

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50481/2018
(22) Anmeldetag: 14.06.2018
(43) Veröffentlicht am: 15.12.2019

(51) Int. Cl.: **B05D 5/00** (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
DE 102009030876 A1
DE 102008001014 A1
DE 102007041544 A1
WO 2005049699 A2

(71) Patentanmelder:
INOCON Technologie GmbH
4800 Attnang-Puchheim (AT)

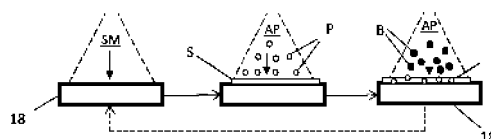
(72) Erfinder:
Lackner Jürgen M. DDr.
8793 Trofaiach (AT)
Stögmüller Philipp Dipl.Ing.
4084 St. Agatha (AT)
Hinterer Andreas MSc
4822 Bad Goisern (AT)

(74) Vertreter:
Kliment & Henhapel Patentanwälte OG
1010 Wien (AT)

(54) **Verfahren zur Beschichtung eines Substrats**

(57) Verfahren zur Beschichtung eines Substrats (18), das das Auftragen einer Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) sowie das Aushärten der auf das Substrat (18) aufgetragenen Sol-Gel-Schicht (S) umfasst, bei dem vorgeschlagen wird, dass die Sol-Gel-Schicht (S) mit Partikel (P) mit einem vor, während oder nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) gerichteten und die Partikel (P) enthaltenden, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) versehen wird, und nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht (S) durch Bestrahlung mit einem auf die Sol-Gel-Schicht (S) gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) erfolgt. Die gegenständliche Erfindung ermöglicht ein Verfahren zur Herstellung dauerhafter, harter, Korrosions-, Abrieb- und Verschleißbeständigen Beschichtungen mit biozider Wirkung, das zudem auch wirtschaftlich einsetzbar ist.

Fig. 2a



Zusammenfassung:

Verfahren zur Beschichtung eines Substrats (18), das das Auftragen einer Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) sowie das Aushärten der auf das Substrat (18) aufgetragenen Sol-Gel-Schicht (S) umfasst, bei dem vorgeschlagen wird, dass die Sol-Gel-Schicht (S) mit Partikel (P) mit einem vor, während oder nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) gerichteten und die Partikel (P) enthaltenden, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) versehen wird, und nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht (S) durch Bestrahlung mit einem auf die Sol-Gel-Schicht (S) gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) erfolgt. Die gegenständliche Erfindung ermöglicht ein Verfahren zur Herstellung dauerhafter, harter, Korrosions-, Abrieb- und Verschleißbeständigen Beschichtungen mit biozider Wirkung, das zudem auch wirtschaftlich einsetzbar ist.

(Fig. 2a)

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, das das Auftragen einer Sol-Gel-Schicht auf das Substrat sowie das Aushärten der auf das Substrat aufgetragenen Sol-Gel-Schicht umfasst, gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1, sowie eine Beschichtung mit biozider Wirkung, gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 11 oder 13.

Öffentliche Verkehrsmittel (Busse, Bahnen, Flugzeuge) sind durch den engen Kontakt der Fahrgäste Hauptübertragungsorte für Bakterien und Viren. Studien zeigten für Nutzer öffentlicher Verkehrsmittel ein mindestens sechsmal so hohes Risiko, an grippalen Atemwegs-Infekten zu erkranken. Neben Rhinoviren übertragen sich auch Rota-/Noro-Viren (Auslöser von Diarrhoe) vornehmlich in dichten Menschenansammlungen. Neben viralen werden vielfach auch bakterielle Infektionen mit *E. coli*, *Klebsiella*, *Proteus*, *Staph. haemolyticus* und *saprophyticus*, welche zu Darm-, Ohren- und Blasenentzündungen führen, häufig in öffentlichen Verkehrsmitteln übertragen. Dies führte ausgehend von Flugzeugen zu einem verbreiteten Einsatz von HEPA-Filtern in Klimaanlage und Umluft-Systemen, was das Tröpfcheninfektionsrisiko deutlich minimieren konnte, aber eine Verschiebung hin zu Schmierinfektion über die Hände und anschließenden Transport zu den Schleimhäuten aufzeigte. Bakterien und Viren sind vor allem auf Sitzen, Handgriffen, Tastern/Schaltern, Braille-Blindenschrift-Schildern und Klapptischen zu finden, wobei vermehrt auch nosokomiale Antibiotika-resistente Staphylokokken-Typen aufgefunden werden. Der Transfer ist dabei über harte, nicht-poröse Oberflächen am effizientesten, wobei bis zu 60% aller Personen durch fehlenden Zugang zu Handhygiene während der „Reise“ hohe Dichten an Fäkalbakterien auf ihren Händen haben. Detaillierte Studien zum Transfer verschiedener Pathogene (d.h. krankheitsauslösende Bakterien, Viren, Sporen) zeigen, dass über den Handkontakt 100% von *E. coli*, *Salmonella spp.*, *Staph. Aureus*, 90% von *C. albicans*, 61% der Rhinoviren, 22-33% der

Hepatitis A Viren und 16% der Rotaviren über Oberflächen übertragen werden. Einmal transferierte Bakterien und Viren überleben – abhängig vom Typ – sogar auf trockenen Oberflächen meist mehrere Tage bis Jahre. Schlussendlich zeigten Studien, dass durch die hohe Fahrgastdichte auch eine tägliche Reinigung keinen Einfluss auf die Mikroben hat. Sauberkeit vortäuschende Flächen sind besonders gefährdet, so hat etwa Edelstahl keine antibakterielle/antivirale Wirkung.

