



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2021 117 567.4**

(22) Anmeldetag: **07.07.2021**

(43) Offenlegungstag: **12.01.2023**

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

(71) Anmelder:

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e. V., 01069 Dresden, DE

(74) Vertreter:

**Rauschenbach Patentanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB, 01187 Dresden,
DE**

(72) Erfinder:

**Zimmerer, Cordelia, 01728 Bannewitz, DE; Putzke,
Sascha, 01737 Tharandt, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

BANIK, Indranil [u.a.]: A closer look into the behavior of oxygen plasma-treated high-density polyethylene. In: Polymer, Vol. 44, 2003, No. 4, S. 1163-1170. - ISSN 0032-3861. DOI: 10.1016/S0032-3861(02)00847-9. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102008479/pdf?md5=8a5c26fe63b5713398cc7839d5b-c01e1&pid=1-s2.0-S0032386102008479-main.pdf> [abgerufen am 2021-08-11]

CHAN, C.-M. ; KO, T.-M. ; HIRAOKA, H.: Polymer surface modification by plasmas and photons. In: Surface Science Reports, Vol. 24, 1996, No. 1-2, S. 1-54. - ISSN 0167-5729 (P); 1879-274X (E). DOI: 10.1016/0167-5729(96)80003-3. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167572996800033/pdf?md5=986753c6faedff516d60ea2e3fd5d97e&pid=1-s2.0-0167572996800033-main.pdf> [abgerufen am 2021-08-11]

CHENG, Wei [u.a.]: Versatile polydopamine platforms: Synthesis and promising applications for surface modification and advanced nanomedicine. In: ACS Nano, Vol. 13, 2019, No. 8, S. 8537-8565. - ISSN 1936-0851 (P); 1936-086X (E). DOI: 10.1021/acsnano.9b04436

LIEBSCHER, Jürgen: Chemistry of polydopamine – Scope, variation, and limitation. In: European Journal of Organic Chemistry, Vol. 2019, 2019, No. 31-32, S. 4976-4994. - ISSN 1434-193X (P); 1099-0690 (E). DOI: 10.1002/ejoc.201900445. URL: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/ejoc.201900445> [abgerufen am 2021-08-11]

LISTON, E. M. ; MARTINU, L. ; WERTHEIMER, M. R.: Plasma surface modification of polymers for improved adhesion: a critical review. In: Journal of Adhesion Science and Technology, Vol. 7, 1993, No. 10, S. 1091-1127. - ISSN 0169-4243 (P); 1568-5616 (E). DOI: 10.1163/156856193X00600

NAGESWARAN, Gomathi ; JOTHI, Lavanya ; JAGANNATHAN, Saravanakumar: Chapter 4: Plasma assisted polymer modifications. In: Non-thermal plasma technology for polymeric materials : applications in composites, nanostructured materials, and biomedical fields. Amsterdam : Elsevier, 2019. S. 95-127. - ISBN 978-0-12-813152-7. DOI: 10.1016/B978-0-12-813152-7.00004-4

ZIMMERER, C. [u.a.]: Umweltschonende Verfahrensalternative zur Kunststoffmetallisierung. In: GAK : Gummi, Fasern, Kunststoffe, Bd. 72, 2019, H. 5, S. 198-204. - ISSN 0176-1625

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden und Bauteile aus selektiv beschichteten Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Verfahrenstechnik und betrifft ein Verfahren, wie es beispielsweise in der Automobilindustrie eingesetzt werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines einfachen und kostengünstigen Verfahrens zur selektiven Beschichtung innerhalb eines Beschichtungsprozesses.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren, bei dem ein Mehrkomponenten-Kunststoffverbund einer Oberflächen-Plasmabehandlung unterzogen wird, und nach der Ober-

flächen-Plasmabehandlung innerhalb der Zeit, in der der Plasmaeffekt für den oder die selektiv zu beschichtenden Kunststoffe zu mindestens 5 % noch unterschiedlich mindestens zu dem nicht zu beschichtenden Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ist und/oder zu mindestens 95 % noch nicht abgeklungen ist, die Beschichtung der gesamten Oberflächen mit einem Haftvermittler und nachfolgend mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt wird, und danach der Haftvermittler und/oder das Beschichtungsmaterial von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt wird.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Verfahrenstechnik und der Polymerchemie und betrifft ein Verfahren zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden, wie es beispielsweise in der Automobilindustrie, in der Architektur, im Leichtbau oder in der Elektronik eingesetzt werden kann, und sie betrifft Bauteile aus selektiv beschichteten Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden, die beispielsweise im Transportwesen, in der Unterhaltungs- und Konsumgüterproduktion, in der Solartechnik, in der Medizintechnik, für die Herstellung von Sensorbauteilen, im Sport und/oder in der Verpackungsindustrie eingesetzt werden können.

[0002] Häufig verlangen optische, ergonomische oder ästhetische Aspekte sowie die Haptik nach Bauteilen, die aus mehreren Materialkomponenten bestehen, aber ein Mehrkomponenten-Fertigteildesign darstellen. Die gezielte Kombination von mehreren Werkstoffen in einem Fertigteile zur Material- und Funktionsintegration ermöglicht eine effizientere Produktionslinie und erschließt gleichzeitig neue Anwendungen.

[0003] Die Mehrheit der Polymermaterialien zeichnet sich durch eine geringe Oberflächenpolarität und -reaktivität, eine weitgehende thermodynamische Nichtmischbarkeit ihrer Schmelzen und eine hohe Triebkraft zur Rekonstruktion ihrer Oberflächen aus. Die haftfeste Verbindung bei Fertigteilen aus verschiedenen Polymeren lässt daher nur eine eingeschränkte Paarung an Polymeren zu. Beispiele für eine bedingte Haftung sind PC/ABS, PP/PE, CA/ABS und PMMA/PS. Die Herstellung der Mehrkomponententeile kann über die bekannten Verfahren der Kunststoffverarbeitung, wie Spritzgießen, Extrusion, Schäumen, Schweißen, und/oder Thermoformen erfolgen.

[0004] Die Verbundhaftung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden stellt eine grundlegende Herausforderung dar, wenn sich die Eigenschaftsprofile der Materialien, insbesondere beim Einsatz verschiedener Materialklassen, voneinander unterscheiden.

Daher kommt es bei unzureichender Materialabstimmung und fehlender Kompatibilität oft zum Versagen der Verbundhaftung.

[0005] Anwendungsseitig erfordert die Fertigteilherstellung immer häufiger, dass die Materialien bezüglich ihrer Oberflächeneigenschaften andere Eigenschaften aufweisen, als dies vom Bulk- oder Volumenmaterial her vorgegeben wird. In der Fertigungstechnik wird dies häufig durch Beschichten erzielt.

Die Beschichtung von polymeren Materialien dient

der Funktionserweiterung, wie beispielsweise durch tribologische, elektrische oder dekorative Funktionalitäten. Auch das Benetzungsverhalten, die Biokompatibilität, Haft- oder easy-to-clean-, Reflexions- und Barriereigenschaften oder auch die Härte oder Kratzfestigkeit stellen anwendungsrelevante Oberflächeneigenschaften dar, die dem Grundmaterial nicht innewohnen. Es werden Materialverbunde aus einem oder mehreren Polymeren mit einer Beschichtung eines weiteren Materials erzeugt.

[0006] Bei den konventionellen Verfahren zur Beschichtung werden Polymeroberflächen häufig einer Vorbehandlung unterzogen. Die Vorbehandlungen sind materialspezifisch und verändern die polymeren Oberflächen so, dass ein stoffschlüssiger Verbund mit dem Material der Beschichtung erreicht werden kann. Für Kunststoffe sind kaum universelle Verfahren zur Vorbehandlung bekannt. Dies macht das Beschichten insgesamt, aber erst recht von Mehrkomponentenverbunden, die an der Oberfläche unterschiedliche Materialien aufweisen, zu einer Herausforderung und erfordert zumeist ein material-spezifisches Verfahren.

