

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
8. Dezember 2005 (08.12.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/115151 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **A01N 59/16**,
59/20, 25/04, C03C 17/30, C23C 18/12, C09D 183/06 //
(A01N 25/04, 59:20, 59:16)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005662

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Mai 2005 (25.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 026 054.0 25. Mai 2004 (25.05.2004) DE
10 2004 055 543.5
17. November 2004 (17.11.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **ETC PRODUCTS GMBH** [DE/DE]; Ulrichsberger
Strasse 17, 94469 Deggendorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MITTERHUBER,**
Monika [DE/DE]; Lessingstrasse 18, 93049 Regensburg
(DE).

(74) Anwalt: **BENNINGER, Johannes**; Bismarckplatz 9,
93047 Regensburg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- mit geänderten Ansprüchen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FUNCTIONAL SOL-GEL COATING AGENTS

(54) Bezeichnung: FUNKTIONELLE SOL-GEL-BESCHICHTUNGSMITTEL

(57) Abstract: The invention relates to a functional sol-gel coating agent which comprises a nanoparticulate additive and which is characterized by an antimicrobial function, whereby a nanoparticulate metal is used as the antimicrobial component. The invention also relates to a functional sol-gel coating agent which comprises a nanoparticulate additive and which is characterized by a decorative function, whereby the nanoparticulate additive is used as the decorative component.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel, das ein nanopartikuläres Additiv aufweist, gekennzeichnet durch eine antimikrobielle Funktion, wobei als antimikrobielle Komponente ein nanopartikuläres Metall verwendet wird. Beschrieben wird weiterhin ein funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel, das ein nanopartikuläres Additiv aufweist, gekennzeichnet durch eine dekorative Funktion, wobei das nanopartikuläre Additiv als dekorative Komponente verwendet wird.



WO 2005/115151 A1

Funktionelle Sol-Gel-Beschichtungsmittel

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft funktionelle Sol-Gel-Beschichtungsmittel, die
5 nanopartikuläre Additive aufweisen. Insbesondere betrifft die Erfindung Sol-Gel-Beschichtungsmittel mit antimikrobieller bzw. dekorativer Funktion.

Stand der Technik

Entwicklungen auf dem Gebiet der Nanotechnologie in den letzten Jahren
ermöglichten es, immer kleinere Partikel zu erzeugen und als Dispersion zu
10 stabilisieren. Technologien zur Herstellung von Nanopartikeln wurden verfeinert oder neu entwickelt, die Mahltechnik zur Zerkleinerung grober Partikel wurde erheblich verbessert, um in immer kleinere Dimensionen vorzustoßen. Diese kleinsten Partikel neigen aufgrund ihrer großen Oberfläche im hohen Maße zur Agglomeration. Daher sind sie in der Regel nur als Dispersionen stabil. Meist
15 werden noch Hilfsmittel eingesetzt, die eine sterische oder elektrostatische Abstoßung der Partikel bewirken. So ist es nun in vielen Fällen möglich, Dispersionen herzustellen, deren Partikel nur noch wenige Nanometer groß sind. Damit stehen für viele Anwendungen ganz neue Möglichkeiten offen.

Nanopartikel besitzen erhebliche Vorteile, von denen, bezogen auf die
20 Erfindung, nur zwei genannt seien: Zum einen weisen derartige Partikel eine extrem hohe spezifische Oberfläche auf und eignen sich daher besonders als funktionelle Partikel. Zum anderen ermöglicht die Verwendung derartiger Partikel in Beschichtungen die Herstellung umso geringerer Schichtdicken, je kleiner die Partikel sind, die in ihr verankert werden müssen.

25 Die Erfindung macht sich diese Vorteile zunutze und kombiniert sie mit den positiven Eigenschaften einer Sol-Gel-Beschichtung. Daraus ergeben sich völlig neuartige funktionelle Beschichtungen, insbesondere in den Bereichen der antimikrobiellen und dekorativen Beschichtung.

Antimikrobielle Beschichtung

Ein erfindungsgemäßes Sol-Gel-Beschichtungsmittel mit antibakterieller Funktion weist als Additiv ein nanopartikuläres antimikrobielles Metall, z.B. Silber auf.

5 Die antimikrobielle Wirkung von Metallionen ist seit längerem bekannt. Als antimikrobielles Ausgangsmaterial kann z.B. Silber in verschiedenen Formen verwendet werden und kommt als Salz, als metallisches Silber in einer Matrix gebunden oder als partikuläres metallisches Silber zum Einsatz. Lösliche Silbersalze besitzen den Nachteil, dass sie sich im wässrigen Milieu sehr schnell in
10 die antimikrobiell wirksamen Silberionen umwandeln und daher rasch verbraucht werden. Eine antimikrobielle Langzeitwirkung kann auf diese Weise nicht erreicht werden. Längere Wirkzeiten werden in der Regel durch Systeme erzielt, bei denen das Silber in einer Matrix gebunden vorliegt. Als Matrix kann z.B. ein Zeolith, Glas oder Titandioxid verwendet werden.

15 Eine besonders hohe antimikrobielle Wirksamkeit besitzt metallisches nanopartikuläres Silber. Die DE 101 46 050 beschreibt die Verwendung von Silberpartikeln in einer Größe bis zu 100 nm in einem Beschichtungsstoff und deren antimikrobielle Wirkung. Die rein organischen Beschichtungen gemäß DE 101 46 050 weisen eine Schichtdicke von mehreren μm auf. Für viele Anwendungen,
20 insbesondere auf Glas, sind jedoch transparente bzw. optisch neutrale Schichten nötig, eine Forderung, die Beschichtungen gemäß DE 101 46 050 nicht erfüllen können. Zudem sind die organischen Schichten der DE 101 46 050 prinzipiell weich und weisen daher keine hohe Kratz- und Abriebfestigkeit auf.

Derzeit besteht ein hoher Bedarf an antimikrobiellen Systemen, der sich
25 nicht mehr nur auf den medizinischen Sektor beschränkt, sondern auch alltägliche Lebensbereiche wie Büro oder Haushalt betrifft. Die Skala der Beispiele reicht hier von Computertastaturen über Kühlschränke bis hin zu Fliesen und Fugen in Sanitäranlagen. Die Möglichkeit, diese Gegenstände antimikrobiell zu gestalten, scheitert bisher noch häufig an der technischen Machbarkeit oder an den hohen
30 Kosten.

Dekorative Beschichtung

Erfindungsgemäß ermöglicht der Einsatz von nanopartikulären Additiven die Herstellung von dekorativen Beschichtungen mit neuartigen Eigenschaften.

5 Dekorative Gläser sind vor allem Gläser, die eine sandgestrahlte, geätzte, satinähnliche und/oder gefärbte Optik aufweisen.

Es gibt verschiedenen Möglichkeiten, solche Effekte herzustellen:

Das Ätzen von Glas wird mit der sehr aggressiven Flusssäure durchgeführt und birgt daher eine große Gefahr für Mensch und Umwelt.

10 Gefärbte Gläser lassen sich bspw. durch Beimengen bestimmter anorganischer Oxide in das Glas herstellen. Dieses Verfahren ist aufwendig und teuer.

Eine Alternative ist es, den gewünschten Effekt durch eine geeignete Beschichtung zu erzielen. Dazu bietet der Markt Beschichtungen, die entweder auf organischer oder auf keramischer Basis beruhen.

15 Keramische Beschichtungen müssen bei sehr hohen Temperaturen eingebrannt werden und danach in einem definierten Temperprogramm langsam abgekühlt werden, um eine Vorspannung zu vermeiden. Dieser Prozess ist zeit- und kostenaufwändig. Vor dem Einbrennen weist die Beschichtung keinerlei Haftung mit der Oberfläche auf und lässt sich daher nur schwer handhaben. Üblicherweise
20 erfolgt daher das Einbrennen sofort nach dem Auftragen der Schicht. Wird aus diesem Glas nun ein Sicherheitsglas hergestellt, so muß es ein zweites Mal getempert werden, diesmal mit rascher Abkühlung. Da zwei Tempervorgänge erhebliche Kosten verursachen, wäre es wünschenswert, wenn beide Vorgänge – das Einbrennen der Beschichtung und das Tempern zum Sicherheitsglas – in
25 einem Arbeitsschritt erfolgen könnten.

Organische Beschichtungen dagegen werden meist entweder durch UV oder bei Temperaturen bis zu 250°C ausgehärtet, sie weisen jedoch in keinem Fall eine Beständigkeit bei Temperaturen über 500°C auf. Bspw. bei der Beschichtung von Sicherheitsglas ergibt sich hieraus ein Problem. Zur Herstellung von Sicherheitsglas

5 wird das Glas einem definierten Temperprozess unterworfen, bei dem das Glas kurze Zeit um den Glaserweichungspunkt erhitzt und dann mit Luft abgekühlt wird, woraufhin das Glas vorgespannt ist und sich nicht mehr schneiden oder bearbeiten lässt. Eine organische Beschichtung kann somit erst nach dem Temperprozess erfolgen. Zudem sind solche Beschichtungen nur wenig kratzfest und UV-stabil.

