

(19)



(11)

EP 3 670 738 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.06.2020 Patentblatt 2020/26

(51) Int Cl.:
D06M 11/83 (2006.01) **D06M 15/643** (2006.01)
D06N 3/00 (2006.01) **D06N 3/12** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **18215385.8**

(22) Anmeldetag: **21.12.2018**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Nolax AG**
6203 Sempach Station (CH)

(72) Erfinder:
• **Hosotte, Claude**
68220 Michelbach le Haut (FR)
• **Läpple, Markus**
89555 Steinheim (DE)
• **Niederberger, Barbara**
6314 Unterägeri (CH)

(74) Vertreter: **Hepp Wenger Ryffel AG**
Friedtalweg 5
9500 Wil (CH)

(54) **TEXTILES HITZE-, BRAND- UND/ODER RAUCHSCHUTZMATERIAL**

(57) Die Erfindung betrifft eine Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial, umfassend ein textiles, flächiges Substrat, das mit einer Polymerzusammensetzung beschichtet ist, wobei die Polymerzusammensetzung ein vernetzten Silikonharz und Metall-Pigmente enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials sowie die Verwendung einer textilen Struktur als Hitzeprotektoren in Fahrzeugen und als Brand- und Hitzeschutz in Gebäuden.

EP 3 670 738 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial, umfassend ein textiles, flächiges Substrat, das mit einer Polymerzusammensetzung beschichtet ist, wobei die Polymerzusammensetzung ein vernetztes Polysiloxan und Metall-Pigmente enthält, ein Verfahren zur Herstellung eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauch-

schutzmaterials sowie die Verwendung eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials gemäss den Oberbegriffen der unabhängigen Ansprüche als Hitze- und/oder Brandprotektor.

[0002] Für die Verbrennung von Abgasen, beispielsweise im Motorraum oder Abgasanlagen, sind hohe Verbrennungstemperaturen notwendig. Kabel und Schläuche, welche bei solchen Anlagen (Turboladern, Flammrohren, Katalysatoren) zum Einsatz kommen und häufig aus Elastomeren bestehen, müssen auf Dauer vor solch hohen Temperaturen geschützt werden, um deren frühe Alterung und Ermüdung zu verhindern. Ermüdete Elastomere können reißen oder platzen, was weitere Schäden und schlimmstenfalls Fahrzeugbrände zur Folge haben kann.

[0003] Um die Schläuche oder Kabel vor heiss/kalt Zyklen zu schützen werden Hitzeschutzmaterialien eingesetzt. Diese können kaschiert sein, z.B. mit einer Alufolie, einem reflektierenden Coating oder einem Glasgewebe. Zur Kaschierung verwendet werden zumeist Mehrkomponenten-Systeme, welche einen Vorstrich, eine zusätzliche Bindung und/oder einen Rückenstrich erfordern. Teilweise werden Systeme verwendet, die keine ausreichende Hitzebeständigkeit bei Temperaturen > 300°C aufweisen. Schliesslich sind Farbe, Lacke und Beschichtungen bekannt, die aber nicht auf textile Strukturen sondern auf flächige Vorrichtungen aufgetragen werden und damit gegenüber Textilien an Flexibilität und Verformbarkeit einbüßen.

[0004] In DE 10 2006 048 912 wird ein Glasgewebe mit einem Vorstrich aus Polydimethylsiloxan versehen. Dieser Vorstrich wird mittels Gasphasenabscheidung im Vakuum aluminisiert und es wird das Produkt mit einem Rückenstrich versehen. Das Produkt wird bisweilen in Turboladernähe eingesetzt. Das besprochene Verfahren ist jedoch einerseits aufwändig und teuer. Andererseits lösen sich die Beschichtungen beim Test im Thermoofen bei Temperaturen > 300°C nach einer gewissen Zeit ab.

[0005] Aus EP 1 522 534 ist bekannt, dass Hitzeschranken aus einem silikonhaltigen Grundsubstrat, einer Verbindungsschicht und einer Schutzschicht mit Aluminaten gebildet werden können. Es sind jedoch weder flexible Substrate noch Einkomponentenbeschichtungen offenbart.

[0006] Aus US 2010/0258371 ist eine aushärtbare Beschichtung aus Polysiloxanharz und reflektierenden Metallpigmenten bekannt. Die Beschichtung wird jedoch auf Metallsubstrate der Automobil-Industrie aufgetragen, etwa Titan, Eisen oder Aluminium. Die Beschichtung eines Gewebes ist nicht offenbart.

[0007] EP 1 429 104 offenbart eine Wärmetarntapete zur Abdeckung von Wärmequellen gegen Erkennung von Wärmebildkameras. Das Aluminiumpulver ist in einer Beschichtung auf Silikonelastomer und/oder Polyurethanbasis enthalten. Das Trägertextil umfasst Glasfilament. Die Wärmetarntapete kann jedoch hohen Temperaturen von über 1000°C nur über Zeiträume von einigen Minuten ausgesetzt werden und ist damit nicht leistungsfähig genug für den Einsatz im Hochtemperaturbereich.

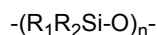
[0008] In US 6 872 440 wird eine Zusammensetzung besprochen aus einem Glasfasersubstrat, welches mit einem Bindermaterial (Acryl-Latex) und einem Füllmaterial (etwa Flugasche) beschichtet ist und zusätzlich eine hitzereflektierende Schicht, beispielsweise aus Elastomer, aus Aluminiumfaser oder Keramik, aufweist. Die Beschichtung ist nicht nur aufwändiger, sondern auch von der Ausführung (Flachsubstrat) und Hitzebeständigkeit (88°C) her auf den bestimmungsgemässen Einsatz beim isolierenden Dachbau beschränkt.

