

(19)



Deutsches  
Patent- und Markenamt



(10) **DE 10 2010 044 234 B4** 2015.04.09

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 044 234.8**

(22) Anmeldetag: **02.09.2010**

(43) Offenlegungstag: **19.04.2012**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **09.04.2015**

(51) Int Cl.: **B05D 3/00 (2006.01)**

**B05D 3/06 (2006.01)**

**C03C 17/25 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:  
**Fachhochschule Kiel, 24149 Kiel, DE**

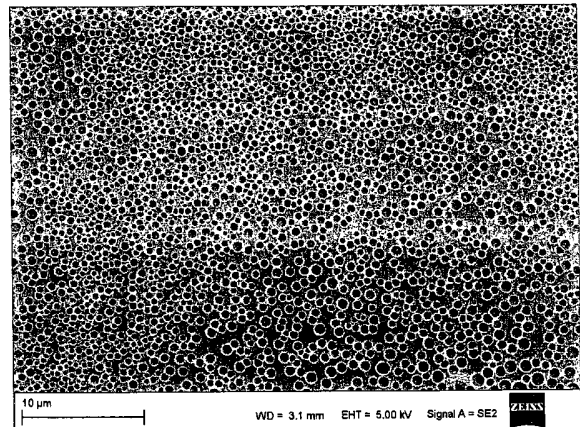
(74) Vertreter:  
**Hansen und Heeschen Patentanwälte, 21680  
Stade, DE**

(72) Erfinder:  
**Es-Souni, Mohammed, Prof. Dr., 24247  
Mielkendorf, DE**

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**DE 10 2007 031 854 A1**

(54) Bezeichnung: **Poröse Schichten und deren Herstellung**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Herstellen einer porösen Oberflächenbeschichtung mit einem anorganischen Porenbildner aus einem Metallnitrat oder Ammoniumnitrat auf einem Substrat, gekennzeichnet durch Auftrag einer Beschichtung hergestellt in einem Verfahren mit den Schritten:  
a. Bereitstellen eines Sol/Gels oder eines in einem Lösungsmittel gelösten Polymers,  
b. Hinzufügen eines Metallnitrats oder Ammoniumnitrats zum Sol/Gel oder zum Lösungsmittel,  
c. Aufbringen des das Metallnitrat oder Ammoniumnitrat enthaltenden Sol/Gels oder des das Polymer und das Metallnitrat oder Ammoniumnitrat enthaltenden Lösungsmittels als Beschichtung auf ein Substrat,  
d. Separierenlassen der Phasen durch Verdampfenlassen des Lösungsmittels und/oder eines zugegebenen Alkohols, wobei sich durch die Wahl einer Differenz der Siedepunkte eine Phasenseparation ergibt und die Phasen auf mikroskopischer Ebene gleichmäßig verteilte Nitratsalz enthaltende Tropfen enthalten und  
e. Erzeugen von Poren in der Beschichtung durch Erwärmen der Beschichtung zwischen 20°C und 150°C oder Bestrahlen mit UV-Licht zur Zündung einer exothermen Zerfallsreaktion der nitrathaltigen mikroskopisch gleichmäßig verteilten Tropfen.



**Beschreibung**

**[0001]** Bei der Erfindung handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung poröser Schichten, welche über ein definiertes Verhältnis von Porendurchmesser zu Schichtdicke und über definierte Innenwände der Poren verfügen.

**[0002]** Poröse Oxide finden für Anwendungen, bei denen eine große Oberfläche erforderlich ist, eine breite Anwendung. Dieses ist z.B. bei Filtermembranen, oberflächenaktiven Katalysatormaterialien, bei Solarzellen etc. der Fall.

**[0003]** Aus der EP 0641 250 B1 sind anorganische Filtermembranen bekannt, welche über Poren in Form von flachen Kanälen verfügen, die Kanäle laufen quer zur Schicht, der Durchmesser der Poren liegt zwischen 0.05 und 5 µm und beträgt ein 10 faches der Porenlänge. Die Poren werden über lithographische Ätzverfahren im Material erzeugt.

**[0004]** Aus der DE 10 2006 028 783 A1 ist ein hierarchisch aufgebautes System von Schichten mit unterschiedlicher Porengröße bekannt. Durch gezielte Wahl der Porengröße und Anordnung der Schicht gelingt es, die Fließ- und Durchtrittseigenschaften derart zu beeinflussen, dass die Depotverabreichung von Medikamenten ermöglicht wird.

**[0005]** Die DE 10 2007 031 854 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung keramischer Körper mit funktionalisierten Poren mit den Schritten Mischung eines oder mehrerer anorganischer Porenbildner mit einem keramischen Matrixmaterial, Formgebung zum Körper und Wärmebehandlung des geformten Körpers, wobei der oder die anorganischen Porenbildner nach Umwandlung die funktionalisierte Porenoberfläche bildet oder bilden.

**[0006]** Aus Environ. Sci. Technol. 2007, 41, 4405–4409 ist eine über Sol-Gel-Prozesse erzeugte dreidimensionale Struktur aus Titandioxid (TiO<sub>2</sub>) bekannt, welche über definierte Makro-Poren verfügt. Zur Verbesserung der photokatalytischen Eigenschaften ist es möglich z.B. Metalle wie Gold (Au(0)) an den Innenwänden der Poren zu positionieren. Die Herstellung der Poren gelingt durch Verwendung von Templates aus Polystyrol.

**[0007]** In der Medizin zeigen poröse Implantate auf Polymerbasis eine sehr gute Anbindung an die natürliche Knochensubstanz und damit deutlich kürzere Heilungszeiten als bei Verwendung von rein metallischen Implantaten, dieses gilt insbesondere wenn ein Wachsen der Osteoblasten auf Grund der Poren des Polymeren Materials ermöglicht wird [Akay et. al., Biomaterials 25, 2004, S. 3991] Schichtförmige Materialien, welche über große Oberflächen verfügen sind dabei als bioaktive Materialien besonders geeignet.

**[0008]** Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, dass die Ausbildung von porösen Schichten mit Poren definierter Geometrie und definierten Porenninnenwänden ermöglicht.

**[0009]** Desweiteren ist es Aufgabe der Erfindung poröse Schichten bereitzustellen, die über ein optimales Verhältnis von Porendurchmesser zur Porenlänge und definierte Porenninnenwände verfügen.

**[0010]** Die Aufgabe der Erfindung wird durch das in den Ansprüchen beschriebene Verfahren gelöst. Unteransprüche geben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung wieder.

