst, weshalb ein erfindungsgemäßes Flächengebilde nahezu dieselben Fluss- bzw. Rückhalteeigenschaften aufweist, wie das entsprechende unbehandelte Flächengebilde (natürlich mit Ausnahme der Durchlässigkeit für Wasser).

[0018] Sowohl textile Flächengebilde als auch Membranen zeichnen sich durch eine hohe Porosität auf. Die Poren oder Löcher können als Kanäle angesehen werden, deren Breite durch die Porengröße und deren Länge durch ihren Weg durch die Membran bzw. das Flächengebilde bestimmt wird. Üblicherweise ist die Länge dieser Kanäle länger als die Dicke der Textilien. Durch diese Kanäle muss Wasser diffundieren.

[0019] Auch als technische Textilien weisen die erfindungsgemäßen Flächengebilde erhebliche Vorteile auf. Die Wasserdampfpermeabilität wird nicht reduziert obwohl die Permeabilität für flüssiges Wasser erheblich verringert wird. Dieser Effekt wird auch bei der Dampfpermeation ausgenutzt, weshalb sich die erfindungsgemäßen Flächengebilde besonders gut als Membran in solchen Verfahren eignen. Das Verfahren zur Herstellung der Flächengebilde hat den Vorteil, dass es auf sehr einfache Weise, z.B. durch Aufsprühen einer Partikelsuspension hergestellt werden kann.

[0020] Das erfindungsgemäße Verfahren sowie mit diesem Verfahren hergestellt textile Flächengebilde werden nachfolgend beschrieben, ohne dass die Erfindung auf diese Ausführungsformen beschränkt sein soll.

[0021] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtheit von porösen textilen Flächengebilden zeichnet sich dadurch aus, dass auf textile Flächengebilde Partikel, insbesondere hydrophobe Partikel oder nicht hydrophobe Partikel, die in einem anschließenden Verfahrensschritt hydrophobiert werden, mit einer mittleren Partikelgröße von 0,02 bis 100 µm durch Aufbringen einer Suspension, die die Partikel ungelöst in einem Lösemittel aufweist, und anschließendes Entfernen des Lösemittels aufgebracht werden, welche an den Fasern bzw. dem Substrat der textilen Flächengebilde fixiert werden und die so die Oberflächen der Fasern bzw. des Substrats mit einer Struktur aus Erhebungen und/oder Vertiefungen ausgerüstet werden, wobei die Erhebungen einen Abstand von 20 nm bis 100 µm und eine Höhe von 20 nm bis 100 µm aufweisen.

[0022] Als textile Flächengebilde können Gewirke, Gewebe, Vliese oder Filze oder Membrane eingesetzt werden. Vorzugsweise weisen solche Flächengebilde eine mittlere Maschenweite bzw. mittlere Porengröße von 0,5 bis 200 µm vorzugsweise von 0,5 µm bis 50 µm und besonders bevorzugt von 0,5 µm bis 10 µm auf.

[0023] Das Aufbringen der Suspension auf zumindest eine Oberfläche des textilen Flächengebildes kann auf verschiedene dem Fachmann bekannte Arten, wie z.B. Aufsprühen, Aufrakeln, Tauchen oder Aufwalzen erfolgen. Vorzugsweise erfolgt das Aufbringen der Partikel durch Tauchen des Flächengebildes in die Suspension

oder durch Aufsprühen der Suspension auf das Flächengebilde. Besonders bevorzugt erfolgt das Aufbringen und fixieren dergestalt, dass die Partikel nicht nur an der Oberfläche des textilen Flächegebildes sondern auch in den Poren oder Maschen des textilen Flächegebildes vorhanden ist. Durch das Vorhandensein der hydrophoben oder hydrophobierten Partikel in den Poren oder Maschen wird eine besonders gute Wasserdichtigkeit erzielt.

[0024] Das Fixieren der Partikel nach dem Aufbringen der Suspension kann auf verschiedene Weise erfolgen. Die einfachste Art besteht darin, dass die Oberfläche der Fasern des textilen Flächegebildes durch das Lösemittel nicht angelöst wird, und nach dem Entfernen des Lösemittels die Partikel an der Oberfläche der Fasern bzw. des Substrats anhaften. Geeignete Lösemittel, die die Oberfläche des zu beschichtenden Gegenstands nicht auflösen, sind z.B. Verbindungen, ausgewählt aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung davon. Für jedes Fasermaterial bzw. Substratmaterial muss jeweils ein geeignetes Lösemittel ausgewählt werden, welches das Fasermaterial nicht löst.