[0009] Es ist daher Aufgabe der Erfindung die Nachteile des Stands der Technik zu überwinden. Insbesondere soll eine flexible Struktur zur Isolation gegen Hitze und zum Schutz vor Brand und/oder Rauch bereitgestellt werden. Die Struktur sollte über längere Zeiträume hinweg widerstandsfähig gegenüber hohen Temperaturen sein, insbesondere auch tauglich sein für den Einsatz im Automobilbereich. Die Herstellung soll einfach und kosteneffizient sein.

[0010] Die Erfindung betrifft ein textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial, umfassend ein textiles, flächiges Substrat, das mit einer Polymerzusammensetzung beschichtet oder ganz oder teilweise imprägniert ist, wobei die Polymerzusammensetzung ein vernetztes Polysiloxan und Metall-Pigmente enthält.

[0011] Unter vernetztem Polysiloxan im Sinne dieser Erfindung ist ein Polysiloxan zu verstehen, welches aus Polymerisationsreaktionen, insbesondere Kondensationsreaktionen, von Silikonharz hervorgegangen ist.

[0012] Ein Silikonharz im Sinne dieser Erfindung ist zu vernetztem Polysiloxan aushärtbar; beim Silikonharz ist ein Teil der Silizium-Atome im Harz schon vor dem Aushärten wechselseitig über Sauerstoff-Atome in verzweigten Strukturen verbunden. Das Silikonharz ist hergestellt aus einer Vorvernetzungsreaktion von Oligosiloxanen, welche Einheiten der Formel



umfassen, wobei R1 und R2 unabhängig voneinander für Hydrogen-, Hydroxy-, Alkoxy-, Alkyl-, Aryl-, Vinylgruppen stehen und n für eine natürliche Zahl zwischen 1 und 100, bevorzugt zwischen 5 und 60 steht. Bevorzugt weisen die Oligosiloxane

an den Stellen R_1 , R_2 zumindest teilweise reaktive Gruppen, insbesondere Hydrogen-, Hydroxy- und/oder Alkoxygruppen auf. Besonders bevorzugt weisen die Oligosiloxane an den Stellen R_1 , R_2 zusätzlich zu den Hydrogen-, Hydroxy- und/oder Alkoxygruppen teilweise organische Seitengruppen, insbesondere Alkyl- und/oder Aryl-Seitengruppe, insbesondere Methyl- und/oder Phenyl-Seitengruppen oder Kombinationen davon auf. Das Silikonharz kann in Form einer Emulsion oder Dispersion vorliegen.

[0013] Die Polymerzusammensetzung, aufweisend ein vernetztes Polysiloxan und Metall-Pigmente, enthält bevorzugt ≥ 60 Gew.-%, besonders bevorzugt ≥ 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt ≥ 80 Gew.-% vernetztes Polysiloxan.

[0014] Ein erfindungsgemässes vernetztes Polysiloxan kann eine hohe Dichte aufweisen; es kann hart aber flexibel sein. Ein erfindungsgemässes vernetztes Polysiloxan hat sich gegenüber alternativen Polymeren, beispielsweise silikonbasierten Elastomeren, als besonders hitzebeständig erwiesen. Isolationsmaterialien basierend auf erfindungsgemäsem vernetztem Polysiloxan zeichnen sich dadurch aus, dass sie auch bei Temperaturen über 800°C nicht brennbar sind.

[0015] Bekannte Formulierungen aus dem Hitzeschutzbereich, beispielsweise Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterialien auf Polyurethan- und/oder Polydimethylsiloxan-Basis, können hohe Temperaturen nicht auf Dauer, also nur über einige Minuten hinweg, überstehen. Eine erfindungsgemäss beschichtete textile Struktur zeigt dagegen eine hohe Hitzereflektionswirkung, auch wenn sie Temperaturen $> 450^\circ\text{C}$ über eine lange Dauer, bis zu 150 Stunden, ausgesetzt ist. Die Hitzereflektionswirkung wurde als Hitze-Delta nach der Schwerentflammbarkeits-Prüfnorm DBL 5307-5.2 der Automobilindustrie (Mercedes-Benz AG) bestimmt. Dabei ist das Hitze-Delta die Differenz zwischen einer ersten Temperatur, die an einer ersten Seite eines Probenkörpers, die einer Hitzequelle zugewandt ist, gemessen wird, und einer zweiten Temperatur, die auf der ersten Seite gegenüberliegenden Seite des Probenkörpers, die von der Hitzequelle abgewandt ist, gemessen wird. Die Details der Prüfanordnung sind den nachfolgenden Beispielen zu entnehmen.

[0016] Wenn ein erfindungsgemässes textiles Brand- und/oder Rauchschutzmaterial einer Schwerentflammbarkeits-Prüfung nach DBL 5307-5.2 unterzogen wird, bleibt das Hitze-Delta bei Temperaturen bis zu 500°C im Wesentlichen über mehrere Stunden hinweg konstant. Die beschichtete Struktur verliert auch nach mehreren Stunden im Thermoofen keine wesentlichen Anteile des Metallpigments. Nach 120 Minuten bei 800°C haftet das Metallpigment weiterhin am Textil. Brennbarkeit wird auch bei Temperaturen $> 800^\circ\text{C}$ nicht beobachtet.

[0017] Das erfindungsgemässe Textil eignet sich insbesondere für den Einsatz als Rauchschürze im Sinne der europäischen Norm für die Rauch- und Wärmefreihaltung DIN EN 12101. Das Textil ist jedoch auch geeignet für den Einsatz in der Automotiv-Industrie. Das Textil zeigt sehr gute Resultate im Medienbeständigkeitstest nach Norm ASTM D896-04, beispielsweise gegenüber Benzin, Diesel, Motorenöl, Bremsflüssigkeit, Bremsreiniger und Streusalzlösungen.