In vielen Fällen wäre ein Verfahren notwendig, bei der sich die Beschichtung vor der Bearbeitung aufbringen und erst zu einem späteren Zeitpunkt, im günstigsten Fall in Kombination mit dem Vorspannprozess, aushärten ließe.

10 Wünschenswert ist also eine dekorative Beschichtung, die folgende Merkmale aufweist:

- durch eine Vorhärtung bei niedrigen Temperaturen wird eine Schicht erzeugt, die abriebfest genug ist, um stapelbar und transportierbar zu sein;
- diese Schicht ist nach dieser Vortrocknung auch bearbeitbar, d.h. übliche Arbeitsschritte wie Schleifen, Bohren, Schneiden können durchgeführt werden;
- 15 - die Schicht besitzt eine hohe Temperaturstabilität und hält somit dem nachfolgenden Vorspannprozess stand.

Darstellung der Erfindung

20 Mit der vorliegenden Erfindung sollen Beschichtungsmittel zur Verfügung gestellt werden, aus denen Beschichtungen gefertigt werden können, die neben einer gewünschten Funktion (einer antibakteriellen bzw. dekorativen Wirkung) eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse aufweisen.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Sol-Gel-Beschichtungsmittel gemäß einem der unabhängigen Patentansprüche 1 bzw. 32, eine Beschichtung gemäß einem der unabhängigen Patentansprüche 16 bzw. 49 sowie ein Verfahren zur Herstellung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der unabhängigen Ansprüche 21 bzw. 52 gelöst. Weitere vorteilhafte Aspekte, Details und

Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Idee zu Grunde, funktionelle Beschichtungen mit Hilfe eines Sol-Gel-Verfahrens herzustellen, wobei die Funktion
5 durch ein nanopartikuläres Additiv dargestellt wird. Insbesondere handelt es sich bei der Funktion um eine antimikrobielle und/oder eine dekorative Wirkung.

Ein Sol umfasst mindestens eine metallorganische Verbindung, die unter definierten Bedingungen hydrolysiert und zu einem Gelnetzwerk kondensiert. Als Metall-Bestandteil der metallorganischen Verbindung kommen u.a. Si, Ti, Fe, Zn,
10 Sn oder Zr in Frage. Die metallorganische Verbindung sollte mindestens 2 hydrolysierbare Gruppen enthalten, wobei üblicherweise Halogene oder Alkoxyreste verwendet werden. Weitere an das Metallatom gebundene Reste können beliebige funktionelle Kohlenwasserstoffketten oder weitere hydrolysierbare Gruppen sein. Eingesetzt wird die metallorganische Verbindung im unhydrolysierten,
15 hydrolysierten oder teilweise kondensierten Zustand. Weit verbreitete Beispiele solcher metallorganischer Verbindungen sind monomere oder polymere Kieselsäureester, Polysilikate und Polysiloxane. Daneben können dem Sol noch disperse Metalloxide zugesetzt werden, wenn sie zur Verbesserung bestimmter Eigenschaften dienlich sind. Disperses Kieselsäure, z. B. kann die Kratzfestigkeit
20 erhöhen, disperses Titandioxid die Hydrophilie der Beschichtung.

Insbesondere im Falle der dekorativen Beschichtungen ist darauf zu achten, dass neben der hydrolysierbaren Abgangsgruppe nur wenige oder keine organischen Reste vorhanden sind, da sich diese bei hohen Temperaturen zersetzen und eine Verfärbung der Schicht hervorrufen können. Bevorzugt wird
25 daher als Silane TEOS oder TMOS.

Das Sol enthält außerdem ein Lösungsmittel, in dem sich die metallorganische Verbindung löst. Zum Starten der Hydrolyse- und Polymerisationsreaktionen werden eine Säure oder eine Base und Wasser zugesetzt. Wird eine metallorganische Verbindung verwendet, die von sich aus
30 bereits mit der Luftfeuchtigkeit reagiert (z.B. Siliziumtetrachlorid), so kann auf die Zugabe von Säure und Wasser verzichtet werden. Wird das Lösungsmittel verdampft, härtet das Gel durch fortschreitende Kondensationsreaktionen aus.

Schlussendlich entsteht eine Metalloxidschicht, die in der Regel eine hohe Kratz- und Abriebbeständigkeit aufweist. Bei einer Sol-Gel-Beschichtung handelt es sich also um eine Beschichtung, die als flüssiges Sol auf ein Substrat aufgebracht wird und dort zu einem Netzwerk, dem Gel, kondensiert. Solche Schichten lassen sich,
5 je nach Ausgangssol, in Dicken zwischen wenigen Nanometern und mehreren Mikrometern erzeugen.

Diesem Sol werden Additive, in den meisten Fällen Nanopartikel, zugesetzt, die zusätzlich zu den hervorragenden Schichteigenschaften mindestens eine weitere Funktion erzeugen.

10 Hervorragende antimikrobielle Eigenschaften lassen sich durch die Anwesenheit eines nanopartikulären Metalls erzeugen. Aus dem erfindungsgemäßen Sol-Gel-Beschichtungsmittel können Beschichtungen gefertigt werden, die eine hohe Transparenz und Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse zusätzlich zur antimikrobiellen Wirkung aufweisen.

15 Unter dem Begriff „antimikrobielle Wirkung“ werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung alle keimtötenden bzw. keimschädigenden Wirkungen verstanden, also z.B. eine algizide Wirkung, eine fungizide Wirkung oder auch eine bakterizide Wirkung.

Aus dem erfindungsgemäßen Sol-Gel-Beschichtungsmittel gefertigte Sol-
20 Gel-Beschichtungen verändern die optischen Eigenschaften des Substrats sehr wenig bis überhaupt nicht. Im Gegensatz zu den aus dem Stand der Technik bekannten Acryllacken erscheinen die optischen Eigenschaften des Substrats nach der Beschichtung praktisch unverändert. Neben der hohen Transparenz der Beschichtung zeigt sich nämlich auch keine Lichtreflexion, die Beschichtung
25 spiegelt also nicht.

Die Sol-Gel-Beschichtungen besitzen darüber hinaus eine hohe Kratz- und Abriebfestigkeit, eine hohe Temperaturbeständigkeit und eine hohe chemische Resistenz. Durch die Kombination der antimikrobiellen Eigenschaften mit einer ausgezeichneten mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit kann das
30 erfindungsgemäße Sol-Gel-Beschichtungsmittel in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden.

Oberflächenbeschichtungen mit antimikrobiellen Eigenschaften sollten grundsätzlich zwei verschiedenen Anforderungen genügen. Zum einen sollte eine möglichst große Oberfläche der antimikrobiell wirksamen Bestandteile, also der Metallpartikel, vorliegen, da dadurch eine hohe antimikrobielle Wirkung pro
5 eingesetzter Menge an antimikrobiellem Wirkstoff erreicht wird. Zum anderen wird in der weit überwiegenden Zahl der Anwendungen eine hohe Transparenz der antimikrobiellen Beschichtung erwartet. In Versuchen hat sich gezeigt, dass Silberpulver, Silberoxid und andere Silberverbindungen die geforderten Eigenschaften nicht aufweisen. Die Substanzen liegen immer verklumpt vor, lassen
10 sich nicht ausreichend dispergieren und eignen sich daher nicht zur Herstellung transparenter Schichten. Erst der Einsatz eines nanopartikulären Metalls in einem Sol-Gel-System stellt ein Beschichtungsmittel zur Verfügung, das zur Herstellung von hochgradig antimikrobiell wirksamen und gleichzeitig transparenten Beschichtungen geeignet ist.

Bevorzugt wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein nanopartikuläres Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nanopartikulärem Silber, nanopartikulärem Kupfer, nanopartikulärem Zink und deren Mischungen verwendet. Die antimikrobielle Wirkung von Silberionen ist seit langem bekannt. Silber weist eine hervorragende zytotoxische Wirkung bei einer sehr niedrigen systemischen
20 Toxizität auf. Außerdem sind allergische Reaktionen auf Silber extrem selten. Kupfer besitzt wie Silber eine sehr hohe zytotoxische Wirkung bei einer sehr niedrigen systemischen Toxizität. Allergien auf Kupfer sind ebenso äußerst selten. Auch Zink weist eine sehr niedrige systemische Toxizität und allergene Wirkung auf, jedoch eine etwas geringere zytotoxische Wirkung.

Als „nanopartikuläres Metall“ werden metallische Partikel mit einer Korngröße von 1 nm bis 1000 nm bezeichnet. Gemäß bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden Metallpartikel mit einer Korngröße von 1 nm bis 100 nm, besonders bevorzugt mit einer Korngröße von 5 nm bis 50 nm verwendet. Diese nanoskaligen Metallpartikel zeichnen sich auf
30 Grund ihrer kleinen Durchmesser durch eine sehr hohe spezifische Oberfläche aus, wodurch die antimikrobielle Wirkung bereits bei Zusatz geringer Metallkonzentrationen gewährleistet ist. Es reichen bereits weniger als 5 Gew.-% Metallpartikel aus, um eine zuverlässige und lang anhaltende antimikrobielle

Wirkung zu erzielen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die Metallpartikel in einer Konzentration von 0,005 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,01 bis 0,1 Gew.-% eingesetzt.