[0025] In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Oberfläche der Fasern durch das Lösemittel angelöst. Nach dem Entfernen des Lösemittels sind die Partikel in der Oberfläche der Fasern verankert. Die Oberfläche, die von einem Lösemittel angelöst wird, weist vorzugsweise Polymere auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Alkenen, cyclischen Alkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, sowie deren Gemische oder Copolymere, auf.

[0026] Als Lösemittel wird bevorzugt zumindest eine als Lösemittel für die entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Mischungen davon eingesetzt. Besonders bevorzugt wird als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für die entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan,

Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen davon eingesetzt.

[0027] Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Dispersion bzw. das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Oberfläche eine Temperatur von -30 °C bis 300 °C, bevorzugt 25 bis 100 °C, aufweist.

[0028] Die eingesetzten Partikel sind vorzugsweise ausgewählt aus Silikaten, Mineralien, Metalloxiden, Metallpulvern, Kieselsäuren, Pigmenten oder Polymeren, ganz besonders bevorzugt aus pyrogenen Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren.

[0029] Die eingesetzten Partikel weisen bevorzugte eine mittlere Partikelgröße von 0,05 bis 30 µm, vorzugsweise von 0,1 bis 10 µm auf. Geeignete Partikel können aber auch einen Durchmesser von kleiner als 500 nm aufweisen oder sich aus Primärteilchen zu Agglomeraten oder Aggregaten mit einer Größe von 0,2 bis 100 µm zusammenlagern.

[0030] Besonders bevorzugte Partikel, welche die Erhebungen bilden, sind solche, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich auf der Oberfläche aufweisen. Dabei weisen die Partikel mit der unregelmäßigen Feinstruktur vorzugsweise Erhebungen bzw. Feinstrukturen mit einem Aspektverhältnis von größer 1, besonders bevorzugt größer 1,5 auf. Das Aspektverhältnis ist wiederum definiert als Quotient aus maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebung. In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden schematisch verdeutlicht. Die Figur Fig. 1 zeigt die Oberfläche eines Flächegebildes **X**, die Partikel **P** aufweist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels **mH**, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Flächegebildes **X** herausragt, und der maximalen Breite **mB**, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen **E**, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung **mH'**, die 2,5 beträgt und der maximalen Breite **mB'**, die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

[0031] Bevorzugte Partikel, die eine unregelmäßige Feinstruktur im Nanometerbereich an der Oberfläche aufweisen, sind solche Partikel, die zumindest eine Verbindung, ausgewählt aus pyrogener Kieselsäure, Fällungskieselsäuren, Aluminiumoxid, Mischoxiden, dotierten Silikaten, Titandioxiden oder pulverförmige Polymeren aufweisen.

[0032] Es kann vorteilhaft sein, wenn die Partikel hydrophobe Eigenschaften aufweisen, wobei die hydrophoben Eigenschaften auf die Materialeigenschaften der an den Oberflächen der Partikel vorhandenen Materialien selbst zurückgehen können oder aber durch eine Behandlung der Partikel mit einer geeigneten Verbindung erhalten werden kann. Die Partikel können vor oder nach dem Aufbringen auf die Oberfläche des Flächengebildes mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet worden sein.

[0033] Zur Hydrophobierung der Partikel vor oder nach dem Aufbringen auf das Flächengebilde können diese mit einer zur Hydrophobierung geeigneten Verbindung z.B. aus der Gruppe der Alkylsilane, der Fluoralkylsilane oder der Disilazane behandelt werden.