**[0011]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die Porengröße, die Porengeometrie und die Rauheit der Porenwände sich steuern lässt, wenn zur Herstellung der porösen Schichten mit einem anorganischen Porenbildner aus einem Metallnitrat oder Ammoniumnitrat ein Verfahren mit den folgenden Schritten angewendet wird:

- a. Bereitstellen eines Sol/Gels oder eines in einem Lösungsmittel gelösten Polymers,
- b. Hinzufügen eines Metallnitrats oder Ammoniumnitrats zum Sol/Gel oder zum Lösungsmittel,
- c. Aufbringen des das Metallnitrat oder Ammoniumnitrat enthaltenden Sol/Gels oder des das Polymer und das Metallnitrat oder Ammoniumnitrat enthaltenden Lösungsmittels als Beschichtung auf ein Substrat,
- d. Separierenlassen der Phasen durch Verdampfenlassen des Lösungsmittels und/oder eines zugegebenen Alkohols, wobei sich durch die Wahl einer Differenz der Siedepunkte eine Phasenseparation ergibt und die Phasen auf mikroskopischer Ebene gleichmäßig verteilte Nitratsalz enthaltende Tropfen enthalten und
- e. Erzeugen von Poren in der Beschichtung durch Erwärmen der Beschichtung zwischen 20°C und 150°C oder Bestrahlen mit UV-Licht zur Zündung einer exothermen Zerfallsreaktion der nitrathaltigen mikroskopisch gleichmäßig verteilten Tropfen.

**[0012]** Das Verfahren enthält die folgenden erfindungsgemäßen Schritte:

- A Zugabe eines nitrathaltigen Salzes zur  
(Fall x) Lösung eines Polymers  
oder (Fall y) zu einem Sol  
Lösung Z
- B Aufbringung der Lösung Z auf ein geeignetes Substrat
- C Durchführung einer Phasenseparation
- D Aktivierung der Porenbildung

**[0013]** Wobei die Verfahrensschritte in der Reihenfolge A, B, C und D durchgeführt werden müssen.

**[0014]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen poröse Dünnschichten. Die Methode basiert auf der Entstehung von mikroskopischen ballistischen Phasen im Gel, unterhalb der Oberfläche, welche durch Wärmezufuhr aktiviert und zur Zündung gebracht werden.

**[0015]** Die Zugabe des Nitratsalzes kann zur Verbesserung des Lösungsverhaltens portionsweise unter Rühren und gegebenenfalls unter Erwärmen erfolgen.

**[0016]** Als Nitrat-Salze kommen alle Metallnitrate, z.B. Alkaliemetallnitrate und Erdalkaliemetallnitrate sowie Ammoniumnitrat in Frage.

**[0017]** Auch ist es möglich durch Wahl des Kations die Eigenschaften des Systems zu beeinflussen. Besondere Bedeutung kommt hier den Kationen  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  zu. Bei Verwendung von Silber-Kationen ( $\text{Ag}^+$ ) durch Einsatz von Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) gelingt es an den Poreinnenwänden Silber-Kationen zu platzieren. Diese können in einem nachfolgenden Schritt (Verfahrensschritt j) durch Bestrahlung mit UV-Licht zu Silber ( $\text{Ag}^0$ ) reduziert werden. Auf diesem Wege entstehen katalytisch aktive, antibakteriell wirksame, poröse Dünnschichten mit geordneten, kreisförmigen, glattwandigen Makroporen.

**[0018]** Die Aktivierung der Porenbildung (Schritt D) erfolgt durch Wärmezufuhr oder Bestrahlung mit UV-Licht. Bevorzugte Temperaturen liegen zwischen 20 °C und 150 °C.

**[0019]** Es kommt dabei zu einer exothermen Zerfallsreaktion des Nitrat-Alkoholgemisches oder des Nitrat-Lösungsmittelgemisches und damit zu einer schlagartigen Freisetzung von gasförmigen Substanzen und somit zur Bildung der Poren.

**[0020]** Als Lösung eines Polymers (x) kommen Polymere in Frage, die in Lösungsmittel gelöst sind in denen Nitratsalze zumindest teilweise löslich sind.

**[0021]** Es eignen sich Lösungsmittel, die über eine Polarität verfügen. Die Lösungsmittel können ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus halogenierten Kohlenwasserstoffen, aromatischen Kohlenwasserstoffen, halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, halogenierten Phenolen, Alkoholen, halogenierten Alkoholen, Estern, halogenierten Estern, Amiden, halogenierten Amiden, Nitrilen, halogenierten Nitrilen, Ketonen, halogenierten Ketonen, cyclischen Ethern, halogenierten cyclischen Ethern und Wasser.

**[0022]** Bevorzugt sind Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von weniger als 200°C, besonders bevorzugt von weniger 160 °C.

**[0023]** Besonders bevorzugte Vertreter sind Dimethylformamid (DMF), Dioxan, Tetrahydrofuran (THF), Kresol, Hexafluorisopropanol (HFIP), Aceton, Methanol und Wasser.

**[0024]** Als Polymere kommen alle Polymere in Frage, die von den genannten Lösungsmitteln gelöst werden. Dieses können z.B. polare Thermoplaste sein, hier kommen Acrylate, Methacrylate, Vinylacetale, Polyamide, Polyester, Polyacrylnitrile, Polyketone, Polyacetale (z.B. POM) oder Fluorkunststoffe (PTFE, PVDF) in Frage.

**[0025]** Alternativ kann statt der Lösung eines Polymers auch ein Sol (y) verwendet werden.

**[0026]** Derartige Sole werden mit einem Verfahren erzeugt, dass durch die folgenden Schritte beschrieben werden kann:

- a. Bereitstellung einer alkoholischen Lösung eines Metall- oder Halbmetallalkoholates Lösung A
- b. Bereitstellung einer weiteren Lösung, welche Alkohol, Wasser und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) enthält. Lösung B
- c. Rühren der Lösungen A und B
- d. Zugeben der Lösung B zur Lösung A
- e. Rühren des in Schritt d gebildeten Sols C

**[0027]** Als Metall- oder Halbmetallalkoholate kommen insbesondere Alkoholate in Frage, die eines oder mehrere Elemente enthalten, die ausgewählt sind aus Silicium und den Haupt- und Nebengruppen-Metallen. Bei den Haupt- und Nebengruppen-Metallen handelt es sich vorzugsweise um solche aus der dritten und vierten Hauptgruppe (insbesondere Al, Ga, Ge und Sn) und der dritten bis fünften Nebengruppe des Periodensystems (insbesondere Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta). Es können jedoch auch andere Metallalkoholate zu vorteilhaften Ergebnissen führen, wie beispielsweise solche von Zn, Mo und W. Beispiele für derartige Verbindungen sind Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat und Tetraisopropylorthosilikat Aluminium-sek.-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkonium-isopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniumethoxid., Tantalethoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-t-butoxid, Wolfram (VI) ethoxid, Germaniumethoxid, Germanium-isopropoxid und Di-t-butoxyaluminotriethoxysilan.

**[0028]** Als Alkohol kommen hier organische Verbindungen mit einer gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder nicht verzweigten Kohlenstoffkette der Länge C1 bis C12 in Frage, bevorzugt Alkohole, die über eine gesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffkette der Länge C1 bis C12 verfügen, besonders bevorzugt sind Alkohole die über eine gesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffkette der Länge C1 bis C6 verfügen, insbesondere kommen die Alkohole Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, iso-Propanol und tert.-Butanol in Frage.

**[0029]** Alkoholische Lösung bedeutet, dass hier ein Alkohol entsprechend obiger Definition enthalten ist.

**[0030]** Nach der erfindungsgemäßen Zugabe des Nitratsalzes (Schritt A) können gegebenenfalls die folgenden Verfahrensschritte durchgeführt werden bis man zur Lösung A, welche auf das Substrat aufgetragen wird gelangt.

