



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**09.02.2011 Patentblatt 2011/06**

(51) Int Cl.:  
**C23C 4/12** (2006.01) **C23C 28/00** (2006.01)  
**C23C 18/12** (2006.01) **C23C 4/10** (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10167150.1**

(22) Anmeldetag: **24.06.2010**

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

- **Grünler, Bernd**  
**07937, Zeulenroda (DE)**
- **Pfuch, Andreas**  
**99510, Apolda (DE)**
- **Heft, Andreas**  
**07545, Gera (DE)**
- **Horn, Kerstin**  
**07749, Jena (DE)**
- **Günther, Marlies**  
**07745, Jena (DE)**

(30) Priorität: **29.06.2009 DE 102009030876**

(71) Anmelder: **Innovent e.V.**  
**07745 Jena (DE)**

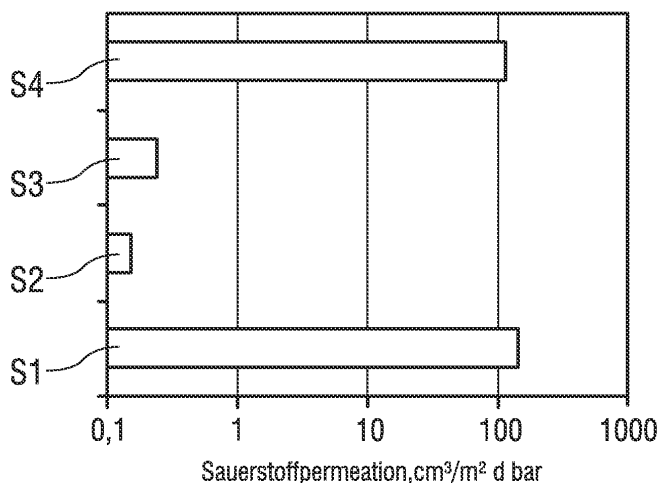
(72) Erfinder:  
• **Schimanski, Arnd**  
**99085, Erfurt (DE)**

(74) Vertreter: **Liedtke, Markus**  
**Liedtke & Partner**  
**Patentanwälte**  
**Elisabethstraße 10**  
**99096 Erfurt (DE)**

(54) **Verfahren zum Beschichten eines Substrats**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats (S1 bis S5), bei dem aus einem Arbeitgas ein Plasmastrahl erzeugt wird, wobei mindestens ein Precursormaterial dem Arbeitgas und/oder dem Plasmastrahl zugeführt und im Plasmastrahl zur Reaktion gebracht wird und wobei mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf mindestens einer Oberfläche des Substrats (S1 bis S5) und/oder auf mindestens einer auf der Oberfläche angeord-

neten Schicht abgeschieden wird, wobei mindestens eine weitere Schicht mittels eines nasschemischen Prozesses abgeschieden wird und wobei die Abscheidung der Schichten bei Atmosphärendruck durchgeführt wird. Mittels des Plasmastrahls wird eine Siliziumdioxid enthaltende Schicht abgeschieden, wobei anschließend ein Primer aufgesprüht wird, wobei schließlich ein lichtabsorbierende Nanopartikel enthaltender Lack nasschemisch abgeschieden wird.



**FIG 1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Substrats gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

**[0002]** Um die Oberflächeneigenschaften verschiedener Substrate zu beeinflussen, sind seit geraumer Zeit Beschichtungsverfahren gebräuchlich, bei denen Beschichtungsstoffe aus einer Gasphase auf einer Oberfläche abgeschieden werden. Dabei wird unter anderem zwischen chemischen und physikalischen Gasphasenabscheidungen unterschieden. Bei den chemischen Verfahren werden meist so genannte Precursoren, Vorläuferstoffe der Beschichtungsstoffe, mittels Energiezuführung umgesetzt, Reaktionsprodukte der Precursoren auf die Oberfläche geleitet und dort abgelagert. Die Energiezuführung kann beispielsweise mittels Beflammung erfolgen. Der der Flamme zugeführte Precursor bildet bei seiner thermischen Umsetzung Partikel, insbesondere Nanopartikel, die noch in der Flamme agglomerieren und sich dann an der Oberfläche absetzen. Auf diese Weise ist eine homogene und dichte Beschichtung möglich. Nachteilig ist, dass aus der Flamme Wasser abgeschieden wird, welches an einer kalten Substratoberfläche kondensieren kann. Daher ist eine Vorerwärmung des Substrats erforderlich. Sowohl für die Beflammung als auch für die Vorerwärmung ist ein relativ hoher Energieeintrag erforderlich. Eine Behandlung temperaturempfindlicher Substrate ist kaum möglich bzw. ist nur unter eingeschränkten Bedingungen durchführbar.

**[0003]** Eine andere Möglichkeit bieten so genannte Niederdruckplasmaverfahren, bei denen der Precursor in einer Plasmaquelle oder in deren räumlicher Nähe auf den zu beschichtenden Oberflächen zu Dünnschichten umgesetzt wird. Niederdruckplasmaverfahren erfordern jedoch eine aufwändige Anlagentechnik.

**[0004]** Seit einigen Jahren sind so genannte Normaldruckplasmaverfahren bekannt, bei denen die zu beschichtenden Oberflächen nicht in ein Vakuum eingebracht werden müssen. Die Partikelbildung erfolgt hierbei schon im Plasma. Die Größe der dabei entstehenden Agglomerate und somit wesentliche Eigenschaften der Beschichtung lassen sich unter anderem durch den Abstand der Plasmaquelle von der Oberfläche einstellen. Die Homogenität der abgeschiedenen Schichten ist, eine geeignete Führung des Substrats vorausgesetzt, mit den durch Beflammung erzielten vergleichbar, der erforderliche Energieeintrag ist jedoch wesentlich geringer.