[0034] Im Folgenden werden ganz bevorzugte Partikel näher erläutert. Die Partikel können aus unterschiedlichen Bereichen kommen. Beispielsweise können es Silikate sein, dotierte Silikate, Mineralien, Metalloxide, Aluminiumoxid, Kieselsäuren oder Titandioxide, Aerosile oder pulverförmige Polymere, wie z. B. sprühgetrocknete und agglomerierte Emulsionen oder cryogemahlenes PTFE. Als Partikelsysteme eignen sich im Besonderen hydrophobierte pyrogene Kieselsäuren, sogenannte Aerosile®. Zur Generierung der selbstreinigenden Oberflächen ist neben der Struktur auch eine Hydrophobie nötig. Die eingesetzten Partikel können selbst hydrophob sein, wie beispielsweise pulverförmiges Polytetrafluorethylen (PTFE). Die Partikel können hydrophob ausgerüstet sein, wie beispielsweise das Aerosil VPR 411® oder Aerosil R 8200®. Sie können aber auch nachträglich hydrophobiert werden. Hierbei ist es unwesentlich, ob die Partikel vor dem Auftragen oder nach dem Auftragen hydrophobiert werden. Solche zu hydrophobierenden Partikel sind beispielsweise Aeroperl 90/30®, Siperat Kieselsäure 350®, Aluminiumoxid C®, Zirkonsilikat, vanadiumdotiert oder Aeroperl P 25/20®. Bei letzteren erfolgt die Hydrophobierung zweckmäßig durch Behandlung mit Perfluoralkylsilanverbindungen und anschließender Temperung. Besonders bevorzugte Partikel sind die Aerosile® VPLE 8241, VPR411 und R202 der Degussa AG.

[0035] Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde mit erhöhter Wasserdichtigkeit herstellbar, die sich dadurch auszeichnen, dass die Flächengebilde Fasern aufweisen, die eine hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 25 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 25 µm aufweisen.

[0036] Die durch die Partikel gebildete Oberflächenstruktur, die selbstreinigende Eigenschaften aufweisen kann, weist vorzugsweise Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 20 nm bis 25 µm und einem mittleren Abstand von 20 nm bis 25 µm, vorzugsweise mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 10 µm und/oder einem mittleren Abstand von 50 nm bis 10 µm und ganz besonders bevorzugt mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 4 µm

und/oder einen mittleren Abstand von 50 nm bis 4 µm auf. Ganz besonders bevorzugt weisen die erfindungsgemäßen Flächengebilde Fasern mit Oberflächen mit Oberflächen Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 0,25 bis 1 µm und einem mittleren Abstand von 0,25 bis 1 µm auf. Unter dem mittleren Abstand der Erhebungen wird im Sinne der vorliegenden Erfindung der Abstand der höchsten Erhebung einer Erhebung zur nächsten höchsten Erhebung verstanden. Hat eine Erhebung die Form eines Kegels so stellt die Spitze des Kegels die höchste Erhebung der Erhebung dar. Handelt es sich bei der Erhebung um einen Quader, so stellt die oberste Fläche des Quaders die höchste Erhebung der Erhebung dar. Die Partikel liegen vorzugsweise in einem mittleren Abstand zueinander von 0 bis 10 Partikeldurchmessern, vorzugsweise 3 bis 5 Partikeldurchmesser zueinander vor.

[0037] Als Partikel können die oben beschriebenen Partikel vorhanden sein. Die Partikel können auf der Oberfläche der Fasern der textilen Flächengebilde direkt durch physikalische Kräfte fixiert sein oder aber in der Oberfläche der Fasern selbst oder mittels eines Bindersystems. Die textilen Flächengebilde können z.B. Fasern aufweisende Gewirke, Vliese, Gewebe oder Filze oder Membranen sein. Unter Fasern werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Filamente, Fäden oder ähnliche Objekte verstanden, die zu Vliesen, Geweben, Gewirken oder Filzen verarbeitet werden können.

[0038] Ganz besonders bevorzugte textile Flächengebilde weisen ein Polymervlies auf. Die Polymerfasern sind dabei bevorzugt ausgewählt aus Polyacrylnitril, Polyamiden, Polyimiden, Polyacrylaten, Polytetrafluorethylen, Polyester, wie z.B. Polyethylenterephthalat und/oder Polyolefinen, wie z.B. Polypropylen, Polyethylen oder Mischungen dieser Polymere. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Polymerfasern des textilen Flächengebildes einen Durchmesser von 1 bis 25 µm, vorzugsweise von 2 bis 15 µm aufweisen. Sind die Polymerfasern deutlich dicker als die genannten Bereiche, leidet die Flexibilität des Flächengebildes. Sind die Polymerfasern deutlich dünner, nimmt die Reißfestigkeit des textilen Flächengebildes so stark ab, dass eine gewerbliche Nutzung und Weiterverarbeitung nur noch schwer möglich ist.