Daher wurde die Anfertigung von antibakteriellen Oberflächen versucht. So wurde beispielsweise *photokatalytisch wirkendes TiO₂* in organischen Lacken integriert, wobei speziell die Lebensdauer durch die abrasive Beanspruchung sehr begrenzt ist. *Inorganische Vakuum-Beschichtungen* wären deutlich verschleißfester, sind aber für große Flächen technisch schwierig und zu kostenintensiv. Eine weitere Alternative stellt die „Vernickelung“ (Ni-Sn-Matrix mit TiO₂-Partikel) dar, welche jedoch für Nickel-Allergiker problematisch ist und zudem nachträglich nicht mehr ohne Demontage aufgebracht werden kann. Letzteres ist durch die lange Nutzungsdauer (bis zu 35 Jahren) besonders wichtig, um auch vorhandene Verkehrsmittel nachträglich ausstatten zu können.

Es besteht somit das Ziel der Erfindung darin ein Verfahren zur dauerhaften, harten, Korrosions-, Abrieb- und Verschleißbeständigen Beschichtung eines Substrats mit biozider Wirkung bereitzustellen, das zudem auch nachträglich und wiederholt wirtschaftlich einsetzbar ist.

Dieses Ziel wird durch die Merkmale von Anspruch 1 erreicht. Anspruch 1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats, das das Auftragen einer Sol-Gel-Schicht auf das Substrat sowie das Aushärten der auf das Substrat aufgetragenen Sol-Gel-Schicht umfasst, wobei erfindungsgemäß vorgesehen ist, dass die Sol-Gel-Schicht mit Partikel mit

einem vor, während oder nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht auf das Substrat gerichteten und die Partikel enthaltenden, atmosphärischen Plasmastrahl versehen wird, und nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht durch Bestrahlung mit einem auf die Sol-Gel-Schicht gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl erfolgt. Das erfindungsgemäße Verfahren sieht somit eine Kombination von Dickschicht- und Dünnschicht-Technologien mittels Sol-Gel-Schichtauftrag und atmosphärischem Plasma vor. Wie noch näher beschrieben werden wird, kann auf diese Weise ein Dickschichtsystem verwirklicht werden, das mit einer hohen Biozid-Partikeldichte in einer verschleißfesten, ebenfalls bioziden Matrix versehen werden kann und durch Korrosionsinhibitoren und Reservoir-bildenden Zwischenschichten ein kontrolliertes Degenerations- und Korrosionsverhalten zeigt.

Techniken für den Sol-Gel-Schichtauftrag sind hinlänglich bekannt. Mittels der Sol-Gel-Synthese können aus kolloidalen Dispersionen anorganische oder organisch-anorganische (hybrid-polymere) Beschichtungen hergestellt werden. Sol-Gel-Schichten werden überwiegend durch Tauch-oder Sprühverfahren auf 3D-Oberflächen aufgebracht. Die Beschichtung wird in herkömmlicher Weise durch eine Aushärtung bei erhöhter Temperatur thermisch und/oder unter UV-Strahlung photochemisch (bei Zugabe von Photoinitiatoren) abgeschlossen.

Erfindungsgemäß ist eine Aushärtung der aufgetragenen Sol-Gel-Schicht hingegen durch einen atmosphärischen Plasmastrahl vorgesehen. Beim Atmosphärendruck-Plasma entspricht der Druck im Plasma dem umgebenden Atmosphärendruck, wodurch im Gegensatz zum Nieder-/Hochdruckplasma kein kostenintensives Reaktionsgefäß (z.B. Vakuumkammer) notwendig ist. Derartige Plasmen können durch Düsen (Plasma-Jet), dielektrische Barriereentladung (DBD), Koronaentladung, Elektrofilter und

Ionisatoren technisch erzeugt werden, wobei für die technische Herstellung von erfindungsgemäßen Beschichtungen nur die ersten beiden bedeutend sind. Bei Plasmadüsen wird mittels eines Hochfrequenz-Zündimpulses (10 kV) ein Lichtbogen erzeugt und bei konstantem Strom spannungsgeregelt aufrecht erhalten, durch den das Arbeitgas strömt und ionisiert wird. Der Austritt erfolgt am Düsenkopf als thermisches *Heißgasplasma*, welcher auf Massepotential liegt und damit potentialführende Teile des Plasmastromes weitgehend zurückhält. Der innere Aufbau der Plasmadüse sowie die genutzte Anregungsspannung und -frequenz definieren die erzielbaren Plasmaeigenschaften wie Dichte oder Energie. Grundsätzlich werden aber eine geringere Temperaturbelastung für das Substrat und damit die Verwendung von z.B. Kunststoffen als Substrat ermöglicht. Alternativ kann durch entsprechende Elektroden- und Düsenform und Gasflüsse ein gegenüber dem Stand der Technik sehr großer Arbeitsabstand (bis 120 mm vs. 30 mm) bei vergrößertem Plasmastrahl-Durchmesser (bis 55 mm vs. 20 mm) genutzt werden, was eine wirtschaftliche Anwendbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens für 3D-Oberflächen ermöglicht.

Erfindungsgemäß wird der atmosphärische Plasmastrahl auch dazu verwendet, die Sol-Gel-Schicht mit Partikel mit einem vor, während oder nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht auf das Substrat gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl zu versehen. Bei den Partikeln handelt es sich vorzugsweise um biozide Partikel. Für die Erzielung biozider Wirkung gelangten in jüngerer Vergangenheit Metalle in den Blickpunkt, wobei deren Neigung zur Resistenzbildung gering ist. Derzeit wird überwiegend Silber verwendet, das ein weites Spektrum an antimikrobieller Aktivität für einen Großteil aller nosokomialer Bakterien, Keime, Sporen, Pilze und Viren besitzt. Da Silber auch sehr gut *in vivo* körperverträglich, nicht-allergen und damit optimal für Oberflächen von Implantaten und chirurgischen Instrumenten geeignet ist, wird