5 Zur Herstellung von antimikrobiellen Sol-Gel-Beschichtungsmitteln besonders hoher Güte muss das Sol so beschaffen sein, dass die Metallpartikel im Sol weitgehend dispergiert bleiben. Aus diesem Grund werden gemäß einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung oberflächenmodifizierte nanopartikuläre Metalle verwendet. Die Oberfläche des nanopartikulären Metalls ist
10 bevorzugt durch Anbindung (chemische Bindung, Adsorption, Adhäsion, usw.) eines Dispergierhilfsmittels und/oder eines Haftverbesserers modifiziert. Die Oberfläche des nanopartikulären Metalls kann durch Anbindung von funktionellen Silanen und/oder Anbindung von Polymeren oder Oligomeren mit hohem OH-Gruppen-Anteil modifiziert sein. Diese Modifikationen beeinflussen die
15 Dispergierbarkeit der Metallpartikel im Sol und/oder die Haftung der Metallpartikel in der Beschichtung. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die Oberflächenmodifikation in der Anbindung des funktionellen Silans AMEO und/oder des Polymeren PEG 200 besteht.

 Eine ähnliche Verbesserung der Dispersion wird erreicht, wenn das
20 Dispergierhilfsmittel und/oder der Haftverbesserer dem Sol zugesetzt wird. Die Zusatzstoffe lagern sich an die Metallpartikel an und bewirken so einen ähnlichen Effekt wie bei einer direkten Oberflächenmodifikation der Partikel. Bevorzugte Beispiele für solche Zusatzstoffe sind funktionelle Silane, wie z. B. AMEO, und/oder Poly- oder Oligomere mit hohem OH-Gruppen-Anteil, wie z. B. PEG 200.

25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die antimikrobielle Sol-Gel-Beschichtung eine hohe Oberflächenrauigkeit auf. Bei einer hohen Oberflächenrauigkeit erhöht sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, also das Verhältnis der Grenzfläche Beschichtung / Luft zu der Bulkphase der Beschichtung deutlich. Damit steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Metallpartikel
30 an der Oberfläche der Beschichtung anwesend sind. Da für die antimikrobielle Wirkung im Wesentlichen die Metallpartikel an der Oberfläche verantwortlich sind, erhöht sich die Effizienz der Metallzugabe mit steigender Rauigkeit. Antimikrobielle

Sol-Gel-Beschichtungen mit genügender Oberflächenrauigkeit benötigen also für dieselbe antimikrobielle Wirkung deutlich weniger Metall als Beschichtungen mit glatter Oberfläche. Je nach Herstellungsverfahren und Schichtdicke können die Rauigkeiten zwischen 5 nm und 1000 nm variieren. Bevorzugt sind Rauigkeiten von 10 bis 200 nm durchschnittlicher Rautiefe.

Wie bereits erwähnt ist die Transparenz der antimikrobiellen Beschichtung eine der besonders vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen Sol-Gel-Beschichtung. Durch die Verwendung von nanopartikulärem Metall ergibt sich die Möglichkeit, extrem dünne Beschichtungen herzustellen, die eine ausreichende Transparenz aufweisen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die antimikrobielle Sol-Gel-Beschichtung daher eine Dicke von maximal 500 nm, bevorzugt eine Dicke von maximal 200 nm auf.

Um eine homogene Verteilung der Metallpartikel im Sol zu erreichen, werden sie bevorzugt als Dispersion dem Sol beigemischt. Bevorzugte Dispergiermittel sind organische Lösungsmittel und Wasser. Das Sol sollte so beschaffen sein, dass die Metallpartikel, bevorzugt Silberpartikel, im Sol weitgehend dispergiert bleiben. Wichtig sind in diesem Zusammenhang die Einstellung des pH-Wertes und die Auswahl eines geeigneten Lösungsmittels. Gemäß einer alternativen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird zusätzlich vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer zu dem Sol gegeben. Der Dispergierhilfsstoff bewirkt eine Stabilisierung der Dispersion.

Ein erfindungsgemäßes Sol-Gel-Beschichtungsmittel mit einer antimikrobiellen Funktion kann bspw. für die Beschichtung von Flächen verwendet werden, die in Kontakt mit Lebensmitteln stehen. Insbesondere kann ein erfindungsgemäßes Sol-Gel-Beschichtungsmittel zur Beschichtung von Kühlschrankschrankböden verwendet werden. Weitere Anwendungsmöglichkeiten finden sich bspw. im Sanitärbereich und im medizinischen Bereich. Hier können bspw. die Oberflächen von Toiletten, Waschbecken, Duschwannen, Fliesen, Arbeitsplatten usw. mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung versehen werden.

Die Herstellung dekorativer Beschichtungen erfolgt durch die Zugabe der zur Erzeugung des dekorativen Effektes benötigten Komponenten.

Im Falle eines sandgestrahlten oder geätzten Effektes ist diese Komponente in der Regel ein Mattierungsmittel (vgl. Ausführungsbeispiele 13 und 14), eine
5 Kieselsäure oder eine Mischung verschiedener Kieselsäuren, bevorzugt eine Kieselsäure mit Partikelgrößen $< 10 \mu\text{m}$, besonders bevorzugt $< 0,5 \mu\text{m}$. Bei Verwendung einer Mischung unterschiedlicher Kieselsäuren können diese jeweils unterschiedliche Korngrößen aufweisen.

Im Falle der farbigen Effekte werden anorganische Pigmente eingesetzt.
10 Dabei ist besonders darauf zu achten, dass die Farbpigmente möglichst fein gemahlen werden. Partikelgröße $< 1 \mu\text{m}$, insbesondere Partikelgrößen $< 200 \text{ nm}$ werden hier bevorzugt.

Falls nötig können noch Hilfsstoffe wie Emulgatoren oder Dispergierhilfsmittel ergänzt werden. Insbesondere eignen sich als Hilfsmittel hydrophobe Kieselsäuren.

15 Je nach Art und Korngröße der verwendeten Additive sowie je nach Auftragsart und Verwendungszweck ergeben sich für erfindungsgemäße dekorative Sol-Gel-Beschichtungen unterschiedliche Schichtdicken. Übliche Schichtdicken betragen bis zu $5 \mu\text{m}$, insbesondere bis zu $1,5 \mu\text{m}$.

Nach dem Auftragen ist die Schicht in wenigen Minuten bei Raumtemperatur
20 vorgehärtet. Bei höhersiedenden Lösemitteln oder zur Verkürzung der Vorhärtezeit können auch höhere Temperaturen verwendet werden. Üblich sind hier Temperaturen bis 250°C .

Die Aushärtung der Schicht kann bei Raumtemperatur erfolgen. Zur Erlangung einer hohen Kratzfestigkeit der Beschichtung innerhalb einer
25 angemessenen Zeitspanne erfolgt das Aushärten bevorzugt bei einer Temperatur von etwa 400 bis 450°C . Besonders bevorzugt erfolgt das Aushärten bei Temperaturen $> 500^\circ\text{C}$ bzw. $> 800^\circ\text{C}$. Eine Beschränkung der Aushärttemperatur kann sich aus der Art und Temperaturbeständigkeit des nanopartikulären Additivs und / oder des Substrates ergeben.

Die Beschichtungslösung kann derart gestaltet sein, dass sie nach dem Vorhärten eine Bearbeitung des Substrats, auf das sie aufgebracht ist, erlaubt. Insbesondere bei der Beschichtung von Glas kann dies von Vorteil sein, da eine Beschichtung bereits vor der Bearbeitung und vor dem Vorspannprozess stattfinden kann.

Die Beschichtungslösung kann derart gestaltet sein, dass die Aushärteparameter den Parametern des Glasvorspannprozesses entsprechen. Damit lässt sich in einem einzigen Arbeitsgang das Glas vorspannen und die Beschichtung aushärten. Insbesondere eine Verknüpfung mit dem ESG-Prozess (Herstellung von Sicherheitsglas) ist hierdurch auf vorteilhafte Weise möglich, indem der Aushärtevorgang und der Temperprozess in einem gemeinsamen Arbeitsschritt erfolgen.

Mit dieser Beschichtung können nun eine große Bandbreite von optischen und haptischen Effekten dargestellt werden:

Die Transmission der Beschichtung reicht von nahezu 100% bis 0%.

Die Beschichtung kann von glänzend bis matt eingestellt werden.

Die Haptik der Beschichtung variiert von glatt bis rau.

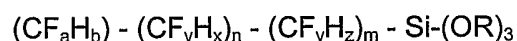
In jedem Fall zeichnet sich die Beschichtung durch eine hohe Abrieb- und Kratzfestigkeit aus.

Durch die Anwendung eines Sol-Gel-Verfahrens zur Herstellung von funktionellen Sol-Gel-Beschichtungen ergibt sich der Vorteil, dass das Sol mit Zusatzstoffen ausgestattet und die Beschichtung dadurch kostengünstig auf individuelle Anforderungen zugeschnitten werden kann. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist in dem Sol-Gel-Beschichtungsmittel zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend. Die Schicht wird dadurch neben der bereits eingeführten Funktion gezielt mit weiteren Eigenschaften ausgestattet.