[0039] Weisen die erfindungsgemäßen Flächengebilde selbstreinigende Eigenschaften auf, so sind diese zurückzuführen auf die Benetzungseigenschaften welche sich durch den Randwinkel, den ein Wassertropfen mit einer Oberfläche bildet. Ein Randwinkel von 0 Grad bedeutet dabei eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Die Messung des statischen Randwinkels erfolgt in der Regel mittels Geräten, bei denen der Randwinkel optisch bestimmt wird. Auf glatten hydrophoben Oberflächen werden üblicherweise statische Randwinkel von kleiner 125 ° gemessen. Die vorliegenden Flächengebilde mit selbstreinigenden Eigenschaften weisen statische Randwinkel von vorzugsweise größer 130 ° auf, bevorzugt größer 140 ° und ganz besonders bevorzugt größer 145 ° auf. Es wurde außerdem gefunden, dass eine Ober-

fläche nur dann gute selbstreinigende Eigenschaften aufweist, wenn diese eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von maximal 10° aufweist, weshalb erfindungsgemäße Flächengebilde mit selbstreinigenden Eigenschaften vorzugsweise eine Differenz zwischen Fortschritt- und Rückzugswinkel von kleiner 10° , vorzugsweise kleiner 5° und ganz besonders bevorzugt kleiner 4° aufweisen. Für die Bestimmung des Fortschrittwinkels wird ein Wassertropfen mittels einer Kanüle auf die Oberfläche gesetzt und durch Zugabe von Wasser durch die Kanüle der Tropfen auf der Oberfläche vergrößert. Während der Vergrößerung gleitet der Rand des Tropfens über die Oberfläche und der Kontaktwinkel wird Fortschrittswinkel bestimmt. Der Rückzugswinkel wird an dem selben Tropfen gemessen, nur wird durch die Kanüle dem Tropfen Wasser entzogen und während des Verkleinerns des Tropfens der Kontaktwinkel gemessen. Der Unterschied zwischen beiden Winkeln wird als Hysterese bezeichnet. Je kleiner der Unterschied ist, desto geringer ist die Wechselwirkung des Wassertropfens mit der Oberfläche der Unterlage und desto besser ist der Lotus-Effekt (die selbstreinigende Eigenschaft).

[0040] Je nach Herstellungsart der erfindungsgemäßen Flächengebilde werden Oberflächenstrukturen auf den Fasern erhalten, die ein unterschiedliches durch die Partikel gebildetes Aspektverhältnis aufweisen. Werden die Partikel in der Oberfläche der Fasern verankert oder werden die Partikel mit einem Bindersystem verankert, so weist die Oberflächenstruktur bevorzugt ein Aspektverhältnis der Erhebungen von größer 0,15 auf. Vorzugsweise weisen die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein Aspektverhältnis von 0,3 bis 0,9 auf, besonders bevorzugt von 0,5 bis 0,8 auf. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als der Quotient von maximaler Höhe zur maximalen Breite der Struktur der Erhebungen.

[0041] Um die genannten Aspektverhältnisse zu erzielen ist es vorteilhaft, wenn zumindest ein Teil der Partikel, vorzugsweise mehr als 50 % der Partikel nur bis zu 90 % ihres Durchmessers in die Oberfläche der Faser bzw. in das Bindersystem eingebettet sind. Die Oberfläche weist deshalb bevorzugt Partikel auf, die mit 10 bis 90 %, bevorzugt 20 bis 50 % und ganz besonders bevorzugt von 30 bis 40 % ihres mittleren Partikeldurchmessers in der Oberfläche bzw. in dem Bindersystem verankert sind und damit mit Teilen ihrer inhärent zerklüfteten Oberfläche noch aus der Oberfläche herausragen. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass die Erhebungen, die durch die Partikel selbst gebildet werden, ein genügend großes Aspektverhältnis von vorzugsweise zumindest 0,15 aufweisen. Auf diese Weise wird außerdem erreicht, dass die fest verbundenen Partikel sehr haltbar mit der Oberfläche der Folie verbunden sind. Das Aspektverhältnis ist dabei definiert als das Verhältnis von maximaler Höhe zu maximaler Breite der Erhebungen. Ein als ideal kugelförmiger angenommener Partikel, der zu 70 % aus der Oberfläche der Faser des Flächengebildes herausragt weist gemäß dieser Definition ein Aspektverhältnis

von 0,7 auf.