[0018] Das vernetzte Polysiloxan kann ein vernetztes Polysiloxan mit organischen Seitengruppen sein, wobei die Seitengruppen unabhängig voneinander sind und vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Hydrogen-, Hydroxy- und Alkoxy-, sowie Kombinationen hiervon. Bevorzugt weist das vernetzte Polysiloxan zumindest teilweise Seitenketten auf mit Phenylgruppen, Methylgruppen und/oder Kombinationen davon. Die Verwendung von Phenyl-Seitengruppen hat den Vorteil, dass eine besonders hohe Hitzebeständigkeit des beschichteten oder imprägnierten Substrats erzielbar ist. Zudem haben Phenylgruppen eine höhere Kompatibilität mit anderen Harzen und mit Füllstoffen.

[0019] Die Polymerzusammensetzung kann wenigstens ein weiteres Polymer enthalten, welches von vernetztem Polysiloxan unterschiedlich ist. Beispielsweise kann die Polymerzusammensetzung neben vernetztem Polysiloxan wenigstens ein weiteres Polymer enthalten, das ausgewählt ist aus der Gruppe: Polyacrylat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer, Styrol-Acrylat-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Acrylat-Urethan-Copolymer, Polyurethan-Copolymer, Vinylchlorid-Ethylen, Vinylchlorid-Vinylacetat, Vinylchlorid-Vinylacetat-Ethylen Copolymer und Kombinationen davon. Das weitere Polymer kann in Form einer Co-Emulsion oder Co-Dispersion bereitgestellt worden sein.

[0020] Die Polymerzusammensetzung, aufweisend ein vernetztes Polysiloxan, wenigstens ein weiteres Polymer und Metall-Pigmente, enthält bevorzugt zwischen 5 und 30 Gew.-% Anteile des wenigstens einen weiteren Polymers, besonders bevorzugt zwischen 10 und 20 Gew.-% Anteilen.

[0021] Eine Polymerzusammensetzung enthaltend neben vernetztem Polysiloxan wenigstens ein weiteres geeignetes Polymer erweist sich als elastischer, als flexibler, weniger spröde und damit als geeigneter für die Beschichtung eines textilen Substrats. Die Polymerzusammensetzung enthaltend wenigstens ein weiteres geeignetes Polymer haftet zudem besser am Substrat; sie bröckelt beim Falten, Raffen und Knicken des Substrats nicht ab. Zudem kann das weitere Polymer so gewählt werden, dass die Alupigmente besser eingebunden werden.

[0022] Das textile, flächige Substrat kann ein Gewebe, Gelege oder Vlies sein. Das Gewebe, Gelege oder Vlies kann Fasern, insbesondere Glasfasern oder Mineralfasern umfassen. Denkbar sind auch Polyaramid Fasern, z.B. Kevlar, oder oxidierte, thermisch stabilisierte Polyacrylnitril-(PAN)-Fasern, z.B. Panox®.

[0023] Textile Strukturen sind flexibel, faltbar, raffbar und nachgiebig. Sie können einfach an die Bedürfnisse des Einsatzortes angepasst werden, etwa an komplexe Kabel- oder Schlauchstrukturen. Dabei werden überflüssige Materialkosten vermieden und es wird verhindert, dass überflüssiges Material stört, etwa im Motorraum. Bei Brandschutzin-

stallationen können textile Strukturen platzsparend bereitgestellt werden, etwa als Rauchschutzhänge oder Hitzeschutzrolläden. Ihre Flexibilität zeichnet textile Strukturen insbesondere gegenüber flächigen Schutzwänden oder Isolationsplatten aus. Gleichzeitig sind Textilstrukturen im Vergleich zu Lacken oder Farben dank der Gewebe-, Gelege- oder Vliesstruktur widerstandsfähiger. Sie bieten einen vorteilhaften Kompromiss zwischen Isolationssubstanz und Anpassbarkeit an die Platzverhältnisse am Einsatzort.

[0024] Die Metallpigmente weisen eine hohe Hitzestabilität auf. Sie sind bevorzugt Aluminium-Pigmente. Denkbar sind auch Pigmente aus Chrom, Silber oder Kupfer, zusätzlich oder alternativ zu den Aluminium Pigmenten. Aluminium ist aufgrund des geeigneten Schmelzpunktes und wirtschaftlicher Überlegungen bevorzugt.

[0025] Die Metall-Pigmente können plättchen- oder flockenförmig sein und/oder in der Fläche einen maximalen Durchmesser von 1 bis 100 μm , bevorzugt 5 bis 45 μm , aufweisen, bestimmbar durch Siebanalyse. Bevorzugt werden die Metall-Pigmente vom non-leaving Typ verwendet, die sich gleichmäßig in der Filmmatrix verteilen. Bevorzugt werden die Metall-Pigmente in Form einer VOC-freien Paste für wässrige Systeme verwendet.

[0026] Das textile, flächige Substrat, ist mit einer Polymerzusammensetzung beschichtet oder ganz oder teilweise imprägniert, wobei diese Polymerzusammensetzung bevorzugt Metall-Pigmente enthält in einem Mindest-Anteil an der Polymerzusammensetzung von 7 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 und 25 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 12 und 20 Gew.-%. Ein relativ hoher Anteil an Metall-Pigmenten kann die Hitzebeständigkeit des Hitze-, Brand- und Rauchschutzmaterials besser gewährleisten.

[0027] Das textile Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial kann so beschaffen sein, dass das Substrat nur einseitig beschichtet ist. Trotz der Einfach-Beschichtung weist das Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial die erforderliche Hitze- und Brennbeständigkeit auf.

[0028] Die Erfindung betrifft weiter ein Verfahren zur Herstellung eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials, bevorzugt eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials wie oben beschrieben, umfassend die Schritte:

- Bereitstellen eines textilen, flächigen Substrats;
- Auftragen einer Dispersion oder Emulsion auf zumindest einen Teil des Substrats, wobei die Dispersion oder Emulsion ein emulgiertes oder dispergiertes Silikonharz und Metall-Pigmente enthält;
- Aushärten der aufgetragenen Dispersion oder Emulsion zu einer Beschichtung.

[0029] Als textiles, flächiges Substrat kann wie weiter oben beschrieben ein Gewebe, Gelege oder Vlies dienen, gegebenenfalls aus Glasfasern oder Mineralfasern.

