



(10) **DE 10 2011 121 687 A1** 2013.06.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 121 687.5**

(22) Anmeldetag: **14.12.2011**

(43) Offenlegungstag: **20.06.2013**

(51) Int Cl.: **C23C 18/42 (2012.01)**

(71) Anmelder:
**GMBU e.V., Fachsektion Dresden, 01454,
Radeberg, DE**

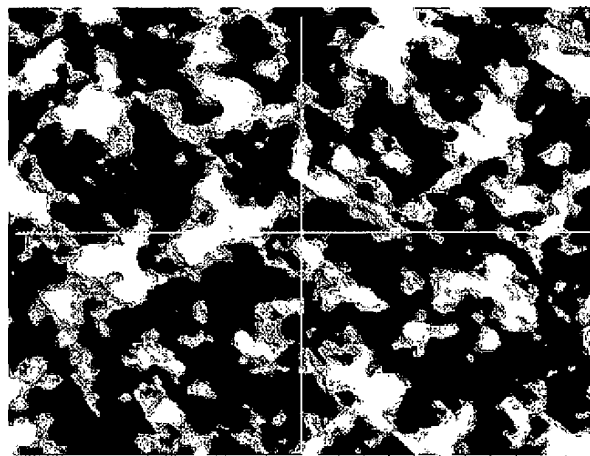
(72) Erfinder:
**Risse, Gunter, Dr., 01237, Dresden, DE; Haufe,
Helfried, Dr., 01896, Pulsnitz, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Abscheidung von Silber und danach abgeschiedenes Silber**

(57) Zusammenfassung: Die Abscheidung von antimikrobiellem Silber mit langanhaltender Wirkung, insbesondere auf Polymeroberflächen, ist mit hohem Aufwand verbunden und führt nicht im ausreichenden Maße zu mechanisch stabilen, haftfesten Schichten.

Durch ein Verfahren, bei dem eine Silberverbindung auf die zu beschichtende Oberfläche aufgebracht wird, welche anschließend einer Plasmabehandlung ausgesetzt wird, kann antimikrobiell wirksames Silber abgeschieden werden, welches eine hohe Haftfestigkeit auf verschiedenen Oberflächen aufweist, elektrisch leitfähig und wasserbenetzbar ist. Das Verfahren kann zum Beispiel zur Ausrüstung von Oberflächen mit antimikrobiellen Eigenschaften, antistatischen Eigenschaften und einer guten Wasserbenetzbarkeit angewendet werden. Weiterhin kann das Verfahren genutzt werden, um die Aktivität von Photokatalysatoren zu erhöhen.



10 μm

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abscheidung von Silber. Weiterhin betrifft die Erfindung Silber, welches nach diesem Verfahren abgeschieden wurde. Das Verfahren ist insbesondere zur Ausrüstung von Oberflächen mit antibakteriellen Eigenschaften einsetzbar. Weiterhin kann das Verfahren dazu genutzt werden, um Oberflächen mit Wasser benetzbar zu machen. Eine derartige Oberfläche ist zum Beispiel in Wärmetauschern einsetzbar. Darüber hinaus kann das Verfahren zur antistatischen Ausrüstung von Oberflächen genutzt werden. Das Verfahren ist auch zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität von Photokatalystoren anwendbar.

[0002] Es ist bekannt, dass die antimikrobielle Wirksamkeit von Silber entscheidend von seiner Partikelgröße und chemischen Reaktivität abhängig ist. Sehr feinteiliges Silber mit großer spezifischer Oberfläche und mit hoher chemischer Reaktivität besitzt eine vergleichsweise hohe Oxidationsgeschwindigkeit. Das entstehende Silberoxid kann in wässriger Umgebung besonders leicht Silberionen freisetzen, welche antimikrobiell wirksam sind. (Patricia Lalueza, et al., Bactericidal effects of different silver-containing materials, Materials Research Bulletin 46 (2011) 2070–2076)

[0003] Als besonders vorteilhaft zur Realisierung eines antibakteriellen Effektes wird die Anwendung von kolloidalen Silberpartikeln beschrieben, also von Silber mit einer extrem geringen Partikelgröße, die unter ca. 30 nm liegen sollte. (C. Carlson, et al., J. Phys. Chem. B 112 (2008) 13608–13619)

[0004] Der Einsatz von antimikrobiellen Schichten aus diesem Material im reinen Zustand ist nicht sinnvoll, da dieses in wässriger Umgebung leicht eine kolloidale Lösung bildet. Kolloidale Silberpartikel können in Kombination mit Schichtbildnern, zum Beispiel Polymeren, zu Schichten verarbeitet werden. Die Eigenschaften derartiger Schichten, wie mechanische Verschleißfestigkeit und Haftfestigkeit, sind deshalb von den Eigenschaften dieser Schichtbildner abhängig und nicht für jeden Anwendungsfall ausreichend. Da kolloidales Silber leicht in Wasser dispergiert, wird es relativ schnell aus einer in Wasser quellfähigen Matrix ausgeschwemmt. Die zeitliche Stabilität der antimikrobiellen Wirkung einer solchen hydrophilen Schicht ist damit stark begrenzt.