dessen großflächiger Einsatz im nichtklinischen Bereich zur Vermeidung der Resistenzbildung jedoch zunehmend kritisch betrachtet bzw. darüber hinaus gesetzlich beschränkt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden daher vorzugsweise biozide Partikel, die Kupfer, Zink oder Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid enthalten, vorgeschlagen. Diese Partikel können als pulverförmige Precursormaterialien in Form geeigneter Metallverbindungen dem Plasmastrahl mittels eines Trägergases zugeführt werden, die in weiterer Folge im Plasmastrahl aufschmelzen und im schmelzflüssigen oder teigigen Zustand durch die Volumensexpansion des Plasmastrahls beschleunigt und auf das zu beschichtende Substrat abgeschieden werden. Dieser Vorgang kann vor, während oder nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht auf das Substrat erfolgen, wobei das Ziel jeweils in der Herstellung einer Grundierungsschicht oder bedeckenden Schicht für die Sol-Gel-Schicht, oder in der Einlagerung der Partikel in die Sol-Gel-Schicht sowie einer Kombination dieser Maßnahmen bestehen kann. Dabei kann die Erfindung auch breiter eingesetzt werden, indem es sich bei den Partikeln um Nanopartikel, Mikropartikel oder Fasern handelt, die die elektrische Leitfähigkeit, thermische Leitfähigkeit, piezoelektrischen Eigenschaften, magnetischen Eigenschaften, optischen Reflexions-/Transmissions-/Emissions-Eigenschaften, optoelektrischen Eigenschaften, biologisch-funktionellen Eigenschaften oder dekorativ-farblichen Eigenschaften der Sol-Gel-Schicht entweder als Ein- oder Anlagerung verändern.

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung erfolgt der Sol-Gel-Schichtauftrag mittels einer Sol-Gel-Matrix, die bereits biozid wirkende quaternäre Ammoniumsalze enthält, beispielsweise Q-POSS, um die biozide Wirksamkeit der Beschichtung noch zu erhöhen. Zudem kann vorgesehen sein, dass der Sol-Gel-Schichtauftrag mittels einer Sol-Gel-Matrix

erfolgt, die Cer enthält, um die Korrosionsbeständigkeit der ausgehärteten Sol-Gel-Schicht zu erhöhen.

Nach dem Auftragen der mit bioziden Eigenschaften ausgestatteten Sol-Gel-Schicht erfolgt erfindungsgemäß die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht durch Bestrahlung mit einem auf die Sol-Gel-Schicht gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl. Die Aushärtung kann mit demselben Plasmaerzeuger erfolgen, mit dem auch die Sol-Gel-Schicht mit Partikel versehen wurde, wobei lediglich die Zufuhr des Precursormaterials für die Einbringung der Partikel in den Plasmastrahl unterbunden wird. Die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht mittels atmosphärischem Plasmastrahl kann rascher erfolgen als mit herkömmlicher thermischer Behandlung, sodass höhere Schichtdicken verwirklicht werden können, und insbesondere auch die Herstellung eines Mehrlagenaufbaus der aufgetragenen Schicht wirtschaftlich möglich ist, indem mehrere Sol-Gel-Schichten jeweils nach Aushärtung durch das atmosphärische Plasma nacheinander auf das Substrat aufgebracht werden. Das atmosphärische Plasma hat sich auch als überaus geeignet für die Aushärtung einer Sol-Gel-Schicht erwiesen. Aufgrund der hohen, aber kurz einwirkenden Temperaturen des atmosphärischen Plasmas - die Kerntemperatur eines atmosphärischen Plasmas beträgt etwa 5000-10.000°C - kann eine Sol-Gel-Schicht auch bei hohen Schichtdicken rasch und rissfrei ausgehärtet werden. Zudem kann auch die im Plasma erzeugte UV-Strahlung für die Aushärtung genutzt werden, insbesondere bei Präsenz von Photoinitiatoren in der Sol-Gel-Schicht. Durch die erfindungsgemäße Anwendung von Atmosphärendruck-Prozessen, nämlich des Sol-Gel-Schichtauftrages und der Atmosphären-Plasmabehandlung, können auch kontinuierliche Verfahren verwirklicht werden, indem das Substrat von einem Ort des Sol-Gel-Schichtauftrages zum Plasmakopf bewegt wird. Auch eine gleichzeitige Oberflächenbehandlung des Substrats mit Sol-Gel-Schichtauftrag und Plasmabehandlung ist denkbar. Zudem ist es

auch denkbar, bloß ausgewählte Teilbereiche der aufgetragenen Sol-Gel-Schicht mit dem atmosphärischen Plasma zu härten und die verbleibenden Bereiche der Sol-Gel-Schicht wieder zu entfernen, um somit nur ausgewählte Teilbereiche des Substrats zu beschichten. Durch die erfindungsgemäße Anwendung von Atmosphärendruck-Prozessen ist außerdem eine wirtschaftliche Realisierbarkeit gewährleistet.

Vorzugsweise wird zudem vorgeschlagen, dass die Partikel dem die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht bewirkenden, atmosphärischen Plasmastrahl als Beschichtungsmaterial beigemischt werden. Der Auftrag des Beschichtungsmaterials kann wiederum mit demselben Plasmaerzeuger erfolgen, wobei dem Plasmastrahl lediglich ein geeigneter Precursor für die gewünschte Beschichtung zugeführt wird. Vorzugsweise handelt es dabei um einen polymerisierbaren Precursor. Mittels Plasmapolymerisations-Prozessen unter Atmosphärendruck können etwa in bekannter Weise SiO_2 -, TiO_2 -, SnO_x -, CrO_x -, diamantähnliche Kohlenstoff- und Polymer-Schichten hergestellt werden. Der Prozess läuft dabei ausgehend von der Bildung von Radikalen in der Gasphase durch Kollision mit umgebenden Partikeln und die sehr intensive UV-Strahlung im Plasma ab, wodurch Polymerisation ermöglicht wird. Die Struktur der Plasmapolymere ist vor allem bei niedriger Energiezufuhr je Precursor-Monomer nahe jener von konventionellen Polymeren. Die Zugabe dieser Precursoren (z.B. HMDSO, TEOS, TiCl_4 , C_2H_2 , etc.) kann in der hochionisierten Entladungszone oder erst in der Zone von quasineutralem Plasma ohne Wechselwirkung von Elektronen und Ionen erfolgen. Eine Sonderstellung stellt die „atmospheric plasma liquid deposition“ dar, wo Tröpfchen anstatt Precursor-Dampf in das Plasma eingesprüht werden, wodurch die Schädigung von fragilen organischen Molekülen durch Ionisation verhindert wird. Die erfindungsgemäße Verwendung eines atmosphärischen Plasmastrahls ermöglicht somit neben der Aushärtung und Oberflächenmodifikation aufgrund der intensiven