**[0005]** Aus der US 2008/0131 616 A1 ist ein Prozess zur Erzeugung eines Materials bekannt, wobei das Material ein Substrat umfasst, bei dem zumindest ein Teil der Flächen und Oberflächen auf organischen Verbindungen basiert. Der Prozess wird bei Atmosphärendruck durchgeführt ohne dass das gesamte Substrat erhitzt wird. Der Prozess umfasst weiterhin die folgenden Schritte:

In der unmittelbaren Nachbarschaft des Substrats

wird eine Zone erzeugt, die aktive Arten eines nicht-thermischen Plasmas umfasst. In die Zone wird mindestens ein Precursor eines chemischen Elements eingebracht um auf mindestens einer Fläche des Substrats eine erste dünne Schicht abzuscheiden, die geeignet ist, das Substrat gegen Oxidationsreaktionen zu schützen, insbesondere solche, die durch Radikale verursacht sind. Eine zweite dünne Schicht wird mittels eines Sol-Gel-Verfahrens abgeschieden.

**[0006]** Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein neuartiges Verfahren zum Beschichten eines Substrats anzugeben, mit dem die Beschriftbarkeit und die Barriere Wirkung des Substrats verbessert werden können.

**[0007]** Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

**[0008]** Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

**[0009]** Erfindungsgemäß wird in einem Verfahren zum Beschichten eines Substrats aus einem Arbeitsgas ein Plasmastrahl erzeugt. Dem Arbeitsgas und/oder dem Plasmastrahl wird mindestens ein Precursormaterial zugeführt und im Plasmastrahl zur Reaktion gebracht. Mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren wird auf mindestens einer Oberfläche des Substrats und/oder auf mindestens einer auf der Oberfläche angeordneten Schicht abgeschieden. Anschließend wird auf der mittels Plasmabeschichtung erzeugten Schicht mindestens eine weitere Schicht mittels eines nasschemischen Prozesses abgeschieden. Die Abscheidung aller Schichten wird bei Atmosphärendruck durchgeführt.

**[0010]** Vorteilhaft ist dabei, dass die Plasmabeschichtung bei im Vergleich zu einer Flammbeschichtung sehr niedrigen Temperaturen, beispielsweise 20 °C erfolgen kann, da im Gegensatz zu einer Beflammung sehr wenig Wasser durch Zersetzung organischer Komponenten entsteht, das auf dem kalten Substrat kondensieren könnte. Eine Vorerwärmung des Substrats kann daher entfallen. Durch den Wegfall der Vorerwärmung und durch die Plasmabeschichtung selbst ist der Energiebedarf für das Verfahren wesentlich geringer als bei einer Beflammung, wodurch Kosten reduziert werden. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, durch den geringen Energieeintrag auch temperaturempfindliche Substrate zu beschichten. Im Gegensatz zu einer Beflammung ist außerdem eine Beschichtung unter definierten, insbesondere sauerstofffreien Atmosphären möglich, so dass auch nichtoxidische Materialien abgeschieden werden können. Das Verfahren erlaubt eine genaue Abstimmung zwischen der Chemie des Plasmas und des Precursors.

**[0011]** Normaldruckplasmaverfahren erfordern einen wesentlich geringeren technischen Aufwand, da eine Behandlung der zu beschichtenden Oberfläche im Vakuum entfällt. Beim Normaldruckplasmaverfahren bilden sich aus der Umsetzung des Precursors entstehende Partikel und Agglomerate im Plasmastrom. Die Größe der Ag-

glomerate und somit wesentliche Eigenschaften der Beschichtung lassen sich unter anderem durch den Abstand der Plasmaquelle von der Oberfläche einstellen. Die Homogenität der abgeschiedenen Schichten ist mit den durch Beflammung erzielten vergleichbar, der erforderliche Energieeintrag ist jedoch wesentlich geringer. Alternativ kann das Verfahren auch bei leicht reduziertem Normaldruck durchgeführt werden.

**[0012]** Durch die Abscheidung unter Atmosphärenbedingungen entfallen sowohl die Kosten für die Vakuumherzeugung als auch ein Teil der Energiekosten für den Plasmaprozess, da der Energieeinsatz bei der Plasmabeschichtung von Oxiden wesentlich höher ist als bei Metallabscheidungen. Das Verfahren ist mit einer vergleichsweise einfachen und dementsprechend kostengünstigen Anlagentechnik realisierbar.

**[0013]** Mit Hilfe von nasschemischen Prozessen werden ebenfalls dünne Schichten auf Oberflächen aufgebracht. Besondere Bedeutung haben derartige nasschemische Verfahren, insbesondere Sol-Gel-Verfahren, bei der Bereitstellung von funktionellen Oberflächen auf Glas und metallischen Substraten erlangt. Beispiele hierfür sind hydrophobe Beschichtungen auf Flachgläsern oder Kratzschutzanwendungen auf Edelstahloberflächen.

**[0014]** Erfindungsgemäß mittels des Plasmastrahls eine Siliziumdioxid enthaltende Schicht abgeschieden wird, wobei anschließend ein Primer aufgesprüht wird, wobei schließlich ein lichtabsorbierende Nanopartikel enthaltender Lack nasschemisch abgeschieden wird.

**[0015]** Vorzugsweise wird als nasschemischer Prozess für die an die Plasmabeschichtung anschließende Beschichtung ein Sol-Gel-Verfahren angewandt.

**[0016]** Sol-Gel-Beschichtungen sind nasschemische Verfahren, bei denen nichtmetallische anorganische oder hybridpolymere Schichten aus kolloidalen Dispersionen, so genannten Solen, abgeschieden werden. Die Sole werden auf die zu beschichtende Oberfläche appliziert, beispielsweise mittels Tauchen oder Schleuderbeschichtung. Anwendungsfälle sind beispielsweise die Entspiegelung von Solarkollektoren, Applikation von Kratzschuttschichten auf Brillengläser oder andere optische Oberflächen, Herstellung von Interferenzfiltern.

**[0017]** Der Vorteil dieses Beschichtungsverfahrens liegt darin, dass man Funktionalitäten relativ einfach in das Grund-Sol einfügen kann und man so eine Vielzahl unterschiedlichster Eigenschaften ohne aufwendige Technik erzielen kann durch eine einfache chemische Modifizierung der Rezeptur. Die Schichten werden nasschemisch, d.h. durch Sprühen oder Tauchen appliziert und müssen anschließend (thermisch) vernetzt werden (Gel). Bei der thermischen Vernetzung, die je nach System bei Temperaturen bis zu 600°C erfolgt, entsteht die Bindung an das Grundmaterial. Aufgrund der hohen Vernetzungstemperaturen können temperaturempfindliche Materialien, wie Kunststoffe, nicht oder aber nur mit entsprechend hoch aktivierten Systemen beschichtet werden. Dieser Anbindungsmechanismus kann bei techni-

schen Anwendungen zu Haftungsproblemen führen, wenn keine ausreichende Verknüpfung zwischen Substrat und Beschichtung stattfindet.