[0005] United States Patent Application 20070003603 A1 betrifft eine antimikrobielle Zusammensetzung unter Verwendung von Silbernanopartikeln und ein Verfahren zur Herstellung dieser Partikel. Die Zusammensetzung ist zur Anwendung in Wundbehandlungsmaterialien, u. a. in einer Kollagenmatrix, geeignet

[0006] Hupel stellte mittels Flammenpyrolyse abriebfeste, chemisch resistente antimikrobielle Schichten her, bei denen nanoskaliges Silber in einer SiO₂-Matrix gebunden vorliegt. Derartige Schichten sind nicht zur Herstellung von Schichten auf thermisch wenig belastbare Substraten, wie Polymeren, geeignet. (Hupel, Christian, Untersuchung Zur Applikation von nanoskaligem Silber mittels Flammenpyrolyse, 2008.–83 S. Ilmenau, Techn. Univ., Diplomarbeit, 2008).

[0007] In EP1658040 wird ein antibakteriell wirksames Material mit hohem Silberanteil beschrieben, welches in Form von porösen Agglomeraten von metallischen Primärpartikeln vorliegt, wobei die Primärpartikel einen mittleren Durchmesser von 10 bis 200 nm aufweisen und durch Sinterhalse miteinander verbunden sind. Die porösen Agglomerate weisen einen mittleren Durchmesser von 2 bis 20 µm auf. Die Herstellung der porösen Agglomerate erfolgt durch thermisches Verdampfen des die Agglomerate bildenden Metalls und anschließende Abscheidung des Metalls auf einem Metallfilter. Der Einsatz derartiger Partikel ist in antibakteriell wirksamen Mischungen, die als Körperpflegemittel eingesetzt werden, wie zum Beispiel Salben, vorgesehen. Die Herstellung von Schichten aus einem solchen Material ist, wie bei kolloidalen Silberpartikeln, nur unter Verwendung eines schichtbildenden Bindermaterials möglich.

[0008] Djokic und Burrell untersuchten die antibakterielle Wirksamkeit von Silberoberflächen, welche nach unterschiedlichen Technologien hergestellt wurden (PVD, galvanische Abscheidung, stromlose Abscheidung, metallurgische Herstellung). Sie fanden, dass nur dann ein antimikrobieller Effekt vorhanden ist, wenn eine Silberoxidschicht auf der jeweiligen Oberfläche gebildet wird. Oberflächen von Silbermaterialien, die nach den aufgeführten Technologien hergestellt werden, wirken nur dann antibakteriell, wenn sie eine ausreichende chemische Reaktivität aufweisen.

[0009] (S. S Djokic, R. E. Burrell, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1426–1430)

[0010] EP641224B1 und DE69320472T2 betreffen eine antimikrobielle Beschichtung für medizinische Vorrichtungen, welche mittels Sputtern oder Verdampfen von verschiedenen Metallen, einschließlich Silber, hergestellt wird.

[0011] US Patent Application 20090314469 beansprucht eine hydrophile antimikrobielle Beschichtung, für den Einsatz in Kondensationswärmetauschern. Zur Herstellung der Schicht wird Silber auf Aluminium gesputtert und anschließend eine hydrophile Schicht aus einer makromolekularen Verbindung auf Siliziumbasis darauf abgeschieden.

[0012] US Patent Application 20080128656 beansprucht ein Verfahren zur Abscheidung von Silber mittels Plasma-CVD aus einer silberhaltigen organischen Verbindung als Precursor.

[0013] Die Abscheidung von antibakteriell wirksamen Silberschichten mittels Sputtern, Verdampfen oder CVD ist mit einem vergleichsweise hohen apparativen Aufwand verbunden, insbesondere wenn sie zur Beschichtung von besonders großen Flächen, zum Beispiel von Polymerfoliebahnen, eingesetzt werden soll.

[0014] US Patent Application 20100316686A1 beansprucht eine antibakterielle Beschichtung, die aus einem Metalloxid, z. B. TiO_2 , und Silber besteht. Die Herstellung der Beschichtung erfolgt in einer wässrigen Dispersion durch „plasmaelektrolytische Oxidation“ wobei sich das Gemisch aus Metalloxid und Silber inselförmig niederschlägt. Ein derartiges Verfahren kann nur auf anodisch passivierbaren Metallen, wie Titan, durchgeführt werden.