(UV-)Strahlung auch die Herstellung von Polymer- und oxidkeramischen Dünnschichten, wobei durch den deutlich größeren Arbeitsabstand entscheidende Vorteile in der Anwendung an 3D-Objekten erzielt werden. Die (gleichzeitige) Nutzung von Precursoren zur Schichtabscheidung ist dabei sehr vorteilhaft für eine Single-Step-Funktionalisierung während der Aushärtung, d.h. der Nutzung von Zwischenschichten zur Zähigkeits-, Härte- oder Verschleißfestigkeits-Erhöhung und als Permeations-Sperrschichten zur Erhöhung des Korrosionsschutzes durch Minimierung der Nanoporosität. Alternativ kann es sich bei dem Beschichtungsmaterial auch um metallische oder keramische Partikel handeln.

In entsprechender Weise wird erfindungsgemäß eine Beschichtung eines Substrats mit biozider Wirkung vorgeschlagen, die eine ausgehärtete Sol-Gel-Schicht enthaltend Kupfer, Zink, Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid umfasst, sowie eine Schicht, die aus einem polymerisierten und mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles polymerisierbaren Precursor gebildet wird. Bei dem mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles polymerisierbaren Precursor handelt es sich vorzugsweise um HMDSO oder TEOS. Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich dabei erweitern, indem mithilfe einer Abfolge von Sol-Gel-Schichtaufträgen und Bestrahlungen mit dem atmosphärischen Plasmastrahl ein Mehrlagenaufbau erfolgt. Durch den Mehrlagenaufbau können hohe Schichtdicken erzielt werden, die die Funktionsfähigkeit der bioziden Beschichtung über lange Zeit aufrechterhalten. Des Weiteren wird eine Beschichtung eines Substrats mit biozider Wirkung vorgeschlagen, die eine ausgehärtete Sol-Gel-Schicht enthaltend Kupfer, Zink, Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid umfasst, sowie eine Schicht, die aus metallischen oder keramischen Partikeln gebildet wird.

Die Erfindung wird in weiterer Folge anhand von Ausführungsbeispielen mithilfe der beiliegenden Figuren näher erläutert. Hierbei zeigen die

Fig. 1 eine Schnittansicht durch eine mögliche Ausführungsform eines Plasmaerzeugers zur Aushärtung der Sol-Gel-Schicht und zur Zufuhr der bioziden Partikel sowie des Beschichtungsmaterials,

Fig. 2a eine schematische Darstellung einer möglichen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2b eine schematische Darstellung einer weiteren möglichen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 3a eine schematische Darstellung einer durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Beschichtung, und die

Fig. 3b eine schematische Darstellung eines durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Mehrlagenaufbaus.

Zunächst wird anhand der Fig. 1 eine mögliche Ausführungsform eines Plasmaerzeugers 1 zur Aushärtung einer Sol-Gel-Schicht S und zur Zufuhr von Partikel P als Ein- oder Anlagerungen der Sol-Gel-Schicht S beschrieben. Die Vorrichtung umfasst einen Plasmaerzeuger 1, der eine Kathode 2 und eine Anode 5 aufweist. Die Kathode 2 ist zylindrisch ausgeführt und weist an ihrem freien Ende einen konischen Endbereich 3 auf, der im gezeigten Ausführungsbeispiel in einen Austrittskanal 4 für den Plasmastrahl AP ragt. Die Anode 5 ist coaxial zur Kathode 2 angeordnet, wobei die Kathode 2 und die Anode 5 mit einer steuerbaren Spannungsquelle 6 verbunden sind. Zwischen der Kathode 2 und der Anode 5 wird eine Gleichspannung im Bereich von 10-30 V bei einem Strom von 60-500 A angelegt. Die elektrische Leistung des Plasmaerzeugers bewegt sich dabei im

Bereich von 600-10000 W. Die Kathode 2 kann wahlweise in ihrem Inneren mit einer Kathodenkühlung (in der Fig. 1 nicht dargestellt) versehen sein. Des Weiteren sind im Mantelkörper des Plasmaerzeugers 1 Kühlmittelkanäle 10 vorgesehen, die mit einer Kühlmittelquelle 11 verbunden sind und den Plasmaerzeuger 1 kühlen.

Die Kathode 2 und die Anode 5 begrenzen einen Arbeitsgaskanal 7, der mit einer steuerbaren Arbeitsgasquelle 8 verbunden ist. Als Arbeitsgas können beispielsweise Argon, Helium, Stickstoff oder vorrangig inerte Mischgase wie etwa Argon-Wasserstoff-Mischgase oder auch Luft verwendet werden. Der Arbeitsgaskanal 7 mündet in den Austrittskanal 4, der sich über eine Ausströmöffnung 9 in die umgebende Atmosphäre öffnet. Im Betrieb wird an die Kathode 2 und die Anode 5 eine Spannung angelegt, die ausreichend hoch gewählt ist um zwischen dem spitz zulaufenden Endbereich der Kathode 2 und der die Kathode 2 umgebenden Anode 5 einen Lichtbogen zu zünden. Diese elektrische Entladung ionisiert das den Arbeitskanal 7 durchströmende Arbeitsgas, das in weiterer Folge als Plasma den Austrittskanal 4 durchströmt und als Plasmastrahl AP über die Ausströmöffnung 9 in die umgebende Atmosphäre austritt. Der an die Ausströmöffnung 9 angrenzende Atmosphärenbereich wird dabei in weiterer Folge als Ausströmbereich 14 bezeichnet und wird in der Fig. 1 mit punktierten Linien angedeutet. Die Ausströmweite des Plasmastrahls AP in der umgebenden Atmosphäre hängt insbesondere vom Betriebsdruck der Arbeitsgasquelle 8 und des angelegten Stromes an Kathode 2 und Anode 5 ab.