**[0018]** Beim Vorhandensein einer ersten Haftschrift, die beispielsweise durch eine Flammen- oder Plasmabeschichtung erzeugt wird, erfolgt die Anbindung an das Grundmaterial über diese bereits bestehende Schicht. Die in der Haftschrift vorhandenen aktiven Gruppen können durch eine Anpassung der Rezeptur oder der Schichtzusammensetzung mit dem Sol reagieren und so teilweise bei Raumtemperatur bereits eine Vernetzung erreichen.

**[0019]** Der Vorteil der Kombination liegt in der besseren Anbindung der Schichten an das Grundmaterial und in der schnellen Vernetzung der Sol-Gel-Schichten. Da die Plasma-, Flammen- und auch Sol-Gel-Schichten bei Atmosphärendruck angewendet werden, ist eine leichte Integrierbarkeit in bestehende Prozesse mit relativ geringem apparativem Aufwand möglich.

**[0020]** Vorzugsweise ist die mittels des Plasmas abgeschiedene Schicht als haftvermittelnde Schicht und/oder als Barrierschicht ausgebildet. Auf diese Weise kann die Haftung der Sol-Gel-Schicht am Substrat verbessert bzw. eine Diffusion zwischen dem Substrat und der Sol-Gel-Schicht erschwert werden. Solche Barrierschichten eignen sich besonders für elektronische und optische Anwendungen, beispielsweise durch Abscheidung auf dem Substrat gebildete organische Leuchtdioden (OLED). Die Haftungsverbesserung der mittels Plasma abgeschiedenen Schicht ist insbesondere vorteilhaft, wenn das Sol-Gel-Verfahren zum Lackieren des Substrats verwendet werden soll. Insbesondere bei Verwendung von Glas oder Kunststoffen (z.B. Polycarbonate, Polymethymethacrylat, COC-Zyklische Olefin-Copolymere) kann eine haftvermittelnde Schicht erforderlich sein.

**[0021]** Das für das Sol-Gel-Verfahren verwendete Sol kann mittels Nanopartikeln modifiziert werden, beispielsweise, um einen erhöhten Korrosionsschutz zu erreichen.

**[0022]** Es kann vorgesehen sein, in mindestens einer der Schichten einen Farbstoff abzuscheiden. So in die abgeschiedene Schicht eingebettete Farbstoffe können beispielsweise zu Dekorationszwecken verwendet werden oder Logos oder Markenzeichen darstellen. Weitere Anwendungsfelder für Schichten mit Farbstoffen sind Merkmale zur Erhöhung der Fälschungssicherheit oder zur Verbesserung des Diebstahlsschutzes.

**[0023]** In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein lumineszierender Farbstoff abgeschieden. Die lumineszierenden Farbstoffe sind insbesondere phosphoreszierend und/oder fluoreszierend. Sowohl Fluoreszenz als auch Phosphoreszenz sind Formen der Lumineszenz (kaltes Leuchten). Fluoreszenz endet nach dem Ende der Bestrahlung relativ rasch (meist innerhalb einer Millionstel Sekunde). Bei der Phosphoreszenz hingegen kann ein Nachleuchten über Sekundenbruchteile bis hin zu Stunden auftreten.

**[0024]** Ebenso kann ein thermochrom und/oder elektrochrom und/oder photochrom und/oder gasochrom schaltender Farbstoff (anorganische oder organische Pigmente) abgeschieden werden. Schaltende Farbstoffe ändern ihre Farbe in Abhängigkeit von einer Temperatur (thermochrom), einem elektrischen Feld oder einem Stromfluss (elektrochrom), einer Anregung mit Licht, insbesondere Licht bestimmter Wellenlängen (photochrom) oder in Anwesenheit eines bestimmten Gases (gasochrom). Auf diese Weise lassen sich besonders Merkmale für Diebstahlschutz und Fälschungssicherheit in der Schicht auf das Substrat aufbringen, ohne dass sie im normalen Gebrauch des mit oder durch das Substrat gebildeten Gegenstandes wahrnehmbar sind. Das Merkmal wird dann erst durch gezielte Aktivierung, beispielsweise UV-Bestrahlung sichtbar.

**[0025]** Vorzugsweise werden mit dem Farbstoff beladene Nanozeolithe abgeschieden. Nanozeolithe sind nanoskalige Partikel einer artenreichen Familie chemisch komplexer Silikat-Mineralen, der Zeolithe. Diese Mineralen können bis etwa 40 Prozent ihres Trockengewichtes an Wasser speichern, das beim Erhitzen wieder abgegeben wird. An feuchter Luft kann das Wasser aufgenommen werden, ohne die Struktur des Minerals zu beeinträchtigen. Zeolithe sind aus einer mikroporösen Gerüststruktur aus  $\text{AlO}_4^{--}$  und  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern gebildet. Die Aluminium- und Silicium-Atome sind untereinander durch Sauerstoffatome verbunden. Dies führt zu einer Struktur aus gleichförmigen Poren und/oder Kanälen, in denen Stoffe adsorbiert werden können. Zeolithe können daher als Siebe verwendet werden, da nur solche Moleküle in den Poren adsorbieren, die einen kleineren kinetischen Durchmesser besitzen als die Porenöffnungen der Zeolithstruktur. Im vorliegenden Fall werden die Farbstoffe in den Poren der Nanozeolithe eingebettet.

**[0026]** Der Farbstoff wird entweder in einem flüssigen Medium dispergiert oder ist in den Nanozeolithen enthalten.

**[0027]** Der dispergierte Farbstoff oder die Nanozeolithe mit dem Farbstoff werden dem Arbeitsgas oder dem Plasmastrahl separat oder gemeinsam mit dem Precursor zugeführt.