[0015] Unter dem Einfluss von Licht wird Silberchlorid in Chlor und feinverteiltes schwarzes Silber gespalten. Silber in dieser Form liegt nicht kristallin, sondern amorph (form- und gestaltlos) vor. Es hat eine raue Oberfläche, an der das Licht gestreut reflektiert wird. Bei der Streuung nehmen die Partikel zwar Licht jeder Wellenlänge auf, können es aber nicht in jeder Wellenlänge wieder abgeben. So erscheint das Silber schwarz und matt. Eine derartige Schicht hat den Nachteil, dass sie eine zu geringe Haftfestigkeit auf einer Substratoberfläche aufweist.

[0016] US Patent Application 20090130181 beschreibt die Abscheidung von antibakteriellem Silber auf Textilien durch eine Reduktionsreaktion, welche durch UV-Strahlung aktiviert wird. Bei dieser Variante der stromlosen Abscheidung von Silber kommt es ebenfalls nicht zwingend zu einer festen Verbindung zwischen Silberpartikeln und Substrat.

[0017] Die mittels herkömmlicher Verfahren durchgeführte Beschichtung von Textilien mit Silber führt nicht zu einer ausreichenden Haftung des Silbers auf den jeweiligen Substraten. Dabei wirkt sich der Abrieb von Silber durch Scheuern noch stärker auf den Silberverlust aus als das Waschen der Textilien. (Umweltbundesamt; Forschungsbericht 360 04 020 UBA-FB 001212: Beurteilung der Gesamtumweltexposition von Silberionen aus Biozid-Produkten, Seite 10, Absatz 2)

[0018] DE69412603T2 und EP0698129B1 beanspruchen ein Verfahren zur Herstellung eines Silberfilms, der eine verbesserte Haftung auf Polymeren aufweist. Die Haftverbesserung erfolgt durch Behandlung des Substrates mit einer Schwefelverbindung, wie H_2S , bevor das Silber mittels Verdamp-

fen aufgebracht wird. Die Einbeziehung eines zusätzlichen haftvermittelnden Schrittes in den Beschichtungsprozess führt zur deutlichen Erhöhung des technischen Aufwandes.

[0019] Ziel der Erfindung ist deshalb die Verringerung des Aufwandes zur Abscheidung von Silber, die verbesserte Haftung des abgeschiedenen Silbers auf einem Substrat und die Erhöhung der Stabilität der antimikrobiellen Wirksamkeit des abgeschiedenen Silbers.

[0020] Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch das Verfahren zur Abscheidung von Silber mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und dem mit dem Verfahren nach Anspruch 1 abgeschiedenen Silber mit den Merkmalen der Ansprüche 2 bis 5 gelöst. Weitere spezielle oder bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0021] Überraschend wurde gefunden, dass bei der Plasmabehandlung einer Silberverbindung, vorzugsweise Salzen, wie zum Beispiel Silbernitrat, eine Abscheidung von Silber in antimikrobiell wirksamer Form erfolgt. Das abgeschiedene Silber weist die charakteristische graue Silberfarbe auf und besitzt eine elektrische Leitfähigkeit. Das erlaubt zum Beispiel die gleichzeitige Ausrüstung von Polymeroberflächen mit antistatischen Eigenschaften und antimikrobiellen Eigenschaften.

[0022] Überraschend zeigte sich eine ausgezeichnete Haftfestigkeit des abgeschiedenen Silbers auf Polymeroberflächen, insbesondere auf der Oberfläche von thermoplastischen Polymeren.

[0023] Es wird angenommen, dass die Haftung von Silberpartikeln auf den genannten Materialien durch die Wechselwirkung von hochenergetischen Plasmateilchen mit der unmittelbaren Oberfläche des jeweiligen Substrates verursacht wird. Auch auf Oberflächen mit ausreichender Rauheit, wie keramischen Oberflächen oder anodisch oxidierten Metalloberflächen, z. B. eloxiertem Aluminium, wird eine gute Haftung des abgeschiedenen Silbers beobachtet. Es kann angenommen werden, dass auf Oberflächen mit erhöhter Rauheit eine mechanische Verankerung des Silbers erfolgt, welche sich vorteilhaft auf die Haftfestigkeit des erfindungsgemäß abgeschiedenen Silbers auswirkt.

[0024] Zur Durchführung des Verfahrens können nichtthermische Plasmen sowohl im Niederdruckbereich als auch Normaldruckbereich eingesetzt werden. Bei Einwirkung eines Plasmas, welches durch Mikrowellenanregung bei niedrigem Druck erzeugt wird, besteht eine Tendenz zur Bildung von Zusammenballungen von Silberpartikeln (Ansammlungen miteinander verbundener Silberpartikel in Form von

Aggregaten und Agglomeraten). Bei Einwirkung einer Koronaentladung unter Zusätzlich zur Abscheidung von gleichmäßig verteilten einzelnen Nanopartikeln wird häufig auch die Entstehung vereinzelter Ansammlungen miteinander verbundener Silberpartikel beobachtet, welche zufällig verteilt sind und einen Durchmesser im Bereich von einigen hundert Nanometern bis zu mehreren Mikrometern aufweisen.