[0007] Die Vorbehandlung mit Haftvermittlern (Primern) oder durch Schleifen verbessert die Hafteigenschaften der Oberflächen zum Verbundpartner oder zur Beschichtung. Haftvermittlersysteme sind sowohl wasserbasiert als auch lösemittelbasiert bekannt. Daneben werden erfolgreich Pulverbeschichtungen angewandt.

[0008] Neben der Oberflächenvorbehandlung mit Hilfe eines Haftvermittlers gibt es Verfahren, die mittels einer Lösung verschiedener organischer Verbindungen die Polymeroberfläche anquellen oder selektiv Polymeradditive aus ihr herauslösen und damit eine Verbundhaftung induzieren. Für dekorative Beschichtungen und optische Bauteile sind diese Vorbehandlungsverfahren häufig nicht geeignet.

[0009] Das derzeit prominenteste Beispiel eines biogenen Haftvermittlers ist Dopamin (M. Krogsgaard, et al: Chem. Eur. J. 2016, 22, 844 - 857; J. Liebscher, European Journal of Organic Chemistry, 2019 (31-32), 4976-4994, 2019, <https://doi.org/10.1002/ejoc.201900445>; Jinhong Jiang, et al: Langmuir, 2011, 27, 14180-14187, [dx.doi.org/10.1021/la202877k](https://doi.org/10.1021/la202877k)). Der mit seiner Catecholstruktur aus dem Muschelklebstoff abgeleitete und spontan filmbildende Stoff kann sowohl Materialien mit hoher Oberflächenenergie als auch mit sehr niedrigen Oberflächenenergien, wie z.B. PTFE benetzen, beschichten und funktionalisieren (H. Lee, et al: Science 318, 426 (2007), DOI: 10.1126/science.1147241). Bekannt ist, dass die Funktionalisierung von Oberflächen mit Dopamin sich als Haftgrund für die weitere Bildung von molekularen Mono-(self assembly monolayers - SAM)

SAMs oder Multischichten eignet. Beispiele sind die Abscheidung von Metallfilmen, von bioaktiven oder bioinerten Schichten, von Klebstoffen und von Antifouling-Filmen (W. Cheng, et al: ACS Nano 2019, 13, 8537-8565, DOI: 10.1021/acsnano.9b04436; Q. Huang, et al: Chemical Engineering Journal 387 (2020) 124019, doi.org/10.1016/j.cej.2020.124019; G. Fredi, et al: ACS Omega, 2020, 5, 31, 19639-19653, <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02271>; T. Utech, et al: Nano Express, 2020, <https://doi.org/10.1088/2632-959X/abce05>).

[0010] Die haftvermittelnden Eigenschaften des Dopamins auf Oberflächen mit unterschiedlichsten Eigenschaften, begründen sich durch die vielfältigen Möglichkeiten des Dopamins in Wechselwirkung mit einem anderen Material zu treten. Die Wechselwirkungen reichen von der Bildung chemischer Bindungen (Kovalenz), der Ausbildung von Komplexen, über Wasserstoffbrückenbindungen bis zu Van-der-Waals-Wechselwirkungen. Es besitzt somit ein universelles Potenzial zur Anbindung sowohl zum Grundmaterial als auch zum Beschichtungsmaterial.

[0011] Die Verbundhaftfestigkeiten auf Oberflächen technischer Kunststoffe, die bisher mittels Dopamin erzielt wurden, sind jedoch für hohe mechanische Anforderungen oder starke Belastungen, z.B. durch Temperatur- und Feuchteänderungen, nicht ausreichend.

[0012] Am verbreitetsten zur Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen für eine Beschichtung ist sind Ätzen/Beizen mit Chromschwefelsäure. Eine Chromschwefelsäurebehandlung führt zur Kavemenbildung und Oxidation der Polymeroberflächen und bewirkt eine gute Verbundhaftung für einige Kunststoffe. Aufgrund ihrer gesundheitsschädigenden und umweltschutzbedenklichen Eigenschaften sowie stetiger Verschärfung gesetzlicher Vorgaben besitzt dieses Verfahren keine dauerhafte Perspektive und wird in den nächsten Jahren rechtlich nicht mehr zur industriellen Anwendung empfohlen oder zugelassen werden (C. Zimmerer, et al: GAK : Gummi Fasern Kunststoffe 72 (2019)5, 198-204).

[0013] Ein weiteres etablierte Verfahren zur Vorbehandlung von Kunststoffoberflächen stellt die Plasmabehandlung dar. Werden in einer Plasmabehandlung niedermolekulare Fragmente des Substratpolymers oder ähnlich strukturierte, aber höher funktionalisierte, niedermolekulare Verbindungen auf die Polymeroberfläche aufgebracht und dort verankert oder vernetzt, wird dieser Prozess als Plasmapolymersation bezeichnet. Es werden entweder strukturaufbauende Oberflächenfunktionalisierungen durch Einwirken von Plasmen oder Koronen oder strukturaufbauende Plasmapolymersationen

verknüpft. Limitierend wirkt hier die Inkompatibilität vieler - auch strukturähnlicher - Polymere.

[0014] Vorbehandlungen mit Plasmen, Koronen, durch ein Beflammen oder UV-Licht-Behandlung führen in vielen Fällen zu einer Aktivierung der Kunststoffoberflächen, die über den Einbau funktioneller Gruppen die Oberflächenpolarität erhöht und kristalline Domänen zerstört. Der Plasmaeffekt wirkt ca. 5-50 nm in der Substratoberfläche. Bei z.B. höheren Temperaturen können dickere Schichten im Polymer modifiziert werden.

[0015] Plasmaprozesse werden vielfach auf Kunststoffoberflächen eingesetzt, um diese zu reinigen, zum Aktivieren, Modifizieren, Veraschen, Aufrauen, Vernetzen, Verändern der Kristallinität, Polymerisieren, Verändern der Gleiteigenschaften, Verändern von mechanische oder elektrischen Eigenschaften, zur Erzeugung von schmutzabweisenden Oberflächen, zum Schutz vor Entflammen oder zum Sterilisieren (E.M. Liston, et al: Journal of Adhesion Science and Technology, 7:10, 1091-1127, DOI: 10.1163/156856193X00600).

[0016] Mit Hilfe der Plasmatechnologie ist es möglich, nahezu jede Oberflächeneigenschaft gezielt zu modifizieren. Die bekannten Plasmaprozesse umschließen beispielsweise DC, DC-gepulste, Hochfrequenz- und Mikrowellenplasmaanwendungen, Atomic Layer Deposition (ALD), Ionenimplantation, Magnetronspütern, High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS), Plasma Spraying, Plasmapolieren, Plasma Ion Assisted Deposition (PIAD), Plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD), Atmosphärendruckentladungen (DBD, Plasmajet) u.a..

[0017] Der Einsatz der Plasmatechnologie ist industriell weit verbreitet und seit Jahren etabliert. Es werden Niederdruck- (ca. 50 bis 10 kPa) und Atmosphärendruckanlagen genutzt. Die Technologie ist wirtschaftlich, gut in bestehende Produktionsabläufe zu implementieren und umweltfreundlich. Sie eignet sich sowohl für Klein- als auch Großserienproduktion.

[0018] Die Plasmabehandlung für polymere Substratmaterialien bietet, im Vergleich mit nasschemischen Beizverfahren oder kovalenter Oberflächenmodifizierung mehrere Vorteile. Es werden unter Erhaltung der Volumencharakteristik lediglich die Oberflächeneigenschaften verändert. Aggressive Reaktionsmedien oder flüssige Prozesshilfsmittel sind nicht notwendig und eine Vielzahl an Spülschritten kann eingespart werden, da der Prozess an der trockenen Oberfläche durchgeführt wird.