**[0028]** Der Farbstoff kann ebenso in der Sol-Gel-Schicht eingebettet werden. Hierfür wird der Farbstoff dem für das Sol-Gel-Verfahren verwendeten Sol zugeführt.

**[0029]** Vorzugsweise wird in der nasschemisch abgeschiedenen Schicht mindestens einer der Stoffe Silber, Kohlenstoff, Titandioxid, Magnesiumfluorid, Wolframoxid, Siliziumdioxid abgeschieden.

**[0030]** Durch Abscheidung von Silber kann eine bakterizide Schicht realisiert werden. Kohlenstoff eignet sich insbesondere zur Beeinflussung von Tribologie und

**[0031]** Leitfähigkeit. Titandioxid erlaubt die Herstellung von so genannten Easy-to-clean-Oberflächen (leicht zu reinigen).

**[0032]** Magnesiumfluorid in der Sol-Gel-Schicht, insbesondere in Form von Nanopartikeln, eignet sich zur

Beeinflussung optischer Eigenschaften. So kann durch Zugabe derartiger  $\text{MgF}_2$ -Nanopartikel in eine Sol-Gel-Schicht insbesondere die Effektivbrechzahl der Sol-Gel-Schicht verringert werden, was beim Design und der nachfolgenden Herstellung optischer Schichtsysteme, bei denen sehr niedrigbrechende Schichten erforderlich sind, von großem Vorteil ist.

**[0033]** Durch Einbettung von Wolframoxid in der Sol-Gel-Schicht lässt sich eine elektrochrom schaltende Schicht realisieren, das heißt eine Schicht, die ihre Farbe durch Anlegen einer Spannung verändert.

**[0034]** Eine Kratzschuttschicht ist beispielsweise realisierbar, indem Aluminiumoxid oder Zirkonoxid in der Plasmaschicht abgeschieden werden und anschließend eine weiche Sol-Gel-Schicht appliziert wird.

**[0035]** Als zu beschichtende Substrate kommen insbesondere Glas, Metalle, Keramiken, Textilien, Papier, Kunststoff, Holz, Baustoffe oder biologische Oberflächen in Frage.

**[0036]** Die Erzeugung des Plasmas kann in einer Freistrahlasmaquelle oder durch dielektrisch behinderte Entladung oder durch eine Mikrowellenanregung erfolgen. Bei diesem Verfahren wird eine Hochfrequenzentladung zwischen zwei konzentrischen Elektroden gezündet, wobei durch einen angelegten Gasstrom das sich bildende Hohlkathodenplasma als Plasmajet aus der Elektrodenanordnung in aller Regel mehrere Zentimeter in den freien Raum und zur zu beschichtenden Oberfläche herausgeführt wird. Der Precursor kann dem Arbeitsgas sowohl vor der Anregung des Arbeitsgases in den Plasmazustand (direct plasma processing) als auch danach in räumlicher Nähe zum Plasma (remote plasma processing) eingeleitet werden.

**[0037]** Eine weitere Möglichkeit der Plasmaerzeugung ist das Ausnutzen einer dielektrisch oder durch eine Steuerelektronik behinderten Entladung. Dabei wird das als Dielektrikum dienende Arbeitsgas, insbesondere Luft, zwischen zwei Elektroden hindurchgeleitet. Die Plasmaentladung erfolgt zwischen den Elektroden, welche mit hochfrequenter Hochspannung gespeist werden. Ebenso kann das Substrat selbst als Dielektrikum genutzt werden, indem der Gasstrom zwischen einer metallischen Flächenelektrode und dem Substrat hindurchgeführt wird.

**[0038]** Der Precursor wird vorzugsweise im gasförmigen Zustand in das Arbeitsgas oder den Plasmastrom eingeleitet. Flüssige oder feste, insbesondere pulverförmige Precursoren sind ebenfalls einsetzbar, werden jedoch bevorzugt vor der Einleitung, beispielsweise durch Verdampfung, in den gasförmigen Zustand überführt. Ebenso kann der Precursor zunächst in ein Trägergas eingeleitet, davon mitgerissen und zusammen mit diesem in das Arbeitsgas oder den Plasmastrom eingeleitet werden. Pulverförmige Precursoren werden vor der Einleitung in das Arbeitsgas in geeigneter Art und Weise dispergiert.

**[0039]** Der Durchsatz des Arbeitsgases und/oder des Precursors ist vorzugsweise variabel und steuerbar und/

oder regelbar. Insbesondere sind die Durchsätze von Arbeitsgas und Precursor unabhängig voneinander steuerbar und/oder regelbar. Neben dem Abstand der Plasmaquelle zu der zu beschichtenden Oberfläche steht so ein weiteres Mittel zur Beeinflussung der Schichteigenschaften, wie beispielsweise der Schichtdicke oder der Brechzahl, zur Verfügung. Ebenso sind auf diese Weise Gradientenschichten realisierbar. Durch geeignete Wahl dieser Prozessparameter und der verwendeten Precursoren sind beispielsweise folgende Eigenschaften des Substrats gezielt veränderbar: Kratzfestigkeit, Selbstheilungsfähigkeit, Barriereverhalten, Reflexionsverhalten, Transmissionsverhalten, Brechungsindex, Transparenz, Lichtstreuung, elektrische Leitfähigkeit, antibakterielles Verhalten, Reibung, Haftung, Hydrophilie, Hydrophobie, Oleophobie, Oberflächenspannung, Oberflächenenergie, antikorrosive Wirkung, schmutzabweisende Wirkung, Selbstreinigungsfähigkeit, photokatalytisches Verhalten, Antistressverhalten, Verschleißverhalten, chemische Widerstandsfähigkeit, biozides Verhalten, biokompatibles Verhalten, elektrostatisches Verhalten, elektrochrome Aktivität, photochrome Aktivität, gasochrome Aktivität.

**[0040]** Diese Eigenschaften sind ebenfalls in der Sol-Gel-Schicht realisierbar. Ebenso kann eine Multifunktionsbeschichtung mit mindestens zwei der vorgenannten Eigenschaften realisiert werden, wobei mehrere der Funktionen in einer der Schichten oder über die Schichten verteilt vorgesehen sein können.

