(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 524 014 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
26.08.2015 Patentblatt 2015/35

(21) Anmeldenummer: **11723859.2**

(22) Anmeldetag: **05.01.2011**

(51) Int Cl.:
C09J 7/00 *(2006.01)* ***C09J 7/02*** *(2006.01)*

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/DE2011/000011

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2011/082706 (14.07.2011 Gazette 2011/28)

(54) OBERFLÄCHENMODIFIZIERUNGSSYSTEM FÜR DIE BESCHICHTUNG VON SUBSTRATOBERFLÄCHEN

SURFACE MODIFICATION SYSTEM FOR COATING SUBSTRATE SURFACES

SYSTÈME DE MODIFICATION DE SURFACE CONÇU POUR REVÊTIR DES SURFACES DE SUBSTRAT

(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

(30) Priorität: **07.01.2010 DE 102010004553**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.11.2012 Patentblatt 2012/47

(73) Patentinhaber: **Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.**
01069 Dresden (DE)

(72) Erfinder: **GROMBE, Ringo**
3500 Hasselt (BE)

(74) Vertreter: **Kailuweit & Uhlemann Patentanwälte Partnerschaft mbB**
Postfach 320 139
01013 Dresden (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A2- 0 337 695
WO-A2-2005/005554
US-A1- 2004 055 420
US-A1- 2006 029 808
US-A1- 2007 248 810

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 2 524 014 B1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Oberflächenmodifizierungssystem für die Beschichtung von Substratoberflächen mit metallischem Charakter, wobei eine Dispersion polymergeschützter Partikel verwendet wird. Die Wechselwirkung der Partikel mit der Substratoberfläche und die Verankerung der Polymerketten ergeben eine Haftvermittlerschicht, an welche weitere Targetmoleküle durch Ladungswechselwirkung angebunden werden können. Von besonderem Interesse für z.B. Medizinprodukte ist die Verwendung von biokompatiblen Polymeren.

Stand der Technik

[0002] Die Benutzung von Nanopartikeln zur Beschichtung von Elektroden ist in WO2009046382 A2 beschrieben. Hier wird die Herstellung einer primären und sekundären Nanopartikelschicht auf Metalloberflächen beschrieben, wobei die primäre Nanopartikelschicht bessere Adhäsionseigenschaften gegenüber der Metalloberfläche der Elektrode aufweist als die sekundäre Nanopartikelschicht, welche wiederum eine Verbindung mit der primären Nanopartikelschicht eingeht.

[0003] Die US2009087644 A1 offenbart ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten mit einer Schicht mit funktionalisierten Nanopartikeln, wobei das Substrat in eine Lösung mit einem Polymerbindemittel enthaltend die funktionalisierten Nanopartikeln durch Untertauchen beschichtet wird. Anschließend erfolgt ein weiterer Beschichtungsvorgang mit einer zweiten Lage funktionalisierter Nanopartikel, wodurch ein Gradient hinsichtlich einer gewünschten Materialeigenschaft ausgebildet wird.

[0004] Die US2007036510 A1 offenbart Verfahren zur Herstellung eines Plastikverpackungsmaterials für Mikroelektronikerzeugnisse, wobei eine Schicht, welche Nanopartikel enthält, im Kontakt zum Substrat steht. Über die Verwendung von Nanopartikeln lassen sich hierbei verschiedene Eigenschaften des Verpackungsmaterials für den jeweiligen Anwendungszweck einstellen.

[0005] In US20040055420 wird die Adsorption von dispergierten polymerstabilisierten Nanopartikeln an Elektroden beschrieben. Die Depositionsmethoden umfassen elektrophoretische als auch thermische Vorgänge. Ein anschließender Ätzprozess erhöht die Oberflächenrauhigkeit der Elektrode und damit deren Effizienz.

[0006] Prinzipielle Mechanismen der elektrophoretischen Partikelablagerung an Substratoberflächen werden in dem Buch von Aldo R. Boccaccini, Jan B. Talbot et al (Electrophoretic deposition, fundamentals and applications , Electrochemical Society. Electrodeposition Division, United Engineering Foundation U.S., 2002) beschrieben.

[0007] Das Gebiet der Silbernanopartikel wird schon über mehr als ein Jahrhundert (M. Faraday, Philos. Trans. R. Soc. London 1857, 147, 145) bearbeitet.

[0008] Die Stabilisierung von Silbernanopartikeln durch Poly(vinylpyrrolidon), PVP, wird weiterhin durch Xia et al. (Angew Chem 2009, 121, 62 - 108) beschrieben. Außerdem werden die chemische und physikalische Formkontrolle bei der Synthese von Metallnanokristallen diskutiert. Zudem wird die Wechselwirkung von Nanopartikeln aus Platin oder Silber mit Eisen, einem Hauptbestandteil von rostfreiem Stahl beschrieben.

[0009] Weitere Stabilisierungssubstanzen für metallische Nanopartikel sind Elektronendonor-verbindungen in welchen die elektronenreichen Gruppen in für die Stabilisierung von Nanopartikeln günstigen Weise angeordnet sind. Beispielhaft seien die Derivate der Polyacrylsäure (Falletta et al J. Phys. Chem. C, 112 2008, 11758-11766), Poly(meth-)acrylsäure (Dubas et al Talanta 76 2008 29-33) oder Polyacrylamid (Bonini et al Langmuir 24 2008 12644-12650) genannt.

[0010] In einer Arbeit von Charlot et al (J Mater Chem, 19, 2009, S. 4117) wird der Einsatz von 3,4-dihydroxyphenylalanine (DOPA) stabilisierten Silbernanopartikeln zur Beschichtung von rostfreiem Stahl beschrieben.

[0011] Aus der oben genannten Literatur geht ebenfalls hervor, dass eine Dispersion von Metallpartikeln in verschiedensten Medien (wässrig oder organisch) vorliegen kann.

[0012] Um Metallwerkstoffe für industrielle Anwendungen oder für die Medizintechnik zu funktionalisieren werden verschiedenste Methoden angewandt. Hauptsächlich kommen Anstriche, dip-, flow- und Rollercoating oder Bedampfungsstrategien (z.B. thermal spray, Kaltdampfablagerung, Ultraschalltechnik, Parylene-Beschichtung, PTFE-Beschichtung, etc.) zum Einsatz.

[0013] Zur Abscheidung von Metallen oder kolloidalen Stoffen (z.B. wasserlöslichen Farbstoffen) an Metallsubstraten wird die auf elektrophoretischen Effekten basierende Methode der Galvanisierung eingesetzt (S. Paul, Surface Coating, Science and Technology, J. Wiley Ltd, 1996, S. 497). Mit dieser können Metallbausteine unterschiedlichster und komplexester Geometrie unter geringen Materialverlusten bearbeitet werden. Weiterhin reduziert der Einsatz von wasserlöslichen Farben den Lösungsmittelausstoß.