[0019] Bei der Plasmabehandlung wird im Vergleich mit anderen Vorbehandlungsmethoden eine schnell-

ere Oberflächenmodifizierung in einer sehr dünnen, hochfunktionalisierten Schicht erzielt. Es lassen sich 3D- oder poröse Formteile gleichmäßig modifizieren.

[0020] Die Plasma-Kenngrößen wie Art des eingesetzten Gases, erzeugte Speziesarten und -dichten, deren Temperatur und ihre Energieverteilung bewirken komplexe chemische Reaktionspfade in der Polymeroberfläche. Die Vielzahl von Einstellmöglichkeiten bietet umfangreiche Funktionalisierungsarten (Nageswaran, G., et al: Non-Thermal Plasma Technology for Polymeric Materials, (2019) 95-127. doi:10.1016/b978-0-12-813152-7.00004-4).

[0021] Inertgas-Plasmen nutzen vorzugsweise Helium, Neon oder Argon. Als Effekte werden hauptsächlich das Reinigen, Aufrauen oder Ätzen durch Materialabtrag sowie chemische Reaktionen der Wasserstoffabstraktion, des Kettenbruchs und der Radikalbildung an der Polymeroberfläche erreicht. Folgereaktionen können Vernetzungsreaktionen und die Bildung ungesättigter Spezies sein. Dabei ist zu beobachten, dass im Anschluss an eine Plasmabehandlung unter nachträglicher Einwirkung von Sauerstoff zusätzlich sauerstoffhaltige Spezies an der Oberfläche eingebaut werden.

[0022] Sauerstoff-Plasmen und sauerstoffhaltige Verbindungen in Plasmen werden hauptsächlich eingesetzt, um organische sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, wie z.B. Hydroxylgruppen (C-OH), Keto- gruppen (C=O), Carboxylgruppen (COOH) und Peroxide (C-O-O-) in die Polymeroberfläche einzuführen. Ein Nebeneffekt ist ein Ätzen der Oberfläche durch die Bildung von niedermolekularen und teilweise flüchtigen Verbindungen, die mit einem Materialabtrag einhergeht.

[0023] Wasserdampf-Plasmen funktionalisieren die Oberfläche hauptsächlich mit Hydroxylgruppen.

[0024] Stickstoff-Plasmen und Plasmen, bei denen stickstoffhaltige Verbindungen eingesetzt werden, funktionalisieren die Oberfläche mit stickstoffhaltigen Verbindungen, z.B. primären, sekundären, tertiären Aminen.

[0025] Halogen-Plasmen werden ebenfalls als reaktive Verfahrensvarianten eingeordnet, da sie die Oberflächen vernetzen können oder zum Abbau der polymeren Ketten führen. Eine Funktionalisierung mit Halogenen kann induziert werden. Typische Vertreter für Halogengase sind Fluor und Chlor.

[0026] Begleitet werden alle genannten Oberflächeneffekte durch eine Verringerung der materialeigenen Kristallinität, die durch die thermische Historie und den Formgebungsprozess bei der Herstellung bestimmt wird und die von der in der Volumenphase abweichen kann.

[0027] Remote-Plasma bezeichnet eine Variante der Plasma-Prozessführung, wobei die Substrate außerhalb der direkten Plasmazone positioniert werden.

In der direkten Plasmazone dominiert die kinetische Wechselwirkung der Plasmaspezies mit der Substratoberfläche. Es können sogenannte weak boundary layers (schlechtgebundene Schichten) entstehen, die die Verbundhaftfestigkeit und die Lebensdauer eines anschließend erzeugten Verbundes stark verringern können (Weikart, C.M. et al: J. Polym. Sci. A Polym. Chem., (2000) 38, 17, 3028-3042. doi:10.1002/1099-0518).

[0028] Zur Erzeugung von reaktionsfähigen Gruppen auf inaktiven Polymeroberflächen sind reaktive Spezies mit niedrigen kinetischen Energien erwünscht. Diese befinden sich vorrangig im Bereich außerhalb der direkten Plasmazone. Im remote-Plasma werden kaum sekundäre Plasmaeffekte, wie z.B. die Bildung von UV-Licht (Photonen), erwartet. Die resultierende Oberflächenfunktionalität bei remote-Plasmabehandlungen ist das Ergebnis aus dem Zusammenspiel einer Vielzahl an Einflussfaktoren, von denen die Beschichtungsparameter nur eine Untermenge darstellen. Letztendlich wird der Erhalt der gewünschten Funktionalitäten neben dem Substrat auch vom Zustand der Plasmaanlage bestimmt.

[0029] Der Plasmaeffekt in der Oberfläche des Polymers ist zeitlich nicht stabil und klingt in Abhängigkeit vom Material, der Art des applizierten Plasmas, der Intensität der Plasmabehandlung und den Lagerbedingungen ab (A. Vesel, et al: Jamova cesta 39, 1000 Ljubljana, Slovenia).

[0030] Die Polymeroberfläche erholt sich. Das Abklingen des Plasmaeffektes variiert zwischen wenigen Minuten und mehreren Monaten. Für Elastomere ist die Abklingkurve besonders steil und bereits nach einer Stunde ist kein Plasmaeffekt mehr nachweisbar.

[0031] Phänomenologisch wird die Erholung mit der Beweglichkeit der Polymerketten und der Migration von niedermolekularen Verbindungen an die Oberfläche erklärt. Die Erholung hängt weiterhin von den Umgebungsbedingungen, wie einer Lagerung im Vakuum, einer speziellen Gas- oder Flüssigumgebung, der Temperatur, der Feuchte und der Einwirkung von Licht ab (Van Deynse, A., et al: Surface and Coatings Technology, (2014) 258, 359-367. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.08.073).

[0032] Die Eigenschaft von Polymeren, sich nach einer Plasmabehandlung zu erholen, kann sehr unterschiedlich ausgeprägt sein (M. Morra, et al: The Journal of Adhesion, (1990) 33:1-2, 77-88, DOI: 10.1080/00218469008030418).

Es werden zwei Grenzvarianten beim Erholungseffekt beobachtet:

- 1) Polymere erholen sich sehr schnell, wobei der Zustand vor der Plasmabehandlung vollständig zurückgebildet wird,
- 2) Polymere zeigen eine sehr langsame Erholung und erreichen den initialen Zustand nicht wieder.

[0033] Das Ansprechverhalten der Polymere zur Erholung ist beeinflussbar. Eine gezielte Vernetzung oder Erhöhung der Kristallinität in der Polymeroberfläche lässt das Polymer sich langsamer erholen (Banik, I., et al: Polymer, (2003) 44(4), 1163-1170. doi: 10.1016/s0032-3861(02)00847-9; Chan, C.-M., et al: Surface Science Reports, (1996) 24(1-2), 1-54. doi:10.1016/0167-5729(96)80003-3).

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, höhere molare Massen des Polymers einzusetzen. Bei vergleichbarer Plasmabehandlung des gleichen Polymergrundgerüsts zeigt ein hochmolekularer Typ bei gleicher Erholungsbehandlung eine geringere Neigung zur Wiederherstellung der ursprünglichen Oberflächeneigenschaften als ein niedrigmolekularer Typ.

Weiterhin kann eine mehrfache Plasmabehandlung zur Sättigung an funktionellen Gruppen im oberflächennahen Bereich führen. Die starken intermolekularen Wechselwirkungen in der Schicht erschweren dabei die Rückbildung der ursprünglichen Polymeroberfläche und stabilisieren den Plasmaeffekt.

[0034] Von zunehmendem Interesse für Anwendungen ist die Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden, wobei dabei die Beschichtung entweder vollständig oder partiell und selektiv durchgeführt werden soll.