[0025] Weiterhin wurden ein Zusammenhang zwischen der Gestalt des abgeschiedenen Silbers und der Schichtdicke der als Ausgangsmaterial für die Silberabscheidung dienenden Silberverbindung gefunden. Umso dicker diese Schicht ist, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit der Zusammenballung der daraus abgeschiedenen Silberpartikel. Weiterhin wird die Gestalt des abgeschiedenen Silbers von der Oberflächengestalt des jeweiligen Substrates beeinflusst. In Vertiefungen der Substratoberfläche, die eine Kapillarwirkung aufweisen, kann es zur Ansammlung der zum Aufbringen der Silberverbindung eingesetzten flüssigen Lösung kommen. An diesen Stellen besteht eine erhöhte Wahrscheinlichkeit zur Entstehung von Zusammenballungen (Aggregaten und Agglomeraten) aus den abgeschiedenen Silberpartikeln. Dieser Effekt führt zum Beispiel bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Abscheidung von Silber auf textilen Geweben zur verstärkten Bildung von langen, schmalen Ansammlungen von miteinander verbundenen Silberpartikeln entlang der Kontaktlinie von jeweils zwei Fäden des Gewebes. Die so entstehenden linienförmigen Ansammlungen von Silber haben einen typischen Durchmesser von unter 1 μm und eine Länge, welche die Länge der Kontaktlinie zwischen zwei Fäden erreichen kann. Das an der Kontaktlinie zwischen zwei Fäden eines Gewebes befindliche Silber ist vor Abrieb geschützt, da es sich in einer Vertiefung der Textiloberfläche befindet.

[0026] Überraschend zeigte sich ebenfalls, dass schon durch die Abscheidung geringer Silbermengen mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens auf photokatalytisch aktiven Metalloxiden, wie TiO_2 , deren photokatalytische Aktivität deutlich gesteigert werden kann. Bereits die erfindungsgemäße Abscheidung eines Silberanteils von weniger als 1% auf TiO_2 bewirkt eine deutliche Beschleunigung der photokatalytischen Oxidation von organischen Verbindungen, die sich auf derartigen Oberflächen befinden.

[0027] Als überraschend zeigten sich die Wasserbenetzungseigenschaften des erfindungsgemäß abgeschiedenen Silbers: Bei der Bestimmung des Wasserkontaktwinkels auf der Oberfläche des erfindungsgemäß abgeschiedenen Silbers werden relativ hohe Werte gefunden, die typischerweise im Bereich von ca. 45 bis 70° und darüber liegen. Ein Wasserkontaktwinkel von ca. 45 bis 50° ist typisch für Silber, welches überwiegend in Form von nanoskaligen Par-

tikeln abgeschieden wurde und in homogener Verteilung auf einem Substrat vorliegt. Wasserkontaktwinkel von ca. 60 bis 70° und darüber sind typisch für Silber, welches in Form von miteinander verbundenen Silberpartikeln (Agglomeraten oder Aggregaten) abgeschieden wurde. Trotz dieser relativ hohen Wasserkontaktwinkel sind diese Oberflächen vollständig mit Wasser benetzbar. Die Oberfläche von Schichten aus erfindungsgemäß abgeschiedenem Silber kann vollständig von einem stabilen Wasserfilm bedeckt werden, der flächig (ohne aufzureißen) abtrocknet. Die auf erfindungsgemäß hergestelltem Silber gemessenen großen Wasserkontaktwinkel sind untypisch für vollständig wasserbenetzbare Oberflächen. Der Wasserkontaktwinkel von herkömmlichen hydrophilen Oberflächen wird überwiegend mit ca. 30° und weniger angegeben. Es wird angenommen, dass die Ursache für dieses Verhalten des erfindungsgemäß abgeschiedenen Silbers in einer besonderen feinporenen Struktur seiner Oberfläche zu finden ist. Es ist bekannt, dass die Oberflächengestalt eines Materials, insbesondere im Mikrometer- und Nanometerbereich, eine entscheidende Rolle für die Wasserbenetzbarkeit spielt. Bei dem sanften Aufsetzen eines Wassertropfens zur Messung des Wasserkontaktwinkels kann dieser aufgrund seiner hohen Oberflächenspannung nicht sofort in enge Zwischenräume zwischen die aneinanderhaftenden Silberpartikel eindringen und steht zunächst nur im Kontakt mit erhabenen Oberflächenbereichen. Erst der Druck der Wassersäule nach dem Eintauchen in Wasser sorgt dafür, dass das Wasser nach und nach in sehr feine Poren oder Zwischenräume eindringen kann. Es wurde gefunden, dass dieser zeitabhängige Prozess stark beschleunigt wird, wenn die erfindungsgemäße Silberoberfläche zunächst mit einer wassermischbaren Flüssigkeit mit geringer Oberflächenspannung, zum Beispiel Ethanol, gespült wird. Durch ein anschließendes Überspülen mit Wasser kommt die Oberfläche sofort in einen vollständig wasserbenetzbaren Zustand. Dieser Zustand kann erst durch längere Lagerung an trockener Luft oder durch eine Vakuumbehandlung rückgängig gemacht werden. Dieses Verhalten belegt eine sehr starke Wasserbindung im Oberflächenbereich des erfindungsgemäßen Materials, welche durch besonders starke Kapillarkräfte infolge einer speziellen Oberflächengestalt erklärt werden kann.