[0014] Die Stabilität und Homogenität der Beschichtung wird im hohen Maße durch die Reinheit der Metalloberfläche bestimmt. Daher werden meist Wasch- oder Ätzschritte in die Beschichtungsmethode integriert. Dabei kommen chlorhaltige Lösungsmittel, (Chrom-Phosphor-, Salz- und Schwefel-)Säuren oder alkalische Medien zum Einsatz. Zur Vorbereitung von Methoden der Elektroablagerung wird die Metalloberfläche oft mit einer Phosphatschicht versehen. Eine Vielzahl von Methoden steht hierfür zur Verfügung, wobei jedoch nur wenige zu einer homogenen, extrem dünnen und mikrokristallienen Beschichtung führen (G. Reinhard, Prog. Org. Coat., 15, 1987, S. 125).

[0015] Die Herstellung der primären und sekundären Nanopartikelschicht auf Metalloberflächen wie in

WO2009046382 A2 beschrieben, erfolgt ohne die Herbeiführung einer stabilen Haftvermittlerschicht durch einen Einklemmenmechanismus zwischen Substrat, Partikelschicht und Stabilisierungspolymeren.

[0016] Von den in den Druckschriften US2009087644 A1 und US2007036510 A1 beschriebenen Verfahren kann keine direkte Schlussfolgerung zu der hier beschriebenen Erfindung gezogen werden. Keine der Dokumente enthält Angaben oder Hinweise, welche eine mögliche Verbesserung der Haftvermittlung zu Targetmolekülschichten mittels Nanopartikelpräsenz aufzeigen.

[0017] Die in US20040055420 beschriebenen Verfahren dienen ausschließlich der Vergrößerung der Oberflächenrauhigkeit von Elektroden. Eine Verwendung der Oberflächenmodifizierung zur Immobilisierung von Targetmolekülen wird in der Druckschrift nicht beansprucht.

[0018] Bei Anstrichen oder Bedampfungsstrategien kommen Substanzen zum Einsatz, welche vom ökologischen Standpunkt her fraglich oder komplizierter Darstellungsart sind. Der Einsatz von Acrylaten, Epoxiden, Ethylenen, Vinylenen ist zwar weit verbreitet, bringt aber die Frage der Immobilisierung/Abreaktion der funktionellen Gruppen und der Sensibilisierung von Anwendern mit sich. Zudem sind Bedampfungsmethoden mit einem komplexen Instrumentenaufbau verbunden.

[0019] Weiterhin müssen die Metalloberflächen bei herkömmlichen Methoden vor dem Auftragen von Beschichtungsreagenzien behandelt werden. Hierfür werden entweder Ätzmittel oder Detergentien eingesetzt, die die Entsorgungskosten der jeweiligen Prozesse erhöhen.

[0020] Der Nachteil der Galvanisierung ist, dass bei der anodischen Reaktion erhebliche Mengen Basen benötigt werden, um die notwendigen negativen Ladungen an den verwendeten Makromolekülen zu erzeugen (C.A.May JPT 43, 1971, S.43). Ebenfalls hat die Entstehung von Sauerstoff einen nachteiligen Effekt auf die Leistungsfähigkeit des entstehenden Coatings (M.R. Sullivan 38, 1966, S.424). Zusammen mit der Gasentstehung stellen Entladungsphänomene Probleme bei der kathodischen Galvanisierung dar (J.R.Smith, D.W.Boyed JCT 60, 1988, S.77).

[0021] Die von Charlot et al beschriebene Methode basiert auf der Erklärung, dass die Haftvermittlung dem eingesetztem DOPA-Copolymer zugeschrieben wird. Wobei die Silbernanopartikel lediglich als Herbizidquelle genutzt werden.

[0022] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht daher darin eine Verbesserung der Haftvermittlung an einer Oberfläche mit metallischen Charakter durch Beschichtungsreagenzien und die weitere Funktionalisierung der Haftvermittlerschicht anzugeben. Durch die chemische und physikalische Beschaffenheit von Metalloberflächen ist die Benetzung und Adhäsion durch Haftvermittler und damit die homogene und stabile Beschichtung problembehaftet. Außerdem stellt die Umweltverträglichkeit und der gesundheitliche Schutz eine Herausforderung dar.

[0023] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß dem Hauptanspruch gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den anhängigen Ansprüchen angegeben. Die Aufgabe wird weiterhin durch eine beschichtete Metalloberfläche gemäß Anspruch 15 gelöst.

[0024] Erfindungsgemäß erfolgt die Lösung der Aufgabe durch ein Verfahren zur Beschichtung einer Substratoberfläche mittels dispergierter Partikel. Die Partikel werden zuerst in einem Lösungsmittel mit Hilfe eines stabilisierenden Polymer dispergiert. Danach wird die zu beschichtende Substratoberfläche mit der stabilisierten Partikellösung benetzt, wobei eine Fixierung der Polymerketten in den Zwischenräumen zwischen Metalloberfläche und Partikel durch einen Klemmmechanismus erfolgt. Theoretisch kann diese Substrat-Partikelbindung durch Penetrierungs-/Diffusionprozesse der Partikel in die Oberfläche ausgebildet werden. Durch Kollabieren und Aggregieren des kolloidalen Systems wird eine stabile Partikelschicht auf der Substratoberfläche ausgebildet.

[0025] In einem Folgeschritt werden nach Beendigung des Beschichtungsvorganges die nicht gebundenen Partikel durch Waschen mit einem Lösungsmittel entfernt. Ist eine weitere Stabilisierung des Oberflächenmodifikationsystems gewünscht, so können stabilisierende Reaktionen durchgeführt werden. Hierfür können Additive wie Radikalstarter und/oder Vernetzern und/oder Komplexbildnern und/oder Tenside hilfreich sein. Weiterhin kann eine Stabilisierung durch die Ausbildung von interpenetrierenden Netzwerken (IPN) herbeigeführt werden.

[0026] Um Wechselwirkungszentren für die nachfolgende Beschichtung mit Targetmolekülen zu schaffen, erfolgt nun eine Generation von ionischen Ladungen an der beschichteten Substratoberfläche. Diese können mittels chemischer Reaktionen, die dem Fachmann aus der organischen oder polymeranalogen Chemie bekannt sind, dargestellt werden. Alternativ können auch Partikelsysteme mit ionisch geladenen Stabilisierungspolymeren verwendet werden.

[0027] Eine weitere Möglichkeit zur Immobilisierung von Targetmolekülen ist die Anwendung der Stereo-Komplexierung. Derartige Komplexe entstehen aus der Wechselwirkung von (D,L) Stereoisomeren. Eine weitere Möglichkeit zur Immobilisierung von Targetmolekülen ist die Anwendung von Wasserstoffbrückenbindungen.

[0028] Wasserstoffbrückenbindungen spielen auch in thermoreversiblen Hydrogelen eine große Rollen. Durch die Systemkollabierung bei Temperaturerhöhung können unter Verwendung von thermoreversiblen Hydrogelen, 'on-demand' Haftvermittlerschichten erzeugt werden. Der abschließende Schritt ist die Trocknung der beschichteten Substratoberfläche.