[0030] Unter Dispersion oder Emulsion im Sinne dieser Erfindung wird verstanden, dass neben den dispergierten Metall-Pigmenten die weiteren Zusätze, insbesondere Silikonharz, weitere Polymere, Füllstoffe, Zusatzstoffe zur Unterdrückung der Brennbarkeit, in dispergiertem und/oder emulgiertem Zustand vorliegen können.

[0031] Vorzugsweise ist das Silikonharz herstellbar aus Oligosiloxanen mit Seitengruppen und Kettenlängen, wie weiter oben definiert. Besonders bevorzugt weist das Silikonharz, zusätzlich zu den Hydrogen-, Hydroxy- und/oder Alkoxygruppen, Seitenketten mit Methyl- und/oder Phenylgruppen und Kombinationen davon auf, da solche Silikonharze zu besonders hitzebeständigen Beschichtungen reagieren, wie oben beschrieben. Die Silikonharzemulsion kann eine Methyl/Phenyl-Silikonharzemulsion (Me/Ph-Si Harz) sein

[0032] Hydroxy- oder Alkoxygruppen als Seitengruppe der Siloxan-Hauptketten des Silikonharzes führen zu besserer Aushärtung. Während der Aushärtung werden Kondensationsreaktionen von Polysiloxansegmenten untereinander begünstigt. Reaktionen können jedoch auch zwischen Silikonharz einerseits und Füllstoffen, anderen Harzen, weiteren monomeren oder präpolymeren Anteilen in Co-Dispersion oder Co-Emulsion, anderen Additiven und/oder Substraten andererseits erfolgen.

[0033] Es ist bevorzugt, dass auf nur eine Oberseite des textilen, flächigen Substrats die Dispersion oder Emulsion aufgetragen wird. Auch bei einfachem Strich werden die vorteilhaften Eigenschaften wie oben beschrieben erzielt, insbesondere besteht das einfach beschichtete Substrat die Schwerentflammbarkeits-Prüfnorm DBL 5307 und erfüllt die Rauch- und Wärmefreihaltungsnorm nach DIN EN 12101. Dafür sind keine weiteren Beschichtungen notwendig, was das Verfahren zeitsparend und effizient macht.

[0034] Das Silikonharz liegt beim Auftrag in Form einer Dispersion oder Emulsion, bevorzugt in Form einer wässrigen Dispersion vor. Die Silikonharzdispersion kann als Einkomponentensystem vorliegen. Ein solches Einkomponentensystem kann unter Wärmeeintrag einfach vernetzt werden. Die Handhabung eines solchen Einkomponentensystems ist relativ einfach. Zudem können im Vergleich zu Mehrkomponenten-Systemen Materialkosten eingespart werden.

[0035] Die Dispersion oder Emulsion kann eine Co-Dispersion oder Co-Emulsion enthalten. Dabei liegt neben dem Silikonharz zusätzliche ein Polymer, welches von Polysiloxan verschieden ist, in der Dispersion oder Emulsion vor, vorzugsweise liegt eine Co-Dispersion aufweisend Polyacrylate, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Methacrylsäure-Copolymere, Styrol-Acrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Acrylat-Urethan-Copolymere, Polyurethan-Copolymere, Vinylchlorid-Ethylen, Vinylchlorid-Vinylacetat, Vinylchlorid-Vinylacetat-Ethylen Copolymere

und/oder Kombinationen davon vor.

[0036] Die Dispersion oder Emulsion dient nach dem Aushärten neben ihrer Hauptfunktion als Isolator und Feuer-/Rauchschutz auch als Bindemittel. Ein Bindemittel kann etwa an der Stelle der Kette/Schuss-Verkreuzung das Gewebe festigen oder unterstützen.

[0037] Die Dispersion oder Emulsion kann wasserbasiert sein. Unter "wasserbasiert" ist zu verstehen, dass es sich bei der kontinuierlichen Phase um Wasser handelt. Eine wasserbasierte Dispersion oder Emulsion kann gut in das Substrat eindringen, ist einfach handhabbar, gesundheits- und umweltschonend.

[0038] Die Hydroxy- und Alkoxygruppen des Silikonharzes können zusammen nach einer Kondensationsreaktion reagieren, was zu einer Nachvernetzung des Silikonharzes und somit zum Aushärten führt. Die Kondensationsreaktion kann durch Zugabe eines Zinn-basierten Katalysators, zum Beispiel Dibutyltin dilaurate, beschleunigt werden. Die Nachvernetzung erfolgt vorzugsweise unter Wärmezuführung, bevorzugt in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 300 °C, besonders bevorzugt zwischen 120 und 250 °C und ganz besonders bevorzugt zwischen 150 und 230 °C. Durch eine derartige Nachvernetzung, insbesondere Nachvernetzung des Silikonharzes, wird eine besonders hohe Hitzebeständigkeit der Beschichtung erzielt.

[0039] Bevorzugt wird nach dem Auftragen der Dispersion oder Emulsion auf zumindest einen Teil des Substrats und vor dem Aushärten der aufgetragenen Dispersion oder Emulsion zu einer Beschichtung noch ein Zwischenschritt durchgeführt, nämlich das Trocknen der Dispersion oder Emulsion bei 25 bis 75 °C, bevorzugt bei 40 bis 60 °C. Das Trocknen und das Aushärten der Dispersion oder Emulsion kann jedoch auch während einer einzigen Temperaturbehandlung erfolgen, wobei dabei ein Temperaturgradient angewendet werden kann, beispielsweise startend bei 50 °C und endend bei 230 °C.

[0040] Die Dispersion oder Emulsion kann organische Lösungsmittel enthalten. Der Lösungsmittelgehalt sollte jedoch 6 Gew.-% nicht übersteigen. Ein niedriger Lösungsmittelgehalt trägt zum einen zur Schonung der Umwelt bei und erhöht zum anderen den Arbeitsschutz.