**[0041]** Die abgeschiedene Schicht umfasst vorzugsweise mindestens eine der Komponenten Silizium, Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Selen, Zinn, Aluminium, Titan, Zink, Zirkon, Tantal, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Wismut, Germanium, Niob, Vanadium, Gallium, Indium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Lanthanide, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Fluor, Halogene und Wasserstoff. Insbesondere können die Schichten oxidische oder/und nitridische Verbindungen von Silizium, Titan, Zinn, Aluminium, Zink, Wolfram und Zirkon enthalten.

**[0042]** Als Precursor wird bevorzugt eine siliziumorganische und/oder eine titanorganische Verbindung verwendet, beispielsweise Hexamethyldisioxan, Tetramethylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Titantetraisopropylat oder Titantetraisobutylat.

**[0043]** Auf diese Weise sind beispielsweise Barrierschichten realisierbar, die die Durchlässigkeit für Gase und Wasser verringern.

**[0044]** Als Arbeitsgas für die Plasmabeschichtung kann ein Gas oder Dampf verwendet werden, beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Wasserstoff, Kohlendioxid, gasförmige Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung derselben.

**[0045]** Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert.

**[0046]** Darin zeigen:

**Figur 1** Sauerstoffpermeationen von mittels Atmosphärendruckplasma-verfahren und anschließend nasschemisch beschichteten Substraten in Abhängigkeit von der Art der nasschemischen Beschichtung,

**Figur 2** ein FT-IR-Spektrum einer mittels Atmosphärendruckplasma beschichteten Flasche, und

**[0047]** Einander entsprechende Teile sind in allen Figuren mit den gleichen Bezugszeichen versehen.

**[0048]** Im Folgenden wird die Abkürzung Ma % für Masse-% verwendet.

**[0049]** In einer ersten Ausführungsform des Verfahrens zum Beschichten eines Substrats wurde zunächst ein Freistrahplasma genutzt. Dabei wurde aus einem Arbeitsgas ein Plasmastrahl erzeugt. Dem Plasmastrahl oder dem Arbeitsgas wurde als Precursor eine siliziumhaltige Verbindung zugeführt und im Plasmastrahl zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsprodukt entstand dabei Siliziumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ). Dieses wurde auf mehreren Substraten in Form von etwa  $10\mu\text{m}$  dicken PET-Folien in einer etwa 100 nm dicken Schicht abgeschieden. Anschließend wurde auf jedem der Substrate eine weitere Schicht mittels eines nasschemischen Prozesses abgeschieden. Beide Beschichtungen erfolgten bei Atmosphärendruck.

**[0050]** Zu Vergleichszwecken wurden verschiedene nasschemische Schichten als Barrierschichten auf die Substrate aufgebracht. Im Anschluss wurde eine Sauerstoffpermeabilität (Durchlässigkeit) der beschichteten Substrate ermittelt.

**[0051]** Figur 1 zeigt die Sauerstoffpermeabilitäten in Abhängigkeit von der Art der nasschemischen Beschichtung. In der Reihenfolge von oben nach unten sind die Sauerstoffpermeabilität der Substrate S1 bis S4 dargestellt.

**[0052]** Substrat S1 ist eine unbehandelte etwa  $12\mu\text{m}$  dicke PET-Folie. Substrat S2 ist eine  $12\mu\text{m}$  dicke PET-Folie, welche mittels Freistrahplasma mit  $\text{SiO}_2$  etwa 100nm dick beschichtet und im Anschluss daran mit Wasserglas/Aminosilan, enthaltend 10 Ma-%  $\text{SiO}_2$ / 2 Ma-% Aminopropyltriethoxysilan, beschichtet wurde. Substrat S3 ist eine  $12\mu\text{m}$  dicke PET-Folie, welche mittels Freistrahplasma mit  $\text{SiO}_2$  etwa 100nm dick beschichtet und im Anschluss daran mit Wasserglas / Carboxymethylcellulose/Aminosilan, enthaltend 10 Ma-%  $\text{SiO}_2$ / 1,2 Ma-% Carboxymethylcellulose / 2 Ma-% Aminopropyltriethoxysilan/ 0,4 Ma-% Natriumdodecylsulfat, beschichtet wurde. Substrat S4 ist eine  $12\mu\text{m}$  dicke PET-Folie, welche mittels Freistrahplasma mit  $\text{SiO}_2$  etwa 100nm dick beschichtet und im Anschluss daran mit einer Kieselsohlösung, enthaltend 33,3 Ma-% Köstrosol 3550, 2 Ma-% Aminoethylaminopropylmethyltrimethoxysilan in Wasser, beschichtet wurde. Die Kieselsohl- bzw. Wasserglaslösungen wurden mit einem  $10\mu\text{m}$ -Rakel aufgetragen, die resultierende Schichtdicke lag bei etwa  $1\mu\text{m}$ .

**[0053]** Aus der Darstellung wird deutlich, dass die Sau-

erstoffpermeabilität sich gegenüber dem unbeschichteten Substrat S1 von etwa  $140 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \text{ d bar}$  auf Werte zum Teil kleiner  $1 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \text{ d bar}$  verringert.

**[0054]** In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wurden Substrate S5 in Form von Flaschen aus HDPE (Polyethylen mit schwach verzweigten Polymerketten) mittels eines Atmosphärendruckplasmaverfahrens (beispielsweise Blascorona-Verfahren) dünn mit Siliziumdioxid beschichtet. Dabei wurde zwischen einer Düse und dem Substrat S5 ein Abstand von 20 mm gewählt. Der Precursor Hexamethyldisiloxan wurde mit  $1,81/\text{min}$  dosiert. Die Flaschen (im vorliegenden Beispiel mit einem Volumen von 5 ml) rotierten unter der Plasmadüse mit einer Drehzahl von etwa  $1,5/\text{s}$ . Die Beschichtungsdauer lag in einem Bereich von 10 s bis 30 s. Bei einer Beschichtungsdauer von 10 s wurden dabei Schichten mit einer Dicke zwischen 30 nm bis 40 nm abgeschieden. Zielstellung des Verfahrens war zum einen die Erhöhung der Barrierewirkung und zum anderen die Verbesserung der Beschriftbarkeit.