[0029] Unter einer Substratoberfläche mit metallischem Charakter wird im Sinne der Erfindung eine elektrisch leitfähige Oberfläche verstanden. Die Substratoberfläche kann dabei Bestandteil eines metallischen Gegenstandes unterschiedlichster Geometrie (z.B. Kabel,

Platte, Stab, Rohr, Kugel, Gewebe, stent-ähnliche Konstrukte), eines porösen Wafers, eines Faserverbundwerkstoff oder ähnlichem bestehen. Die Substratoberfläche kann dabei eine ebene oder strukturierte Oberfläche aufweisen, welche die Adhäsion des Oberflächenmodifizierungssystems ermöglicht. Die Substratoberfläche kann dabei ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Gruppen 3 bis 16 und der Lanthanaide des Periodensystems der Elemente, deren Isotopen, Salzen, als auch Mischungen, Legierungen, etc. davon aufweisen.

[0030] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann eine Stabilisierung der Haftvermittlerschicht durch Initiierung von Vernetzungsschritten erfolgen. Hierzu werden dem Haftvermittlersystem Vernetzer und Polymerisationsinitiatoren zugesetzt. Zur Initiierung von Polymerisationsreaktionen (z. B. Radikal- oder Kondensationsreaktion) als auch polymeranalogen Reaktionen (z.B. nukleophile oder elektrophile Reaktionen) können Zusätze von Radikalstartern und/oder Vernetzern hilfreich sein. Zusätzliche Möglichkeiten für eine solche Stabilisierung bieten Vernetzungsschritte mittels Beta- und Gammastrahlen.

[0031] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können Technologien (wie z.B. Ätztechniken aus litographischen Prozessen) eingesetzt werden, um mehr oder weniger gezielte Struktureigenschaften zur Beeinflussung der Oberflächenrauhigkeit herbei zuführen. Eine solche Strukturierungsmethode kann eine Beeinflussung der Oberflächenbenetzung mit sich bringen.

[0032] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung kann eine Stabilisierung der Haftvermittlerschicht durch Spülen des mit einem Partikel destabilisierenden LSM erzwungen werden. Das Spülen bewirkt ein Kollabieren der Partikel und verstärkt damit die Wechselwirkung im Klemmkomplex Substrat-Partikel-Polymer.

[0033] Erfindungsgemäß sind die verwendeten Partikel Metallpartikel/Metalllegierungspartikel/Metalloxidpartikel. Die Partikel können dabei ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Gruppen 3 bis 16 und der Lanthanaide des Periodensystems der Elemente, deren Isotopen, Salzen, als auch Mischungen, Legierungen, etc. davon aufweisen. Die Partikel können verschiedenste Formen und strukturierte Oberflächen aufweisen. Um die nötigen Prozesse zur Darstellung eines gewünschten Oberflächenmodifikationsystems und eine genügende Stabilität der Dispersion zu ermöglichen, bewegt sich erfindungsgemäß die Dimensionen der verwendeten Partikel im Mikron-/Submikron- oder Nanometerbereich. Partikel dieser Größe lassen sich für Oberflächenpenetrierungs-/diffusionprozesse einsetzten und lassen sich leichter dispergieren und durch Stabilisierungsreagenzien wie z.B. Polymere vor vorzeitiger Koagulation schützen.

[0034] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können neben der elektrophoretischen Ablagerung (z.B. EPD) auch chemische in situ Ablagerung (z.B. in situ nano-particle deposition system (NPDS), Kombinationen von Salzen reduzierbarer Metalle (z.B. Au, Ag oder Fe) und Reduktionsmitteln z. B. Poly-8-Hydroxyquinoline (Mahmoud et al 2009, Deraeve et al 2007) oder Brunox Epoxy mit Polymerisationsstartern) zum Einsatz kommen.

[0035] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung sind die Partikel zumindest teilweise mit einem oder mehreren kolloidstabilisierenden Polymeren beschichtet. So kann eine differenzierte Modifikation z.B. an den nicht beschichteten Partikelabschnitten ermöglicht werden.

[0036] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung weisen die Partikel durch die verwendeten kolloidstabilisierenden Polymere eine Funktionalisierung auf. Diese Funktionalitäten können auch durch einen nachgeschalteten Reaktionsschritt erzeugt werden. Die Funktionalisierung ist notwendig um eine stabile und homogene Beschichtung mit Targetmolekülen darzustellen.

[0037] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ist die Dispersion der anorganischen Partikel mit organischen Partikeln, aus z.B. Isobutylcyanoacrylaten oder Gelatine, versetzt. Durch eine derartige Formulierungszusammensetzung kann eine Coimmobilisierung von Partikeln unterschiedlichster chemischer Eigenschaften ermöglicht und verschiedenste funktionale Schichten kreiert werden.

[0038] Erfindungsgemäß ist das verwendete Polymer ein biokompatibles Polymer oder hydrogel-bildendes Polymer. Dies ist insbesondere für die Anwendung im biomedizinischen und biotechnologischen Bereich von Interesse. Beispielsweise können so hydrophile oder biologisch-funktionale Oberflächen auf Medizingeräten dargestellt werden. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung erfolgt nach der Beschichtung der Substratoberfläche mit den funktionalisierten Partikel eine Beladung mit Targetmolekülen, wobei die Wechselwirkung zwischen Haftvermittlerschicht und Targetmolekül ionischer, komplexartiger, chelatischer Natur sein kann. Weitere Wechselwirkungen können auf interpenetrierenden Netzwerken (IPN), Wasserstoffbrückenbindungen oder anderen elektrostatischen Effekten beruhen.

[0039] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird eine Kombination von kollabierten Partikeln und Interpenetrierenden Netzwerken verwendet, wodurch die Stressanfälligkeit/Cracking der nachfolgend aufgebrachten Beschichtung mit Targetmolekülen verringert wird. Zusätzlich zu den Ladung-Ladung-Wechselwirkungen können interpenetrierende Netzwerke (IPN) zu einer höheren Flexibilität an der Phasengrenze Haftvermittler/Targetmolekül führen. Zudem wirken die kollabierten Partikel als Zentren der Stressrelaxation und verringern dadurch die Stressanfälligkeit/Cracking der nachfolgend aufgebrachten Beschichtung mit Targetmolekülen.

[0040] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung werden zur Ankopplung von Targetmolekülen so genannte 'Pfropff-Reaktionen, wie beispielhaft in den Druckschriften US2010087343A1, US2009123772A1 oder US6369168B1 beschrieben genutzt. Dadurch kön-

nen an den Polymerwerkstoffen z.B. funktionale Schichten wie Gleitfilme erzeugt werden.

[0041] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die beschichtete Substratoberfläche zur Funktionalisierung mit biologisch aktiven Molekülen wie z.B. Antikörpern und Nukleotiden verwendet. Weiterhin können antiseptische Monomere, wie z.B. Isobutylcyanoacrylat, an der Oberfläche abreagiert werden. Durch weiterführende polymeranaloge Reaktionen können zusätzliche Oberflächeneigenschaften dargestellt werden.