Da die Verbundhaftung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden einerseits untereinander und andererseits insbesondere zu Oberflächenbeschichtungen aufgrund der Eigenschaften der Kunststoffe eine große Herausforderung ist, sind hier zusätzliche Schwierigkeiten für Oberflächenbehandlungsverfahren und Beschichtungsverfahren zu überwinden.

[0035] Partielle Beschichtungen auf Kunststoffen lassen sich über zwei prinzipielle Wege erreichen.

(1) Partielles Abdecken der Oberfläche während der Vorbehandlung, z.B. einer Plasmabehandlung, durch Schablonen, Masken oder Klebefolien, wie Hochleistungskunststofffolien aus Polyimid (C. Padeste, et al: Polymer Micro- and Nanografting, 2015). Der blockierte Substratoberflächenbereich ist für eine weitere Beschichtung ungeeignet.

(2) Ein direkter Applikationsprozess, z.B. durch partielles Bedrucken mit Funktionsmolekülen, Tinten oder Lacken.

Partielle Beschichtungen können sowohl auf einzelne Kunststoffe als auch auf Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde aufgebracht werden.

[0036] Gemäß der WO 2008/119359 A1 ist die partielle Laserbelichtung zur chemischen Modifizierung eines Kunststoffoberflächenareales in einem Säure- oder Laugenbad oder in organischen Lösemitteln bekannt, um das Anhaften von sogenannten Keimpartikeln (Palladium oder Palladium-komplexe) im Bereich der modifizierten Oberfläche zu erreichen. Neben der chemischen Oberflächenmodifizierung werden in den belichteten Bereichen gleichzeitig Vertiefungen erzeugt. Waschprozesse dienen zum Entfernen der Säure- oder Laugenreste sowie von Resten organischer Lösemittel auf der Oberfläche. Die Keimpartikel werden in unbelichteten und damit unmodifizierten Arealen der Oberfläche abgewaschen.

[0037] Vorteil der Erfindung ist, dass keine speziellen Additive dem Polymer beigemischt werden müssen.

[0038] Ebenfalls ohne Additivzusatz im Polymervolumenanteil kommt das in US 2010/0190290 A1 beschriebene Verfahren aus. Es wird ein wasserlösliches Opferpolymer aufgetragen und anschließend partiell von der Oberfläche entfernt. Es kommt zur Strukturbildung in der Opferpolymerschicht. Freigelegte Oberflächenbereiche werden im Anschluss metallisiert. Danach wird das Opferpolymer von der Oberfläche entfernt. Nur der Oberflächenbereich, der vorab durch Strukturbildung vom Opferpolymer befreit wurde, bleibt als metallisierter Bereich zurück.

[0039] Nach der US 2017/9797043 B1 werden dem Kunststoff spezielle lasersensitive Partikel zugesetzt. Die Bestrahlung erfolgt auf den zu metallisierenden Bereichen und interagiert mit den lichtaktiven Partikeln in der Oberfläche. Prozesse dieser Art werden im Allgemeinen als Laser Direct Structuring (LDS) bezeichnet.

Nachteile dieser Verfahrensklasse sind ihre hohen Kosten und das die Partikel dem gesamten Komponentenvolumen zugesetzt werden müssen, obwohl sie nur an der Oberfläche benötigt werden.

Nachteilig ist weiterhin, dass durch das lichtaktive Additiv die Volumeneigenschaften der Kunststoffkomponente stark verändert werden. Somit wird das Erreichen der Anforderungen an die Haftfestigkeit zur zweiten und weiteren Verbundkomponenten bei der partiellen Beschichtung von Mehrkomponentenverbunden erschwert.

[0040] Gemäß EP 0693138 B1 werden dem Kunststoff Metalloxidpartikel mit Massenanteilen von 0,2-30 Vol.-% zugemischt und mittels Excimerlaser bestrahlt und anschließend in einem chemischen Abscheideprozess mit Metall überschichtet. Eine

thermische Nachbehandlung führt schließlich zur hafftesten Verbundbildung. In ähnlicher Weise lassen sich, wie in US 2004/0241422 A1 gezeigt, auch Spinellstrukturen nutzen.

[0041] Ein weiteres Beispiel für eine additive Prozessführung ist in der WO 2014/187340 A1 offenbart. Es wird ein Verfahren beschrieben, in welchem dem Kunststoff dotiertes Zinnoxid zugemischt. Der partielle Abtrag der Kunststoffteilerfläche legt die zugemischten dotierten Zinnoxidpartikel frei und ermöglicht in diesen Bereichen die katalysierte chemische Metallabscheidung. Die Freilegung der Partikel kann im einfachsten Fall durch einen mechanischen Abtrag erfolgen. Ebenso lässt sich ein Materialabtrag, wie gezeigt, mittels Laserbehandlung erzielen, wobei gleichzeitig die Reduktion von Zinnoxidpartikeln zum metallischen Zinn erfolgen kann.

[0042] US 2014/0290530 A1 beschreibt als weitere Verfahrensvariante das Dispergieren eines gemischten Metalloxids im Kunststoff und anschließender partieller, laserbasierter Reduktion zum Metall, um danach partiell zu metallisieren. Die chemische Metallisierung findet im Bereich der reduzierten, belichteten Bereiche auf dem Kunststoffteil statt. Alternativ kann das gemischte Metalloxid dem Bindemittel einer Tinte zugegeben und diese partiell auf dem Kunststoff aufgetragen werden. Nach der Bestrahlung haben sich im Bereich der applizierten Tinte Metallpartikel gebildet, die die chemische Metallisierung in den Oberflächenbereichen ermöglichen. Die partielle Metallisierung erfolgt so lediglich im Bereich der aufgetragenen Tinte.

[0043] Als bisher nachteilig im Bereich der partiellen Beschichtungsverfahren ergab sich, dass ein hoher Aufwand zum Aufbringen der Masken, der masken-äquivalenten Oberflächenabdeckung oder der direkten Oberflächenmodifizierung benötigt wird. Die Verfahren, die zur lokalen Aktivierung der Oberflächen Laserbehandlungen benötigen, sind häufig auf planare 2D-Bauteile beschränkt. Bei Bauteilen, die mit 3D-komplexer Formgebung hergestellt worden sind, sind homogene Aktivierungen begrenzt einsetzbar, da sich 3D-Geometrien oft nicht ausreichend abdecken lassen (Tacken, R. A., et al: From International Conference on Multi-Material Micro Manufacture, 3rd, Borovets, Bulgaria, Oct. 3-5, 2007 (2007), 135-138). Die Randzone der Beschichtung wird nicht exakt ausgebildet (Schatteneffekte) und kompliziertes Maskendesign oder geringe Prozessstabilitäten genügen den technischen Anforderungen nicht ausreichend.

[0044] Selektive Beschichtungen sind materialbasiert. Sie erfordern Zwei- oder Mehr-Komponentenverbunde als Substratmaterialien, wobei eine der Komponenten beschichtet wird und die andere oder anderen Komponenten unbeschichtet bleiben. Die

Beschichtungsgrenze wird somit durch die Materialgrenzschicht zwischen den Komponenten gebildet.

[0045] Folglich umfasst die Prozessstrategie die Applikation von selektiv wirksamen Lacken. Der Lack ist speziell auf eine der Komponenten optimiert und gewährleistet nur auf ihr eine ausreichende Benetzung und Haftung. Das Beschichtungsverfahren umfasst sowohl den Auftrag fester als auch flüssiger und gelöster Stoffe. Ebenfalls möglich ist eine Abscheidung aus der Gasphase. Selektive Beschichtungsverfahren lassen sich in additive und subtraktive gliedern.

[0046] Bei den additiven Verfahren erfolgt die Beschichtung nur an vorbestimmten Flächen. Typische Verfahren zur Beschichtung sind z.B. Besprühen, Bedampfen, Besputtern über Masken oder Schablonen oder auch mittels direkter Schreibprozesse.