[0042] Es kann vorteilhaft sein, wenn das erfindungsgemäße textile Flächengebilde ein zweites oder mehrere, behandelte oder unbehandelte Flächengebilde aufweist, welche auf einer oder beiden Seiten des mit Partikeln ausgerüsteten Flächengebildes vorhanden sind. Die zusätzlich vorhandenen Flächengebilde können mit dem ersten Flächengebilde verbunden sein. Dies kann z.B. durch Verkleben, insbesondere an den Rändern erfolgen. Die Flächengebilde können aber auch mit dem ersten Flächengebilde aber auch untereinander vernäht oder verstept sein, so dass ein fester Verbund als textiles Flächengebilde vorliegt. Durch das Aufbringen von nicht mit oder mit Partikeln ausgerüsteten Flächengebilden auf eine oder zwei Seiten des mit Partikeln ausgerüsteten Flächengebildes kann erreicht werden, dass, insbesondere bei nicht fest mit der Oberfläche der Fasern verankerten Partikeln, diese Partikel nicht von dem textilen Flächengebilde fortgetragen werden sondern auf der Oberfläche fest fixiert bleiben. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Flächengebilden auf einer oder beiden Seiten können Flächengebilde hergestellt werden, deren eine Seite eine besondere hohe Wasserdichtigkeit aufweist, während die andere Seite eine etwas hydrophile Oberfläche aufweist. Auf diese Weise sind textile Flächengebilde erhältlich, die insbesondere im Sportbereich bestens geeignet sind, Feuchtigkeit in Form von Schweiß durch das Flächengebilde nach außen zu führen und gleichzeitig ein Eindringen von Regenwasser zu verhindern.

[0043] Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde weisen eine Wasserdichtigkeit auf, die deutlich besser ist als die Wasserdichtigkeit von textilen Flächengebilden, die keine Partikel aufweisen. Die maximale Maschinenweite bzw. Porenweite von zu behandelnden Flächengebilden nimmt mit steigender Dicke der Flächengebilde zu, da die Kanäle auf Grund der steigenden Dicke länger werden. Vorzugsweise weisen erfindungsgemäße Flächengebilde eine Wasserdichtigkeit von größer 20 cm, vorzugsweise größer 25 cm Wassersäule, gemessen gemäß DIN EN 13562, auf.

[0044] Die erfindungsgemäßen textilen Flächengebilde können zur Herstellung von Schirmen, Markisen, Zelten, textilen Baumaterialien und ähnliches verwendet werden. Das Verfahren kann zur Ausrüstung von Schirmen, Zelten, Markisen, textilen Baumaterialien und ähnlichem mit erfindungsgemäßen textilen Flächengebilden verwendet werden. Die erfindungsgemäß ausgerüsteten Artikel zeigen eine besonders gute Wasserdichtigkeit.

[0045] An Hand der Figur Fig. 1 wird das erfindungsgemäße Verfahren und das erfindungsgemäße textile Flächengebilde näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu sein.

[0046] In Fig. 1 wird der Unterschied der Erhebungen, die durch die Partikel gebildet werden und die Erhebungen, die durch die Feinstruktur gebildet werden, schematisch verdeutlicht. Die Figur zeigt vereinfacht die Oberfläche eines Flächengebildes **X**, die Partikel **P** auf-

weist (Zur Vereinfachung der Darstellung ist nur ein Partikel abgebildet). Die Erhebung, die durch den Partikel selbst gebildet wird, weist ein Aspektverhältnis von ca. 0,71 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe des Partikels **mH**, die 5 beträgt, da nur der Teil des Partikels einen Beitrag zur Erhebung leistet, der aus der Oberfläche des Flächengebildes bzw. der Fasern des Flächengebildes **X** herausragt, und der maximalen Breite **mB**, die im Verhältnis dazu 7 beträgt. Eine ausgewählte Erhebung der Erhebungen **E**, die durch die Feinstruktur der Partikel auf den Partikeln vorhanden sind, weist ein Aspektverhältnis von 2,5 auf, berechnet als Quotient aus der maximalen Höhe der Erhebung **mH'**, die 2,5 beträgt und der maximalen Breite **mB'**, die im Verhältnis dazu 1 beträgt.