[0028] Das erfindungsgemäß abgeschiedene Silber hat als Schicht eine gute mechanische Festigkeit und gleichzeitig eine hohe antimikrobielle Wirksamkeit. Das steht im Widerspruch zu der bestehenden Erkenntnis, dass agglomerierte Silberpartikel keine antimikrobielle Wirksamkeit aufweisen. Untersuchungen von Lok et al. (2007) zeigten, dass die Wirkung von Ag-Nanopartikeln umso größer ist je kleiner der Durchmesser und damit je größer die Oberfläche bezogen auf die Masse ist. Agglomerierte Nanopartikel verlieren ihre Wirkung. (Lok C.-N., Ho C.-M, Chen R.,

He Q.-Y., Yu W.-Y., Sun H., Tam P. K.-H, Chiu J.-F. Che C.-M (2007): Silver nanoparticles: partial Oxidation and antibacterial activities. J. Biol. Inorg. Chemosphere 12, 527–534.)

[0029] Die im Widerspruch zu dieser Aussage stehende überraschend hohe antimikrobielle Wirkung des erfindungsgemäßen Silbers steht sehr wahrscheinlich in enger Verbindung zu dessen spezifischen Oberflächeneigenschaften. Eine wesentliche Rolle spielt sehr wahrscheinlich die große spezifische Oberfläche des erfindungsgemäßen Silbers, die einen positiven Einfluss auf die antimikrobielle Wirkung dieses Materials hat, da sich die Abgabe von Silberionen mit Vergrößerung der Oberfläche erhöht.

[0030] Wie oben dargelegt wurde, ist die Geschwindigkeit des Oxidationsprozesses einer Silberoberfläche entscheidend für deren antimikrobielle Wirkung. Die Oxidation des Silbers wird durch die Anwesenheit von Wasser beschleunigt. Silber ist relativ reaktionsträge. An der Luft schwärzt sich seine Oberfläche mit der Zeit, vor allem durch Reaktion mit Schwefelwasserstoff (H₂S), der das Silber zu Silbersulfid (Ag₂S) oxidiert. Wärme, Licht, Feuchtigkeit, Schwefel und Sauerstoff beschleunigen diesen Prozess. Deshalb sollte Wasser, einschließlich kondensierter Luftfeuchtigkeit, welches an der erfindungsgemäßen Silberoberfläche durch deren spezielle Oberflächenstruktur permanent gebunden wird, zur beschleunigten Oxidation des Silbers beitragen.

[0031] Weiterhin wurde gefunden, dass die erfindungsgemäße Oberfläche sehr gut durch Wasser benetzbar ist, welches auf dieser Oberfläche aus der Dampfphase heraus kondensiert. Damit ist eine solche Schicht insbesondere auch für technische Anwendungen geeignet, bei denen die Entwicklung von Mikroorganismen auf Flächen verhindert werden soll, auf denen regelmäßig Wasser kondensiert. Das kann zum Beispiel bei Klimaanlage und Wärmetauschern der Fall sein.

[0032] Für einige Einsatzbereiche, zum Beispiel für bestimmte medizinische Anwendungen, kann es vorteilhaft sein, wenn die erfindungsgemäße Oberfläche mit einer polymeren Deckschicht versehen wird. Diese Deckschicht kann zum Beispiel aus einem in Wasser quellfähigen Polymer bestehen, da bei Einsatz eines derartigen Materials die antimikrobielle Wirkung des darunter befindlichen Silbers vollständig erhalten bleibt. Auf diese Weise können zum Beispiel medizinische Oberflächen antimikrobiell ausgerüstet werden, die mit Hydrogelen beschichtet sind.

[0033] Es zeigte sich, dass Silber, welches als relativ dicke Schicht auf die erfindungsgemäße Art und Weise auf eine glatte, thermisch belastbare Oberfläche abgeschieden wird, in Wasser mittels Ultraschall hoher Intensität pulverisiert werden kann. Auf diese

Weise kann ein antimikrobiell wirksames Silberpulver erzeugt werden, welches keine stabile Dispersion mit Wasser bildet. Im Unterschied zu kolloidalem Silber wird das erfindungsgemäß abgeschiedene Silber bei Einwirkung von Wasser nicht dispergiert und kann deshalb auch nicht aus Mischungen mit quellfähigen Polymeren, wie Hydrogelen, ausgeschwemmt werden.