[0047] Bei subtraktiven Verfahren wird ein bereits abgeschiedenes Material selektiv von einem Flächenanteil abgelöst. Literaturbekannte subtraktive Verfahren nutzen die Laserablationstechnik oder die Photolithographie mit anschließendem Ätzprozess, um bestimmte Bereiche von der zuvor homogen aufgetragenen Beschichtung partiell wieder abzulösen. Nachteile der Verfahrensklasse sind der Einsatz toxischer Verbindungen, wie z.B. Chrom-Schwefelsäure, zum Ätzen oder Beizen sowie der Materialabfall beim Abtragen.

Erzeugen lassen sich selektiv beschichtete Kunststoffverbunde durch die Kombination unterschiedlich ätz- oder chemisch modifizierbarer Kunststoffe. Der Kunststoff mit einer stärkeren Ätzbarkeit zeigt deutlich größere Oberflächenveränderungen und kann anschließend hafftest beschichtet werden (EP 1682694 A1, WO 2012/83007 A2, WO 2012/118875 A2, US 2012/235436 A1).

[0048] Intensive Bemühungen wurden im Bereich der Kunststoffgalvanik beim selektiven Beschichten von PC/ABS-PC-Verbunden unternommen, wobei die ABS-haltige Komponente durch die Beize stark angegriffen wird, während sich PC kaum verändert. Die geätzten ABS-Oberflächen besitzen Kavernen und durch Oxidation entstandene funktionelle Gruppen, die eine haffteste Verbindung zu dem Beschichtungsmaterial Metall gewährleisten. Die direkte selektive Oberflächenveränderung kann neben dem chemischen Ätzen auch durch Sandstrahlen oder Schleifen erfolgen. Ein derart modifiziertes PC/Polyestermaterial zur Erzielung einer selektiven Metallisierung wird in WO 2013/01053 A1 beschrieben.

[0049] Anwendbar sind diese Verfahren, wenn zwischen den Materialkomponenten ausreichend große

Unterschiede bezüglich ihres Ansprechverhaltens zur Oberflächenmodifizierung auftreten.

[0050] Nachteilig bei den genannten Verfahren zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden ist, dass es zu unscharfen Abrisskanten kommt und die Komponente, die nicht beschichtet werden soll, angegriffen oder getrübt wird.

Deshalb lassen sich diese Verfahren, insbesondere bei transparenten Komponenten wie PC oder PMMA, bisher nicht zufriedenstellend einsetzen.

Eine ebenfalls bekannte Prozessgestaltung ist die Beimischung von Additiven zu einer der Komponenten (D. Filonov, et al: Rapid Research Letters (2019), 13(6), DOI:10.1002/pssr.201800668; Z. Jihai, et al: Advanced Materials Interfaces (2017), 4(23), n/a. Language: English, Database: CAPLUS, DOI: 10.1002/admi.201700937).

[0051] Das Additiv bewirkt entweder direkt eine Verträglichkeitsvermittlung zur nachfolgenden Beschichtung oder bedingt die notwendigen Unterschiede zwischen den Komponenten für eine selektive Vorbehandlung. Durch das Additiv wird eine Vorbehandlung somit nur auf einer der Komponentenoberflächen wirksam.

[0052] EP 2 265 747 A1 offenbart ein Verfahren für eine selektive Beschichtung, wobei einer Kunststoffkomponente ein Katalysatorgift zugemischt wird. Das Katalysatorgift, 2-Mercaptobenzothiazol, verhindert die anschließende Beschichtung mit Metall im Bereich der mit dem Additiv ausgestatteten Komponente.

[0053] Nachteilig ist die für die Wirksamkeit notwendige, vergleichsweise hohe Dosiermenge des Additives, um wirksam zu werden. Es verändert außerdem die Volumen- und Verarbeitungseigenschaften des Kunststoffes.

[0054] Ein weiterentwickeltes Beispiel stellt die Zumischung von CaCO_3 zur Kunststoffoberfläche dar. Das CaCO_3 lässt sich durch einen anschließenden Löseprozess aus der Oberfläche entfernen und hinterlässt eine aufgeraute Oberfläche, wie in DE 10 2016 124439 A1 offengelegt wird. Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist, dass nicht die gesamte Volumenphase des Kunststoffes gefüllt werden muss, sondern die Platzierung der CaCO_3 -Partikel bei der Formgebung in Oberflächennähe erfolgt.

[0055] Das nach WO 2016/146332 A1 veröffentlichte subtraktive Verfahren zur selektiven Metallisierung von butadienhaltigen Kunststoffbereichen in einer Bauteiloberfläche, dass auch Kunststoffbereiche ohne Butadien enthält, basiert auf der materialselektiven Wirkung einer Beiz- sowie einer alkalischen Spüllösung. Die Beizlösung aus

Chromschwefelsäure greift ortsselektiv die butadienhaltigen Oberflächengebiete an und erzeugt eine ausgeprägte Kavernenbildung. Nach der Aktivierung der Oberfläche durch eine saure Pd/Sn-haltige Lösung wird alkalisch gespült. Die Spüllösung wirkt in den Kunststoffbereichen ohne Butadien ablösend auf die abgeschiedenen Katalysatorkeime. Die derart partiell verminderte Konzentration an Katalysatorkeimen führt im Beschleunigerbad auf den beiden Kunststoffmaterialien zu unterschiedlichen, relativen Abscheidegeschwindigkeiten des Metalls. Nachteilig an dem Verfahren ist die Nutzung der umstrittenen Chromschwefelsäure, die bereits seit 2017 für eine technische Nutzung stark eingeschränkt ist und zukünftig verboten sein wird (<https://echa.europa.eu/de/substances-restricted-underreach//detail/details/0b0236e1807e2bc1>, Internet/Stand: 26.02.2021).

[0056] Subtraktiv wirkt ebenfalls das in WO 2011 /098428 A1 offenbarte Verfahren, bei dessen Prozessführung eine Ultraschallbehandlung genutzt wird, um über die unterschiedlichen Haftfestigkeiten der durch chemische Metallisierung aufgetragten Metallfilme eine Flächenselektion bei der anschließenden galvanischen Metallisierung zu erzielen.

[0057] Die Morphologie und Topographie von Oberflächen lässt sich beispielsweise mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (HR- SEM), Transmissions-Rasterelektronenmikroskopie (STEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM), Profilometrie, Weißlichtinterferometrie und Lichtmikroskopie mit 3D-Funktion ermitteln (J.M. Grace et al: Journal of Dispersion Science and Technology, (2003) 24:3-4, 305-341; Awaja, F. et al: Progress in Polymer Science, (2009) 34(9), 948-968. doi:10.1016/j.progpolymsci.2009.04.007).

[0058] Der Kontaktwinkel oder Randwinkel ist definiert als der Winkel, der bei einer seitlichen Projektion eines liegenden Tropfens auf der Substratoberfläche zwischen der Tangente an der Tropfenkontur und der Grenzlinie des Tropfens zur Substratoberfläche im Dreiphasenpunkt gemessen wird.

Testtinten dienen zur Abschätzung der Oberflächenenergie von Festkörpern. Zieht sich die Testtinte nach dem Auftrag auf der Oberfläche zusammen, so ist die Oberflächenenergie des Festkörpers geringer als die der Tinte. Bleibt die Benetzung erhalten, so ist die Oberflächenenergie des Festkörpers im Vergleich zur Testtinte gleich oder größer. Die Anwendung von Testtintenserien mit abgestufter Oberflächenenergie lässt eine grobskalige Ermittlung der Oberflächenenergie des untersuchten Materials zu.