**[0055]** Anschließend wurde ein Primer aufgesprüht und nasschemisch ein Lack abgeschieden, der mit Nanopartikeln (lichtabsorbierende Partikel, Glimmer mit Titanoxid, Siliziumoxid und antimondotiertem Zinnoxid) versehen war. Der Primer wurde speziell auf den Lack abgestimmt.

**[0056]** Figur 2 zeigt ein FT-IR-Spektrum des zunächst mit  $\text{SiO}_2$  außen beschichteten Substrats S5. In Figur 2 sind die Spektren eines unbeschichteten S6 und eines  $\text{SiO}_2$ -beschichteten Substrates S5 zu sehen, wo man die materialspezifischen Unterschiede der Infrarotbanden insbesondere im Bereich zwischen  $1050$  und  $1200 \text{ cm}^{-1}$  deutlich erkennt. Die Unterschiede der Spektren sind in den Bereichen P1 und P3 auf organische Reste und in den Bereichen P2 und P4 auf die Beschichtung mit  $\text{SiO}_2$  zurückzuführen.

**[0057]** Durch die Beschichtung ergab sich eine Erhöhung der Barrierewirkung, die mittels Wasser-Masseverlust-Messungen nachgewiesen werden konnte. Dabei stellte sich heraus, dass die in die behandelten Flaschen abgefüllte Testmenge Wasser im untersuchten Versuchszeitraum linear abnahm. Nach fünf Wochen wurde für unbehandelte Flaschen eine Abnahme im Mittel von 0,54% des Ausgangswertes gemessen. Für  $\text{SiO}_2$ -beschichtete sowie  $\text{SiO}_2$  in Kombination mit einem Lack versehene Flaschen verringerte sich dieser Wert auf etwa 0,45 bis 0,42%.

**[0058]** Auch die gewünschte Beschriftbarkeit der Flaschen durch die in die Lackschicht eingearbeiteten lichtabsorbierenden Nanopartikel verbesserte sich gegenüber den nicht mit Barrierschicht versehenen Substraten signifikant durch das beschriebene Verfahren. Somit ist es beispielsweise möglich, die Funktionalitäten einer erhöhten Diffusionsbarrierewirkung und einer Beschriftbarkeit miteinander zu koppeln und in einer Beschichtung zu realisieren. Zudem zeigte sich, dass durch die Zugabe der lichtabsorbierenden Glimmerpartikel in den Lack die Barriereigenschaften noch weiter verbes-

sert werden können. Die beschriebene Möglichkeit, die funktionellen Eigenschaften in einer Schicht zu kombinieren, hat weiterhin den Vorteil, dass die material- und damit kostenintensive Verwendung der lichtabsorbierenden Partikel während der Flaschenherstellung selbst, zum Beispiel vor dem Extrusionsprozesses, vermieden werden und ein materialsparender Einsatz der Partikel als Zusatz zum Lack realisiert werden kann.

**[0059]** Vorzugsweise wird als nasschemischer Prozess für die an die Plasmabeschichtung anschließende Beschichtung ein Sol-Gel-Verfahren angewandt.

**[0060]** Vorzugsweise ist die mittels des Plasmas abgeschiedene Schicht als haftvermittelnde Schicht und/oder als Barrierschicht ausgebildet.

**[0061]** Das für das Sol-Gel-Verfahren verwendete Sol kann mittels Nanopartikeln modifiziert werden, beispielsweise, um einen erhöhten Korrosionsschutz zu erreichen.

**[0062]** Es kann vorgesehen sein, in mindestens einer der Schichten einen Farbstoff abzuscheiden.

**[0063]** In einer Ausführungsform der Erfindung wird ein lumineszierender Farbstoff abgeschieden. Die lumineszierenden Farbstoffe sind insbesondere phosphoreszierend und/oder fluoreszierend.

**[0064]** Ebenso kann ein thermochrom und/oder elektrochrom und/oder photochrom und/oder gasochrom schaltender Farbstoff abgeschieden werden.

**[0065]** Vorzugsweise können mit dem Farbstoff beladene Nanozeolithe abgeschieden werden.

**[0066]** Der Farbstoff wird entweder in einem flüssigen Medium dispergiert oder ist in den Nanozeolithen enthalten. Der dispergierte Farbstoff oder die Nanozeolithe mit dem Farbstoff können dem Arbeitsgas oder dem Plasmastrahl separat oder gemeinsam mit dem Precursor zugeführt werden.

**[0067]** Der Farbstoff kann ebenso in der Sol-Gel-Schicht eingebettet werden. Hierfür wird der Farbstoff dem für das Sol-Gel-Verfahren verwendeten Sol zugeführt.

**[0068]** Vorzugsweise wird in der nasschemisch abgeschiedenen Schicht mindestens einer der Stoffe Silber, Kohlenstoff, Titandioxid, Magnesiumfluorid, Wolframoxid, Siliziumdioxid abgeschieden.

**[0069]** Als zu beschichtende Substrate kommen insbesondere Glas, Metalle, Keramiken, Textilien, Papier oder Kunststoff in Frage.

**[0070]** Die Erzeugung des Plasmas kann in einer Freistrahplasmaquelle oder durch dielektrisch behinderte Entladung oder durch eine Mikrowellenanregung erfolgen. Eine weitere Möglichkeit der Plasmaerzeugung ist das Ausnutzen einer dielektrisch behinderten Entladung.

**[0071]** Der Precursor wird vorzugsweise im gasförmigen Zustand in das Arbeitsgas oder den Plasmastrom eingeleitet. Flüssige oder feste, insbesondere pulverförmige Precursoren sind ebenfalls einsetzbar, werden jedoch bevorzugt vor der Einleitung, beispielsweise durch Verdampfung, in den gasförmigen Zustand überführt. Ebenso kann der Precursor zunächst in ein Trägergas

eingeleitet, davon mitgerissen und zusammen mit diesem in das Arbeitsgas oder den Plasmaströmung eingeleitet werden.

**[0072]** Der Durchsatz des Arbeitsgases und/oder des Precursors ist vorzugsweise variabel und steuerbar und/oder regelbar. Insbesondere sind die Durchsätze von Arbeitsgas und Precursor unabhängig voneinander steuerbar und/oder regelbar.