- f. Einstellung des Endvolumens durch Zugabe von Alkohol im Fall y oder Lösungsmittel im Fall x
- g. Filtrieren der Lösung im Fall y
- h. Lagerung der Lösung

**[0031]** Zum Filtrieren der Lösung können alle im Markt erhältlichen Filter verwendet werden, bevorzugt sind Siebe aus Nylon, Polypropylen und PTFE.

**[0032]** Besonders bevorzugt sind solche Filter oder Siebe, die über eine Porenweite von 0,1 µm bis 0,4 µm, besonders bevorzugt 0,15 µm bis 0,25 µm verfügen.

**[0033]** Die Lagerdauer der Lösung hängt von der Haltbarkeit ab.

**[0034]** Im Fall y kann bei Raumtemperatur eine Lagerung bis zu vier Wochen erfolgen, Bei 6 °C bis zu 8 Wochen, bei tiefen Temperaturen ist eine Lagerung über einen längeren Zeitraum möglich. Im Fall x beträgt die Haltbarkeit bei Raumtemperatur bis zu 3 Stunden.

**[0035]** Als Substrat kommen Metalle, Glas, Keramik, Kunststoffe, insbesondere organische Polymere in Frage.

**[0036]** Das Aufbringen auf das Substrat kann durch gängige nasschemische Beschichtungsverfahren erfolgen. Beispiele sind Tauchverfahren, Elektrotauchverfahren, Schleuderbeschichten, Sprühen, Spritzen, Spinnen, Ziehen, Schleudern, Gießen, Rollen, Streichen, Foliengießen, Flutbeschichten, Slot-Coating, Spin-Coating, Meniskus-Coating, Curtain-Coating, Foulardieren, Walzenauftrag oder andere Druckverfahren.

**[0037]** Der erfindungsgemäße Schritt C, die Phasenseparation findet durch das Abdampfen des Alkohols bzw. des Lösungsmittels statt.

**[0038]** Bereits beim Beschichten bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 70 °C verdampft das Lösungsmittel bzw. der Alkohol, worin alle Bestandteile, inkl. Nitratsalzes, gelöst sind. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels /des Alkohols findet eine Phasentrennung auf mikroskopischer Ebene statt. Es kommt zur

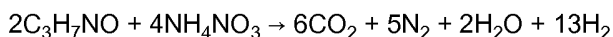
Bildung von mikroskopischen gleichmäßig verteilten Tropfen Diese Tropfen bestehen aus Hydrolyseprodukten (Alkohol aus dem Metall-alkoholat, Wasser) und gelöstem Nitratsalz (Fall y) bzw. aus Lösungsmittelüberschuss und darin gelöstem Nitratsalz (Fall x). Die Phasentrennung findet statt, da das Nitratsalz weder im Metall-Sauerstoff(M-O)- noch im Polymernetzwerk lösbar ist. Diese Tropfen sind mit einer Haut von wenigen Nanometern (aus Polymer oder Oxid) überzogen, welche die Oberflächenspannung des Tropfens verringert.

**[0039]** Die Geometrie der später erzeugten Poren lässt sich bei dem Verfahrensschritt C einstellen durch die Wahl des Lösungsmittels (Fall x) oder durch die Wahl des Alkoholates und des Alkohols (Fall y). Haben der eingesetzte Alkohol und der aus dem Alkoholat gebildete Alkohol deutlich unterschiedliche Siedepunkte, so kommt es zu einer verstärkten Phasenseparation, da die leichter flüchtige Komponente auf Grund ihres höheren Partialdrucks in stärkerem Maß aus dem System entfernt wird.

**[0040]** Die Aktivierung der Porenbildung (Schritt D) erfolgt durch Wärme Zufuhr oder UV-Bestrahlung. Bevorzugte Temperaturen liegen zwischen 20 °C und 150 °C.

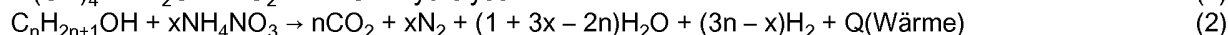
**[0041]** Es kommt dabei zu einer exothermen Zerfallsreaktion des Nitrates unter schlagartiger Freisetzung von gasförmigen Substanzen.

**[0042]** Im Fall(x) und unter Verwendung von Dimethylformamid (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO) und Ammoniumnitrat kann für den Zerfall die folgende Gleichung angenommen werden.



**[0043]** Die exotherme Zerfallsreaktion des Nitrates unter Oxidation des Alkohols (Fall y) soll anhand der folgenden beiden Reaktionsgleichungen erläutert werden.

#### 1. Metallalkoholate in Ethanol mit Zusatz von NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

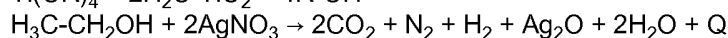
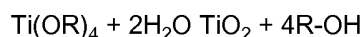


**[0044]** Wobei R eine gesättigte, verzweigte oder unverzweigte Kohlenstoffkette der Länge C1 bis C6 (n) sein kann.

**[0045]** Es ist zu erkennen, dass im zweiten Schritt (Gleichung zwei) größere Mengen gasförmiger Stoffe Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) freigesetzt werden.

**[0046]** Für die Verwendung von Silbernitrat kann die folgende Reaktionsgleichung aufgestellt werden.

#### 2. Metallalkoholate in Ethanol mit Zusatz von AgNO<sub>3</sub>



**[0047]** Trotz der aus der Formel ersichtlichen geringeren Gasentwicklung werden in Bezug auf die Porenbildung der Schicht die gleichen Ergebnisse erzielt.

**[0048]** Die Aktivierung der Porenbildung führt dazu, dass die während der Phasentrennung gebildeten Häutchen pulverisiert werden. Es entsteht eine Pore der Größe des Tropfens. Im Falle des Polymers (Fall x) entstehen solche Tropfen in der Gesamtdicke der Schicht (ca. 1 bis 50 µm) während der Beschichtung. Das Ergebnis ist eine hierarchische, offene Porenstruktur.

**[0049]** Nach der erfindungsgemäßen Aktivierung der Porenbildung (D) können die folgenden Schritte durchgeführt werden

i. Trocknung der Schicht

j. Gegebenenfalls Aktivierung der an den Porenninnenwänden platzierten aktiven Substanzen

**[0050]** Die Trocknung (Verfahrensschritt i) kann bei Raumtemperatur oder bei höheren Temperaturen mittels eines Ofens, Heizstrahler oder UV-Licht erfolgen. Will man die kristallinen Oxidphasen erzeugen, so sind die Schichten bei Temperaturen im Bereich von 100 bis 500 °C (Temperaturbereich für anorganische Schichten)

für einige Minuten bis einige Stunden zu behandeln. Für organische Schichten sind Behandlungstemperaturen unterhalb der Schmelz- bzw. Glasübergangstemperatur vorzusehen.