[0059] Molekularsensitive spektroskopische Methoden bilden die Struktur und die Wechselwirkungen

zwischen Atomen und Molekülen ab. Solche Verfahren sind die oberflächensensitive, hoch-auflösende Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), flankiert von der Infrarot- und Ramanspektroskopie. Weitere Informationen zu Kristallebenen und zur Struktur von Elementarzellen werden durch die Röntgendiffraktometrie (XRD) gewonnen. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) bildet lateral-hochauflösende Materialkontraste ab. Über die Strukturaufklärung lassen sich Schlüsse zu Reaktionspfaden ziehen und Haftfestigkeitsphänomene grundlegend erklären.

[0060] Mechanische Eigenschaften der Oberflächen lassen sich im mikroskopischen und submikroskopischen Maßstab mittels Mikroindenter und Nanoindenter untersuchen.

[0061] Die Haftkräfte zwischen beschichteten Substraten lassen sich als Schälhaftung, Scherfestigkeit und Zugfestigkeit über eine Vielzahl von mechanischen Testmethoden ermitteln. Derartige Prüfverfahren sind beispielsweise der Klebeband-Abzugstests (auch in Kombination mit einem Gitterschnitt), Zugversuche, Stirnabzugsversuche, Biege- und Torsionstests sowie Scher- und Kerbschlagtests. Neben den genannten Testverfahren werden auch Temperaturwechseltests, Klimatests sowie Dauerfestigkeitsversuche durchgeführt und es können mittels Zeitstandsversuch Kriechvorgänge beobachtet werden.

[0062] Nachteilig bei den Lösungen des Standes der Technik ist, dass die Selektivität der Beschichtung bei Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden sehr gering ist und nur für wenige Materialpaarungen von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden überhaupt möglich ist.

[0063] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines einfachen und kostengünstigen Verfahrens zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden innerhalb eines Beschichtungsprozesses, und in der Angabe von Bauteilen aus Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden, die mit einer großen Anzahl und Vielfalt von Kunststoffen mit hoher Selektivität der Beschichtung vorhanden sind.

[0064] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche, wobei die Erfindung auch Kombinationen der einzelnen abhängigen Ansprüche im Sinne einer und-Verknüpfung einschließt, solange sie sich nicht gegenseitig ausschließen.

[0065] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden wird ein Mehrkomponenten-

Kunststoffverbund eingesetzt, der aus mindestens zwei Kunststoffen und mit oder ohne nichtpolymeren Komponenten an mindestens einer Oberfläche des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes besteht, wobei der oder die selektiv zu beschichtenden Kunststoffe entweder ein höheres Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung und/oder ein geringeres Abklingverhalten des Plasmaeffektes der Oberflächen-Plasmabehandlung als der oder die anderen Kunststoffe im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund aufweist, der gesamte Mehrkomponenten-Kunststoffverbund einer Oberflächen-Plasmabehandlung unterzogen wird, und nach der Oberflächen-Plasmabehandlung innerhalb der Zeit, in der der Plasmaeffekt für den oder die selektiv zu beschichtenden Kunststoffe zu mindestens 5 % noch unterschiedlich mindestens zu dem nicht zu beschichtenden Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ist und/oder zu mindestens 95 % noch nicht abgeklungen ist, die Beschichtung der Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes mit einem Haftvermittler durchgeführt wird, und nachfolgend, unabhängig von dem Vorhandensein des Plasmaeffektes auf den Kunststoffoberflächen, die Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt wird, wobei im Falle des Vorhandenseins von Haftvermittler und/oder Beschichtungsmaterial auf den nicht zu beschichtenden Oberflächen diese vor oder nach der Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial gereinigt und der Haftvermittler allein oder zusammen mit dem Beschichtungsmaterial von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt wird.

[0066] Vorteilhafterweise werden als Kunststoffe für Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde synthetischen oder biobasierten Polymere, Thermoplaste, Duromere, Elastomere oder Verbundwerkstoffen mit nichtpolymeren Komponenten, wie Glasfasern, eingesetzt.

[0067] Ebenfalls vorteilhafterweise werden Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mehr als zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes eingesetzt.

[0068] Weiterhin vorteilhafterweise wird die Oberflächen-Plasmabehandlung mittels DC, DC-gepulste, Hochfrequenz- und Mikrowellenplasmaanwendungen, Atomic Layer Deposition (ALD), Ionenimplantation, Magnetronspütern, High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS), Plasma Spraying, Plasmapolieren, Plasma Ion Assisted Deposition (PIAD), Plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD) oder Atmosphärendruckentladungen (DBD, Plasmajet) durchgeführt.

[0069] Und auch vorteilhafterweise wird als selektiv zu beschichtender Kunststoff ein Kunststoff einge-

setzt, bei dem der Plasmaeffekt zu mindestens 10 %, noch vorteilhafterweise zu 20 bis 100 %, noch vorteilhafterweise zu 60 bis 100 % noch unterschiedlich zu dem mindestens anderen Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ist.

[0070] Vorteilhaft ist es auch, wenn als selektiv zu beschichtender Kunststoff ein Kunststoff eingesetzt wird, bei dem der Plasmaeffekt zu mindestens 90 %, noch vorteilhafterweise zu 10 bis 80 %, noch vorteilhafterweise zu 20 bis 50 % noch nicht abgeklungen ist.

[0071] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Beschichtung der Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes mit Haftvermittlern und/oder mit dem Beschichtungsmittel mittels Tauchen, Sprühen, Rakeln, Auftropfen, Spin-coaten, elektrochemische Abscheidung oder Langmuir-Blodgett-Abscheidung durchgeführt wird.

[0072] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Beschichtung der Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes mit einem Haftvermittler durchgeführt wird, wobei als Haftvermittler Dopamin, Tanninsäure, Dehydroascorbinsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Kaffeesäure und/oder Norepinephrin eingesetzt werden.

[0073] Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt wird, wobei als Beschichtungsmaterial metallische Materialien in Form von Metallen, Metalllegierungen oder Metallmischungen eingesetzt werden.

[0074] Vorteilhaft ist es auch, wenn vor der Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial die zu beschichtenden Oberflächen gereinigt und der Haftvermittler von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt wird.

[0075] Von Vorteil ist es auch, wenn die Reinigung mittel Waschen, vorzugsweise mit wässrigen Lösungsmitteln oder mit Wasser, durchgeführt wird.

[0076] Ebenfalls von Vorteil ist es, wenn die Waschungen mindestens 5 min, ein- bis fünfmal und mit Wasser durchgeführt werden.

[0077] Bei den erfindungsgemäßen Bauteile aus selektiv beschichteten Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden besteht der Mehrkomponenten-Kunststoffverbund an mindestens einer Oberfläche aus mindestens zwei Kunststoffen und mit oder ohne nichtpolymeren Komponenten, wobei der mindestens eine selektiv zu beschichtende Kunststoff entweder ein höheres Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung und/oder ein geringeres Abklingverhalten des Plasmaeffektes der

Oberflächen-Plasmabehandlung, als der mindestens eine andere Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund aufweist, und der mindestens eine selektiv zu beschichtenden Kunststoff mit einem Haftvermittler und einem Beschichtungsmaterial beschichtet ist, und der mindestens weitere selektiv nicht zu beschichtende Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund an der Oberfläche unbeschichtet ist, und wobei die Kanten der Beschichtung mindestens in Richtung des unbeschichteten Kunststoffes homogen, ohne Abrisskanten und mit hoher Gleichmäßigkeit vorliegen.

[0078] Vorteilhafterweise weisen die Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mindestens zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes und mit einer selektiven Beschichtung Verbundstellen zwischen den Kunststoffen an der Oberfläche auf, die gerade und/oder gekrümmt verlaufende Linien bilden, und die Kanten der Beschichtung verlaufen entlang den Verbundstellen zwischen den Kunststoffen.

[0079] Ebenfalls vorteilhafterweise liegen die Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mindestens zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes und mit einer selektiven Beschichtung vor, bei denen ein Kunststoff an der Oberfläche den mindestens zweiten Kunststoff des Verbundes teilweise oder vollständig umgibt.