So ist z.B. die Kombination der Eigenschaften „antimikrobiell“ und „dekorativ“ möglich. In diesem Fall weist das Beschichtungsmittel sowohl das antimikrobielle als auch das dekorative Additiv auf.

Insbesondere ist eine Kombination der Eigenschaften „antimikrobiell“ und/oder „dekorativ“ mit „leicht zu reinigen“ für viele Anwendungen vorteilhaft. Das Einsatzgebiet derartiger Beschichtungen erstreckt sich von Haushaltseinrichtungen wie Kühlschränken oder Möbel bis hin zu Wand- und Bodenfliesen im medizinischen Bereich. Auch die bereits im Abschnitt „antimikrobielle Beschichtungen“ genannten Anwendungsmöglichkeiten im Sanitärbereich sind hier umfasst.

Sollen derartige leicht zu reinigende Oberflächen, sogenannte „easy-to-clean“ oder auch „Antifingerprint“-Oberflächen erzeugt werden, so werden als funktionelle Molekülart vorteilhafterweise Silane mit mindestens einem hydro- und/oder oleophoben Rest eingesetzt. Eine besonders hohe „easy-to-clean“-Wirkung kann nämlich erzielt werden, wenn die Beschichtung sowohl eine Hydrophobizität als auch eine Oleophobizität aufweist. Als Reste mit hydro- und oleophoben Eigenschaften eignen sich insbesondere fluorierte Kohlenwasserstoffketten. Ganz besonders bevorzugt werden Silane, die mindestens eine fluorierte Kohlenwasserstoffkette enthalten. Besonders bevorzugte Silane weisen die allgemeine Formel



auf, wobei gilt:

$$a + b = 3;$$

v, x, y, z = unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 mit

$$v + x = 2 \text{ und}$$

$$y + z = 2;$$

n = ganze Zahl von 0 bis 20, bevorzugt 3 bis 15, besonders bevorzugt 5 oder 7;

m = ganze Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0 bis 5, besonders bevorzugt 2;

R = Halogen, Alkylrest der Kettenlänge C₁ bis C₆, bevorzugt C₁ bis C₃ oder Aminoalkylrest der Kettenlänge C₁ bis C₆, bevorzugt C₁ bis C₃.

5 Sämtliche genannte funktionelle Moleküle können grundsätzlich auch nachträglich auf die erste funktionelle Schicht aufgebracht werden. Wichtig dabei ist, dass diese obere funktionelle Schicht sehr dünn ist, also nur wenige Moleküllagen aufweist. Auf diese Weise wird die Funktion der darunter liegenden Schicht nicht negativ beeinflusst. Die zweite Schicht kann mit allen gängigen Beschichtungsmethoden wie Tauchen, Sprühen, Rakeln, Walzen etc. aufgebracht
10 werden.

Von der vorliegenden Erfindung umfasst ist auch eine funktionelle Sol-Gel-Beschichtung, die aus einem der beschriebenen funktionellen Sol-Gel-Beschichtungsmittel besteht, wobei das Beschichtungsmittel aufgetragen auf einem Substrat vorliegt. Das Substrat, also der zu beschichtende Gegenstand bzw. die zu
15 beschichtende Oberfläche dieses Gegenstandes, kann grundsätzlich aus einem beliebigen Material bestehen. Bevorzugte Substrate sind Metall, Glas, Keramik, Emaille, Holz oder Kunststoff. In der Regel reicht bei Substraten, die OH-Gruppen an der Oberfläche ausweisen, wie z. B. Glas, Keramik oder Emaille, die Haftung und Abriebbeständigkeit der Beschichtung ohne weitere Behandlung aus.

20 Von der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der beschriebenen funktionellen Sol-Gel-Beschichtung umfasst. Dieses Verfahren umfasst in seiner einfachsten Form die Herstellung eines Sols mit nanopartikulären Additiven, das Aufbringen des Sols auf ein Substrat und das Aushärten des Sols. Das Aufbringen des Sols kann mit Hilfe aller gängigen Beschichtungsmethoden wie
25 Tauchen, Sprühen, Rakeln, Walzen etc. erfolgen.

Wie bereits beschrieben soll die funktionelle Beschichtung häufig mit zusätzlichen Eigenschaften ausgestattet werden. Bevorzugt wird daher vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen zu dem Sol zugegeben. Eine solche zusätzliche Eigenschaft kann auch
30 durch Aufbringen einer weiteren Schicht erreicht werden. Die zweite Schicht kann mit allen gängigen Beschichtungsmethoden wie Tauchen, Sprühen, Rakeln,

Walzen etc. aufgebracht werden. Wichtig dabei ist, dass diese obere funktionelle Schicht sehr dünn ist, also nur wenige Moleküllagen aufweist. Auf diese Weise wird die antimikrobielle Wirkung der darunter liegenden Schicht nicht negativ beeinflusst.

5 Die Aushärtung des Gels erfolgt entweder bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur. Die Temperatur ist abhängig vom Lösemittel und von der Schichtdicke. Prinzipiell können auch sehr hohe Temperaturen verwendet werden, falls die funktionellen Nanopartikel dies erlauben. Antimikrobielle Beschichtungen werden bevorzugt wenige Minuten bei bis zu 200°C ausgehärtet, während
10 dekorative Beschichtungen bevorzugt Temperaturen > 400°C ausgesetzt werden. In beiden Fällen ist jedoch die Verwendung auch noch höherer als der angegebenen Temperaturen möglich. Eine Temperaturbegrenzung kann sich durch die Art und Temperaturbeständigkeit der jeweils verwendeten nanopartikulären Additive und / oder des Substrates sowie durch die Art der Anwendung und die
15 damit verbundenen Anforderungen an die Beschichtungen ergeben. Bspw. kann durch eine Erhöhung der Aushärttemperatur schneller eine höhere Kratzfestigkeit erreicht werden. Ist die Kratzfestigkeit jedoch keine Anforderung an die Beschichtung, kann ein energiesparendes und unaufwändiges Aushärten bei Raumtemperatur stattfinden.

20 Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ist kostengünstig und sehr einfach zu applizieren. Die daraus resultierende Beschichtung zeichnet sich neben einer herausragenden antimikrobiellen bzw. dekorativen Wirkung auch durch hohe Kratz- und Abriebfestigkeit, hohe Temperaturbeständigkeit und hohe chemische Beständigkeit aus. Weiterhin können diese Schichten so dünn
25 hergestellt werden, dass sie die optischen Eigenschaften des Substrates nicht verändern.

Für besonders hohe Anforderungen an die Haftung der Beschichtung und für Substrate, die keine ausreichende Haftung der Beschichtung zulassen, kann eine Vorbehandlung des Substrats erfolgen. Gemäß einer bevorzugten
30 Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher vor dem Aufbringen des Sols das Substrat einem Vorbehandlungsschritt unterworfen. Bevorzugte Vorbehandlungsschritte sind eine Oxidation, eine Behandlung mit Säure, eine

Behandlung mit Lauge, eine Plasmabehandlung, eine Corona-Entladung, eine Beflammung, eine Flammsilikatisierung, eine UV-Bestrahlung oder ein Sandstrahlen.

5

Wege zur Ausführung der Erfindung

I. Sol-Gel- Beschichtung mit antimikrobieller Wirkung

1. Herstellen der Beschichtungslösung

Beispiel 1:

10 90 g Isopropanol werden mit 23,0 g Tetraethoxysilan versetzt und zur homogenen Verteilung kurz gerührt. Danach werden zunächst 20,0 g H₂O dest. und anschließend 4,5 g 1m HCl zugegeben und nochmals kurz gerührt. Schließlich werden 2,11 g einer 0,2 %igen wässrigen Silbersuspension zugegeben und 20 min gerührt. Die in der Silbersuspension enthaltenen Silberpartikel besitzen einen
15 Durchmesser von 10 bis 15 µm. Nach einer Ruhezeit von 2 h ist die Lösung gebrauchsfertig.

Beispiel 2:

 70 g Ethanol, 10,7 g H₂O deionisiert und 0,15 g 1m HCl werden zusammen kurz gerührt und mit 20,0 g Tetraethoxysilan versetzt. Nach 3 h Rühren werden
20 1,7 g einer Silbersuspension (2000 ppm Silber in H₂O, Partikelgröße ca. 20 nm) zugegeben und weitere 5 min gerührt.

Beispiel 3:

 70 g Ethanol, 10,7 g H₂O deionisiert und 0,15 g 1m HCl werden zusammen kurz gerührt und mit 20,0 g Tetraethoxysilan versetzt. Nach 3 h Rühren werden
25 6,8 g einer Silbersuspension (2000 ppm Silber in H₂O, Partikelgröße ca. 100 nm) zugegeben und weitere 5 min gerührt.