**[0051]** Bei Verwendung von Silber-Kationen ( $\text{Ag}^+$ ) durch Einsatz von Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) gelingt es an den Poreninnenwänden Silber-Kationen zu platzieren. Diese können in einem nachfolgenden Schritt (Verfahrensschritt j) durch Bestrahlung mit UV-Licht zu Silber ( $\text{Ag}^0$ ) reduziert werden. Auf diesem Wege entstehen katalytisch aktive, antibakteriell wirksame, poröse Dünnschichten mit geordneten, kreisförmigen, glattwandigen Makroporen.

**[0052]** **Fig. 1** zeigt eine erfindungsgemäß hergestellte  $\text{TiO}_2$ -Schicht nach Trocknung und thermischer Behandlung bei  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . Es zeigen sich sehr geordnete, kreisförmige, glattwandige Makroporen. Als Alkoholat wurde n-Butanolat und als Alkohol Ethanol verwendet. Als Nitrat wurde Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) gewählt. Im Verfahrensschritt C hat hier eine sehr ausgeprägte Phasenseparation stattgefunden, da die Siedepunkte des Ethanols und des gebildeten Butanols sich deutlich unterscheiden (ca.  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ).

**[0053]** Das Verhältnis vom mittleren Porendurchmesser (500nm) zur Dicke der Schicht beträgt 5 bis 10.

**[0054]** **Fig. 2** zeigt ebenfalls eine erfindungsgemäß hergestellte  $\text{TiO}_2$ -3 fach Schicht nach der Behandlung bei  $200\text{ }^\circ\text{C}$  und nach 45 Minuten UV-Belichtung. Es zeigen sich sehr geordnete, kreisförmige, glattwandige Makroporen. Als Alkoholat ebenfalls wurde n-Butanolat und als Alkohol Ethanol verwendet. Als Nitrat wurde Silbernitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) gewählt, im Verfahrensschritt j wurden hier durch Belichtung mit UV-Licht die Silberionen zu Silber reduziert. Die Silberpartikel sind als weiße Partikel in den Poren zu erkennen. Der Durchmesser der Poren liegt zwischen 150 nm und 750 nm. Es ergibt sich eine sehr regelmäßige gaußförmige Verteilung der Porendurchmesser mit einer Halbwertsbreite von ca. 250 nm.

**[0055]** Bei Verwendung von n-Butanolat und Ethanol erhält man besonders glattwandige Poren, die über eine Rauigkeit der Poreninnenwände verfügen, die geringer als 10 nm, bevorzugt geringer als 5nm ist. **Fig. 3** zeigt die erfindungsgemäß hergestellte  $\text{TiO}_2$ -Schicht aus **Fig. 2** nach Behandlung bei  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und Entfernen der Silber-Teilchen mit wässriger Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ).

**[0056]** Die Verwendung von Isopropanolat und Ethanol führt zu deutlich weniger regelmäßigen Strukturen. **Fig. 4** zeigt eine Schicht bei der alle erfindungsgemäßen Verfahrensschritte identisch gegenüber der aus **Fig. 2** sind mit dem einzigen Unterschied, das als Alkoholat Isopropanolat verwendet wurde. Die Siedepunkte von Ethanol und Isopropanol unterscheiden sich nur um ca.  $4\text{ }^\circ\text{C}$  daher findet hier nur eine sehr geringe Phasenseparation (Schritt C) statt.

**[0057]** Es ist möglich während der Aktivierung der Poren (erfindungsgemäßer Verfahrensschritt D), ein System aus verschiedenen Schichten mit unterschiedlicher Porengröße und Porenanzahl aufzubauen. Es können so hierarchische Porenstrukturen entstehen. Dieses ist in **Fig. 5** anhand von drei aufeinander folgenden Schichten gezeigt.

**[0058]** **Fig. 6** zeigt eine erfindungsgemäße poröse Schicht des Polymers Polyvinylidenfluorid (PVDF), als Lösungsmittel wurde 15 Gew.-% Dimethylformamid (DMF) und als Nitratsalz 15 Gew.-% Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) verwendet. (in **Fig. 6**, unteres Bild, ist die Schicht mit Silber funktionalisiert (s. kleine Teilchen))

**[0059]** Ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass eine Funktionalisierung der Poreninnenwände möglich ist. **Fig. 7** zeigt erfindungsgemäße Schichten des Polymers PVDF, die mit Hydroxylapatit funktionalisiert wurden. Zur Funktionalisierung wurden die erfindungsgemäß hergestellten Schichten in eine Dispersion von Hydroxylapatit bzw. Silber in Acetylaceton getaucht. Zum Nachweis der guten Adhäsion des zur Funktionalisierung eingesetzten Hydroxylapatits bzw. Silbers wurden nach dem Abdampfen des Lösungsmittels die Proben für 15 Minuten in Ethanol mit Ultraschall behandelt, auch nach dieser Behandlung ist eine gute Belegung der Poreninnenwände mit Hydroxylapatit (**Fig. 7b**) bzw. Silber nachweisbar. Eine Funktionalisierung mit anderen Substanzen (z.B.  $\text{TiO}_2$ ) ist ebenfalls möglich.

**[0060]** Die Allgemeinheit der Lehre nicht einschränkend werden im Folgenden drei Ausführungsbeispiele gezeigt.

## Beispiel 1

Herstellung eines Sols aus Titanbutoxid ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) und Ammoniumnitrat ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )Material für die Herstellung von 30 ml Sol: 0,15482M  $\text{TiO}_2$ /0,10518M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :

Titan IV butoxid	1,581 ml
Ammoniumnitrat	0,253 g
Wasser	0,334 ml
Salpetersäure 65–69%	0,042 ml
Ethanol absolut	27,631 ml

## Vorgehensweise:

**[0061]** In einem ersten Schritt wird das Ti-IV-butoxid mit 20 ml Ethanol verdünnt. Gleichzeitig wird eine zweite Lösung bestehend aus 5ml Ethanol, 0,334 ml Wasser und 0,042 ml  $\text{HNO}_3$  angesetzt. Beide Lösungen werden bei Raumtemperatur 10 Minuten getrennt gerührt. Danach wird die wasserhaltige Lösung tropfweise zur Ti-Lösung gegeben. Das so entstandene  $\text{TiO}_2$ -Sol wird eine weitere halbe Stunde gerührt. Danach werden 0,253g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  addiert und das neue Sol weitere 90 Minuten gerührt. (Das zugesetzte Nitrat löst sich in den ersten 30 Minuten.). Das Endvolumen wird dann mit Ethanol auf 30 ml justiert. Nach erfolgter Herstellung wird das Sol durch ein 0,2 $\mu\text{m}$  Nylon-Sieb filtriert und bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Bei Raumtemperatur ist es bis zu 4 Wochen, im Kühlschrank ( $6^\circ\text{C}$ ) länger als 8 Wochen haltbar.