[0080] Mit der vorliegenden Erfindung wird es erstmals möglich, ein einfaches und kostengünstiges Verfahren zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden innerhalb eines Beschichtungsprozesses anzugeben, und Bauteile aus Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden anzugeben, die mit einer großen Anzahl und Vielfalt von Kunststoffen mit hoher Selektivität der Beschichtung vorhanden sind.

[0081] Erreicht wird dies durch ein Verfahren zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden, bei dem ein Mehrkomponenten-Kunststoffverbund eingesetzt wird, der aus mindestens zwei Kunststoffen und mit oder ohne nichtpolymeren Komponenten an mindestens einer Oberfläche des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes besteht.

[0082] Als Kunststoffe für Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde werden vorteilhafterweise synthetische oder biobasierte Polymere, Thermoplaste, Duromere, Elastomere oder Verbundwerkstoffe mit nicht polymeren Komponenten eingesetzt.

[0083] Ebenfalls vorteilhafterweise werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mehr als zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes eingesetzt.

[0084] Der erfindungsgemäß eingesetzte Mehrkomponenten-Kunststoffverbund wird dann einer Oberflächen-Plasmabehandlung unterzogen. Dabei ist es erfindungswesentlich, dass der Mehrkomponenten-Kunststoffverbund vollständig oder zumindest an den Oberflächen, die mindestens auch selektiv beschichtet werden sollen, vollständig mit dem gleichen Oberflächen-Plasma unter gleichen Bedingungen in einem Arbeitsschritt behandelt wird.

[0085] Eine erfindungsgemäße Oberflächen-Plasmabehandlung kann vorteilhafterweise mittels DC, DC-gepulste, Hochfrequenz- und Mikrowellenplasmaanwendungen, Atomic Layer Deposition (ALD), Ionenimplantation, Magnetronspütern, High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS), Plasma Spraying, Plasmapolieren, Plasma Ion Assisted Deposition (PIAD), Plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung (PECVD), Atmosphärendruckentladungen (DBD, Plasmajet) durchgeführt werden.

[0086] Eine Oberflächen-Plasmabehandlung führt grundsätzlich zu einer deutlich stärkeren Erhöhung der relativen Oberflächenenergien und zu einer Veränderung des Benetzungsverhaltes der Oberflächen.

Daran ist auch das unterschiedliche Ansprechverhalten der Kunststoffoberflächen und ebenfalls das Abklingverhalten feststell- und messbar.

[0087] Erfindungsgemäß ist weiter die Auswahl der eingesetzten Kunststoffe im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund sowohl für die selektiv zu beschichtenden Kunststoffe als auch für die nicht zu beschichtenden Kunststoffe von besonderer Bedeutung.

Die Auswahl der Kunststoffe im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund muss danach erfolgen, dass die zu beschichtenden und nicht zu beschichtenden Kunststoffe ein deutlich unterschiedliches Ansprechverhalten für die Oberflächen-Plasmabehandlung aufweisen müssen, wobei der selektiv zu beschichtende Kunststoff ein höheres Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung aufweisen muss, als der nicht zu beschichtende Kunststoff, und/oder dass die zu beschichtenden und nicht zu beschichtenden Kunststoffe ein deutlich unterschiedliches Abklingverhalten des Plasmaeffektes der Oberflächen-Plasmabehandlung aufweisen müssen, wobei der selektiv zu beschichtende Kunststoff ein geringeres Abklingverhalten aufweisen muss, als der nicht zu beschichtende Kunststoff.

[0088] Unter einem höheren Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden werden, dass mehr strukturabbauende Reaktionen oder mehr Oberflächenfunktionalisierungen oder mehr strukturaufbauende Reaktionen während der Plasmabe-

handlung stattfinden, die auf der plasmabehandelten Oberfläche nachweisbar sind.

[0089] Unter einem geringeren Abklingverhalten des Plasmaeffektes einer Oberflächen-Plasmabehandlung soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden werden, dass die während der Oberflächen-Plasmabehandlung erfolgten strukturaufbauenden Oberflächenfunktionalisierungen oder strukturaufbauenden Plasmapolymersierungen langsamer abklingen.

[0090] Erfindungsgemäß soll nach der Oberflächen-Plasmabehandlung innerhalb der Zeit, in der der Plasmaeffekt für den selektiv zu beschichtenden Kunststoff zu mindestens 5 % noch unterschiedlich mindestens zu dem nicht zu beschichtenden Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ist und/oder zu mindestens 95 % noch nicht abgeklungen ist, die nachfolgende Beschichtung mit einem Haftvermittler erfolgen.

[0091] Vorteilhafterweise wird als selektiv zu beschichtender Kunststoff ein Kunststoff eingesetzt, bei dem der Plasmaeffekt zu mindestens 10 %, noch vorteilhafterweise zu 20 bis 100 %, noch vorteilhafterweise zu 60 bis 100 % noch unterschiedlich mindestens zu dem nicht zu beschichtenden Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ist.

[0092] Es ist auch vorteilhaft, wenn als selektiv zu beschichtende Kunststoff ein Kunststoff eingesetzt wird, bei dem der Plasmaeffekt zu mindestens 90 %, noch vorteilhafterweise zu 10 bis 80 %, noch vorteilhafterweise zu 20 bis 50 % noch nicht abgeklungen ist.

[0093] Somit können bei dem erfindungsgemäß eingesetzten Mehrkomponenten-Kunststoffverbund durch die Oberflächen-Plasmabehandlung, die entweder in der direkten Plasmazone oder im Bereich des remote-Plasmas erfolgt, die Oberflächeneigenschaften der mindestens zwei unterschiedlichen Kunststoffe der Oberfläche ähnlich oder unterschiedlich modifiziert werden.

[0094] Werden die Kunststoffe unterschiedlich modifiziert, tritt also ein unterschiedliches Ansprechverhalten auf die Oberflächen-Plasmabehandlung auf.

[0095] Werden die Kunststoffe jedoch ähnlich modifiziert, so dass nach der Plasma- oder remote-Plasmabehandlung kaum Unterschiede in den Oberflächeneigenschaften der Kunststoffe an der Oberfläche auftreten, wird die unterschiedliche Neigung der Materialien zur Erholung der Oberflächen von der Plasmafunktionalisierung, auch das Abklingen des Plasmaeffektes genannt, genutzt. Nachweisbar ist dieses Abklingen durch Messung

der Kontaktwinkel der Oberfläche bei gezielter Behandlung oder Lagerung in Abhängigkeit von der Zeit.

[0096] Die nach der Oberflächen-Plasmabehandlung erfindungsgemäß durchzuführende Beschichtung mit einem Haftvermittler und/oder mit dem Beschichtungsmittel kann mit bekannten Verfahren, wie Tauchen, Sprühen, Rakeln, Auftropfen, Spincoaten, elektrochemische Abscheidung oder Langmuir-Blodgett-Abscheidung durchgeführt werden.

[0097] Als Haftvermittler werden vorteilhafterweise Dopamin, Tanninsäure, Dehydroascorbinsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Kaffeesäure und/oder Norepinephrin eingesetzt.

Grundsätzlich können erfindungsgemäß auch andere bekannte Haftvermittler eingesetzt werden. Es ist jedoch wichtig und vorteilhaft, das insbesondere biobasiert oder biologische, umweltfreundliche und arbeitsschutzkonforme Materialien für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, oder solche Materialien, die eine Behandlung mit biobasierten oder biologischen Materialien ermöglichen.

Bei der Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann vollständig auf umweltschädigende und sogar toxische Stoffe verzichtet werden.