Beispiel 4:

92,35 g Isopropanol, 2,5 g H₂O deionisiert und 0,15 g 1m HCl werden zusammen kurz gerührt und mit 5,0 g Tetraethoxysilan versetzt. Nach 3 h Rühren werden 6,8 g einer Silbersuspension (2000 ppm Silber in H₂O, Partikelgröße ca. 10 nm) zugegeben und weitere 5 min gerührt.

Beispiel 5:

Lösung 1: Zu 53,33g Ethanol werden 33,33g eines Polykieselsäureesters und 5,33g TEOS gegeben und kurz zur homogenen Verteilung gerührt.

Lösung 2: Zu 6,4g einer wässrigen kolloidalen Kieselsäurelösung (40% Feststoffgehalt) werden 1,6g 1m HCl unter Rühren zugetropft.

Lösung 3: Lösung 2 wird unter Rühren zu Lösung 1 zugetropft.

Zu Lösung 3 nach 3 h Rühren werden 6,8 g einer Silbersuspension (2000 ppm Silber in H₂O, Partikelgröße ca. 10 nm) zugegeben und weitere 5 min gerührt.

Beispiel 6:

Zu 70,1g Ethanol werden 10,2g H₂O deionisiert und 0,15g HCl gegeben. Dann wird kurz bis zur homogenen Verteilung gerührt und anschließend mit 19,5 g TEOS versetzt. Nach 3 h Rühren werden 6,7 g einer Kupfer- / Titandioxidsuspension (Partikelgröße ca. 50 nm) zugegeben und weitere 5 min gerührt.

Beschichten

Die Beschichtungslösungen nach Beispiel 1 bis 5 werden mit den gängigen Beschichtungsmethoden (Tauchen, Sprühen, Walzen) aufgebracht und anschließend 15 min bei 200°C ausgehärtet.

Alternativ können die Beschichtungen auch 20 min bei 80°C, bzw. 5 min bei 500°C ausgehärtet werden.

Antimikrobieller Test

Verfahren: Quantitative Evaluierung der Effektivität von antimikrobiellen Wirkstoffen in polymeren und hydrophoben Materialien nach ASTM E 2180;

Inokulumsträger: 0,3% technical Agar;

- 5 Inokulum: *Staphylococcus aureus*, Endkonzentration im Agar siehe Tabelle, je 1 ml Beschichtung pro Probe;

Inkubation: Beschichtung: 24h (+/- 2h) bei 36°C (+/- 1°C), Keimzahl: 48h (+/- 2h) bei 36°C (+/- 1°C).

	Gesamtkeimzahl Probe / KBE/ml	Gesamtkeimzahl Referenz / KBE/ml
Beispiel 1	0	63 000
Beispiel 2	0	63 000
Beispiel 3	0	63 000
Beispiel 4	1 300	1 200 000
Beispiel 5	2 400	1 191 000
Beispiel 6	0	5 600 000
Beispiel 7	< 1 000	1 191 000
Beispiel 8	0	1 200 000
Beispiel 9	0	1 200 000
Beispiel 10	12 400	1 191 000
Beispiel 11	2000	1 191 000

2. Oberflächenmodifikation der Silberpartikel

Beispiel 7:

- 70,1g Ethanol, 10,2 g H₂O dest., 0,15 g 1m HCl werden zusammen kurz gerührt und mit 19,5 g Tetraethoxysilan versetzt. Nach 3 h Rühren werden
- 5 0,5g PEG eingerührt und danach 6,8 g einer Silbersuspension (2000 ppm Silber in H₂O, Partikelgröße ca. 10 nm) zugegeben und weitere 5 min gerührt. Danach ist die Beschichtungslösung gebrauchsfertig.

3. Verbesserung der Haftung

Beispiel 8:

- 10 Ein Aluminiumplättchen wird in eine 4%ige wässrige AMEO-Lösung getaucht und anschließend 2h bei 80°C getrocknet.

Danach wird das Plättchen mit einer Beschichtungslösung nach Beispiel 1 bis 5 beschichtet.

Beispiel 9:

- 15 Das Substrat wird in einer entsprechenden Anlage beflammt, wobei der Flamme ein geeignetes Silan (z. B. HMDSO, Hexamethyldisiloxan) zugesetzt wird.

Die Oberfläche ist nun silikatisiert, d. h., sie enthält ein SiO₂-Netzwerk mit vielen SiOH-Gruppen, die die Anbindung der antimikrobiellen Schicht verbessern.

- 20 Danach wird das Substrat mit einer Beschichtungslösung nach Beispiel 1 bis 5 beschichtet.

4. Nachträgliche Hydrophobierung

Beispiel 10:

- Ein mit einer Beschichtungslösung nach Beispiel 1 bis 5 beschichtete Glasplatte wird mit einer käuflich zu erwerbenden hydrophoben
- 25 Beschichtungslösung nach Anleitung beschichtet.

Beispiel 11:

Als hydrophobe Beschichtungslösung dient eine 1%ige Lösung eines Fluorsilans (z. B. F8261 von Degussa) in einem alkoholischen Lösemittel (z. B. Ethanol), der als Katalysator eine verdünnte Säure (z. B. HNO_3) zugesetzt wurde.

- 5 Diese Lösung wird auf die antimikrobielle Beschichtung mit einem Baumwolltuch aufgetragen.

II. Sol-Gel- Beschichtung mit dekorativer WirkungBeispiel 12:

- 10 Lösung 1: Zu 53,33g Ethanol werden 33,33g eines Polykieselsäureesters und 5,33g TEOS gegeben und kurz zur homogenen Verteilung gerührt.

Lösung 2: Zu 6,4g einer wässrigen kolloidalen Kieselsäurelösung (40% Feststoffgehalt) werden 1,6g 1m HCl unter Rühren zugetropft.

Lösung 3: Lösung 2 wird unter Rühren zu Lösung 1 zugetropft.

- 15 Diese Lösung wird mit 20 g Farbpigment (z. B. HEUCODUR®blau 552 von Heubach) versetzt und in einer Perlmühle gemahlen.

Beispiel 13:

Lösung 1: Zu 53,33g Ethanol werden 33,33g eines Polykieselsäureesters und 5,33g TEOS gegeben und kurz zur homogenen Verteilung gerührt.

- 20 Lösung 2: Zu 6,4g einer wässrigen kolloidalen Kieselsäurelösung (40% Feststoffgehalt) werden 1,6g 1m HCl unter Rühren zugetropft.

Lösung 3: Lösung 2 wird unter Rühren zu Lösung 1 zugetropft.

Lösung 4: 0,49g PEG 200 werden in 1,46g Ethanol mittels einem Dispergiergerät bei möglichst hoher Drehzahl ca. 15 min dispergiert.

Zu Lösung 4 wird unter Rühren Lösung 3 und 1,34g eines Mattierungsmittels (z. B. Acematt® TS 100 von Degussa) gegeben einige Minuten dispergiert.

Beispiel 14:

5 Lösung 1: Zu 53,33g Ethanol werden 33,33g eines Polykieselsäureesters und 5,33g TEOS gegeben und kurz zur homogenen Verteilung gerührt.

Lösung 2: Zu 6,4g einer wässrigen kolloidalen Kieselsäurelösung (40% Feststoffgehalt) werden 1,6g HCl unter Rühren zugetropft.

Lösung 3: Lösung 2 wird unter Rühren zu Lösung 1 zugetropft.

10 Nach 3 h Rühren wird in Lösung 3 zuerst als Dispergierhilfsmittel 3,375 g hydrophobe Kieselsäure (z.B. R 805 von Degussa) und anschließend ein Mattierungsmittel (z.B. Acematt® TS 100 von Degussa) dispergiert.

Beschichten

15 Die Beschichtungslösungen nach Beispiel 1 bis 5 werden mit den gängigen Beschichtungsmethoden (Tauchen, Sprühen, Walzen) aufgebracht und anschließend 5 min bei 450°C ausgehärtet.

Alternativ können die Beschichtungen auch 3 min bei 700°C ausgehärtet werden.

Patentansprüche

- 5 1. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel, das ein nanopartikuläres Additiv aufweist, gekennzeichnet durch eine antimikrobielle Funktion, wobei als antimikrobielle Komponente ein nanopartikuläres Metall verwendet wird.
- 10 2. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein nanopartikuläres Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nanopartikulärem Silber, nanopartikulärem Kupfer, nanopartikulärem Zink und deren Mischungen verwendet wird.
3. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre Metall eine Korngröße von 1 nm bis 100 nm aufweist.
- 15 4. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre Metall eine Korngröße von 5 nm bis 50 nm aufweist.
5. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre Metall in der Beschichtung in einer Konzentration von 0,005 bis 5 Gew.-% vorliegt.
- 20 6. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre Metall in der Beschichtung in einer Konzentration von 0,01 bis 0,5 Gew.-% vorliegt.
7. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein oberflächenmodifiziertes
25 nanopartikuläres Metall verwendet wird.
8. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des nanopartikulären Metalls durch

Anbindung eines Dispergierhilfsmittels und/oder eines Haftverbesserers modifiziert ist.