[0042] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die beschichtete Substratoberfläche zur Funktionalisierung mit organischen (Nano-)partikeln verwendet. Werden z.B. wie die in der pharmazeutischen Industrie eingesetzten Isobutylcyanoacrylatpartikel verwendeten, können durch deren große spezifische Oberfläche, antiseptische Beschichtungen bei einem erheblich reduziertem Materialverbrauch produziert werden. An der entstehenden Oberfläche können weiter Targetmoleküle abreagiert werden.

[0043] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die beschichtete Substratoberfläche zur Funktionalisierung mit glukanähnlichen Oligomeren/Polymeren wie Zellulose, Stärke, Heparin, Chitosan, Hyaluronsäure, etc verwendet. Derartige Beschichtungen weisen einen hohen Grad an Biokompatibilität auf.

[0044] In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird die beschichtete Substratoberfläche zur Immobilisierung von funktionalen Beschichtungen (z.B. nicht-reflektierend, antifouling, Gleitfilm, etc); synthetischen/natürlichen Targetmolekülen, Hydrogelpolymeren; Arzneistoffen; Peptiden; antimikrobiellen Agentien; Lipiden; Polysacchariden; biologisch aktiven Molekülen wie Antikörper, Nukleotiden, Enzymen, Signalpeptiden, Fluoreszenz/Phosphoreszenz-Farbstoffen, Mineralstoffen, Nanopartikeln; Tonmineralen oder Aktivkohle z.B. zur Wasseraufbereitung; Clathraten; Cyclodextrin und anderen Supramolekülen, wie etwa zur Entgiftung oder Endotoxinbefreiung; elektrisch leitenden Metalloberflächen, photoelektrisch aktiven Oberflächen etc. verwendet.

[0045] Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele eingehender erläutert werden. Es zeigen in:

Fig. 1 eine beispielhafte Strategie zur Beschichtung von Oberflächen mit metallischem Charakter mit Hilfe einer nanopartikulären Metalldispersion zur Darstellung einer Haftvermittlerschicht. Durch die Erzeugung ionischer Eigenschaften können in nachfolgenden Applikationsschritten (bio)-aktive Substanzen durch ionische Wechselwirkung immobilisiert werden.

Fig. 2 eine beispielhafte Strategie zur Beschichtung von Metalloberflächen mit Hilfe einer nanopartikulären Metalldispersion zur Darstellung einer ionisch geladenen Haftvermittlerschicht, wobei durch nachfolgende Applikationsschritte (bio)-aktive Substanzen durch ionische Wechselwirkung immobilisiert werden.

Ausführungsbeispiel 1:

[0046] Das zu beschichtende Substrat wird in eine stabilisierte Dispersion von Metallpartikeln getaucht. Die Temperatur der Dispersion kann Raumtemperatur betragen. Die Dispersion kann aber auch erhitzt werden. Die Reaktionszeit kann im Zeitraum von 180 min variieren. Wie in Fig. 1 gezeigt, adsorbieren bei eben beschriebener Vorgehensweise kolloidale polymerstabilisierte Metallpartikel (Fig. 1, 104) an die Metallsubstratoberfläche (Fig. 1, 100). Durch Aggregation und Kollabieren (Fig. 1, Schritt 101) der Metallstrukturen resultiert eine zusätzliche Metallschicht mit durch Klemmkomplexe immobilisierten Polymerketten (Fig. 1, 105). Dieser Schritt resultiert in eine als Haftvermittler fungierende Beschichtung, welche als Basis für weitere funktionelle Beschichtungen dient.

[0047] Nach der Entnahme des Substrates aus der Dispersion und vor der Verankerung verschiedener Targetmoleküle auf dem modifizierten Substrat, wird mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen. Wie in Fig. 1, Schritt 102 dargestellt, wird eine Modifizierung der Haftvermittlerschicht durchgeführt. Ist die Metallpartikeldispersion mit einem amidischen Polymer wie z.B. Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylamid stabilisiert, so können im alkalischem Medium durch Hydrolyse Amino- oder Carboxylatfunktionen (Fig. 1, 106) erzeugt werden. Durch pH Variation kann auch die Ladung der Oberfläche geändert werden. Letztendlich können entgegengesetzt geladene Targetmoleküle immobilisiert werden (Fig. 1, Schritt 103). Anschließend erfolgt die Trocknung der aufgebrachten Beschichtung (Fig. 1, 107).

Ausführungsbeispiel 2:

[0048] Das zu beschichtende Substrat wird in eine stabilisierte Dispersion von Metallpartikeln getaucht. Die Temperatur der Dispersion kann Raumtemperatur betragen. Die Dispersion kann aber auch erhitzt werden. Die Reaktionszeit kann im Zeitraum von 180 min variieren. Wie in Fig. 2 dargestellt, adsorbieren bei eben beschriebener Vorgehensweise ionisch geladene kolloidale polymerstabilisierte Metallpartikel (Fig. 2, 203) an die Metallsubstratoberfläche (Fig. 2, 200). Durch Aggregation und Kollabieren (Fig. 2, Schritt 201) der Metallstrukturen resultiert eine zusätzliche Metallschicht mit durch Klemmkomplexe immobilisierten Polymerketten (Fig. 2, 204). Dieser Schritt resultiert in eine als Haftvermittler fungierende ionisch geladene Beschichtung, welche als Basis für weitere funktionelle Beschichtungen dient.

[0049] Nach der Entnahme des Substrates aus der Dispersion und vor der Verankerung verschiedener Targetmoleküle auf dem modifizierten Substrat, wird mit einem geeigneten Lösungsmittel gewaschen. Ist die Me-

tallpartikeldispersion mit einem Polymer wie z.B. Polyacrylsäure (PAA) stabilisiert, so können im genügend alkalischem Medium negativ geladene Funktionen wie Carboxylatfunktionen erzeugt und geladene Targetmoleküle immobilisiert werden (Fig. 2, Schritt 202). Anschließend erfolgt die Trocknung der aufgebrachten Beschichtung (Fig. 2, 205).

[0050] In einem weiteren Ausführungsbeispiel stellen die erfindungsgemäßen Oberflächenmodifizierungen die Möglichkeit der Einbindung von Arzneistoffssystemen oder Kopplung spezifischer Liganden dar. Auf diesem Weg lassen sich biokompatible Oberflächen kreieren.

[0051] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem für therapeutische und analytische Anwendungen verwendet. Dabei erfolgt eine Immobilisierung von hydrophilen/gleitfähigen/antimikrobiellen/abriebfesten/hitzebeständigen/korrosionsstabilen/bruchstabilen und/oder anderer funktionaler Beschichtungen. Die Immobilisierung kann dem Ziel der Veränderung der physikalischen Eigenschaften des Trägermaterials, wie beispielsweise die Wasserdichtheit, mechanische Festigkeit, Chemikalienbeständigkeit, Lichtechtheit, Abriebfestigkeit, Gas- und Feuchtigkeitsdurchlässigkeit, Design, Aussehen, Haptik, Oberflächengestaltung und Volumengebung folgen. Die Methode eignet sich daher auch zur Lösung technischer Probleme durch biologisch inspirierte Lösungen (Bionik).