Am Plasmaerzeuger 1 ist an seinem ausströmseitigen Ende ferner eine Halterung 12 angeordnet, über die eine Zufuhreinrichtung eines entsprechenden Precursormaterials PP für einen ersten Typ einzubringender Partikel P sowie den Precursor PB für einen als Beschichtungsmaterial B dienenden, zweiten Typ

einzubringender Partikel P befestigt ist. Die Zufuhreinrichtung umfasst im gezeigten Ausführungsbeispiel zwei Zufuhrrohre 13, die einlassseitig jeweils mit einem Verdampfer 15 für das Precursormaterial PP für einen ersten Typ einzubringender Partikel P sowie für den Precursor PB für einen als Beschichtungsmaterial B dienenden, zweiten Typ einzubringender Partikel P verbunden sind und auslassseitig jeweils eine Austrittsöffnung 16 aufweisen, die in den Ausströmbereich 14 gerichtet sind. Der Verdampfer 15 ist mit zumindest einem Vorratsbehälter 17 für den Precursor PB oder für das Precursormaterial PP verbunden.

Die Fig. 2a zeigt eine schematische Darstellung einer möglichen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als kontinuierliches Verfahren, bei dem das Substrat 18 von einem Ort des Auftrages einer Sol-Gel-Schichtmatrix SM zum Plasmaerzeuger 1 bewegt wird. Bei gewünschter Herstellung eines Multilagenaufbaus kann auch eine abwechselnde Positionierung zwischen dem Ort des Auftrages der Sol-Gel-Schichtmatrix SM und dem Plasmaerzeuger 1 eingenommen werden (strichlierter Pfeil in der Fig. 2a). Die Fig. 2b zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren möglichen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem eine gleichzeitige Oberflächenbehandlung des Substrats 18 durch den Auftrag einer Sol-Gel-Schichtmatrix SM und Plasmabehandlung erfolgt.

Zunächst erfolgt das Auftragen einer Sol-Gel-Schichtmatrix SM auf das Substrat 18, im gezeigten Ausführungsbeispiel der Fig. 2 etwa mithilfe eines Sprühverfahrens. Verfahren zum Auftragen einer Sol-Gel-Schichtmatrix SM auf einem Substrat 18 sind hinlänglich bekannt. Dabei können mittels der Sol-Gel-Synthese aus kolloidalen Dispersionen anorganische oder organisch-anorganische (hybrid-polymere) Beschichtungen hergestellt werden, wobei die chemische Verfahrenstechnik zunächst eine Hydrolyse-Reaktion des Alkolate-Vorläufers erfordert

(Bildung von „Sol-Teilchen“). Diese werden durch Säure- oder Basenzugabe katalytisch zu Ketten kondensiert. Vorläufermoleküle basieren oftmals auf Silizium- (TEOS, TMOS), Titan- oder Zirkon-Verbindungen, wobei durch Einbindung entsprechender organo-funktioneller Siliziumverbindungen in das anorganische Netzwerk bei der Kondensation die Eigenschaften der resultierenden Sol-Gel-Schichten S gezielt eingestellt werden. Möglichkeiten umfassen die Flexibilisierung des Netzwerks, Einstellung der Aushärtebedingungen, Ausbildung eines zusätzlichen organischen Netzwerks (neben dem anorganischen), Variation der Oberflächenenergie, oder die Erhöhung der Kratzbeständigkeit durch Co-Kondensation mit Metall-Alkoxiden wie z. B. Aluminium-Alkoxid. Alle wesentlichen Grundreaktionen, d.h. Hydrolyse und die anschließenden Kondensationsreaktion zwischen den entstehenden reaktiven Spezies zur Bildung des 3D-Netzwerks, sind dynamische Prozesse vieler ineinandergreifender Gleichgewichtsreaktionen und können über den pH-Wert, Temperatur oder Vorläufermolekül-Konzentrationen gesteuert werden. Alternativ zu Sprühverfahren können Sol-Gel-Schichten S auch durch Tauchverfahren oder Rotationsbeschichtung (Spincoating) auf 3D-Oberflächen aufgebracht werden.

Der Sol-Gel-Schichtauftrag kann mittels einer Sol-Gel-Schichtmatrix SM erfolgen, die bereits biozide Substanzen enthält, etwa biozid wirkende quaternäre Ammoniumsalze, insbesondere Q-POSS. Zudem kann vorgesehen sein, dass der Sol-Gel-Schichtauftrag mittels einer Sol-Gel-Schichtmatrix SM erfolgt, die Cer enthält, um die Korrosionsbeständigkeit der ausgehärteten Sol-Gel-Schicht S zu erhöhen.

Als Substrat 18 können metallische Werkstoffe, aber auch Kunststoffe, insbesondere Thermoplasten, verwendet werden, da aufgrund des indirekt übertragenen Lichtbogens bei der

anschließenden Plasmabehandlung sowohl elektrisch leitfähige als auch nicht-leitfähige Substrate wie glasartige Werkstoffe, Verbundwerkstoffe (CFK/GFK) oder Kunststoffe beschichtet werden können.