- 5 9. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des nanopartikulären Metalls durch Anbindung von funktionellen Silanen und/oder Anbindung von Polymeren oder Oligomeren mit hohem OH-Gruppen-Anteil modifiziert ist.
10. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer anwesend ist.
- 10 11. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel und/oder Haftverbesserer funktionelle Silane und/oder Polymere oder Oligomere mit hohem OH-Gruppen-Anteil anwesend sind.
- 15 12. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist.
- 20 13. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass als Art von funktionellen Molekülen zumindest eine Art von Silanen mit zumindest einem hydro- und/oder oleophoben Rest verwendet wird.
14. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als hydro- und/oder oleophober Rest fluorierte Kohlenwasserstoffketten verwendet werden.
- 25 15. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Silan mit hydro- und oleophobem Rest (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilan oder (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan verwendet wird.

16. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung bestehend aus einem funktionellen Sol-Gel-Beschichtungsmittel gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Beschichtungsmittel aufgetragen auf einem Substrat vorliegt.
- 5 17. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Oberflächenrauigkeit mit einer durchschnittlichen Rautiefe zwischen 5 nm und 200 nm aufweist.
18. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Oberflächenrauigkeit mit einer durchschnittlichen Rautiefe zwischen 10 nm und 100 nm aufweist.
- 10 19. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 500 nm aufweist.
- 15 20. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 200 nm aufweist.
21. Verfahren zur Herstellung einer funktionellen Sol-Gel-Beschichtung wie in den Ansprüchen 16 bis 20 definiert, mit den Schritten
- Herstellen eines Sols, das ein nanopartikuläres Metall enthält,
 - Aufbringen des Sols auf ein Substrat und
 - 20 - Aushärten des Sols.
22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer zu dem Sol gegeben wird.
- 25 23. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, wobei nach dem Aushärten des Sols eine weitere Schicht aufgebracht wird, in der zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist.

24. Verfahren nach Anspruch 21 oder 22, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen zu dem Sol gegeben wird.
- 5 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei das Aushärten des Sols bei einer Temperatur von maximal 700°C erfolgt.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 24, wobei das Aushärten des Sols bei einer Temperatur von maximal 200°C erfolgt.
- 10 27. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 26, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat das Substrat einem Vorbehandlungsschritt unterworfen wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, wobei der Vorbehandlungsschritt aus einer Oxidation, einer Behandlung mit Säure, einer Behandlung mit Lauge, einer Plasmabehandlung, einer Corona-Entladung, einer Beflammung, einer Flammsilikatisierung, einer UV-Bestrahlung oder einem Sandstrahlen besteht.
- 15 29. Verfahren nach einem der Ansprüche 21 bis 28, wobei es sich bei dem Substrat um ein Metall-, ein Glas-, ein Keramik-, ein Emaille-, ein Holz- oder ein Kunststoffsubstrat handelt.
- 20 30. Verwendung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 16 bis 20 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 29 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung zur Beschichtung von mit Lebensmitteln in Kontakt stehenden Flächen.
31. Verwendung nach Anspruch 30, wobei die mit Lebensmitteln in Kontakt stehende Fläche ein Kühlschrankeinlegeboden ist.
- 25 32. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel, das ein nanopartikuläres Additiv aufweist, gekennzeichnet durch eine dekorative Funktion, wobei das nanopartikuläre Additiv als dekorative Komponente verwendet wird.
33. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass ein nanopartikuläres Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nanopartikulärem Mattierungsmittel, nanopartikulärer

Kieselsäure oder einer Mischung verschiedener nanopartikulärer Kieselsäuren verwendet wird.

- 5 34. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre Mattierungsmittel oder die nanopartikuläre Kieselsäure eine Korngröße von $<10\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
35. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre Mattierungsmittel oder die die nanopartikuläre Kieselsäure eine Korngröße von $<0,5\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
- 10 36. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass als nanopartikuläres Additiv ein anorganisches Pigment verwendet wird.
37. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Pigment eine Korngröße von $<1\text{ }\mu\text{m}$ aufweist.
- 15 38. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 36, dadurch gekennzeichnet, dass das anorganische Pigment eine Korngröße von $<200\text{ nm}$ aufweist.
- 20 39. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 32 bis 38, dadurch gekennzeichnet, dass ein oberflächenmodifiziertes nanopartikuläres Additiv verwendet wird.
40. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 32 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des nanopartikulären Additivs durch Anbindung eines Dispergierhilfsmittels und/oder eines Haftverbesserers modifiziert ist.
- 25 41. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 39 oder 40, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche des nanopartikulären Additivs durch Anbindung von funktionellen Silanen und/oder Anbindung von Polymeren oder Oligomeren mit hohem OH-Gruppen-Anteil modifiziert ist.

42. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 32 bis 41, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer anwesend ist.
- 5 43. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel und/oder Haftverbesserer funktionelle Silane und/oder Polymere oder Oligomere mit hohem OH-Gruppen-Anteil anwesend sind.
- 10 44. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel und/oder Haftverbesserer hydrophobe Kieselsäuren anwesend sind.
45. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach einem der Ansprüche 32 bis 44, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist.
- 15 46. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 45, dadurch gekennzeichnet, dass als Art von funktionellen Molekülen zumindest eine Art von Silanen mit zumindest einem hydro- und/oder oleophoben Rest verwendet wird.
- 20 47. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass als hydro- und/oder oleophober Rest fluorierte Kohlenwasserstoffketten verwendet werden.
48. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel nach Anspruch 46 oder 47, dadurch gekennzeichnet, dass als Silan mit hydro- und oleophobem Rest (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)triethoxysilan oder (Heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)triethoxysilan verwendet wird.
- 25 49. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung bestehend aus einem funktionellen Sol-Gel-Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 32 bis 48, wobei das Beschichtungsmittel aufgetragen auf einem Substrat vorliegt.

50. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 5 μm aufweist.
- 5 51. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 1,5 μm aufweist.
52. Verfahren zur Herstellung einer funktionellen Sol-Gel-Beschichtung wie in den Ansprüchen 49 bis 51 definiert, mit den Schritten
- Herstellen eines Sols, das ein nanopartikuläres Additiv enthält,
 - 10 - Aufbringen des Sols auf ein Substrat und
 - Aushärten des Sols.
53. Verfahren nach Anspruch 52, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer zu dem Sol gegeben wird.
- 15 54. Verfahren nach Anspruch 52 oder 53, wobei nach dem Aushärten des Sols eine weitere Schicht aufgebracht wird, in der zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist.
55. Verfahren nach Anspruch 52 oder 53, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen zu dem Sol gegeben wird.
- 20 56. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 55, wobei das Aushärten des Sols bei Raumtemperatur erfolgt.
57. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 55, wobei das Aushärten des Sols bei einer Temperatur von mindestens 400°C erfolgt.
- 25 58. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 55, wobei das Aushärten des Sols bei einer Temperatur von mindestens 600°C erfolgt.

59. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 55, wobei das Aushärten des Sols in zwei Schritten erfolgt, wobei ein Vorhärten bei Raumtemperatur und ein Aushärten bei einer Temperatur von mindestens 400°C erfolgt.
- 5 60. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 55, wobei das Aushärten des Sols in zwei Schritten erfolgt, wobei ein Vorhärten bei einer Temperatur bis zu 250°C und ein Aushärten bei einer Temperatur von mindestens 400°C erfolgt.
61. Verfahren nach einem der Ansprüche 59 bis 60, wobei zwischen dem Vorhärten und dem Aushärten des Sols eine Bearbeitung des Substrats erfolgt.
- 10 62. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 61, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat das Substrat einem Vorbehandlungsschritt unterworfen wird.
63. Verfahren nach Anspruch 62, wobei der Vorbehandlungsschritt aus einer Oxidation, einer Behandlung mit Säure, einer Behandlung mit Lauge, einer Plasmabehandlung, einer Corona-Entladung, einer Beflammung, einer Flammstillkatisierung, einer UV-Bestrahlung oder einem Sandstrahlen besteht.
- 15 64. Verfahren nach einem der Ansprüche 52 bis 63, wobei es sich bei dem Substrat um ein Metall-, ein Glas-, ein Keramik-, ein Emaille-, ein Holz- oder ein Kunststoffsubstrat handelt.
- 20 65. Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsglas mit einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 49 bis 51 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 52 bis 64 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung, bei dem das Aushärten des Sols gemeinsam mit dem Temperprozess des Glases erfolgt.
- 25 66. Funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel, das ein funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 und ein funktionelles Sol-Gel-Beschichtungsmittel gemäß einem der Ansprüche 32 bis 48 umfasst.

67. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung bestehend aus einem funktionellen Sol-Gel-Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 66, wobei das Beschichtungsmittel aufgetragen auf einem Substrat vorliegt.
- 5 68. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 67, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Oberflächenrauigkeit mit einer durchschnittlichen Rautiefe zwischen 5 nm und 200 nm aufweist.
69. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 67, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Oberflächenrauigkeit mit einer durchschnittlichen Rautiefe zwischen 10 nm und 100 nm aufweist.
- 10 70. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der Ansprüche 67 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 5 µm aufweist.
- 15 71. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der Ansprüche 67 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 1,5 µm aufweist.
72. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der Ansprüche 67 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 500 nm aufweist.
- 20 73. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der Ansprüche 67 bis 69, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 200 nm aufweist.
74. Verfahren zur Herstellung einer funktionellen Sol-Gel-Beschichtung wie in Anspruch 67 bis 73 definiert, mit den Schritten
- 25 - Herstellen eines Sols, das ein nanopartikuläres Metall und ein weiteres nanopartikuläres Additiv enthält,
- Aufbringen des Sols auf ein Substrat und
- Aushärten des Sols.