[0041] Verbunde, die mit einer erfindungsgemässen Dispersion oder Emulsion beschichtet wurden, behalten auch nach der Trocknung ihre ursprünglichen Eigenschaften, wie beispielsweise Flexibilität. Eine Versteifung des Materials aufgrund der Beschichtung erfolgt nicht.

[0042] Die Bestandteile der Dispersion oder Emulsion können vorgemischt sein. Die erfindungsgemässe Dispersion oder Emulsion wird direkt auf das textile Substrat gerakelt. Ein Vorprimer ist nicht notwendig. Auch ein Rückenstrich ist nicht notwendig. Es kann mit einem einzigen Beschichtungsstrich gearbeitet werden. Die Erfindung umfasst aber auch Verfahren, bei denen mit mehreren, insbesondere mit zwei bis fünf Strichen gearbeitet wird.

[0043] Die Dispersion oder Emulsion kann weitere Bestandteile umfassen. Beispielsweise können der Zusammensetzung weitere Pigmente und/oder Füllstoffe für die Hochtemperaturleistung, für die Viskositätseinstellung und verbesserte Beschichtung zugesetzt sein.

[0044] Die Dispersion oder Emulsion kann auch Verdickungsmittel, vorzugsweise anorganische und besonders bevorzugt hochdisperse Kieselsäure, enthalten ohne dass es im Vergleich zu organischen Verdickungsmitteln zu einer Verschlechterung der Hitzebeständigkeit kommt. Verdickungsmittel können die Applizierbarkeit der Dispersion oder Emulsion vereinfachen.

[0045] Weitere Additive können Neutralisationsmittel, Dispergierungsmittel, Rheologiehilfsmittel, Verdickungsmittel, Entschäumungsmittel, wie Biozid, oder Benetzungsmittel umfassen.

[0046] Die Dispersion oder Emulsion weist im Zeitpunkt des Auftrags vorzugsweise einen pH-Wert zwischen 6 und 10 auf.

[0047] Der pH-Wert dient der Formulierung und Kompatibilität der Komponenten. Des Weiteren sollte der pH-Wert der Dispersion oder Emulsion derart gewählt werden, dass dieser die Metallpartikel nicht angreift.

[0048] Die Dispersion oder Emulsion kann flächig aufgetragen werden. Das Auftragsgewicht liegt vorzugsweise bei mindestens 70 g/m². Im Anschluss kann eine Trocknung der Dispersion oder Emulsion bei einer definierten Temperatur zwischen Raumtemperatur und 150 °C, bevorzugt 30 °C bis 100 °C und besonders bevorzugt 50 °C bis 80 °C erfolgen.

[0049] Das Auftragen der Dispersion oder Emulsion kann mittels Walze, Schablone, Rakel oder Sprühen erfolgen.

[0050] Die unterschiedliche Auftragsweise hat den Vorteil, dass das Silikonharz auf verschiedene Substrate und entsprechend dem Verwendungszweck aufgetragen werden kann.

[0051] Der Feststoffgehalt der Dispersion oder Emulsion beträgt vorzugsweise über 50 Gewichtsprozent und besonders bevorzugt zwischen 60 und 80 Gewichtsprozent.

[0052] Ein hoher Feststoffgehalt hat bei wässrigen Systemen den Vorteil, dass eine schnellere Trocknung möglich ist bzw. es wird weniger Energie zum Trocknen benötigt. Der Feststoffgehalt kann durch einen hohen Anteil von Silikonharz, Füllstoffen und/oder unlöslichen Zusatzstoffen resultieren. Der Feststoffgehalt sollte jedoch nicht über 50 Gew.-% liegen.

[0053] Es können Zusatzstoffe zur Unterdrückung der Brennbarkeit des beschichteten Substrats zugegeben werden.

[0054] Die Dispersion oder Emulsion kann eine Viskosität von 500 bis 40'000 mPa·s aufweisen, bevorzugt eine Viskosität von 1'000 bis 30'000 mPa·s und ganz besonders bevorzugt eine Viskosität von 2'000 bis 10'000 mPa·s.

[0055] Die Werte für die Viskosität wurden nach der Brookfield-Methode mit einem Brookfield DVI+ bestimmt. Die

Messungen für die Viskositäten von 500 bis 40'000 mPa·s wurden bei 23°C mit einer Spindel 4 bei 20 rpm vorgenommen.

[0056] Ein erfindungsgemässes System kann niederviskos sein, damit die textile Struktur gut benetzt wird. Aufgrund der niedrigeren Viskosität der Dispersion oder Emulsion im Vergleich zu herkömmlichen 100-prozentigen Silikonharz kann die Dispersion oder Emulsion das Glasgewebe sehr gut penetrieren. Kette/Schuss-Verkreuzungen werden deutlich verfestigt.

[0057] Textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterialie eignen sich besonders für Bauteile in der Autoindustrie, insbesondere für den Motoren- und Auspuffbereich, aber auch für den baulichen Brandschutz.

[0058] Die Erfindung betrifft daher die Verwendung eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials gemäss obiger Beschreibung in Baubereich und als Hitzeprotektor in einem Fahrzeug. Bauteile mit solchen Hitze-, Brand- und Rauchschutzmaterialien können wesentlich zur Sicherheit beitragen können. Zum einen sind die Bauteile aufgrund der Materialbeschaffenheit langlebiger als bisher verwendete Bauteile, zum anderen können aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften die Ausbreitung von Bränden und Gebäude-/Motorenschäden deutlich eingeschränkt werden.

BEISPIEL

[0059] Das nachfolgende Beispiel dient der Illustration und soll den Anspruchsbereich der Erfindung nicht einschränken.

[0060] Als textiles, flächiges Substrat wurde ein isoGLAS Filamentgewebe (GIVIDI) mit einem Gewicht von 420 g/m² und einer Dicke von 0.5 mm verwendet. In Tabelle 1 sind die Ausgangsrohstoffe von zwei beispielhaften wässrigen Beschichtungen aufgelistet.