Im gezeigten Ausführungsbeispiel der Fig. 2a wird das Substrat 18 nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht S dem Plasmastrahl AP eines Plasmaerzeugers 1 ausgesetzt, um Partikel P eines ersten Typs, etwa biozide Partikel, in die Sol-Gel-Schicht S einzubringen. Falls die Sol-Gel-Schicht S bereits biozide Substanzen enthält, kann dieser Schritt auch entfallen. Die Partikel P werden dabei in Form eines entsprechenden Precursormaterials PP dem Verdampfer 15 und in weiterer Folge mittels eines Trägergases dem Plasmastrahl AP beigelegt und in Form der Partikel P auf das Substrat 18 aufgetragen, wo sie in die Sol-Gel-Schicht S eingelagert werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden vorzugsweise biozide Partikel P, die Kupfer, Zink oder Wolfram und/oder deren Oxide, oder Titandioxid enthalten, vorgeschlagen. Die Fig. 2b zeigt eine schematische Darstellung einer weiteren möglichen Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens, bei dem eine gleichzeitige Oberflächenbehandlung des Substrats 18 durch den Auftrag einer Sol-Gel-Schicht S und Einbringen der Partikel P durch das atmosphärische Plasma AP erfolgt.

Nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht S erfolgt erfindungsgemäß die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht S durch Bestrahlung mit einem auf die Sol-Gel-Schicht S gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl AP. Hierbei können dem die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht S bewirkenden, atmosphärischen Plasmastrahl AP als Beschichtungsmaterial B dienende Partikel P eines zweiten Typs beigelegt werden. Der Auftrag dieses Beschichtungsmaterials B kann wiederum mit demselben Plasmaerzeuger 1 erfolgen, wobei dem Plasmastrahl AP lediglich ein geeigneter Precursor PB für die gewünschte Beschichtung

zugeführt wird. Vorzugsweise handelt es dabei um einen polymerisierbaren Precursor PB. Die Zugabe dieser Precursoren PB, vorzugsweise HMDSO oder TEOS, zum Plasmastrahl AP kann in der hochionisierten Entladungszone oder erst in der Zone von quasineutralem Plasma ohne Wechselwirkung von Elektronen und Ionen erfolgen. Die erfindungsgemäße Verwendung eines atmosphärischen Plasmastrahls AP ermöglicht somit neben der Aushärtung und Oberflächenmodifikation aufgrund der intensiven (UV-)Strahlung auch die Herstellung von Polymer- und oxidkeramischen Dünnschichten, wobei durch den deutlich größeren Arbeitsabstand entscheidende Vorteile in der Anwendung an 3D-Objekten erzielt werden.

Die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht mittels atmosphärischem Plasmastrahl AP kann rascher erfolgen als mit herkömmlicher thermischer Behandlung, sodass höhere Schichtdicken verwirklicht werden können, und insbesondere auch ein Mehrlagenaufbau der aufgetragenen Schicht wirtschaftlich möglich ist, indem mehrere Sol-Gel-Schichten S jeweils nach Aushärtung durch das atmosphärische Plasma AP nacheinander auf das Substrat 18 aufgebracht werden, wie anhand der Fig. 3 erläutert wird.

Hierbei zeigt die Fig. 3a eine schematische Darstellung einer durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Beschichtung umfassend eine Sol-Gel-Schicht S und eine Schicht eines Beschichtungsmaterials B, und die Fig. 3b eine schematische Darstellung eines durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellten Mehrlagenaufbaus umfassend zwei Sol-Gel-Schichten S und zwei Schichten eines Beschichtungsmaterials B. In die Sol-Gel-Schicht S sind dabei biozide Partikel P etwa in Form biozider Metall(oxid)partikel eingebettet. Zudem kann die Sol-Gel-Schicht S biozid wirkende quaternäre Ammoniumsalze enthalten, um die biozide Wirksamkeit der Beschichtung noch zu erhöhen. Zudem kann vorgesehen sein, dass die Sol-Gel-Schicht

S Cer-basierte Korrosionsinhibitoren enthält, um die Korrosionsbeständigkeit der ausgehärteten Sol-Gel-Schicht S zu erhöhen. Des Weiteren umfasst die Beschichtung gemäß der Fig. 3a und 3b eine Schicht eines Beschichtungsmaterials B, die im gezeigten Ausführungsbeispiel aus einem polymerisierten und mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles AP polymerisierbaren Precursor PB gebildet wird. Bei dem mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles AP polymerisierbaren Precursor PB handelt es sich etwa um HMDSO oder TEOS. Diese Schicht kann als Permeations-Sperrschicht bezeichnet werden, da sie eine räumliche Abgrenzung des durch die Partikel P der Sol-Gel-Schicht S gegebenen bioziden Reservoirs darstellt.

Durch den in der Fig. 3 gezeigten Mehrlagenaufbau können hohe Schichtdicken erzielt werden, die die Funktionsfähigkeit der bioziden Beschichtung über lange Zeit aufrechterhalten. Die gegenständliche Erfindung ermöglicht somit ein Verfahren zur Herstellung dauerhafter, harter, Korrosions-, Abrieb- und Verschleißbeständigen Beschichtungen mit biozider Wirkung, das zudem auch wirtschaftlich einsetzbar ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats (18), das das Auftragen einer Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) sowie das Aushärten der auf das Substrat (18) aufgetragenen Sol-Gel-Schicht (S) umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sol-Gel-Schicht (S) mit Partikel (P) mit einem vor, während oder nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) gerichteten und die Partikel (P) enthaltenden, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) versehen wird, und nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht (S) durch Bestrahlung mit einem auf die Sol-Gel-Schicht (S) gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei den Partikeln (P) um biozide Partikel (P) handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die bioziden Partikel (P) Kupfer, Zink oder Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei den Partikeln (P) um Nanopartikel, Mikropartikel oder Fasern handelt, die die elektrische Leitfähigkeit, thermische Leitfähigkeit, piezoelektrischen Eigenschaften, magnetischen Eigenschaften, optischen Reflexions-/Transmissions-/Emissions-Eigenschaften, optoelektrischen Eigenschaften, biologisch-funktionellen Eigenschaften oder dekorativ-farblichen Eigenschaften der Sol-Gel-Schicht (S) verändern.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sol-Gel-Schichtauftrag mittels einer Sol-Gel-Schichtmatrix (SM) erfolgt, die biozid wirkende quaternäre Ammoniumsalze enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel (P) dem die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht bewirkenden, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) als Beschichtungsmaterial (B) beigemischt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Beschichtungsmaterial (B) um einen polymerisierten und mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles (AP) polymerisierbaren Precursor (PB) handelt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Beschichtungsmaterial (B) um metallische oder keramische Partikel (P) handelt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass mithilfe einer Abfolge von Sol-Gel-Schichtaufträgen und Bestrahlungen mit dem atmosphärischen Plasmastrahl (AP) ein Mehrlagenaufbau erfolgt.
10. Substrat mit einer gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgetragenen Beschichtung.
11. Beschichtung eines Substrats mit biozider Wirkung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine ausgehärtete Sol-Gel-Schicht (S) enthaltend Kupfer, Zink, Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid umfasst, sowie eine Schicht, die aus einem polymerisierten und mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles (AP) polymerisierbaren Precursor (PB) gebildet wird.
12. Beschichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles (AP) polymerisierbaren Precursor (PB) um HMDSO oder TEOS handelt.