[0052] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Dekoration der Substratoberfläche mit Ladungsträgern wie ionischer Biomoleküle (z.B. Glycosaminoglycane) verwendet. So können biokompatible oder antifouling Oberflächen erzeugt werden.

[0053] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Funktionalisierung der Substratoberfläche mit biologisch aktiven Molekülen wie z.B. Antikörpern und Nukleotiden verwendet. Dies ist insbesondere in der analytischen Medizintechnik von Interesse.

[0054] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Funktionalisierung der Substratoberfläche mit Fluoreszenz/Phophoreszenz-Molekülen für Fluoreszenz-/Phophoreszenz-bestimmungssysteme verwendet.

[0055] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem für magnetische Partikel für medizinische imaging-Systeme zur Untersuchung auf malignantes Gewebe verwendet.

[0056] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Immobilisierung von Lipid-Membranvisikeln (Liposomen) oder Polymersomen als biokompatile/bioabbaubare Wirkstoffträger oder biologische Membran auf der Substratoberfläche verwendet.

[0057] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Immobilisierung von Tensidoligomeren zusammen mit Lecithin, zur Solubilisierung von Cholesterol auf der Substratoberfläche verwendet.

[0058] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zum Aufbringen eines drug-release coatings auf der Substratoberfläche mit einer definierten Freisetzungsgeschwindigkeit verwendet.

[0059] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Immobilisierung von superparamagnetische Eisenoxid-Partikel zur Metastasen-Eliminierung auf der Substratoberfläche verwendet.

[0060] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Dekoration von Wasserleitungen mit antimikrobiellen Agentien für den Einsatz im Außenbereich zur Desinfektion von Wasser verwendet. Im Vergleich zum Stand der Technik, z.B. Auflösung von Ag-Salz Tabletten im zu trinkenden Wasser, wird so eine erhebliche Vereinfachung der Wasseraufbereitung erreicht.

[0061] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Darstellung von Metall/Polymer-Systemen mit definierten Strukturen durch laserchemische Behandlung von immobilisierten Metallchelaten verwendet.

[0062] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zum Einbetten von Tonmineralen oder Aktivkohle zur Wasseraufbereitung (Entgiftung) verwendet.

[0063] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur weiteren industriellen Lackierung oder dekorativen Gestaltung verwendet. Hierzu können neuartige oder konventionelle Anstrichsysteme in Betracht kommen.

[0064] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zum Einbetten von Brennstoffzellen-Komponenten verwendet.

[0065] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zum Einbetten von funktionalen (Nano)partikeln (magnetisch, light emitting, etc.); solid-state Hosts (z.B. Polyurethan/Silica ORMOSILs) zur Einlagerung von LASER-Farbstoffen, etc. verwendet.

[0066] Die Einarbeitung von Redox-befähigten Systemen (z.B. EisenPartikel) kann zu Redoxpolymerisation an der Oberfläche befähigen. Die Stabilisierung der Eisenoxid-Partikel wird bisher durch eine Beschichtung mit Polymeren wie Dextran (Ferridex®), Carboxydextran (Resovist®), Albumin und Stärke oder eine liposomale Umhüllung erreicht. Diese stellen eine Möglichkeit zur Ausbildung von Wechselwirkungen wie z.B. interpenetrierende Netzwerke (IPN) mit einem potentiellem Beschichtungssystem dar.

[0067] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem als Gleitmittelersatz in Kugellagern verwendet.

[0068] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Beschichtung von Kompositwerkstoffen mit einer hinreichenden Leitfähigkeit, wie beispielsweise rußverstärkte Polymersubstrate, kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff (CFK), kurzfaserverstärkte Metalle, sog. Metall Matrix Composites (MMC) verwendet.

[0069] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Beschichtung von analytischen Gerätschaften wie z.B. Chromatographiesäulen verwendet. Hierdurch können neuartige Füllsysteme kreiert werden.

[0070] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Haftvermittlung zwischen Bauteilen gleicher oder unterschiedlicher Stoff-/Oberflächeneigenschaften eingesetzt.

[0071] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Beschichtung von Werkstoffen verwendet, welche ähnlich dem Moniereisen in Betonkonstruktionen eingesetzt werden.

[0072] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Beschichtung von Werkstoffen verwendet, welche in der Bewährung von Plastikwerkstoffen (z.B. Metallstreifen in Naturkautschuk) eingesetzt werden

[0073] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Herstellung von Carbid-/Nitrid- oder ähnlichen abriebfesten/oxidationsstabilen/schützenden Schichten (wie der Zeit z.B. durch physikalischen Dampfphasenablagerung dargestellt) eingesetzt. Hierbei kann das stabilisierende Polymer durch (Teil-)Zersetzung z.B. als Kohlenstoff-/Stickstoff- oder anderer Elementarquelle dienen. Festigkeitsverstärkende Stoffe könne aber auch durch zusätzliche Additive erhalten werden, so etwa nach der in der Druckschrift DE102004014076B3 beschriebenen Art. Weiterhin kann die Polymerphase als eine Zwischenschicht zur Stressabsorption verwendet werden. Die abriebfesten Systeme können z.B. an metallischen Schneidewerkzeugen eingesetzt werden, welche nach der entsprechenden Behandlung keramikähnliche Eigenschaften an der Oberfläche aufweisen. Abriebfeste Schichten sind auch in Hinblick auf Rechnerlaufwerke interessant. Eine immer weiter steigende Datendichte auf Festplatten erfordert eine bessere Auflösung und bessere mechanische Stabilität der Oberflächen. Abrasionsstabile Oberflächen sind daher von hohem Interesse, um Laufwerkschäden zu vermeiden.

[0074] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem in Kombination mit stimuli-responsive Adhäsionvermittlern (mit stimuli wie z.B. Temperatur, elektromagnetische Strahlung, etc) für so genannte 'on-demand' Haftungen eingesetzt. Solche können z.B. als Klebeverbindungen an einer Autokarosse die Schweißstellen etc ersetzen und so den recycle-Vorgang erleichtern. Als stimuli-responsive Adhäsionvermittlern sollen hier beispielsweise Heissschmelzkleber wie Polyamide and Micropearl F30 genannt werden. Reagieren z.B. an der Substratoberfläche aggregierte Siblerpartikel mit einem Komplexbildner wie z.B. Kochsalzlösung oder schwefelhaltigen Verbindungen, so kann das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem selbst als stimuli-responsive Adhäsionvermittlern wirken. Auf diesem Weg lässt sich die Haftstärke und damit die Haftvermittlung beeinflussen.

[0075] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Beschichtung von Halbleiteroberflächen (wie z.B. Siliziumwaferoberflächen) verwendet. So kann beispielsweise durch die Plasmonresonanz von immobilisierten Metallnanopartikeln eine Erhöhung des Wirkungsgrades der Solarzellen erreicht werden.