[0061] Die erfindungsgemässen Beispiele werden nachfolgend als Prüfkörper 1 (PK1) und Prüfkörper 2 (PK2) bezeichnet.

Tabelle 1:

Bezeichnung	Chemische Charakterisierung	Handelsname (Hersteller)	Anteil an der Zusammensetzung für PK1	Anteil an der Zusammensetzung für PK2
Si-Harz	Wässrige Me/Ph-Si Harz Emulsion (50% Feststoffgehalt)	Silres EP 52 M (Wacker Silicone)	86.20 Gew.-%	68.67 Gew.-%
Präpolymere Anteile in Co-Dispersion	Wässrige Acrylat-Dispersion (60% Feststoffgehalt)	(nolax AG)	n/a	17.17 Gew.-%
Al-Pigmente	wässrige non-leafing Aluminiumpaste, 60% Feststoffgehalt	Aquamet CP/ 2600/60 Schlenk	12.88 Gew.-%	12.88 Gew.-%
Entschäumer	Kombination von flüssigen Kohlenwasserstoffen, Silikonen, oxalkylierten Verbindungen, modifizierten Feststoffen und nicht ionischen Emulgatoren	Agitan 701 Münzing	0.02 Gew.-%	n/a
Verdickungsmittel	Auf Polyacrylat Basis	BorchiGel A LA OMG Borchers	0.9 Gew.-%	1.28 Gew.-%

[0062] Zum Vergleich dienten folgende vier Muster, welche im Folgenden als Vergleichsmuster (VM) bezeichnet werden:

- VM1: isoGLAS Filamentgewebe mit Beschichtung gemäss Tabelle 1, jedoch ohne Al-Pigmente
- VM2: Glasgewebe, 430g/m², mit mehreren Strichen auf Polysiloxan-Basis, Produkt TG-430-G-SI von Valmieras Stikla Skiedra AS, vorgesehen als Hitzeschicht im Automobilbereich;
- VM3: Glasgewebe mit Edelstahlfäden, mit einer Beschichtung auf Polyurethan-Basis aufweisend u.a. Al-Pigmente, Produkt TG-550/9LV4A F120 1 von HKO Heat Protection Group;

- VM4: isoGLAS Filamentgewebe beschichtet mit einem heissriegelfähigen Klebstoff umfassend Ethylen-Acrylsäure-Copolymer Dispersion und Silikonharze, sowie eine Aluminiumfolie.

HERSTELLUNG DER PRÜFKÖRPER

[0063] Das isoGLAS Filamentgewebe (ca. 60 x 30 cm) wurde einseitig mit der jeweiligen wässrigen Formulierung für PK1 respektive PK2 beschichtet (ca. 80 g/m², trocken). Anschliessend wurde das Muster während 20 min bei 50°C im Ofen getrocknet und während 20 min bei 230°C aktiviert. Die für die Prüfmethode benötigten Probengrößen (jeweils der Methodenspezifikation zu entnehmen) wurden zugeschnitten. Lagerung der Proben während eines Tages.

HERSTELLUNG DER VERGLEICHSMUSTER

[0064] Für VM1 wurde ein isoGLAS Filamentgewebe mit einem Gewicht von 420 g/m² und einer Dicke von 0.5 mm (ca. 60 x 30 cm) einseitig mit einer wässrigen Formulierung beschichtet (ca. 80 g/m², trocken). Die wässrige Formulierung bestand aus 99 Gew.-% wässriger Me/Ph-Si Harz Emulsion (50% Feststoffgehalt, Silres EP 52 M) und 1 Gew.-% Verdickungsmittel auf Polyacrylat Basis (BorchiGel A LA). Das Muster wurde während 20 min bei 50°C im Ofen getrocknet und während 20 min bei 230°C aktiviert. Die für die Prüfmethode benötigten Probengrößen wurden zugeschnitten. Lagerung der Proben während eines Tages.

[0065] Für VM2 und VM3 wurden kommerziell erhältliche Produkte aus dem Automobilbereich und Hitzeschutzbereich erworben (Angaben weiter oben).

[0066] Für VM4 wurde ein isoGLAS Filamentgewebe (GIVIDI) mit einem Gewicht von 420 g/m² und einer Dicke von 0.5 mm (ca. 60 x 30 cm) bereitgestellt. Zudem wurde eine wässrige Formulierung bereitgestellt, bestehend aus 35 Gew.-% heissriegelfähigem Klebstoff auf Basis wässriger Ethylen-Acrylsäure Copolymer-Dispersion (nolax S35.3110), 52 Gew.-% wässriger Me/Ph-Si Harz Emulsion (50% Feststoffgehalt, Silres MPF 52 M von Wacker Silicone), 13 Gew.-% kalziniertem Kaolin (Kamin 70), 0.02 Gew.-% Entschäumer (Agitan 701, Münzing) und 0.5 Gew.-% Dispergiermittel. Die wässrige Formulierung wurde auf die matte Seite einer Alufolie mit einer Dicke von 25 µm aufgezogen (ca. 70 g/m²). Direkt in den noch feuchten Film wurde nun das isoGLAS Filamentgewebe (ein Stück von ca. 20x30cm) der Länge nach (mit der Rückseite nach unten) aufgelegt und gleichmässig angedrückt. Das Muster wurde während 20 min bei 50°C im Ofen getrocknet und während 20 min bei 230°C aktiviert. Die für die Prüfmethode benötigten Probengrößen wurden zugeschnitten. Lagerung der Proben während eines Tages.

HITZEBESTÄNDIGKEIT INFRAROTSTRAHLER (Norm DBL5307-5.2)

[0067] Zur Prüfung der Hitzebeständigkeit wurden die Prüfkörper (inkl. Vergleichsmuster) auf eine Grösse von 25 x 25 cm zugeschnitten. Die Prüfkörper wurden in der Mitte auf einer Grösse von ca. 2.5 x 2.5 cm mit einem hitzebeständigem Lack (Auspufflack) besprüht.