Molare Verhältnisse: 1Ti:0,679 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :4 $\text{H}_2\text{O}$ :0,13 $\text{HNO}_3$ :102,39 EtOH

## Beispiel 2

Herstellung eines kolloidalen Sols aus Titanbutoxid ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ ) und SilbernitratMaterial für die Herstellung von 30 ml 0,26M  $\text{TiO}_2$ -50Gew% Ag-Sol

Titan IV butoxid	1,323 ml
Silbernitrat	0,536 g
Wasser	0,334 ml
Salpetersäure 65–69%	0,042 ml
Ethanol absolut	27,733 ml

## Vorgehensweise:

**[0062]** In einem ersten Schritt wird das Ti-IV-butoxid mit 20 ml Ethanol verdünnt. Gleichzeitig wird eine zweite Lösung bestehend aus 5ml Ethanol, 0,334 ml Wasser und 0,042 ml  $\text{HNO}_3$  angesetzt. Beide Lösungen werden bei Raumtemperatur 10 Minuten getrennt gerührt. Danach wird die wasserhaltige Lösung tropfweise zur Ti-Lösung gegeben. Das so entstandene  $\text{TiO}_2$ -Sol wird eine weitere halbe Stunde gerührt. Danach werden 0,536g  $\text{AgNO}_3$  addiert und das neue Sol weitere 90 Minuten gerührt. (Das zugesetzte Nitrat löst sich in den ersten 30 Minuten.). Das Endvolumen wird dann mit Ethanol auf 30 ml justiert. Nach erfolgter Herstellung wird das Sol durch ein 0,2 $\mu\text{m}$  Nylon-Sieb filtriert und bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Bei Raumtemperatur ist es mehrere Tage, im Kühlschrank ( $6^\circ\text{C}$ ) länger als 8 Wochen haltbar.

Molare Verhältnisse:

1Ti:0,679Ag:4 $\text{H}_2\text{O}$ :0,13 $\text{HNO}_3$ :102,39 EtOH

## Beispiel 3

- Lösen der entsprechenden Menge PVDF bzw. PVDF-TrFE in DMF (typisch: 15wt% PVDF in DMF; Lösung wird erwärmt auf 60–70°C um Lösen zu beschleunigen)
- Lösen des Ammoniumnitrates (AN) in der Polymerlösung (typisch: 15wt% AN bezogen auf Lösungsmittel, schrittweises zugeben um Klumpung zu vermeiden, Lösung ebenfalls bei 60–70 °C)
- Herstellung der Schichten idealerweise ca. 2–3h nach Lösen des AN, bei längerem Warten bzw. Lagerung der Lösung sinkt Porosität
- Herstellung der Schichten mittel Dip-Coating: Lösungstemperatur 80 °C, Ziehgeschwindigkeit zw. 3–5 mm/s, abhängig von Viskosität (Anteil PVDF und AN), bei zu kleiner Geschwindigkeit dünne Schichten, bei Geschwindigkeiten oberhalb 5 mm/s läuft ein Großteil der Lösung vom Substrat
- Herstellung ebenfalls über Tape-Casting und Siebdruck möglich
- Dip-Coat-Schichten werden hängend in einem kleinem Rohrofen bei 130 °C für 15 min soweit getrocknet, das die Schicht nicht mehr verlaufen kann und dann für 12 h im Ofen bei 150 °C (PVDF) bzw. 140 °C (PVDF-TrFE) fertig getrocknet

Verhältnis NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>:DMF 1:7

### Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer porösen Oberflächenbeschichtung mit einem anorganischen Porenbildner aus einem Metallnitrat oder Ammoniumnitrat auf einem Substrat, gekennzeichnet durch Auftrag einer Beschichtung hergestellt in einem Verfahren mit den Schritten:

- a. Bereitstellen eines Sol/Gels oder eines in einem Lösungsmittel gelösten Polymers,
- b. Hinzufügen eines Metallnitrats oder Ammoniumnitrats zum Sol/Gel oder zum Lösungsmittel,
- c. Aufbringen des das Metallnitrat oder Ammoniumnitrat enthaltenden Sol/Gels oder des das Polymer und das Metallnitrat oder Ammoniumnitrat enthaltenden Lösungsmittels als Beschichtung auf ein Substrat,
- d. Separierenlassen der Phasen durch Verdampfenlassen des Lösungsmittels und/oder eines zugegebenen Alkohols, wobei sich durch die Wahl einer Differenz der Siedepunkte eine Phasenseparation ergibt und die Phasen auf mikroskopischer Ebene gleichmäßig verteilte Nitratsalz enthaltende Tropfen enthalten und
- e. Erzeugen von Poren in der Beschichtung durch Erwärmen der Beschichtung zwischen 20°C und 150°C oder Bestrahlen mit UV-Licht zur Zündung einer exothermen Zerfallsreaktion der nitrathaltigen mikroskopisch gleichmäßig verteilten Tropfen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Acrylat, Methacrylat, Vinylacetal, Polyamid, Polyester, Polyacrylnitril, Polyketon, Polyacetal oder Fluorkunststoff.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Lösungsmittel einen Siedepunkt von weniger als 200 °C hat.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Sol/Gel hergestellt wird mit den Schritten

- Bereitstellen einer ersten alkoholischen Lösung eines Metall- oder Halbmetallalkoholates (Lösung A),
- Bereitstellen einer zweiten Alkohol, Wasser und Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) enthaltenden Lösung (Lösung B),
- Rühren jeweils beider Lösungen,
- Zugeben der Lösung B zur Lösung A unter Rühren jeweils beider Lösungen und der aus beiden Lösungen hergestellten Dispersion.

5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metall- oder Halbmetallalkoholat ausgewählt ist aus der Gruppe Tetramethylorthosilikat, Tetraethylorthosilikat und Tetrakispropylorthosilikat Aluminium-*sek.*-butylat, Titanisopropoxid, Titanpropoxid, Titanbutoxid, Zirkonium-isopropoxid, Zirkoniumpropoxid, Zirkoniumbutoxid, Zirkoniummethoxid, Tantalethoxid, Tantalbutoxid, Niobethoxid, Niobbutoxid, Zinn-*t.*-butoxid, Wolfram (VI) ethoxid, Germaniummethoxid, Germanium-isopropoxid und Di-*t.*-butoxyaluminotriethoxysilan.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 und 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Alkohol ausgewählt ist aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, iso-Propanol und tertiäres Butanol.