13. Beschichtung eines Substrats mit biozider Wirkung, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine ausgehärtete Sol-Gel-Schicht (S) enthaltend Kupfer, Zink, Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid umfasst, sowie eine Schicht, die aus metallischen oder keramischen Partikeln (P) gebildet wird.

Fig. 1

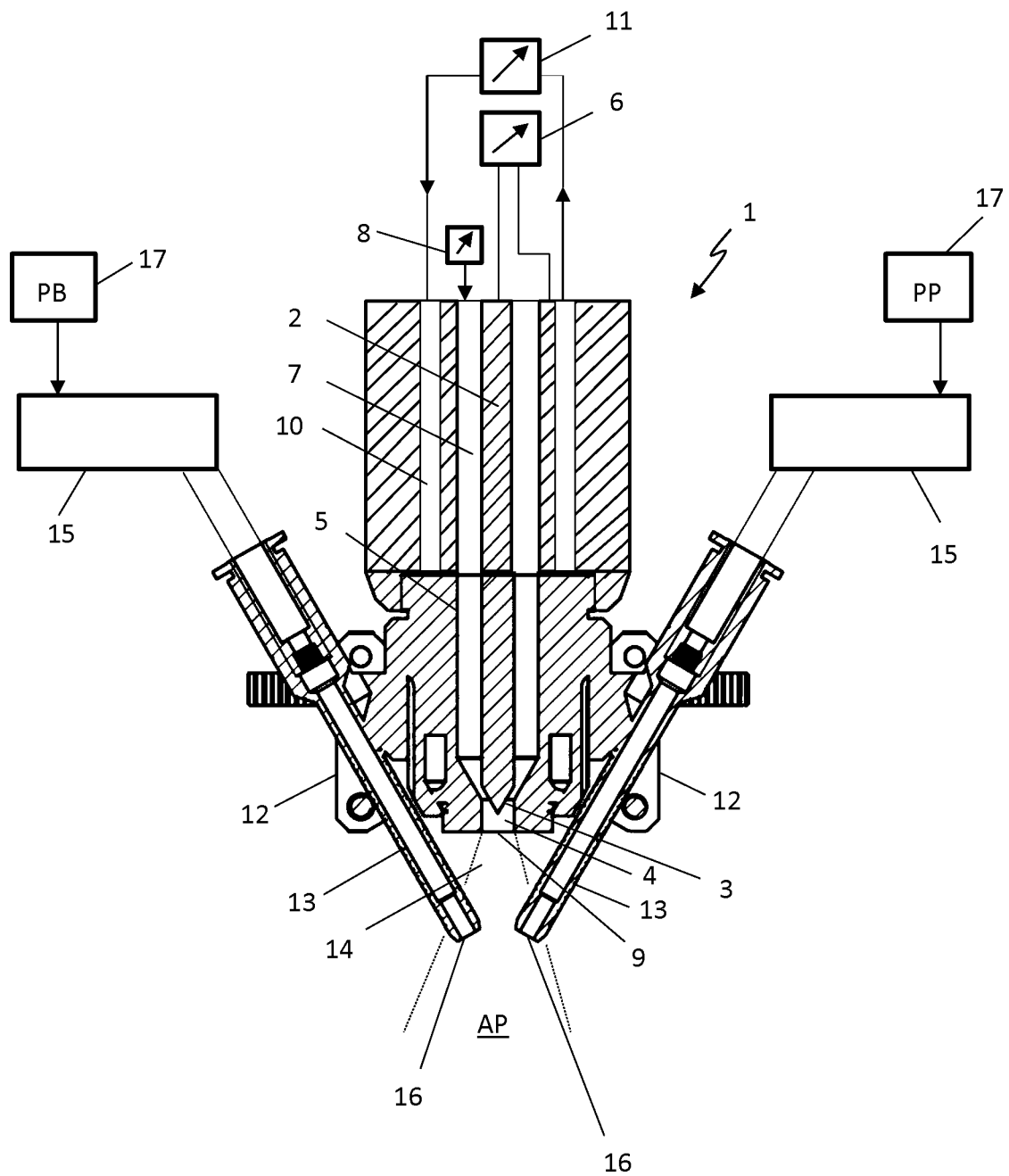


Fig. 2a

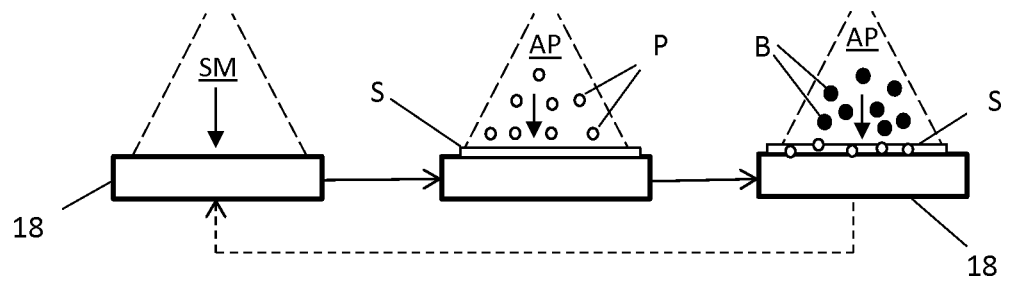


Fig. 2b

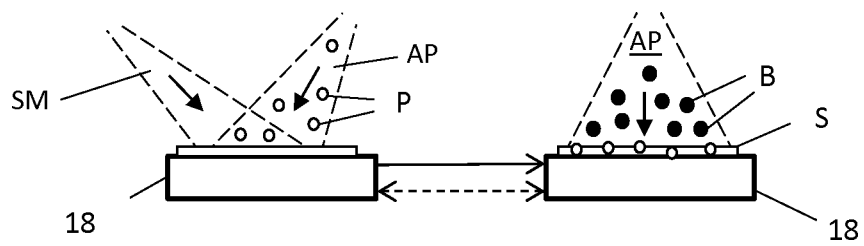


Fig. 3a

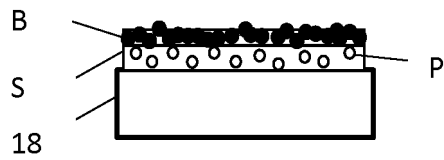
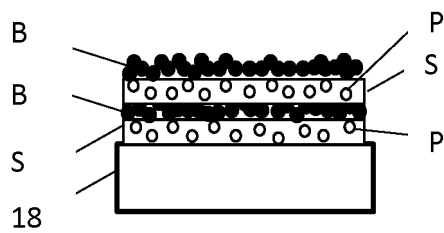


Fig. 3b



Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
B05D 5/00 (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
B05D 5/00 (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
B05D, C23C

Konsultierte Online-Datenbank:
WPIAP, EPODOC, PAJ, PATDEW, Espacenet

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **14.06.2018** eingereichten Ansprüchen **1-13** erstellt.

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	DE 102009030876 A1 (INNOVENT EV) 05. Januar 2011 (05.01.2011) ganzes Dokument	1-4, 10, 11
Y		1-13
Y	DE 102008001014 A1 (BIO GATE AG , FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 08. Oktober 2009 (08.10.2009) ganzes Dokument	1-13
A	DE 102007041544 A1 (UNIV AUGSBURG) 05. März 2009 (05.03.2009) Ansprüche 1, 3, 21, 24; Zusammenfassung	1-13
A	WO 2005049699 A2 (INDUFLEX ROBERT MORGAN , FRAUNHOFER GES FORSCHUNG , WILL BAKE GMBH) 02. Juni 2005 (02.06.2005) Ansprüche 1 und 4, Beispiele	1-13
Datum der Beendigung der Recherche: 16.11.2018		
Seite 1 von 1		Prüfer(in): STEPANOVSKY Martin

*) Kategorien der angeführten Dokumente:

- X** Veröffentlichung **von besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
- Y** Veröffentlichung **von Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.

- A** Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
- P** Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
- E** Dokument, das **von besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
- &** Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Beschichtung eines Substrats (18), das das Auftragen einer Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) sowie das Aushärten der auf das Substrat (18) aufgetragenen Sol-Gel-Schicht (S) umfasst, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Sol-Gel-Schicht (S) mit Partikel (P) mit einem vor, während oder nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) auf das Substrat (18) gerichteten und die Partikel (P) enthaltenden, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) versehen wird, und nach dem Auftragen der Sol-Gel-Schicht (S) die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht (S) durch Bestrahlung mit einem auf die Sol-Gel-Schicht (S) gerichteten, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei den Partikeln (P) um biozide Partikel (P) handelt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die bioziden Partikel (P) Kupfer, Zink oder Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei den Partikeln (P) um Nanopartikel, Mikropartikel oder Fasern handelt, die die elektrische Leitfähigkeit, thermische Leitfähigkeit, piezoelektrischen Eigenschaften, magnetischen Eigenschaften, optischen Reflexions-/Transmissions-/Emissions-Eigenschaften, optoelektrischen Eigenschaften, biologisch-funktionellen Eigenschaften oder dekorativ-farblichen Eigenschaften der Sol-Gel-Schicht (S) verändern.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Sol-Gel-Schichtauftrag mittels einer Sol-Gel-Schichtmatrix (SM) erfolgt, die biozid wirkende quaternäre Ammoniumsalze enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Partikel (P) dem die Aushärtung der Sol-Gel-Schicht bewirkenden, atmosphärischen Plasmastrahl (AP) als Beschichtungsmaterial (B) beigemischt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Beschichtungsmaterial (B) um einen polymerisierten und mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles (AP) polymerisierbaren Precursor (PB) handelt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem Beschichtungsmaterial (B) um metallische oder keramische Partikel (P) handelt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass mithilfe einer Abfolge von Sol-Gel-Schichtaufträgen und Bestrahlungen mit dem atmosphärischen Plasmastrahl (AP) ein Mehrlagenaufbau erfolgt.
10. Substrat mit einer gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgetragenen Beschichtung.
11. Beschichtung eines Substrats mit biozider Wirkung gemäß einem Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine ausgehärtete Sol-Gel-Schicht (S) enthaltend Kupfer, Zink, Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid umfasst, sowie eine Schicht, die aus einem polymerisierten und mittels eines atmosphärischen Plasmastrahles (AP) polymerisierbaren Precursor (PB) gebildet wird.
12. Beschichtung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass es sich bei dem mittels eines atmosphärischen

Plasmastrahles (AP) polymerisierbaren Precursor (PB) um HMDSO oder TEOS handelt.

13. Beschichtung eines Substrats mit biozider Wirkung gemäß einem Herstellungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass sie eine ausgehärtete Sol-Gel-Schicht (S) enthaltend Kupfer, Zink, Wolfram und/oder deren Oxide, Metallsalze, oder Titandioxid umfasst, sowie eine Schicht, die aus metallischen oder keramischen Partikeln (P) gebildet wird.