[0068] Die Prüfkörper wurden auf ein rostfreies Drahtgeflecht aus Wolfram gelegt. In einem Abstand von 20 mm zum Rost wurde unterhalb des Prüfkörpers eine Infrarotquelle angeordnet. Als Infrarotstrahler wurde ein Krelus-Quarzstrahler mit einer Nennleistung von 2KW verwendet.

[0069] Der IR-Strahler wurde auf den Prüfkörper ausgerichtet. Die Temperatur des IR-Strahlers wurde durch ein im Strahler befindliches, erstes Pyrometer gemessen und auf 459°C eingestellt. Ein zweites Pyrometer wurde auf der dem IR-Strahler abgewandten Seite des Prüfkörpers angeordnet, mit 2 cm Abstand vom Prüfkörper. Der Prüfkörper wurde mit einer Temperatur von 459°C während 2 h bestrahlt. Es wurde nun die Temperaturdifferenzen zwischen dem ersten und dem zweiten Pyrometer (HitzeDelta) zu Beginn der zweistündigen Bestrahlung (Δ_1) und am Ende der zweistündigen Bestrahlung (Δ_2) bestimmt.

BRENNTTEST (Norm DBL 5307-5.3)

[0070] Der Brenntest wurde mit einem Brennofen des Typs BBW der Firma Wazau, Berlin durchgeführt. Die Prüfkörper (inkl. Vergleichsmuster) wurden auf eine Grösse von 56 cm x 16 cm zugeschnitten und auf einem Träger fixiert. Der Bunsenbrenner wurde entzündet und vor Testbeginn mindestens 2 min brennen gelassen. Anschliessend wurde der Brenner mit einem Abstand von 2 cm zum Prüfkörper auf das Probenstück gerichtet. Der Prüfkörper wurde 5 Sekunden horizontal (Entzündungstest) und 15 Sekunden horizontal (Brennbarkeitstest) beflammt.

HITZEBESTÄNDIGKEIT THERMOOFEN

[0071] Die jeweiligen Prüfkörper (inkl. Vergleichsmuster) wurde für 1 h bei 400°C in einem Hochtemperaturofen auf einem Gestell stehend gelagert.

RESULTATE

[0072] In Tabelle 1 sind die Prüfergebnisse der einzelnen Formulierungen im Hitzebeständigkeitstest (Infrarot), im Brenntest und im Hitzebeständigkeitstest (Thermoofen) aufgelistet.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Prüfung	PK1	PK2	VM1	VM2	VM3	VM4
Hitzebeständigkeit IR	$\Delta_1=99^\circ\text{C}$ $\Delta_2=96^\circ\text{C}$	$\Delta_1=94^\circ\text{C}$ $\Delta_2=91^\circ\text{C}$	$\Delta_1=0^\circ\text{C}$ $\Delta_2=0^\circ\text{C}$	$\Delta_1=79^\circ\text{C}$ $A_2=61^\circ\text{C}$	$\Delta_1=0^\circ\text{C}$ $\Delta_2=0^\circ\text{C}$	$\Delta_1=109^\circ\text{C}$ $\Delta_2=107^\circ\text{C}$
Brennprüfung DBL 5307-5 3	5 sec: keine Entflammung 15 sec: keine Entflammung	5 sec: keine Entflammung 15 sec: keine Entflammung	5 sec: keine Entflammung (Brennweg 4 cm) 15 sec: keine Entflammung (Brennweg 6 cm)	5 sec: keine Entflammung 15 sec: keine Entflammung; Al- Pulver fällt jedoch ab	5 sec: keine Entflammung 15 sec: keine Entflammung; Rauchentwicklung; Brennstelle weiss	5 sec: keine Entflammung 15 sec: keine Entflammung
Hitzebeständigkeit Thermoofen	Keine farbliche Veränderung; Alupigmente haften am Muster	Keine farbliche Veränderung; Alupigmente haften am Muster	Keine farbliche Veränderung; Alupigmente haften am Muster	Keine farbliche Veränderung; Alupigmente haften am Muster	Muster wird beidseitig weiss; Alupigment fällt ab, starke Rauchentwicklung	Haftung Alufolie >1.5 N im T-Peel Test in Anlehnung an ASTM D 1876

[0073] Die Tests zeigen, dass die Prüfkörper beschichtet mit erfindungsgemässen Polymerzusammensetzungen in allen drei Tests sehr gut abschneiden. Im IR-Test zeigten zwar auch die Muster VM2 und VM4 ähnlich gute Abschirmung gegenüber der Strahltemperatur von 459°C. Das Muster VM2 zerfiel jedoch nach 15 Sekunden in der Brennprüfung und zeigte eine stärker abnehmende Abschirmwirkung während der zweistündigen Prüfung unter IR-Strahlung. Das Muster VM4 zeigt gute Hitze- und Brandbeständigkeit, erlangt diese jedoch durch Kaschieren mit einer Alufolie, wodurch die Vorteile der textilen Struktur (Flexibilität, Faltbarkeit, Raffbarkeit) und die Effizienz des Herstellungsprozesses verloren gehen.