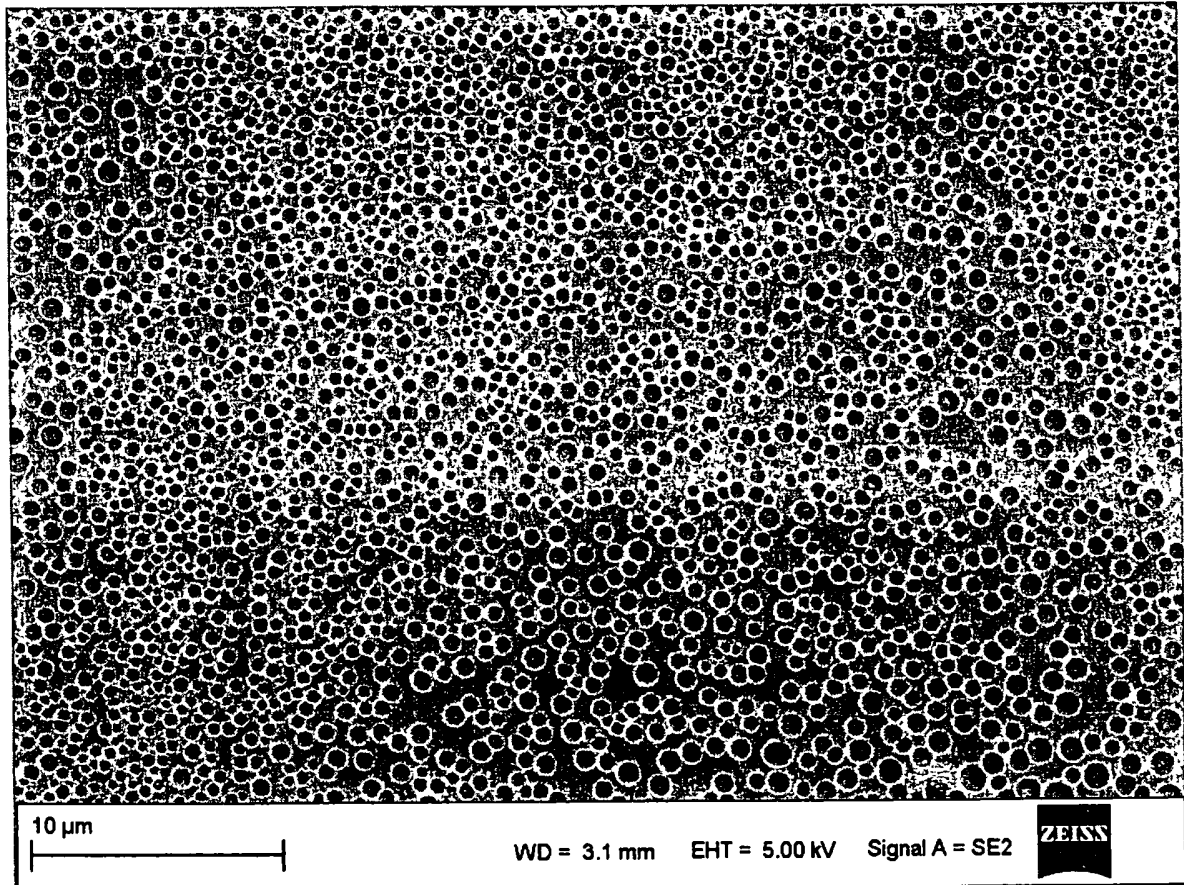
7. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis von Porendurchmesser zur Dicke der Schicht durch Wahl eines zugegebenen mit einem definierten Siedepunkt beigegebenen Alkohols zwischen 5 und 10 eingestellt wird.

8. Poröse Schicht, hergestellt nach einem Verfahren der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verhältnis von Porendurchmesser zur Dicke der Schicht zwischen 5 und 10 liegt, wobei die Rauigkeit der Poreinnenwände geringer ist als 10 nm.

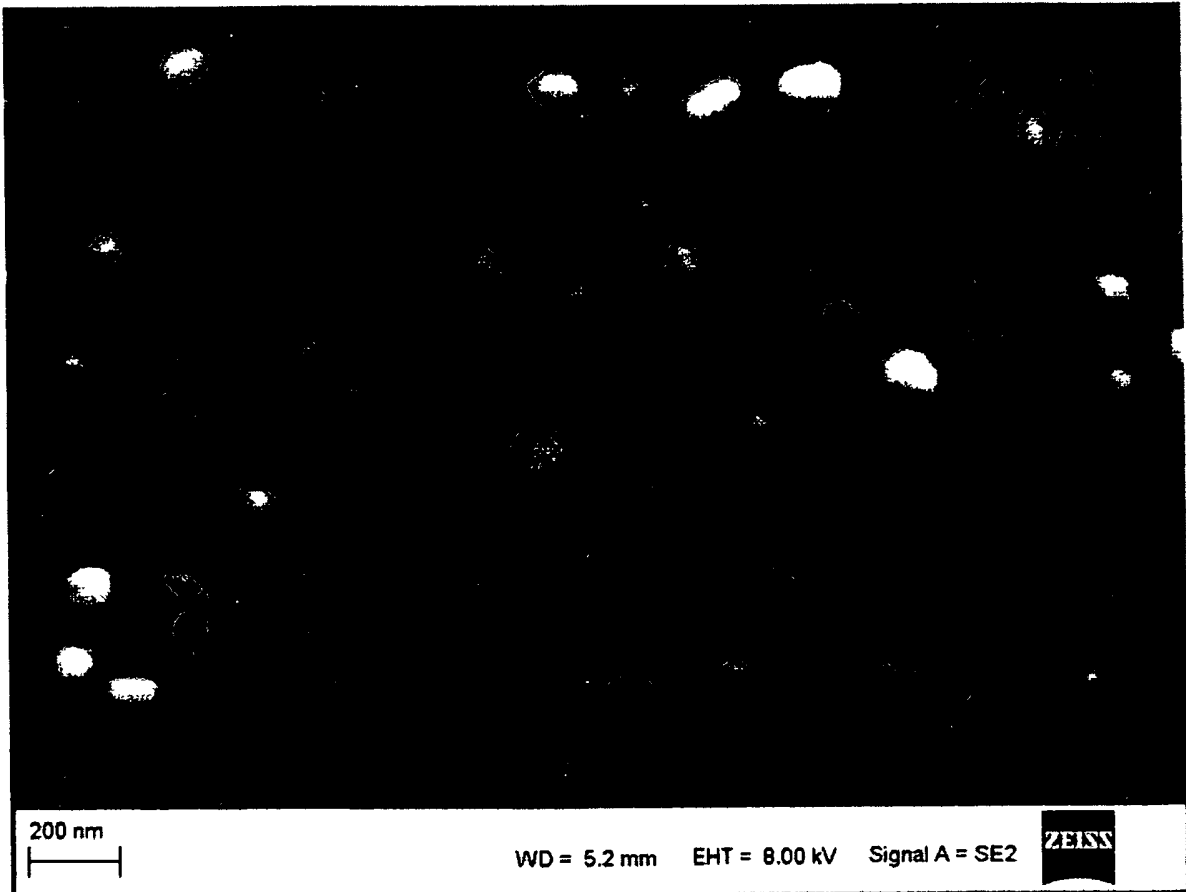
9. Poröse Schicht hergestellt nach einem oder mehreren der vorgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Poreinnenwände funktionalisiert sind.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