Ausführungsbeispiel 1

[0034] Eine Polyurethanfolie wird für 20 Sekunden bei einem Luftdruck von 1 mbar einem Mikrowellenplasma ausgesetzt. Anschließend wird die Folie mit einer 1%igen AgNO₃-Lösung in Methanol überspült und getrocknet. Anschließend erfolgt eine Plasmabehandlung für 40 Sekunden bei einem Druck von 1 mbar mittels eines Mikrowellenplasmas. Die entstehende Oberfläche besitzt eine charakteristische Silberfarbe und weist einen seidigen Glanz auf. Der Flächenwiderstand der Folienoberfläche liegt bei ca. 10⁶ Ohm. Der Test gegen Escherichia coli (gramnegatives Bakterium) und Candida glabrata (Hefepilz) bestätigt die antimikrobielle Wirksamkeit der Oberfläche der so behandelten Polyurethanfolie. Nach Abscheidung einer Hydrogelschicht auf der oben beschriebenen Oberfläche bleibt deren antimikrobielle Wirksamkeit in wässriger Umgebung vollständig erhalten. Die Haftfestigkeit des Silbers wurde durch Belastung mit Ultraschall im Wasserbad und durch den Abzugstest mittels Klebestreifen an der beschichteten Polyurethanoberfläche getestet. Bei beiden Tests erfolgt keine erkennbare Reduzierung der Silberbelegung. [Fig. 1](#) zeigt das abgeschiedene Silber als helle unregelmäßige Flächen. Durch Spülen mit Ethanol und anschließendes Spülen mit Wasser wird die so hergestellte Oberfläche vollständig wasserbenetzbar. Anschließend wurde die Silberabscheidung auf der in Zeichnung 1 gezeigten Probe entsprechend den oben angeführten Bedingungen noch zweimal wiederholt. Im Ergebnis entstand eine annähernd geschlossene Silberschicht mit einem Flächenwiderstand von ca. 0,1 Ohm. Der Wasserkontaktwinkel dieser Oberfläche wurde mit 75° gemessen. Nach Lagerung in Wasser für 20 Minuten wird die Oberfläche vollständig und stabil von einem Wasserfilm benetzt. Für die so hergestellte Silberschicht wurde ebenfalls der Nachweis der antimikrobiellen Wirksamkeit geführt.

Ausführungsbeispiel 2

[0035] Einem TiO₂-Sol wird ein Anteil von 50% DE-GUSSA P25 (bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt) zugesetzt. In einem Teil dieser Mischung wird durch Zusatz einer Lösung von Silbernitrat in Methanol ein Silbergehalt von 0,25% (bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt) eingestellt. Mit der silberhaltigen Mischung und mit der silberfreien Mischung werden jeweils Glassubstrate beschichtet und die Schichten

bei 120°C für 60 Minuten getempert. Anschließend werden die Schichten mit 0% und 0,25% Silber für 10 Minuten bei einem Druck von 1 mbar einem Mikrowellenplasma ausgesetzt. Nach dieser Behandlung weisen die Oberflächen aller derartig behandelten Proben einen Wasserkontaktwinkel von 0° auf. Anschließend werden die Proben mittels Dip-Coating mit einer 1%igen Lösung von Octylsilan in Tetrahydrofuran beschichtet und für 5 Minuten bei 120°C wärmebehandelt. Durch das Aufbringen des Octylsilans werden die Probenoberflächen hydrophobiert. Der Wasserrandwinkel der Proben erhöht sich dadurch auf Werte im Bereich nahe 120°. Anschließend werden die so behandelten Proben einer Bestrahlung mit UV-Strahlung (UV-Mitteldruck-Strahlung) ausgesetzt. Unter Einwirkung der UV-Strahlung wird das hydrophobierende Octylsilan auf den TiO₂-Schichtoberflächen zunehmend photokatalytisch oxidiert. Dadurch nimmt deren Wasserkontaktwinkel mit der Bestrahlungsdauer ab. Die Geschwindigkeit der Abnahme des Wasserkontaktwinkels ist proportional zur photokatalytischen Aktivität der jeweiligen TiO₂-Schicht. Die UV-Bestrahlung wird in regelmäßigen Abständen unterbrochen und der Wasserkontaktwinkel aller Probenoberflächen wird gemessen. Die Messergebnisse sind in dem Diagramm in [Fig. 2](#) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der Abnahme des Wasserkontaktwinkels, und damit die photokatalytische Aktivität, bei der silberhaltigen TiO₂-Schicht deutlich größer als bei der silberfreien TiO₂-Schicht ist.