Patentansprüche

1. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial, umfassend ein textiles, flächiges Substrat, das mit einer Polymerzusammensetzung beschichtet oder ganz oder teilweise imprägniert ist, wobei die Polymerzusammensetzung ein vernetztes Polysiloxan und Metall-Pigmente enthält.
2. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial gemäss Anspruch 1, wobei das vernetzte Polysiloxan Seitengruppen, bevorzugt organischen Seitengruppen, aufweist, wobei die Seitengruppen unabhängig voneinander sind und vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Alkyl-, Aryl-, Hydrogen-, Hydroxy-, Alkoxy- sowie Kombinationen hiervon.
3. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial gemäss Anspruch 1 oder 2, wobei die Polymerzusammensetzung wenigstens ein weiteres Polymer enthält, welches von vernetztem Polysiloxan unterschiedlich ist, bevorzugt wenigstens ein weiteres Polymer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylat, Ethylen-Acrylsäure-Copolymer, Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer, Styrol-Acrylat-Copolymer, Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, Acrylat-Urethan-Copolymer, Polyurethan-Copolymer, Vinylchlorid-Ethylen, Vinylchlorid-Vinylacetat, Vinylchlorid-Vinylacetat-Ethylen Copolymer und Kombinationen davon.
4. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das textile, flächige Substrat ein Gewebe, Gelege oder Vlies ist.
5. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das textile, flächige Substrat Fasern, insbesondere Glasfasern oder Mineralfasern, enthält.
6. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Metall-Pigmente Aluminium-Pigmente sind.
7. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Metall-Pigmente plättchen- oder flockenförmig sind und/oder in der Fläche einen maximalen Durchmesser von 1 bis 100 µm, bevorzugt 5 bis 45 µm, aufweisen, bestimmbar durch Siebanalyse.
8. Textiles Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterial gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil von Metall-Pigmenten an der Polymerzusammensetzung wenigstens 7 Gew.-%, bevorzugt zwischen 10 Gew.-% und 25 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 12 Gew.-% und 20 Gew.-% umfasst.
9. Verfahren zur Herstellung eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials, insbesondere eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, umfassend die Schritte:
 - Bereitstellen eines textilen, flächigen Substrats;
 - Auftragen einer bevorzugt wässrigen Dispersion oder Emulsion auf zumindest einen Teil des Substrats, wobei die Dispersion oder Emulsion ein emulgiertes oder dispergiertes Silikonharz und Metall-Pigmente enthält;
 - Aushärten der aufgetragenen Dispersion oder Emulsion zu einer Beschichtung.
10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei die Dispersion oder Emulsion als Co-Dispersion oder Co-Emulsion vorliegt, zusätzlich umfassend ein dispergiertes oder emulgiertes Polymer, welches von Polysiloxan verschieden ist, vorzugsweise eine Co-Dispersion aufweisend Polyacrylate, Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, Ethylen-Methacrylsäure-Copolymer, Styrol-Acrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Acrylat-Urethan-Copolymere, Polyurethan-Copolymer, Vinylchlorid-Ethylen, Vinylchlorid-Vinylacetat, Vinylchlorid-Vinylacetat-Ethylen Copolymer

und/oder Kombinationen davon.

- 5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, wobei auf nur einer Oberseite des textilen, flächigen Substrats die Dispersion oder Emulsion aufgetragen wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, wobei der Feststoffgehalt der Dispersion oder Emulsion im Zeitpunkt des Auftrags über 50 % Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 60 % und 80 %, beträgt.
- 10
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, wobei die Dispersion oder Emulsion im Zeitpunkt des Auftrags eine Viskosität von 500 bis 40'000 mPa·s, bevorzugt 1'000 bis 30'000 mPa·s, bestimmbar nach der Brookfield Methode, aufweist.
- 15
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, wobei die Aushärtung der Dispersion oder Emulsion im Wesentlichen durch Trocknen und anschliessendes Aktivieren in einem Temperaturbereich zwischen 100 und 300 °C, besonders bevorzugt zwischen 120 und 250°C und ganz besonders bevorzugt zwischen 150 und 230°C erfolgt.
- 20
15. Verwendung eines textilen Hitze-, Brand- und/oder Rauchschutzmaterials gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 und/oder erhältlich gemäss einem Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, als Hitzeprotectoren in Fahrzeugen und als Brand- und Hitzeschutz in Gebäuden.

25

30

35

40

45

50

55



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

 Nummer der Anmeldung
EP 18 21 5385

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	DE 297 16 362 U1 (PLOUCQUET C F GMBH [DE]) 8. Januar 1998 (1998-01-08) * Absätze [0006] - [0011] * * Absatz [0020] * * Ansprüche 1-14 *	1-8	INV. D06M11/83 D06M15/643 D06N3/00 D06N3/12
X	DE 694 00 857 T2 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]) 6. März 1997 (1997-03-06) * Absatz [0012] * * Absätze [0015] - [0016] * * Absatz [0044] * * Absatz [0076] * * Absatz [0080] * * Beispiele 6-7 * * Ansprüche 1, 11, 19 *	1-15	
A	US 7 147 671 B2 (GEN ELECTRIC [US]) 12. Dezember 2006 (2006-12-12) * Zusammenfassung *	1-15	
A	US 4 994 317 A (DUGAN JEFFREY S [US] ET AL) 19. Februar 1991 (1991-02-19) * Zusammenfassung *	1-15	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D06M D06N
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 5. Juni 2019	Prüfer Rella, Giulia
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 : nichtschriftliche 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	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 18 21 5385

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente 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.

05-06-2019

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 29716362 U1	08-01-1998	DE 29616029 U1 DE 29716362 U1	21-11-1996 08-01-1998
DE 69400857 T2	06-03-1997	AT 145023 T CA 2122071 A1 DE 69400857 D1 DE 69400857 T2 EP 0646672 A1 JP 3272548 B2 JP H0790777 A US 5401566 A	15-11-1996 27-02-1995 12-12-1996 06-03-1997 05-04-1995 08-04-2002 04-04-1995 28-03-1995
US 7147671 B2	12-12-2006	AU 2004245525 A1 BR PI0411273 A CA 2527928 A1 CN 1832980 A EP 1633803 A1 JP 2006526697 A KR 20060025543 A MX PA05013068 A RU 2349610 C2 US 2004242768 A1 WO 2004108798 A1 ZA 200510261 B	16-12-2004 01-08-2006 16-12-2004 13-09-2006 15-03-2006 24-11-2006 21-03-2006 02-03-2006 20-03-2009 02-12-2004 16-12-2004 27-09-2006
US 4994317 A	19-02-1991	KEINE	

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102006048912 [0004]
- EP 1522534 A [0005]
- US 20100258371 A [0006]
- EP 1429104 A [0007]
- US 6872440 B [0008]