**FIG. 1**



**FIG. 2**

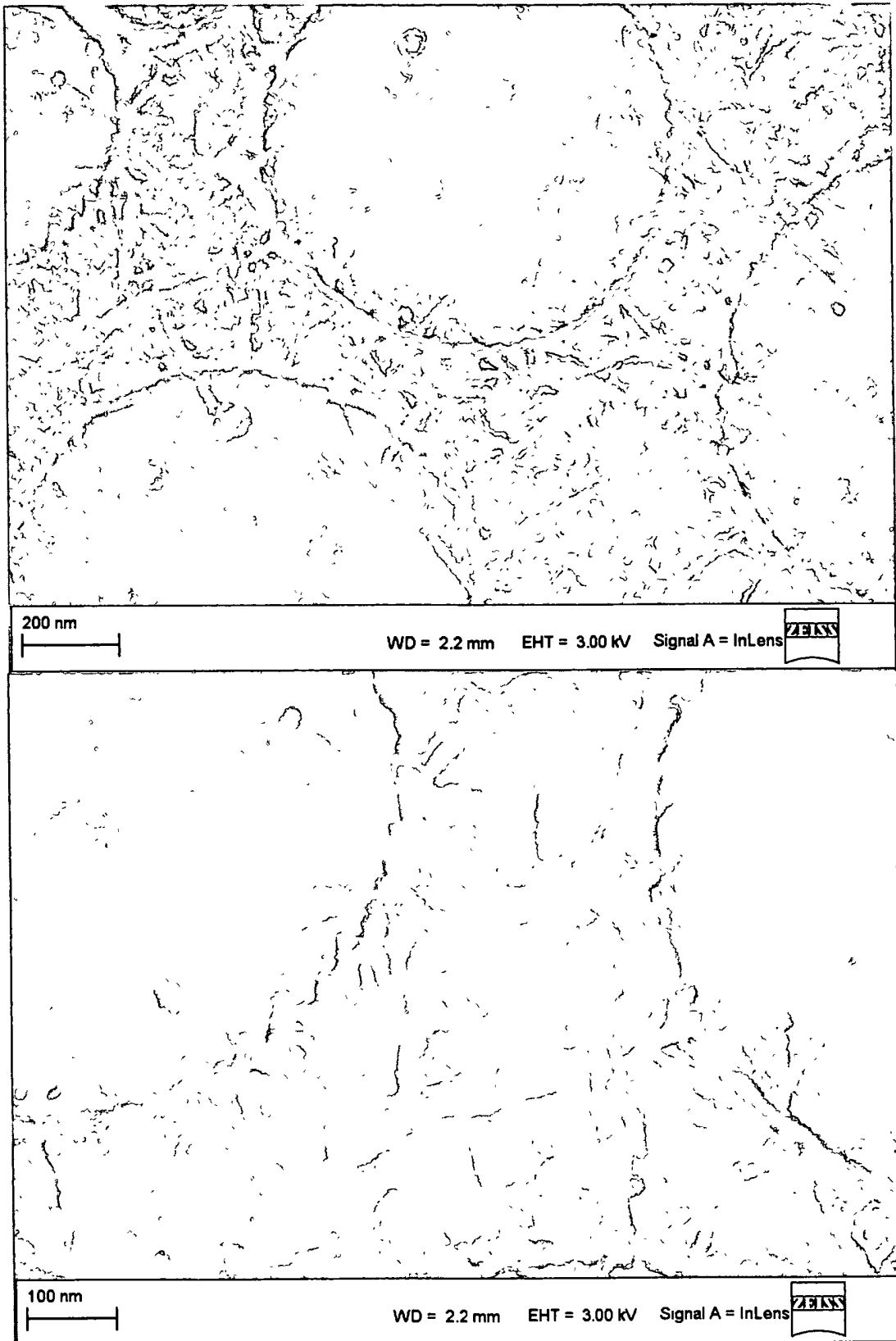
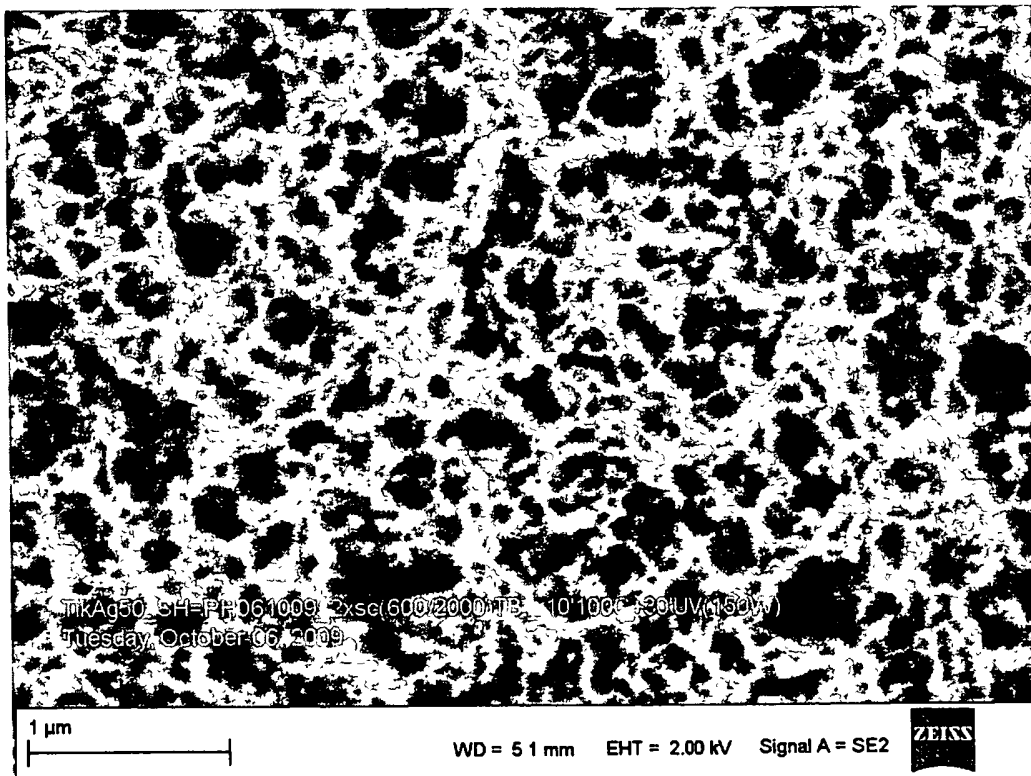
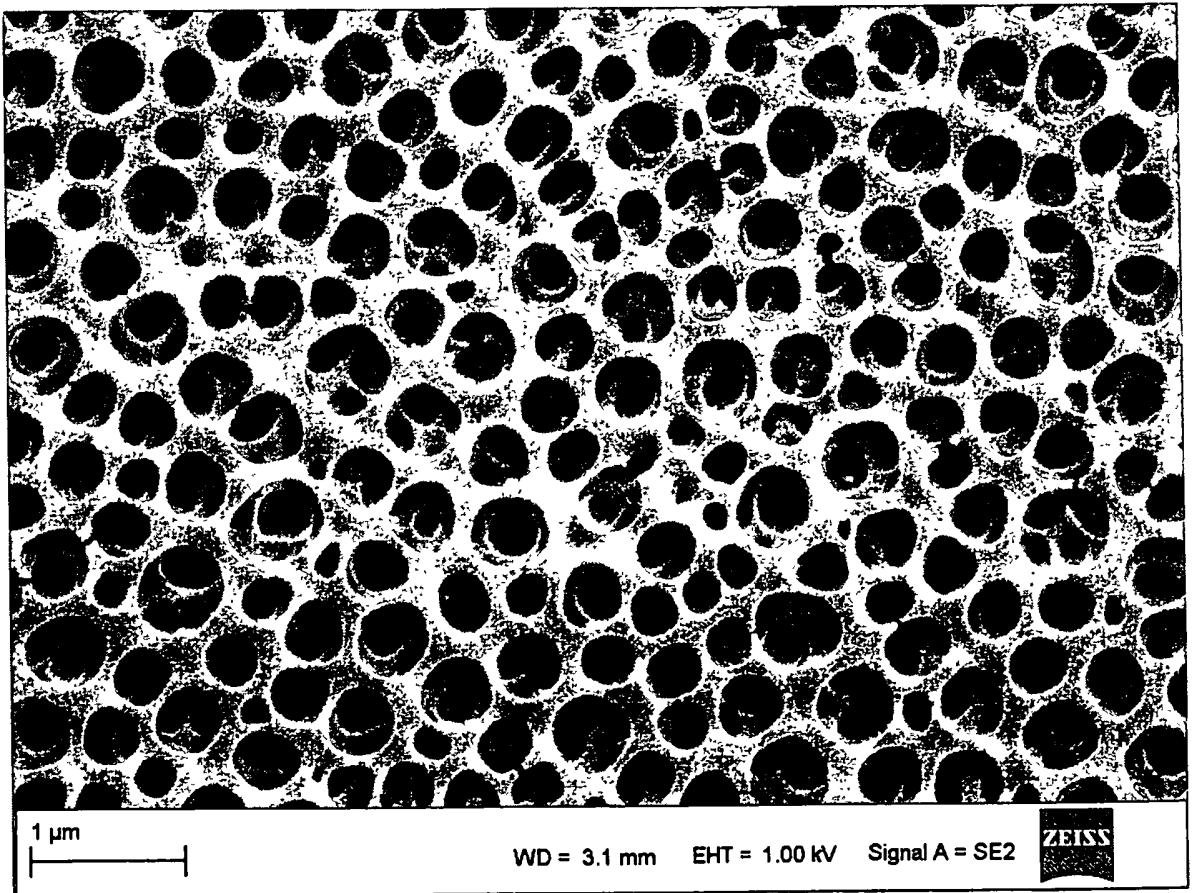