**[0073]** Durch geeignete Wahl der Prozessparameter und der verwendeten Precursoren sind beispielsweise folgende Eigenschaften des Substrats gezielt veränderbar: Kratzfestigkeit, Selbstheilungsfähigkeit, Barriereverhalten, Reflexionsverhalten, Transmissionsverhalten, Brechungsindex, Transparenz, Lichtstreuung, elektrische Leitfähigkeit, antibakterielles Verhalten, Reibung, Haftung, Hydrophilie, Hydrophobie, Oleophobie, Oberflächenspannung, Oberflächenenergie, antikorrosive Wirkung, schmutzabweisende Wirkung, Selbstreinigungsfähigkeit, photokatalytisches Verhalten, Antistressverhalten, Verschleißverhalten, chemische Widerstandsfähigkeit, biozides Verhalten, biokompatibles Verhalten, elektrostatisches Verhalten, elektrochrome Aktivität, photochrome Aktivität, gasochrome Aktivität.

**[0074]** Diese Eigenschaften sind ebenfalls in der Sol-Gel-Schicht realisierbar. Ebenso kann eine Multifunktionsbeschichtung mit mindestens zwei der vorgenannten Eigenschaften realisiert werden, wobei mehrere der Funktionen in einer der Schichten oder über die Schichten verteilt vorgesehen sein können.

**[0075]** Die abgeschiedene Schicht umfasst vorzugsweise mindestens eine der Komponenten Silizium, Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Selen, Zinn, Aluminium, Titan, Zink, Zirkon, Tantal, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Wismut, Germanium, Niob, Vanadium, Gallium, Indium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Lanthanide, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Fluor, Halogene und Wasserstoff. Insbesondere können die Schichten oxidische oder/und nitridische Verbindungen von Silizium, Titan, Zinn, Aluminium, Zink, Wolfram und Zirkon enthalten.

**[0076]** Als Precursor wird bevorzugt eine siliziumorganische und/oder eine titanorganische Verbindung verwendet, beispielsweise Hexamethyldisioxan, Tetramethylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Titantetraisopropylat oder Titantetraisobutylat.

**[0077]** Als Arbeitsgas für die Plasmabeschichtung kann ein Gas oder Dampf verwendet werden, beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Wasserstoff, Kohlendioxid, gasförmige Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung derselben.

#### BEZUGSZEICHENLISTE

**[0078]**

S1 bis S6 Substrat

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten eines Substrats (S1 bis S5) bei Normaldruck, bei dem aus einem Arbeitsgas ein Plasmastrahl erzeugt wird, wobei mindestens ein Precursormaterial dem Arbeitsgas und/oder dem Plasmastrahl zugeführt und im Plasmastrahl zur Reaktion gebracht wird und wobei mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf mindestens einer Oberfläche des Substrats (S1 bis S5) und/oder auf mindestens einer auf der Oberfläche angeordneten Schicht abgeschieden wird, wobei mindestens eine weitere Schicht mittels eines nasschemischen Prozesses abgeschieden wird und wobei die Abscheidung der Schichten bei Atmosphärendruck durchgeführt wird,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** mittels des Plasmastrahls eine Siliziumdioxid enthaltende Schicht abgeschieden wird, wobei anschließend ein Primer aufgesprüht wird, wobei schließlich ein lichtabsorbierende Nanopartikel enthaltender Lack nasschemisch abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** als nasschemischer Prozess ein Sol-Gel-Verfahren angewandt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** mittels mindestens einer der abgeschiedenen Schichten mindestens eine der Eigenschaften des Substrats (S1 bis S5) Kratzfestigkeit, Selbstheilungsfähigkeit, Barriereverhalten, Korrosionsverhalten, Reflexionsverhalten, Transmissionsverhalten, Brechungsindex, Transparenz, Lichtstreuung, elektrische Leitfähigkeit, antibakterielles Verhalten, Reibung, Haftung, Hydrophilie, Hydrophobie, Oleophobie, Oberflächenspannung, Oberflächenenergie, antikorrosive Wirkung, schmutzabweisende Wirkung, Selbstreinigungsfähigkeit, photokatalytisches Verhalten, Antistressverhalten, Verschleißverhalten, chemische Widerstandsfähigkeit, biozides Verhalten, biokompatibles Verhalten, elektrostatisches Verhalten, elektrochrome Aktivität, photochrome Aktivität und gasochrome Aktivität verändert wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** eine Multifunktionsbeschichtung mit mindestens zwei der Eigenschaften realisiert wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** die mittels des Plasmas abgeschiedene Schicht als haftvermittelnde Schicht und/oder als Barrierschicht ausgebildet ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** ein für das Sol-Gel-Verfahren verwendetes Sol mittels Nanopartikeln modifiziert wird. 5
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** in mindestens einer der Schichten ein Farbstoff abgeschieden wird. 10
8. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbstoff dem Arbeitsgas oder dem Plasmastrahl separat oder gemeinsam mit dem Precursor zugeführt wird. 15
9. Verfahren nach Anspruch 7,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** der Farbstoff dem für das Sol-Gel-Verfahren verwendeten Sol zugeführt wird. 20
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** in der nasschemisch abgeschiedenen Schicht mindestens einer der Stoffe Silber, Kohlenstoff, Titandioxid, Magnesiumfluorid, Wolframoxid, Siliziumdioxid abgeschieden wird. 25
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** als Substrat (S1 bis S5) Glas, Metall, Keramik, Textilien, Papier, Holz, Baustoffe, biologische Oberflächen oder Kunststoff beschichtet wird. 30
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** die Erzeugung des Plasmas in einer Freistrahlasmaquelle oder durch dielektrisch behinderte Entladung oder durch eine Mikrowellenanregung erfolgt. 35
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine der abgeschiedenen Schichten mindestens eine der Komponenten Silizium, Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Selen, Zinn, Aluminium, Titan, Zink, Zirkon, Tantal, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Wismut, Germanium, Niob, Vanadium, Gallium, Indium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Lanthanide, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Fluor, Halogene und Wasserstoff enthält. 40
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** ein Precursor verwendet wird, der mindestens eine der Komponenten Silizium, Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Selen, Zinn, Aluminium, Titan, Zink, Zirkon, Tantal, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Wismut, Germanium, Niob, Vanadium, Gallium, Indium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Lanthanide, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Fluor, Halogene und Wasserstoff enthält. 45
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass** als Arbeitsgas Luft, Dampf oder ein Gas, insbesondere Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Wasserstoff, Kohlendioxid, gasförmige Kohlenwasserstoffe oder eine Mischung derselben verwendet wird. 50