[0047] Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Hand der folgenden Beispiele beispielhaft beschrieben, ohne dass die Erfindung darauf beschränkt sein soll.

Beispiel 1:

[0048] Ein Polyestergewebe, Faserdurchmesser 20 μm , wird in eine auf 50 °C erhitze Suspension von 1 Gew.% Aerosil VPLE 8241 in Decalin für 10 Sekunden eingetaucht. Anschließend wird das Gewebe getrocknet, so dass kein Lösemittel mehr an der Oberfläche verbleibt.

[0049] Zur Überprüfung der Wasserdichtheit wird das Gewebe unter eine Glassäule mit einem Durchmesser von 2,5 cm gespannt. Die Glassäule wird nun langsam von oben mit Wasser gefüllt. Die Befüllung wurde gestoppt, als der zweite Tropfen Wasser durch das erfindungsgemäße behandelte Gewebe gedrückt worden ist. Die bis zu diesem Zeitpunkt in der Glassäule erzeugte Wassersäule wurde gemessen. Auf die gleiche Weise wurde ein unbehandeltes Gewebe getestet. Es wurde festgestellt, dass sich auf das erfindungsgemäß behandelte Gewebe eine Wassersäule von 25 cm Höhe aufbauen ließ, bevor der zweite Tropfen Wasser durch das Gewebe gedrückt wurde. Auf das zu Vergleichszwecken getestete unbehandelte Gewebe konnte nur eine Wassersäule von 4 cm Höhe aufgebaut werden, bevor der zweite Tropfen Wasser durch das Gewebe gedrückt wurde. Durch die erfindungsgemäße Behandlung konnte die Wasserdichtheit des Polyestergewebes um über 600 % gesteigert werden.

Beispiel 2:

[0050] Ein Polyestergewebe, Faserdurchmesser 15 μm , wird in eine auf 50 °C erhitze Suspension von 1 Gew.-% Aerosil VPLE 8241 in Toluol für 10 Sekunden eingetaucht. Anschließend wird das Gewebe getrocknet, so dass kein Lösemittel mehr an der Oberfläche verbleibt.

[0051] Zur Überprüfung der Wasserdichtheit wird das Gewebe wie in Beispiel 1 geprüft. Es wurde festgestellt, dass sich auf das erfindungsgemäß behandelte Gewebe

eine Wassersäule von 110 cm Höhe aufbauen ließ, bevor der zweite Tropfen Wasser durch das Gewebe gedrückt wurde. Auf das zu Vergleichszwecken getestete unbehandelte Gewebe konnte nur eine Wassersäule von 40 cm Höhe aufgebaut werden, bevor der zweite Tropfen Wasser durch das Gewebe gedrückt wurde. Durch die erfindungsgemäße Behandlung konnte die Wasserdichtheit des Polyestergewebes um über 100% gesteigert werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erhöhung der Wasserdichtheit von porösen textilen Flächengebilden, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** auf die textilen Flächengebilde hydrophobe Partikel oder nicht hydrophobe Partikel, die in einem anschließenden Verfahrensschritt hydrophobiert werden, mit einer mittleren Partikelgröße von 0,02 bis 100 μm durch Aufbringen einer Suspension, die die Partikel in einem Lösemittel aufweist, und anschließendes Entfernen des Lösemittels aufgebracht werden, welche an den Fasern der textilen Flächengebilde fixiert werden und so die Oberflächen der Fasern mit einer Struktur aus Erhebungen und/oder Vertiefungen ausgerüstet werden, wobei die Erhebungen einen Abstand von 20 nm bis 100 μm und eine Höhe von 20 nm bis 100 μm aufweisen.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** als textile Flächengebilde Gewirke, Gewebe, Vliese oder Filze oder Membrane eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Aufbringen der Suspension auf zumindest eine Oberfläche des textilen Flächengebildes durch Tauchen des Flächengebildes in die Suspension erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** das Aufbringen der Suspension auf zumindest eine Oberfläche eines Gegenstandes durch Aufsprühen der Suspension auf das Flächengebilde erfolgt.
5. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** die Oberfläche der Fasern des textilen Flächengebildes durch das Lösemittel nicht angelöst wird, und nach dem Entfernen des Lösemittels die Partikel an der Oberfläche der Fasern des textilen Flächengebilde haften.