75. Verfahren nach Anspruch 74, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer zu dem Sol gegeben wird.
- 5 76. Verfahren nach Anspruch 74 oder 75, wobei nach dem Aushärten des Sols eine weitere Schicht aufgebracht wird, in der zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist.
77. Verfahren nach Anspruch 74 oder 75, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen zu dem Sol gegeben wird.
- 10 78. Verfahren nach einem der Ansprüche 74 bis 77, wobei das Aushärten des Sols bei Raumtemperatur erfolgt.
79. Verfahren nach einem der Ansprüche 74 bis 77, wobei das Aushärten des Sols bei einer Temperatur von mindestens 400°C erfolgt.
- 15 80. Verfahren nach einem der Ansprüche 74 bis 77, wobei das Aushärten des Sols bei einer Temperatur von mindestens 600°C erfolgt.
81. Verfahren nach einem der Ansprüche 74 bis 77, wobei das Aushärten des Sols in zwei Schritten erfolgt, wobei ein Vorhärten bei Raumtemperatur und ein Aushärten bei einer Temperatur von mindestens 400°C erfolgt.
- 20 82. Verfahren nach einem der Ansprüche 74 bis 77, wobei das Aushärten des Sols in zwei Schritten erfolgt, wobei ein Vorhärten bei einer Temperatur bis zu 250°C und ein Aushärten bei einer Temperatur von mindestens 400°C erfolgt.
83. Verfahren nach einem der Ansprüche 81 bis 82, wobei zwischen dem Vorhärten und dem Aushärten des Sols eine Bearbeitung des Substrats erfolgt.
- 25 84. Verfahren nach einem der Ansprüche 74 bis 83, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat das Substrat einem Vorbehandlungsschritt unterworfen wird.

85. Verfahren nach Anspruch 84, wobei der Vorbehandlungsschritt aus einer Oxidation, einer Behandlung mit Säure, einer Behandlung mit Lauge, einer Plasmabehandlung, einer Corona-Entladung, einer Beflammung, einer Flammstillkatisierung, einer UV-Bestrahlung oder einem Sandstrahlen besteht.
- 5 86. Verfahren nach einem der Ansprüche 74 bis 85, wobei es sich bei dem Substrat um ein Metall-, ein Glas-, ein Keramik-, ein Emaille-, ein Holz- oder ein Kunststoffsubstrat handelt.
- 10 87. Verwendung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 67 bis 73 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 74 bis 85 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung zur Beschichtung von mit Lebensmitteln in Kontakt stehenden Flächen.
88. Verwendung nach Anspruch 87, wobei die mit Lebensmitteln in Kontakt stehende Fläche ein Kühlschrankeinlegeboden ist.
- 15 89. Verwendung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 16 bis 20 oder gemäß einem der Ansprüche 67 bis 73 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 29 oder gemäß einem der Ansprüche 74 bis 85 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung zur Beschichtung von Oberflächen im Sanitärbereich.
- 20 90. Verwendung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 16 bis 20 oder gemäß einem der Ansprüche 67 bis 73 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 21 bis 29 oder gemäß einem der Ansprüche 74 bis 85 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung zur Beschichtung von Oberflächen im medizinischen Bereich.

GEÄNDERTE ANSPRÜCHE

[beim Internationalen Büro am 11. November 2005 (11.05.2005) eingegangen;
ursprüngliche Ansprüche 1-90 durch neue Ansprüche 1-23 ersetzt - (4 Seiten)]

1. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung, bestehend aus einem funktionellen Sol-Gel-Beschichtungsmittel, das ein nanopartikuläres Metall als antimikrobielle
5 Komponente aufweist, wobei das Beschichtungsmittel aufgetragen auf einem Substrat vorliegt, **dadurch gekennzeichnet**, dass das nanopartikuläre Metall in der Beschichtung in einer Konzentration von 0,005 bis 0,5 Gew-% vorliegt und eine Korngröße von 1 nm bis 100 nm aufweist, und dass die Beschichtung eine Dicke von maximal 300 nm aufweist.
- 10 2. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein nanopartikuläres Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nanopartikulärem Silber, nanopartikulärem Kupfer, nanopartikulärem Zink und deren Mischungen verwendet wird.
- 15 3. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das nanopartikuläre Metall eine Korngröße von 5 nm bis 50 nm aufweist.
4. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung, die ein nanopartikuläres Additiv aufweist, gekennzeichnet durch eine dekorative Funktion, wobei das nanopartikuläre Additiv als dekorative Komponente verwendet wird.
- 20 5. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein nanopartikuläres Additiv ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus nanopartikulärem Mattierungsmittel, nanopartikulärer Kieselsäure oder einer Mischung verschiedener nanopartikulärer Kieselsäuren verwendet wird.
- 25 6. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als nanopartikuläres Additiv ein anorganisches Pigment mit einer Korngröße von < 300 nm verwendet wird.
7. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein oberflächenmodifiziertes

GEÄNDERTES BLATT (ARTIKEL 19)

nanopartikuläres Additiv bzw. eine oberflächenmodifizierte nanopartikuläre Komponente verwendet wird.

- 5 8. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer anwesend ist.
9. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel und/oder Haftverbesserer funktionelle Silane und/oder Polymere oder Oligomere mit hohem OH-Gruppen-Anteil anwesend sind.
- 10 10. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Dispergierhilfsmittel und/oder Haftverbesserer hydrophobe Kieselsäuren anwesend sind.
- 15 11. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist, wobei als Art von funktionellen Molekülen zumindest eine Art von Silanen mit zumindest einem hydro- und/oder oleophoben Rest in Form von fluorierten Kohlenwasserstoffketten verwendet wird.
- 20 12. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass als hydro- und/oder oleophober Rest fluorierte Kohlenwasserstoffketten verwendet werden.
13. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist.
- 25 14. Funktionelle Sol-Gel-Beschichtung nach einem der voranstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung eine Oberflächenrauigkeit mit einer durchschnittlichen Rautiefe zwischen 10 nm und 100 nm aufweist.

15. Verfahren zur Herstellung einer funktionellen Sol-Gel-Beschichtung wie in den Ansprüchen 1 bis 14 definiert, mit den Schritten
- Herstellen eines Sols, das ein nanopartikuläres Additiv bzw. eine nanopartikuläre Komponente enthält,
- 5 - Aufbringen des Sols auf ein Substrat und
- Aushärten des Sols.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei vor dem Aufbringen des Sols auf das Substrat ein Dispergierhilfsmittel und/oder ein Haftverbesserer zu dem Sol gegeben wird.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, wobei zwischen einem Vorhärten und einem Aushärten des Sols eine Bearbeitung des Substrats erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 17, wobei nach dem Aushärten des Sols eine weitere Schicht aufgebracht wird, in der zumindest eine weitere Art von funktionellen Molekülen anwesend ist.
- 15 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, wobei es sich bei dem Substrat um ein Metall-, ein Glas-, ein Keramik-, ein Emaille-, ein Holz- oder ein Kunststoffsubstrat handelt.
20. Verfahren zur Herstellung von Sicherheitsglas mit einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder einer nach einem Verfahren
- 20 gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung, bei dem das Aushärten des Sols gemeinsam mit dem Temperprozess des Glases erfolgt.
21. Verwendung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19
- 25 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung zur Beschichtung von Oberflächen im Sanitärbereich.
22. Verwendung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19

hergestellten Sol-Gel-Beschichtung zur Beschichtung von Oberflächen im medizinischen Bereich.