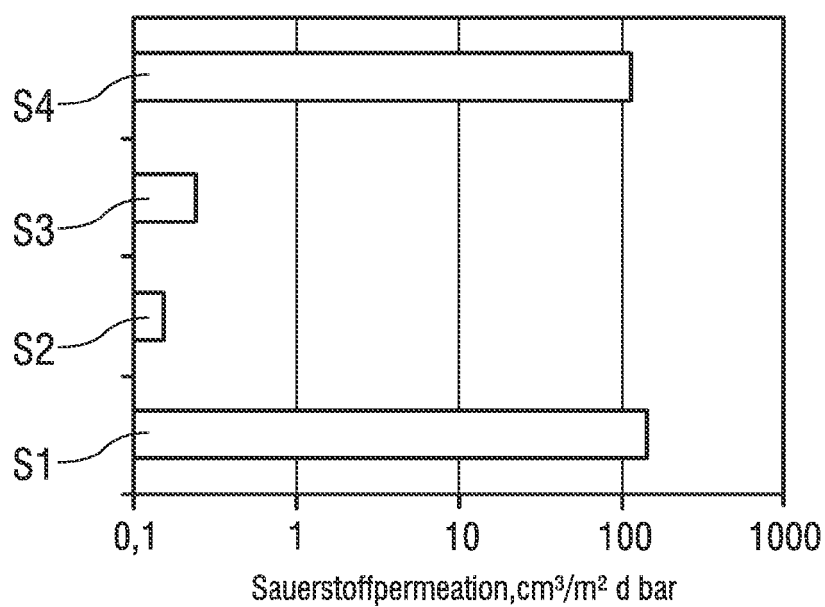


FIG 1

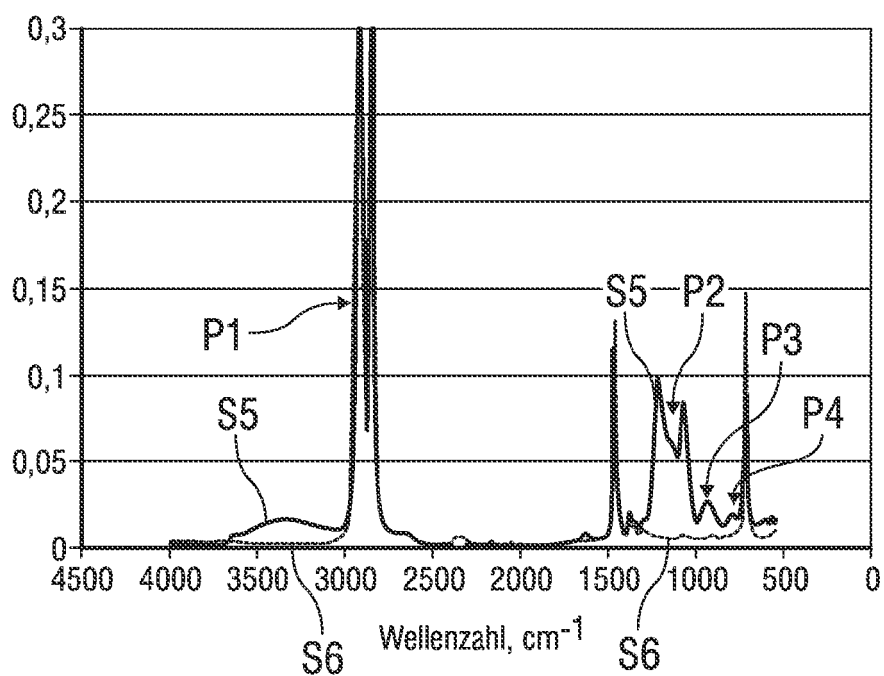


FIG 2



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 10 16 7150

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Kategorie                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | Betrifft Anspruch                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)                     |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                         | NOWLING G R ET AL: "Chamberless plasma deposition of glass coatings on plastic; Chamberless plasma deposition of glass coatings"<br>PLASMA SOURCES SCIENCE AND TECHNOLOGY, Bd. 14, Nr. 3, 23. Mai 2005 (2005-05-23), Seiten 477-484, XP020091753<br>INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING, BRISTOL [GB]<br>ISSN: 0963-0252 DOI: 10.1088/0963-0252/14/3/009<br>* das ganze Dokument *                                                                                                                                              | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | INV.<br>C23C4/12<br>C23C28/00<br>C23C18/12<br>C23C4/10 |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                         | SCHLEGEL C: "Glassy Surface Functionalisation by Nano-Modified 'Sol-Gel' Technology"<br>21st International Enamellers Congress, Shanghai [CN] 18. - 22.05.2008<br>18. Mai 2008 (2008-05-18), Seiten 41-50, XP002599577<br>The International Enamellers Institute, Pero [IT]<br>Gefunden im Internet:<br>URL: <a href="http://www.iei-world.org/downloads/congress_pdf/C_Schlegel.pdf">http://www.iei-world.org/downloads/congress_pdf/C_Schlegel.pdf</a><br>[gefunden am 2010-09-07]<br>* Seiten 42,45; Abbildungen 1-3,5 * | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)<br>C23C                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                         | HWANG D K ET AL: "SCRATCH RESISTANT AND TRANSPARENT UV-PROTECTIVE COATING ON POLYCARBONATE"<br>JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, Bd. 26, 1. Januar 2003 (2003-01-01), Seiten 783-787, XP008047364<br>SPRINGER, NEW YORK, NY [US]<br>ISSN: 0928-0707 DOI: 10.1023/A:1020774927773<br>* Seiten 783,784 *                                                                                                                                                                                                             | 1-15                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                        |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                        |
| Recherchenort<br>München                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | Abschlußdatum der Recherche<br>8. September 2010                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Prüfer<br>Hoyer, Wolfgang                              |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                                        |

1 EPO FORM 1503 03.02 (P04C03)

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

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

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- US 20080131616 A1 [0005]