Ausführungsbeispiel 3

[0036] Eine Glassplatte wird mit einer gesättigten AgNO₃-Lösung in Methanol überspült und getrocknet. Anschließend erfolgt eine Plasmabehandlung für 40 Sekunden bei einem Druck von 1 mbar mittels eines Mikrowellenplasmas. Dieser Vorgang wird mehrfach wiederholt. Anschließend wird das abgeschiedene Silber mittels eines Ultraschallprozessors der konzentrierten Wirkung von Ultraschall in Wasser ausgesetzt. Unter der Einwirkung des Ultraschalls wird das aus Ansammlungen miteinander verbundener Silberpartikel bestehende abgeschiedene Silber in Partikel mit einer Größe bis zu mehreren Mikrometern zerlegt. Die Partikel bilden in Wasser keine stabile Dispersion. Für die so hergestellten Silberpartikel wurde ebenfalls der Nachweis der antimikrobiellen Wirksamkeit geführt.

Ausführungsbeispiel 4

[0037] Eine Polyurethanfolie wird auf einer rotierenden Walze für 3 Minuten einer Koronaentladung bei Atmosphärendruck ausgesetzt. Anschließend wird die Folie mit einer 1%igen AgNO₃-Lösung in Methanol überspült und getrocknet. Anschließend wird die so mit AgNO₃ beschichtete Polyurethanfolie auf einer rotierenden Walze für 10 Minuten einer Korona-

entladung bei Atmosphärendruck ausgesetzt. Nach dieser Behandlung befindet sich auf der Polyurethanfolie abgeschiedenes Silber, welches überwiegend aus homogen verteilten nanoskaligen Silberpartikeln und einigen zufällig verteilten Ansammlungen miteinander verbundener Silberpartikel besteht, wobei diese einen Durchmesser von ca. 0,5 bis 3 µm aufweisen. Das abgeschiedene Silber an der Oberfläche der Polyurethanfolie widersteht ohne merkliche Veränderung einer Ultraschallbehandlung in Wasser. Die so hergestellte Silberbeschichtung weist eine intensive antimikrobielle Wirksamkeit auf.

Ausführungsbeispiel 5

[0038] Ein Polyestergewebe wird für 40 Sekunden bei einem Luftdruck von 1 mbar einem Mikrowellenplasma ausgesetzt. Anschließend wird die Folie mit einer 1%igen AgNO₃-Lösung in Methanol überspült und getrocknet. Anschließend erfolgt eine Plasmabehandlung für 60 Sekunden bei einem Druck von 1 mbar mittels eines Mikrowellenplasmas. Nach dieser Behandlung befindet sich auf dem Polyestergewebe abgeschiedenes Silber, welches überwiegend aus homogen verteilten nanoskaligen Silberpartikeln und einigen zufällig verteilten Ansammlungen miteinander verbundener Silberpartikel besteht, wobei diese einen Durchmesser von ca. 0,5 bis 3 µm aufweisen. An den Kontaktlinien zwischen jeweils zwei benachbarten Fäden des Polyestergewebes befindet sich Silber, das weit überwiegend mit einer Breite von unter 1 µm abgeschieden wurde und sich linienförmig, teilweise ohne Unterbrechung, bis zur Gesamtlänge der Kontaktlinie zwischen zwei benachbarten Fäden erstreckt. [Fig. 3](#) zeigt die linienförmige Anordnung von erfindungsgemäß abgeschiedenem Silber entlang von Kontaktlinien zwischen den Fäden eines Polyestergewebes.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- EP 1658040 [0007]
- EP 641224 B1 [0010]
- DE 69320472 T2 [0010]
- US 20090314469 [0011]
- US 20080128656 [0012]
- US 20100316686 A1 [0014]
- US 20090130181 [0016]
- DE 69412603 T2 [0018]
- EP 0698129 B1 [0018]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Patricia Lalueza, et al., Bactericidal effects of different silvercontaining materials, Materials Research Bulletin 46 (2011) 2070–2076 [0002]
- C. Carlson, et al., J. Phys. Chem. B 112 (2008) 13608–13619 [0003]
- Hupel, Christian, Untersuchung Zur Applikation von nanoskaligem Silber mittels Flammenpyrolyse, 2008.–83 S. Ilmenau, Techn. Univ., Diplomarbeit, 2008 [0006]
- S. S Djokic, R. E. Burrell, J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1426–1430 [0009]
- Lok et al. (2007) [0028]
- Lok C.-N., Ho C.-M, Chen R., He Q.-Y., Yu W.-Y., Sun H., Tam P. K.-H, Chiu J.-F. Che C.-M (2007): Silver nanoparticles: partial Oxidation and antibacterial activities. J. Biol. Inorg. Chemosphere 12, 527–534. [0028]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung von Silber, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- eine Lösung einer Silberverbindung in einem Lösungsmittel hergestellt wird,
- die Lösung der Silberverbindung auf ein Substrat aufgebracht wird,
- das Lösungsmittel verdampft wird und
- das Substrat mit der aufgetragenen Silberverbindung mit einem Plasma behandelt wird.

2. Silber, abgeschieden mit dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um antimikrobiell wirksames Silber handelt, welches aus Zusammenballungen von Silberpartikeln besteht, wobei die Oberfläche der Zusammenballungen von Silberpartikeln eine vollständige Benetzbarkeit mit Wasser aufweist.