[0076] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Herstellung von Schaltkreisen verwendet. Definierte Strukturen mit geringem Raumbedarf können durch den Einsatz von (laser)-optischen Methoden, Elektronenbeschuß, Ionenbeschuß oder anderen Ätzmethoden realisiert werden.

[0077] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem in zahntechnischen oder orthopädischen Anwendungen zum Einsatz gebracht. Durch eine Beschichtung von z.B. Titanbauteilen, kann somit eine verbesserte Kompatibilität zum Körpergewebe erreicht werden.

[0078] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem in elektrischen Anwendungen zum Einsatz gebracht. Eine stark haftende, elastische, homogene und defektfreie Isolation kann beispielsweise durch die Beschichtung mit Papierfasern erreicht werden. Ähnliche Anwendungen sind für Kondensatoren oder Transformatoren denkbar.

[0079] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem für die homogene Beschichtung von Metallschaum verwendet. Bioresorbierbare Komponenten aus eisenhaltigen Metallschäumen, sind für osteochirurgische Anwendung sehr interessant. Die Integration dieser Komponenten wird durch pre-immobilisierte Apatite verstärkt. Jedoch sind auf Grund unterschiedlicher Materialeigenschaften zwischen Metall und Mineralstoff solche Systeme mechanisch und thermisch instabil. Das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem kann solche Systeme stabilisieren, in dem es auftretende Scherkräfte durch die Kombination Oberflächenrauhigkeit und Polymerkettenmobilität kompensiert.

[0080] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem für die Fertigung von Schutzüberzügen auf z.B. Stäh-

len verwendet. Durch Sinterung von immobilisierten pulvergefüllten Pasten können z.B. Aluminid-Schutzüberzüge hergestellt werden, welche den Heißluftkorrosionswiderstand in z.B. Automobilkatalysatoren erhöhen.

[0081] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem mit Wasserglas, wie z.B. in DE4040153A1 beschrieben, beschichtet. Dadurch können wasser- und feuerstabile Oberflächen erzeugt werden, welche durch die stressabsorbierende Wirkung der partikelschützenden Polymere bruchstabilisiert werden.

[0082] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem zur Darstellung von analytischen Oberflächen eingesetzt. Mögliche Anwendung sind in der Screening-Analytik wie z.B. SPR Spektroskopie zu finden. Durch die mittels des Klemmmechanismus immobilisierten Polymere können völlig neuartige Oberflächenfunktionalitäten dargestellt werden, was einer größeren Anwendungsbreite entspricht.

[0083] In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das erfindungsgemäße Oberflächenmodifizierungssystem für die Diamantbeschichtung verwendet und so abrasionstabile, korrosionstabile Schichten mit gleitfähigen Oberflächen kombiniert.

Bezugszeichenliste

[0084]

100	metallisches Substrat
101	Reaktion zwischen polymergeschützten Partikeln und Substratoberfläche
102	Derivatiesierung der Oberflächenmodifizierung zur Erzeugung von ionischen Ladungen
103	Beschichtung mit Targetmolekülen
104	kolloidale polymerstabilisierte Metallpartikel
105	Metallschicht mit immobilisierten Polymerketten (Klemmkomplexe)
106	ionisch geladene Haftvermittlerschicht
107	funktionale Beschichtung
200	metallisches Substrat
201	Reaktion zwischen polymergeschützten gelandenen Partikeln und Substratoberfläche
202	Beschichtung mit Targetmolekülen
203	ionisch geladene, kolloidale polymerstabilisierte Metallpartikel
204	Metallschicht mit immobilisierten Polymerketten (Klemmkomplexe)
205	funktionale Beschichtung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschichtung einer Substratoberfläche mit metallischem Charakter mittels Partikeln umfassend die folgenden Schritte:
   - Dispergieren der Partikel in einem Lösungsmittel, wobei die verwendeten Partikel Metallpartikel/Metalllegierungspartikel/Metalloxidpartikel sind und eine Dimensionierung im Mikron-/Submikron- oder Nanometerbereich aufweisen,
   - Stabilisierung der kolloidalen Partikel mit einem Polymer, wobei das Polymer ein dispersionsstabilisierendes biokompatibles Polymer oder Hydrogel-bildendes Polymer ist,
   - Benetzung der zu beschichtenden metallischen Oberfläche mit der stabilisierten Partikellösung, wobei eine Fixierung der Polymerketten in den Zwischenräumen zwischen Metalloberfläche und Partikel durch einen Klemmmechanismus erfolgt,
   - Ausbildung einer stabilen Partikelschicht auf der Substratoberfläche durch Kollabieren und Aggregieren des kolloidalen Systems,
   - Entfernen der nicht gebundenen Partikel nach Beendigung des Beschichtungsvorganges durch Waschen mit einem Lösungsmittel,
   - Generation von ionischen Ladungen an der beschichteten Metalloberfläche und
   - abschließende Trocknung der beschichteten Metalloberfläche.

2. Verfahren nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Stabilisierung der Haftvermittlerschicht durch Initiierung von Vernetzungsschritten erfolgt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die verwendeten Metallpartikel/Metalllegierungspartikel/Metalloxidpartikel ein oder mehrere Elemente ausgewählt aus den Gruppen 3 bis 16 und der Lanthanaide des Periodensystems der Elemente, deren Isotopen, Salzen, als auch Mischungen, Legierungen davon aufweisen.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel zumindest teilweise mit einem oder mehreren kolloidstabilisierenden Polymeren beschichtet sind.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** verschiedene Ablagerungsstrategien, wie elektrophoretischen Ablagerung und chemische in situ Ablagerung in Kombination und separat eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Partikel durch die verwendeten kolloidstabilisierenden Polymere eine Funktionalisierung aufweisen.

7. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** Dispersionen ver-

wendet werden, die polymerstabilisierte Partikel und/oder eine oder mehrere Oligomer-/Polymerkomponenten und/oder Radikalstarter und/oder Vernetzer und/oder Komplexbildner und/oder Tenside aufweisen, welche systemstabilisierende Vernetzungsreaktionen ermöglichen.

8. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** zur zusätzlichen Stabilisierung der modifizierten Oberflächen weitere Vernetzungsreaktionen durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** am dispersionsstabilisierenden Polymer durch einen Reaktionsschritt ionische Ladungen erzeugt werden wobei durch pH Variation die ionische Ladung der modifizierten Oberfläche verändert wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach der Beschichtung der Metalloberfläche mit den funktionalisierten Partikel eine Beladung mit Targetmolekülen erfolgt, wobei die Wechselwirkung zwischen Haftvermittlerschicht und Targetmolekül auf stereokomplex-artigen, elektrostatischen Effekten oder Wasserstoff-brückenbindungen basiert.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** eine Kombination von kollabierten Partikeln und Interpenetrierenden Netzwerken verwendet wird, wodurch die Stressanfälligkeit der nachfolgend aufgebrachten Beschichtung mit Targetmolekülen verringert wird.

12. Beschichtete Substratoberfläche mit metallischem Charakter hergestellt nach einem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 11.