6. Verfahren nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösemittel zumindest eine geeignete Verbindung, die die Oberfläche des zu beschichtenden Gegenstands nicht anlöst, aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung davon eingesetzt wird.
7. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche der Fasern durch das Lösemittel angelöst wird, und nach dem Entfernen des Lösemittels die Partikel in der Oberfläche der Fasern verankert sind.
8. Verfahren gemäß Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Oberfläche, die von einem Lösemittel angelöst wird, Polymere auf der Basis von Polycarbonaten, Poly(meth)acrylaten, Polyamiden, PVC, Polyethylenen, Polypropylenen, aliphatischen linearen- oder verzweigten Alkenen, cyclischen Alkenen, Polystyrolen, Polyestern, Polyethersulfonen, Polyacrylnitril oder Polyalkylenterephthalaten, sowie deren Gemische oder Copolymere, aufweist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für die entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung aus der Gruppe der Alkohole, der Glykole, der Ether, der Glykolether, der Ketone, der Ester, der Amide, der Nitro-Verbindungen, der Halogenkohlenwasserstoffe, der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe oder Mischungen davon eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Lösemittel zumindest eine als Lösemittel für die entsprechende Oberfläche geeignete Verbindung ausgewählt aus Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Octanol, Cyclohexanol, Phenol, Kresol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Diethylether, Dibutylether, Anisol, Dioxan, Dioxolan, Tetrahydrofuran, Monoethylenglykolether, Diethylenglykolether, Triethylenglykolether, Polyethylenglykolether, Aceton, Butanon, Cyclohexanon, Ethylacetat, Butylacetat, Iso-Amylacetat, Ethylhexylacetat, Glykolester, Dimethylformamid, Pyridin, N-Methylpyrrolidon, N-Methylcaprolacton, Acetonitril, Schwefelkohlenstoff, Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Nitrobenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Trichlorethen, Tetrachlorethen, 1,2-Dichlorethan, Chlorphenol, Chlorfluorkohlenwasserstoffe, Benzine, Petrolether, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Decalin, Tetralin, Terpene, Benzol, Toluol oder Xylol oder Mischungen davon eingesetzt wird.
11. Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Lösemittel, welches die Partikel aufweist, vor dem Aufbringen auf die Oberfläche eine Temperatur von -30 °C bis 300 °C, bevorzugt 25 bis 100 °C, aufweist.
12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Partikel eine mittlere Partikelgröße von 0,05 bis 30 µm aufweisen.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass die nicht hydrophoben Partikel durch eine Behandlung mit zumindest einer Verbindung aus der Gruppe der Alkylsilane, Fluoralkylsilane und/oder Disilazane mit hydrophoben Eigenschaften ausgestattet werden.
14. Textile Flächengebilde mit erhöhter Wasserdichtigkeit,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Flächengebilde Fasern aufweisen, die eine hydrophobe Oberflächenstruktur aus Erhebungen mit einer mittleren Höhe von 50 nm bis 25 µm und einem mittleren Abstand von 50 nm bis 25 µm aufweisen.
15. Flächengebilde gemäß Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
hergestellt durch ein Verfahren gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 13.
16. Flächengebilde gemäß Anspruch 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie eine Wasserdichtigkeit von größer 20 cm Wassersäule, gemessen gemäß DIN EN 13562, aufweisen.
17. Flächengebilde gemäß Anspruch 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie eine Wasserdichtigkeit von größer 25 cm Wassersäule aufweisen.
18. Flächengebilde gemäß zumindest einem der Ansprüche 14 bis 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass sie zur Herstellung von Schirmen, Zelten, Markisen oder textilen Baumaterialien eingesetzt werden.