23. Verwendung einer Sol-Gel-Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 oder einer nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 15 bis 19 hergestellten Sol-Gel-Beschichtung zur Beschichtung von mit Lebensmitteln in Kontakt stehenden Flächen.
- 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N59/16 A01N59/20 A01N25/04 C03C17/30 C23C18/12
C09D183/06
//(A01N25/04, 59:20, 59:16)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C03C C23C C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95/13249 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH; SCHMIDT, HELMUT; M) 18 May 1995 (1995-05-18) page 1, lines 4-6 page 2, lines 1-29 page 5, line 5 - page 6, line 14 page 6, line 5 - page 7, line 15; example 8	1-90
X	WO 98/18736 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH; ENDRES, KLAUS; LINDENSTRUTH,) 7 May 1998 (1998-05-07) page 1, lines 5-10, 27-30 page 4, lines 16-35 page 5, line 31 - page 6, line 29 page 7, lines 12-18 page 8, lines 1-10	1-90
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2005

Date of mailing of the international search report

16/09/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2940, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3015

Authorized officer

Klaver, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/005662

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98/51747 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH; ARPAC, ERTUGRUL; KRUG, HERBE) 19 November 1998 (1998-11-19) page 1, paragraph 3 page 3, paragraphs 2,3 page 4, paragraph 2 page 10, paragraphs 2,3 page 12, paragraph 4 - page 15, paragraph 2	1-90
X	----- KOKKORIS M ET AL: "RBS and HIRBS studies of nanostructured AgSiO2 sol-gel thin coatings" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 188, no. 1-4, April 2002 (2002-04), pages 67-72, XP004346448 ISSN: 0168-583X page 68, column 1, paragraph 3 page 68, column 2, paragraph 1 page 69, column 1, paragraph 2 page 71, column 1, paragraph 2 - page 72, column 1, paragraph 4	1-32, 49-64, 89,90
X	----- WO 2004/034106 A (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V; BALKENENDE, ABRAHAM, R; WAGEMANS,) 22 April 2004 (2004-04-22) page 1, lines 1-6,19-26 page 2, lines 13-25 page 3, lines 7-14; examples 1,2	1-29, 32-45, 49-86
Y	----- WO 03/024494 A (BIO-GATE BIOINNOVATIVE MATERIALS GMBH; WAGENER, MICHAEL; HARTWIG, ANDR) 27 March 2003 (2003-03-27) cited in the application page 4, lines 12-21 page 5, lines 21-31	1-90
Y	----- WO 03/056924 A (MILLIKEN & COMPANY) 17 July 2003 (2003-07-17) page 1, lines 5-21 page 3, lines 5-9 page 5, line 9 - page 6, line 15	1-90
Y	----- WO 92/21729 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 10 December 1992 (1992-12-10) page 1, line 31 - page 2, line 7 page 10, lines 1-20 page 11, lines 28,29	14,15, 47,48

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005662

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9513249	A	18-05-1995	DE 4338360 A1	11-05-1995
			DE 59405731 D1	20-05-1998
			WO 9513249 A1	18-05-1995
			EP 0729442 A1	04-09-1996
			JP 9504768 T	12-05-1997
			US 5731091 A	24-03-1998
WO 9818736	A	07-05-1998	DE 19645043 A1	07-05-1998
			AT 205816 T	15-10-2001
			DE 59704690 D1	25-10-2001
			DK 938457 T3	19-11-2001
			WO 9818736 A1	07-05-1998
			EP 0938457 A1	01-09-1999
			ES 2161477 T3	01-12-2001
			JP 2001511193 T	07-08-2001
			US 6156388 A	05-12-2000
WO 9851747	A	19-11-1998	DE 19719948 A1	19-11-1998
			DE 19746885 A1	24-06-1999
			AU 7654598 A	08-12-1998
			WO 9851747 A1	19-11-1998
			EP 0981583 A1	01-03-2000
			JP 2001526719 T	18-12-2001
			TR 9902788 T2	21-02-2000
			US 6291070 B1	18-09-2001
WO 2004034106	A	22-04-2004	AU 2003265074 A1	04-05-2004
			EP 1554612 A1	20-07-2005
			WO 2004034106 A1	22-04-2004
WO 03024494	A	27-03-2003	DE 10146050 A1	10-04-2003
			WO 03024494 A1	27-03-2003
			EP 1427453 A1	16-06-2004
			US 2005080157 A1	14-04-2005
WO 03056924	A	17-07-2003	US 2003118624 A1	26-06-2003
			US 2003118733 A1	26-06-2003
			AU 2002364513 A1	24-07-2003
			WO 03056924 A1	17-07-2003
WO 9221729	A	10-12-1992	DE 4118184 A1	10-12-1992
			AT 127824 T	15-09-1995
			DE 59203695 D1	19-10-1995
			WO 9221729 A1	10-12-1992
			EP 0587667 A1	23-03-1994
			JP 3306442 B2	24-07-2002
			JP 10502096 T	24-02-1998
			US 5644014 A	01-07-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005662

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 A01N59/16 A01N59/20 A01N25/04 C03C17/30 C23C18/12 C09D183/06 //(A01N25/04, 59:20, 59:16)		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 A01N C03C C23C C09D		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95/13249 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH; SCHMIDT, HELMUT; M) 18. Mai 1995 (1995-05-18) Seite 1, Zeilen 4-6 Seite 2, Zeilen 1-29 Seite 5, Zeile 5 - Seite 6, Zeile 14 Seite 6, Zeile 5 - Seite 7, Zeile 15; Beispiel 8	1-90
X	WO 98/18736 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH; ENDRES, KLAUS; LINDENSTRUTH,) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Seite 1, Zeilen 5-10, 27-30 Seite 4, Zeilen 16-35 Seite 5, Zeile 31 - Seite 6, Zeile 29 Seite 7, Zeilen 12-18 Seite 8, Zeilen 1-10	1-90
----- -/--		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		
☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 8. September 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 16/09/2005
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Klaver, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005662

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 98/51747 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH; ARPAC, ERTUGRUL; KRUG, HERBE) 19. November 1998 (1998-11-19) Seite 1, Absatz 3 Seite 3, Absätze 2,3 Seite 4, Absatz 2 Seite 10, Absätze 2,3 Seite 12, Absatz 4 - Seite 15, Absatz 2 -----	1-90
X	KOKKORIS M ET AL: "RBS and HIRBS studies of nanostructured AgSiO2 sol-gel thin coatings" NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION - B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 188, Nr. 1-4, April 2002 (2002-04), Seiten 67-72, XP004346448 ISSN: 0168-583X Seite 68, Spalte 1, Absatz 3 Seite 68, Spalte 2, Absatz 1 Seite 69, Spalte 1, Absatz 2 Seite 71, Spalte 1, Absatz 2 - Seite 72, Spalte 1, Absatz 4 -----	1-32, 49-64, 89,90
X	WO 2004/034106 A (KONINKLIJKE PHILIPS ELECTRONICS N.V; BALKENENDE, ABRAHAM, R; WAGEMANS,) 22. April 2004 (2004-04-22) Seite 1, Zeilen 1-6,19-26 Seite 2, Zeilen 13-25 Seite 3, Zeilen 7-14; Beispiele 1,2 -----	1-29, 32-45, 49-86
Y	WO 03/024494 A (BIO-GATE BIOINNOVATIVE MATERIALS GMBH; WAGENER, MICHAEL; HARTWIG, ANDR) 27. März 2003 (2003-03-27) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Zeilen 12-21 Seite 5, Zeilen 21-31 -----	1-90
Y	WO 03/056924 A (MILLIKEN & COMPANY) 17. Juli 2003 (2003-07-17) Seite 1, Zeilen 5-21 Seite 3, Zeilen 5-9 Seite 5, Zeile 9 - Seite 6, Zeile 15 -----	1-90
Y	WO 92/21729 A (INSTITUT FUER NEUE MATERIALIEN GEMEINNUETZIGE GMBH) 10. Dezember 1992 (1992-12-10) Seite 1, Zeile 31 - Seite 2, Zeile 7 Seite 10, Zeilen 1-20 Seite 11, Zeilen 28,29 -----	14,15, 47,48

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffi

die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005662

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9513249 A	18-05-1995	DE 4338360 A1 DE 59405731 D1 WO 9513249 A1 EP 0729442 A1 JP 9504768 T US 5731091 A	11-05-1995 20-05-1998 18-05-1995 04-09-1996 12-05-1997 24-03-1998
WO 9818736 A	07-05-1998	DE 19645043 A1 AT 205816 T DE 59704690 D1 DK 938457 T3 WO 9818736 A1 EP 0938457 A1 ES 2161477 T3 JP 2001511193 T US 6156388 A	07-05-1998 15-10-2001 25-10-2001 19-11-2001 07-05-1998 01-09-1999 01-12-2001 07-08-2001 05-12-2000
WO 9851747 A	19-11-1998	DE 19719948 A1 DE 19746885 A1 AU 7654598 A WO 9851747 A1 EP 0981583 A1 JP 2001526719 T TR 9902788 T2 US 6291070 B1	19-11-1998 24-06-1999 08-12-1998 19-11-1998 01-03-2000 18-12-2001 21-02-2000 18-09-2001
WO 2004034106 A	22-04-2004	AU 2003265074 A1 EP 1554612 A1 WO 2004034106 A1	04-05-2004 20-07-2005 22-04-2004
WO 03024494 A	27-03-2003	DE 10146050 A1 WO 03024494 A1 EP 1427453 A1 US 2005080157 A1	10-04-2003 27-03-2003 16-06-2004 14-04-2005
WO 03056924 A	17-07-2003	US 2003118624 A1 US 2003118733 A1 AU 2002364513 A1 WO 03056924 A1	26-06-2003 26-06-2003 24-07-2003 17-07-2003
WO 9221729 A	10-12-1992	DE 4118184 A1 AT 127824 T DE 59203695 D1 WO 9221729 A1 EP 0587667 A1 JP 3306442 B2 JP 10502096 T US 5644014 A	10-12-1992 15-09-1995 19-10-1995 10-12-1992 23-03-1994 24-07-2002 24-02-1998 01-07-1997