13. Verwendung einer beschichteten Metalloberfläche gemäß Anspruch 12 zur Immobilisierung von funktionellen Beschichtungen, wie etwa nicht-reflektierend, antifouling, Schmierfilm; synthetischen/natürlichen Targetmolekülen, Hydrogelpolymeren; Arzneistoffen; Peptiden; antimikrobiellen Agentien; Lipiden; Polysacchariden; biologisch aktiven Molekülen wie Antikörper, Nukleotiden, Enzymen, Signalpeptiden, Fluoreszenz/Phosphoreszenz -Farbstoffen, Mineralstoffen, Nanopartikeln; Tonmineralen oder Aktivkohle etwa zur Wasseraufbereitung; Clathraten; Cyclodextrin und anderen Supramolekülen, wie etwa zur Entgiftung oder Endotoxinbefreiung; Isolationsoberflächen, photoelektrisch aktiven Oberflächen, biomimetischen Oberflächen.

Claims

1. A method for coating a surface of a substrate having a metallic nature using particles, comprising the following steps:

- dispersing the particles in a solvent, wherein the particles employed are metal particles/metal alloy particles/metal oxide particles and have dimensions in the micron/submicron or nanometre range,
- stabilizing the colloidal particles with a polymer, wherein the polymer is a dispersion-stabilizing biocompatible polymer or hydrogel-forming polymer,
- wetting the metallic surface to be coated with the stabilized particle solution, whereupon the polymer chains become fixed in the interstices between the metallic surface and the particle by means of a clamping mechanism,
- forming a stable particle layer on the substrate surface by collapse and aggregation of the colloidal system,
- removing the non-bound particles after completing the coating procedure by washing with a solvent,
- generating ionic charges on the coated metal surface, and
- finally, drying the coated metal surface.

2. The method as claimed in claim 1, **characterized in that** a stabilization of the adhesion promoting layer is accomplished by initiating cross-linking steps.

3. The method as claimed in claims 1 and 2, **characterized in that** the metal particles/metal alloy particles/metal oxide particles employed are composed of one or more elements selected from groups 3 to 16 and the lanthanides of the periodic table of the elements, their isotopes, salts and also mixtures and alloys thereof.

4. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the particles are at least partially coated with one or more colloid-stabilizing polymers.

5. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** different deposition strategies such as electrophoretic deposition and chemical in situ deposition are used, in combination and separately.

6. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** the particles exhibit a functionalization due to the colloid-stabilizing polymers employed.

7. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** dispersions are used which are composed of polymer-stabilizing particles and/or one or more oligomeric/polymeric components and/or radical initiators and/or cross-linking agents and/or complex-forming agents and/or surfactants which allow system-stabilizing cross-linking reactions to occur.

8. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** further cross-linking reactions are carried out in order to provide the modified surfaces with additional stabilization.

9. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** ionic charges are produced on the dispersion-stabilized polymer by means of a reaction step wherein the ionic charge of the modified surface is changed by changing the pH.

10. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** after coating the metal surface with the functionalizing particles, loading with target molecules is carried out, wherein the interaction between the adhesion promoting layer and the target molecule is based on stereocomplex-like electrostatic effects or hydrogen bonds.

11. The method as claimed in one of the preceding claims, **characterized in that** a combination of collapsed particles and interpenetrating matrices is used, by which means the susceptibility of the subsequently applied coating with target molecules to stress is reduced.

12. A coated substrate surface with a metallic nature produced in accordance with a method as claimed in claims 1 to 11.

13. Use of a coated metallic surface as claimed in claim 12 to immobilize functional coatings such as non-reflective, anti-fouling, lubricating; synthetic/natural target molecules, hydrogel polymers; pharmaceuticals; peptides; antimicrobial agents; lipids; polysaccharides; biologically active molecules such as antibodies, nucleotides, enzymes, signal peptides, fluorescent/phosphorescent colorants, minerals, nanoparticles; clay minerals or activated carbon for example for water treatment; clathrates; cyclodextrin and other supermolecules, such as for detoxification or endotoxin removal; isolation surfaces, photoelectrically active surfaces, or biomimetic surfaces.

Revendications

1. Procédé de revêtement d'une surface de substrat de nature métallique au moyen de particules, comprenant les étapes suivantes :

   - dispersion des particules dans un solvant, les particules utilisées étant des particules de métal/d'alliage métallique/d'oxyde métallique et présentant une dimension dans le domaine micronique/submicronique/nanométrique,
   - stabilisation des particules colloïdales avec un polymère, le polymère étant un polymère biocompatible stabilisateur de dispersion ou un polymère formant un hydrogel,
   - imprégnation de la surface métallique à revêtir avec la solution de particules stabilisée, une fixation des chaînes polymères dans les intervalles entre surface métallique et particules ayant lieu par un mécanisme de pincement,
   - formation d'une couche stable de particules sur la surface de substrat par collapsus et agrégation du système colloïdal,
   - élimination des particules non liées à la fin de l'opération de revêtement par lavage avec un solvant,
   - génération de charges ioniques sur la surface métallique revêtue et
   - séchage final de la surface métallique revêtue.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce qu'**une stabilisation de la couche adhésive est effectuée par initiation d'étapes de réticulation.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** les particules de métal/d'alliage métallique/d'oxyde métallique utilisées présentent un ou plusieurs éléments sélectionnés dans les groupes 3 à 16 et les lanthanides du système périodique des éléments, leurs isotopes, sels, ainsi que des mélanges et alliages de ceux-ci.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules sont revêtues au moins partiellement d'un ou plusieurs polymères stabilisateurs de colloïdes.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** différentes stratégies de dépôt, telles que dépôt par électrophorèse et dépôt chimique in situ, sont utilisées en combinaison et séparément.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les particules présentent une fonctionnalisation par les polymères stabilisateurs de colloïdes utilisés.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** des dispersions sont utilisées, qui présentent des particules stabilisées par

un polymère et/ou un ou plusieurs composants oligomères/polymères et/ou initiateurs de radicaux et/ou agents de réticulation et/ou agents complexants et/ou agents tensio-actifs, lesquels permettent des réactions de réticulation stabilisatrices du système.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** d'autres réactions de réticulation sont effectuées pour une stabilisation supplémentaire des surfaces modifiées.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** des charges ioniques sont générées par une étape de réaction sur le polymère stabilisateur de dispersion, la charge ionique de la surface modifiée étant modifiée par variation du pH.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**après le revêtement de la surface métallique avec les particules fonctionnalisées, un chargement avec des molécules cibles est effectué, l'interaction entre la couche adhésive et la molécule cible étant basée sur des effets électrostatiques de type stéréocomplexe ou des liaisons hydrogène.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'**une combinaison de particules collabées et de réseaux interpénétrants est utilisée, ce qui diminue la sensibilité au stress du revêtement avec des molécules cibles appliqué ensuite.