FIG. 3



**FIG. 4**



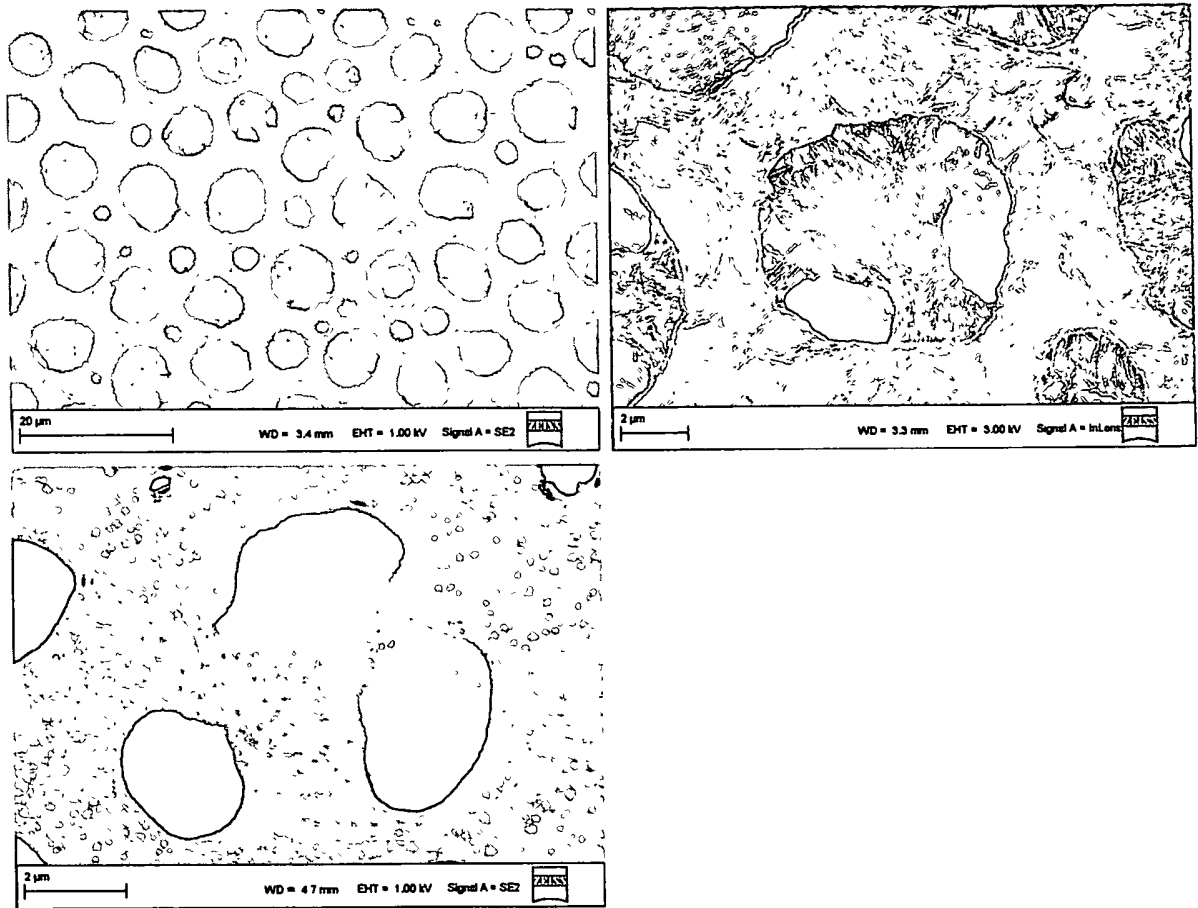
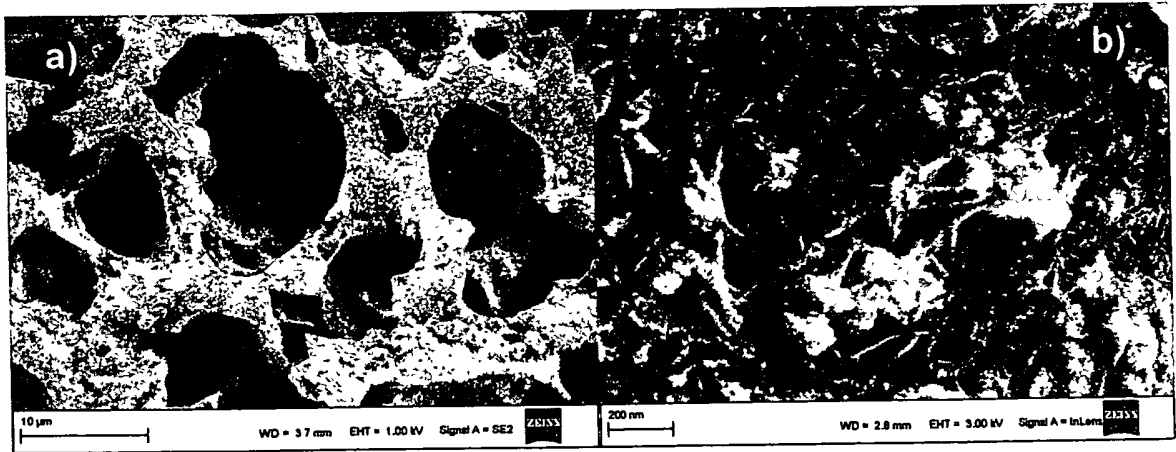


FIG. 6



**FIG. 7**