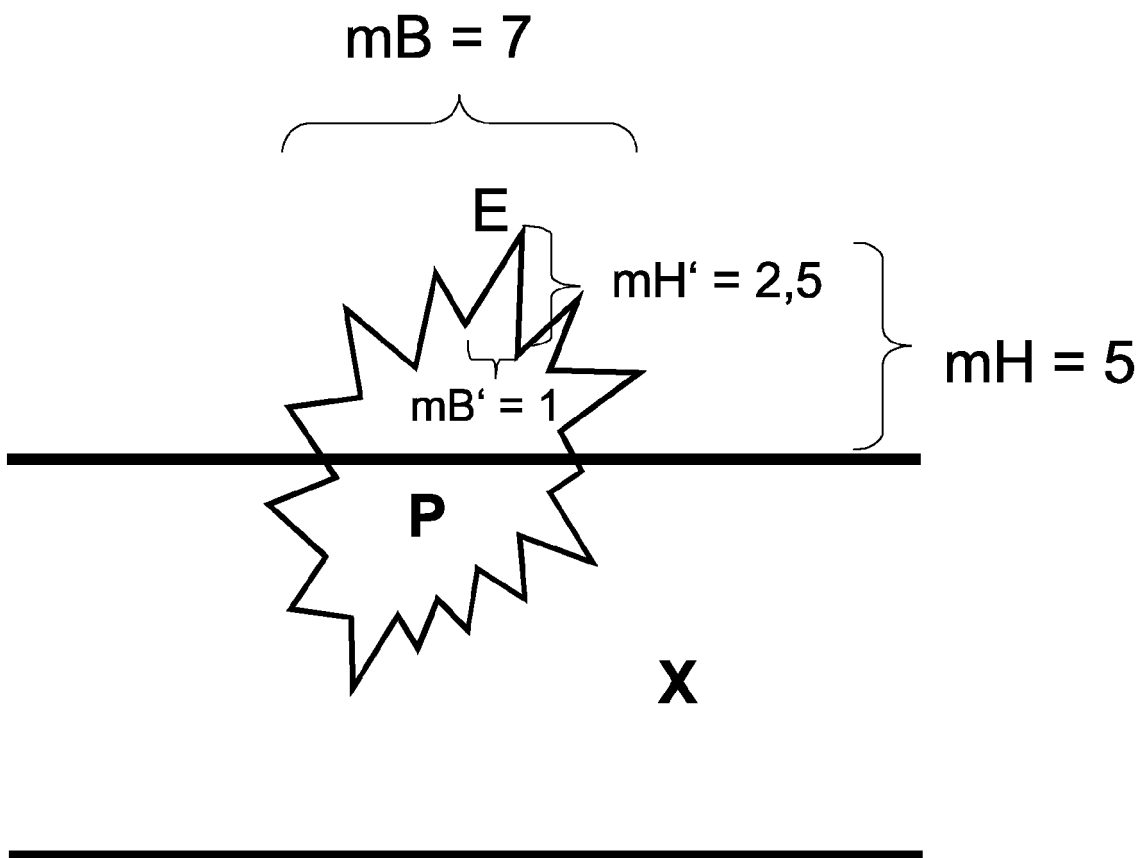


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 05 11 0588

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2004/048450 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; GUTSCH, ANDR) 10. Juni 2004 (2004-06-10) * Seite 6, Zeile 10 - Zeile 18 * * Seite 7, Zeile 16 - Seite 8, Zeile 9 * * Seite 10, Zeile 7 - Zeile 22 * * Seite 12, Zeile 4 - Zeile 12 * * Seite 12, Zeile 25 - Seite 13, Zeile 21; Ansprüche *	1-6, 12-18	INV. D06M23/10 D06M15/657 D06M13/517
X	EP 1 472 011 B (DEGUSSA AG) 14. August 2003 (2003-08-14) * Spalte 4, Zeile 2 - Zeile 55 * * Absatz [0031] - Absatz [0036] * * Absatz [0039] * * Absatz [0042]; Ansprüche *	1-6, 12-18	
A	WO 02/084016 A (CREAVIS GESELLSCHAFT FUER TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH; OLES, MARKUS) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) * das ganze Dokument *	1-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			D06M
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. April 2006	Prüfer Koegler-Hoffmann, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 05 11 0588

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-04-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2004048450 A	10-06-2004	AU 2003278143 A1 DE 10254718 A1	18-06-2004 03-06-2004

EP 1472011 B	23-11-2005	AT 310588 T AU 2003244479 A1 CN 1642661 A DE 10205007 A1 DE 50301736 D1 WO 03066241 A1 EP 1472011 A1 JP 2005517052 T US 2005118433 A1	15-12-2005 02-09-2003 20-07-2005 21-08-2003 29-12-2005 14-08-2003 03-11-2004 09-06-2005 02-06-2005

WO 02084016 A	24-10-2002	CA 2443743 A1 DE 10118346 A1 EP 1379725 A1 US 2004154106 A1	24-10-2002 17-10-2002 14-01-2004 12-08-2004

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82