12. Surface de substrat revêtue de nature métallique réalisée selon l'une des revendications 1 à 11.

13. Utilisation d'une surface métallique revêtue selon la revendication 12 pour immobiliser des revêtements fonctionnels, comme par exemple non réfléchissants, antisalissures, film lubrifiant ; molécules cibles synthétiques/naturelles, polymères d'hydrogel ; médicaments ; peptides ; agents antimicrobiens ; lipides ; polysaccharides ; molécules biologiquement actives telles qu'anticorps, nucléotides, enzymes, peptides signaux, colorants fluorescents/phosphorescents, substances minérales, nanoparticules ; minéraux argileux ou charbon actif par exemple pour le traitement de l'eau ; clathrates ; cyclodextrine et autres supramolécules, par exemple pour la décontamination ou l'élimination des endotoxines ; surfaces isolantes, surfaces photoélectriquement actives, surfaces biomimétiques.

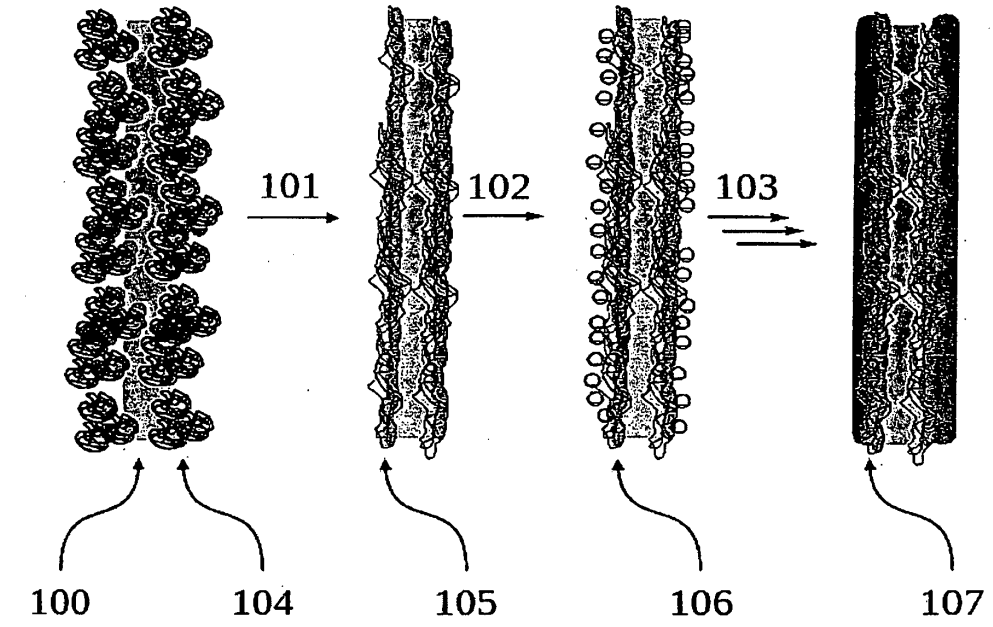

Fig. 1

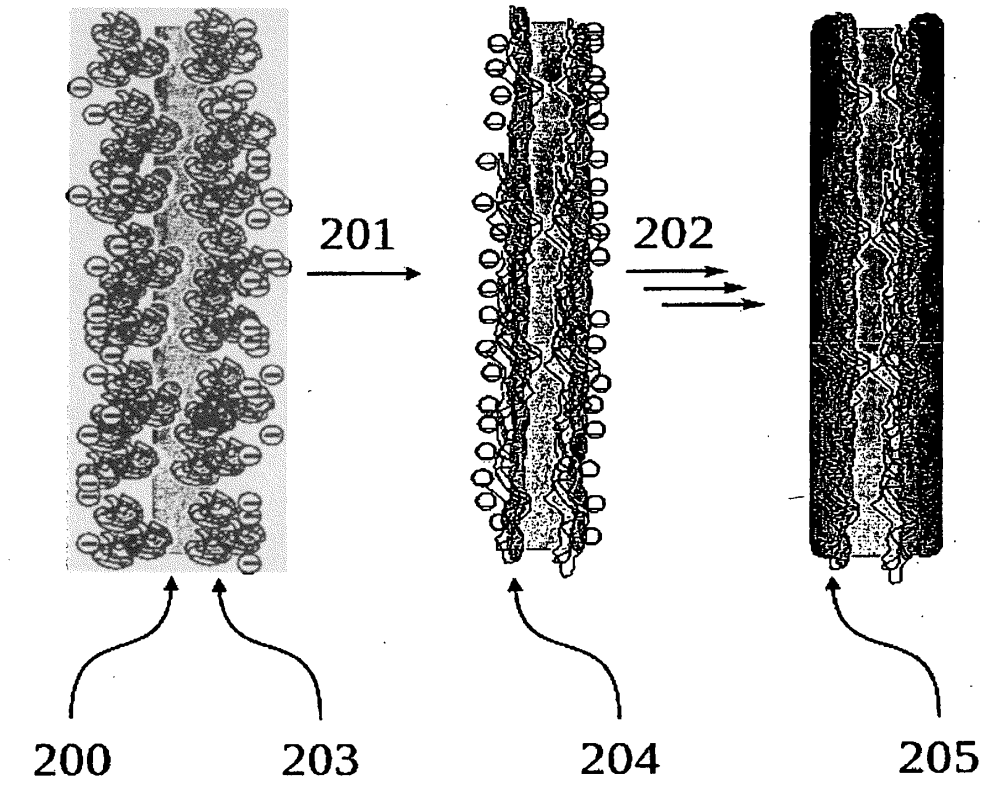

Fig. 2

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

- WO 2009046382 A2 **[0002] [0015]**
- US 2009087644 A1 **[0003] [0016]**
- US 2007036510 A1 **[0004] [0016]**
- US 20040055420 A **[0005] [0017]**
- US 2010087343 A1 **[0040]**
- US 2009123772 A1 **[0040]**
- US 6369168 B1 **[0040]**
- DE 102004014076 B3 **[0073]**
- DE 4040153 A1 **[0081]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Electrophoretic deposition, fundamentals and applications. **ALDO R. BOCCACCINI ; JAN B. TALBOT et al.** Electrodeposition Division, United Engineering Foundation U.S. Electrochemical Society, 2002 **[0006]**
- **M. FARADAY.** *Philos. Trans. R. Soc. London,* vol. 147 **[0007]**
- **XIA et al.** *Angew Chem,* 2009, vol. 121, 62-108 **[0008]**
- **FALLETTA et al.** *J. Phys. Chem. C,* 2008, vol. 112, 11758-11766 **[0009]**
- **DUBAS et al.** *Talanta,* 2008, vol. 76, 29-33 **[0009]**
- **BONINI et al.** *Langmuir,* 2008, vol. 24, 12644-12650 **[0009]**
- **CHARLOT et al.** *J Mater Chem,* 2009, vol. 19, 4117 **[0010]**
- **S. PAUL.** Surface Coating. Science and Technology, J. Wiley Ltd, 497 **[0013]**
- **G. REINHARD.** *Prog. Org. Coat.,* 1987, vol. 15, 125 **[0014]**
- **C.A.MAY.** *JPT,* 1971, vol. 43, 43 **[0020]**
- **J.R.SMITH ; D.W.BOYED.** *JCT,* 1988, vol. 60, 77 **[0020]**