3. Silber, abgeschieden mit dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um antimikrobiell wirksames Silber handelt, welches aus gleichmäßig auf einem Substrat verteilten nanoskaligen Silberpartikeln besteht.

4. Silber, abgeschieden mit dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um antimikrobiell wirksames Silber handelt, welches aus gleichmäßig auf einem Substrat verteilten nanoskaligen Silberpartikeln und aus Zusammenballungen von Silberpartikeln besteht.

5. Silber, abgeschieden mit dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um antimikrobiell wirksames Silber handelt, welches aus gleichmäßig auf einem Substrat verteilten nanoskaligen Silberpartikeln, aus Zusammenballungen von Silberpartikeln und aus linienförmigen Silberansammlungen besteht.

6. Antimikrobiell wirksames Silber nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche der Zusammenballungen von Silberpartikeln einen Wasserkontaktwinkel von mehr als 60° aufweist.

7. Antimikrobiell wirksames Silber, nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es keine stabile Dispersion in Wasser bildet.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Erzeugung der Benetzbarkeit einer Oberfläche mit Kondenswasser oder mit einer wässrigen Lösung angewendet wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Erzeugung einer elektrisch leitfähigen Oberfläche angewendet wird.

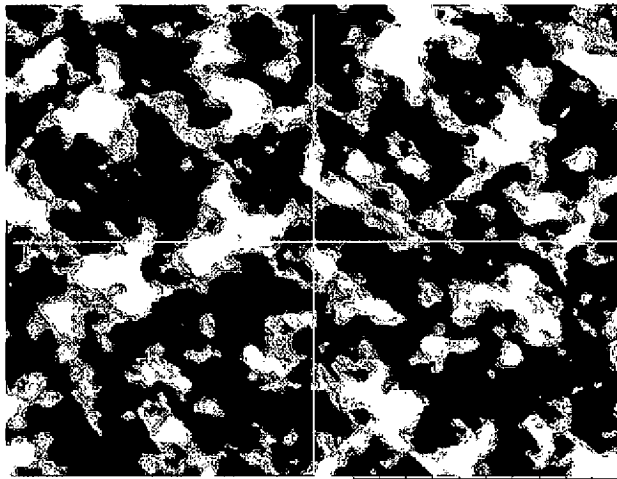
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zur Verbesserung der photokatalytischen Aktivität von Metalloxiden angewendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Plasmabehandlung eine wasserquellbare Polymerschicht, bei der es sich zum Beispiel um eine Hydrogelschicht handeln kann, aufgebracht wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

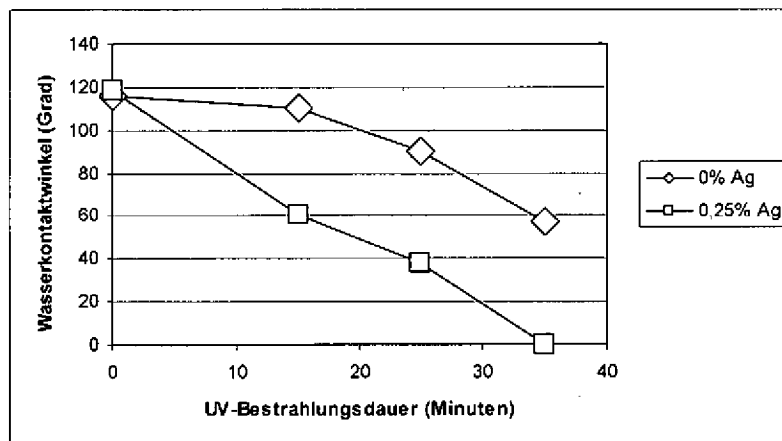
Anhängende Zeichnungen

Figur 1

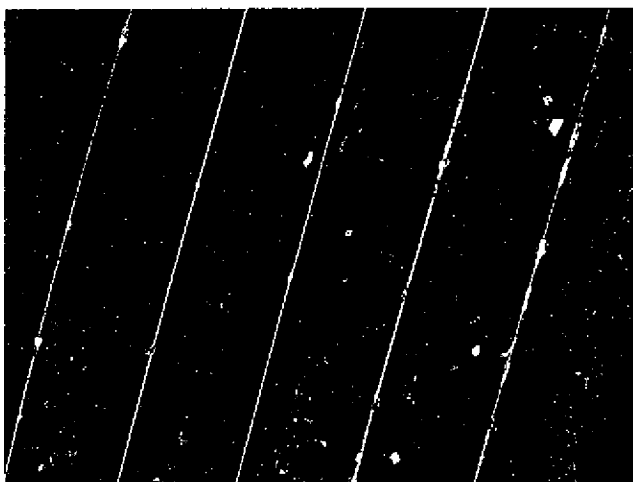


10 μm

Figur 2



Figur 3



30 μm