[0098] Bei der Beschichtung der oberflächen-plasmabehandelten Oberflächen mit Haftvermittler, bildet sich die Haftvermittlerschicht, die funktionelle Ankergruppen aufweist, die mit den Kunststoffen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes eine Kopplung eingehen. Je mehr derartige Kopplungen realisiert werden, um so besser ist die Haftfestigkeit der Haftvermittlerschicht auf der jeweiligen Kunststoffoberfläche. Die Anzahl der Kopplungen hängt dabei auch vom eingesetzten Kunststoff ab. Es können also vorteilhafterweise derartige Kunststoffe für den Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ausgewählt werden, von denen die selektiv zu beschichtenden Kunststoffe eine hohe Anzahl an Kopplungen mit dem Haftvermittler ausbilden und die Kunststoffe, die nicht beschichtet werden sollen, möglichst keine oder sehr wenige Kopplungen mit dem Haftvermittler ausbilden.

[0099] Die durch die biobasierten oder biologischen Haftvermittler gebildete Beschichtung kann auch zusätzlich zu ihrer Funktion als Haftvermittler zwischen dem zu beschichtenden Kunststoff und dem Beschichtungsmaterial eine langzeitstabile Barriere bei der Eliminierung von organischen Lösemitteln, synthetischen Primern und Säuren aus möglichen Vorbehandlungen bilden. Dadurch kann die Emission von sogenannten VOC (volatile organic compounds) gesenkt werden. Die Zahl der eingesetzten Chemikalien wird reduziert, die der Spülzyklen drastisch reduziert. Die Prozesssicherheit steigt bei

erhöhter Reproduzierbarkeit und reduzierter Anzahl von Prozessschritten.

[0100] Im Gegensatz zu Haftvermittlern (Primern), die chemisch härten und deren Haftwirkung zumeist auf der Ausbildung von kovalenten Bindungen, mit kohäsiver und adhäsiver Wirkung zu dem Substrat beruhen, wird bei den erfindungsgemäß vorteilhaft eingesetzten biobasierten oder biologischen Haftvermittlern auf der Kombination einer Vielzahl von chemisch-physikalischen Bindungstypen zurückgegriffen. Während die synthetischen Primer in Schichtdicken von einigen Mikrometern bis in den Millimeterbereich als Prozesswerkstoff substratspezifisch appliziert werden, kommen die biobasierten oder biologischen Haftvermittler mit wenigen Nanometern als Funktionsfilm aus. Sie lassen sich visuell an einer bräunlichen Farbe erkennen. Das hat zum einen den Vorteil, dass topographische Elemente der zu beschichtenden Oberfläche nicht vergraben werden und zum anderen, dass die Kante der Beschichtung zum unbeschichteten Kunststoff sehr scharf ausgebildet wird.

[0101] Ein bekannter biobasierter Haftvermittler ist 3,4-Dihydroxy-L-phenylalanin (Dopamin, DA). Polydopamin (PDA) wird als oxidiertes Reaktionsprodukt des Dopamins (DA) betrachtet und bildet hervorragende Filme auf einer Vielzahl von Substraten, auch solchen mit superhydrophoben Eigenschaften. Dopamin und PDA bilden besonders gute haftfesten Verbindungen zu oberflächen-plasmabehandelten Kunststoffoberflächen.

Die Hafteigenschaften von Dopamin und PDA lassen sich gut über die Beschichtungsparameter, wie z.B. Temperatur, Sauerstoffgehalt der Lösung, pH-Wert und Konzentration eines Puffers u.a. variieren.

[0102] Neben dem Dopamin kann auch Tanninsäure zur Filmbildung genutzt werden. Tanninsäure wirkt als biobasierter Haftvermittler aus dem Pflanzenreich. Die molekularen Strukturanaloga Catechole, Gallole und Polyphenole sind ebenfalls biobasierte Haftvermittler.

Typische Vertreter dieser biobasierten Haftvermittler sind beispielsweise Gallussäure, Pyrogallussäure, Kaffeesäure und/oder Norepinephrin.

[0103] Spielen optische Aspekte bei der Herstellung der selektiv beschichteten Oberflächen von Mehrkomponenten-Kunststoffen eine Rolle, kann bevorzugt die sich in transparenten Filmen abscheidende Dehydroascorbinsäure (DHA) als biobasierter Haftvermittler appliziert werden. Sie gehört nicht zur Klasse der Catechole, sondern gilt als Verwandte von Zuckerbausteinen.

[0104] Dehydroascorbinsäure ist ein aus den Lebenswissenschaften bekanntes Biomolekül, das aus Ascorbinsäure (Vitamin C) durch Oxidation gebil-

det wird. Es spielt als Stoffwechselmetabolit in vielen Lebewesen eine essentielle Rolle. Aufgrund seiner chemischen Struktur kann es reduzierend oder oxidierend wirken und Oligomere bilden. In wässrigen Systemen liegen Ketogruppen zum Teil als geminale Diole vor.

[0105] Ein Eintauchen von Kunststoffsubstraten in DHA-haltige Lösungen bewirkt eine spontane Filmbildung auf der Kunststoffoberfläche. Diese biobasierten DHA-Filme sind, im Gegensatz zu abgeschiedenem Dopamin, transparent. Die Vielzahl an funktionellen polaren Gruppen an der Oberfläche eines adsorbierten DHA-Filmes macht ihn zu einem guten Untergrund für weitere Beschichtungsschritte. Die Bildung des Filmes erfolgt adaptiv und autonom mit Dicken von wenigen Nanometern. Die Haftfestigkeit von DHA-Filmen auf plasmabehandelten Kunststoffoberflächen wird durch die Wechselwirkung von beidseits der Grenzfläche vorhandenen sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen besonders verstärkt. DHA vereint die vier wichtigen Eigenschaften: biologischer Ursprung, Filmbildung, Haftung und Funktionalisierung, die einen sehr guten biobasierten Haftvermittler ausmachen sollten. Die DHA-Filme bewirken eine homogene Verteilung von flüssigen Beschichtungsmitteln und eine Steigerung der Haftfestigkeit von polaren Beschichtungsmaterialien. DHA eignet sich deshalb ebenfalls sehr gut als biobasierter Haftvermittler für die selektive Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden. DHA wirkt auf die Erholung der Kunststoffoberfläche nach einer Plasmabehandlung verzögernd. Der Plasmaeffekt wird stabilisiert, indem durch die starken Wechselwirkungen mit der DHA die Beweglichkeit der Polymerketten an der Oberfläche verringert wird. Die Prozesse der Rekonstruktion der Kunststoffoberfläche sind verlangsamt und die Rückbildung der ursprünglichen Struktur gestört. Wird die redox-reaktive Wirkung des Moleküls berücksichtigt, lassen sich dünne, transparente, isolierende, biobasierte Alterungsschutzschichten erzeugen.

[0106] Es ist weiterhin erfindungswesentlich, dass der Mehrkomponenten-Kunststoffverbund vollständig oder zumindest an den Oberflächen, die mindestens auch selektiv beschichtet werden sollen, vollständig mit dem gleichen Haftvermittler und unter gleichen Bedingungen in einem Arbeitsschritt beschichtet werden.

[0107] Nach der Beschichtung mit dem Haftvermittler ist es besonders vorteilhaft, wenn eine mit dem Beschichtungsmaterial zu beschichtende Oberfläche vorliegt, bei der nur auf den zu beschichtenden Bereichen, die von mindestens einem Kunststoff an der Oberfläche gebildet werden, auch Haftvermittler vorhanden ist und fest mit der jeweiligen Kunststoffoberfläche verbunden ist.

Dies kann dadurch erreicht werden, indem die mindestens zwei Kunststoffe an der selektiv zu beschichtenden Oberfläche so ausgewählt werden, dass die Oberflächen-Plasmabeschichtung so deutliche Unterschiede im Ansprechverhalten und/oder Abklingverhalten zeigen, dass der Haftvermittler nur mit der gewünschten Oberfläche, die nachfolgend selektiv mit dem Beschichtungsmaterial beschichtet werden soll, versehen ist, da der Haftvermittler nur an diesen Oberflächen haften kann.

[0108] Sind das Ansprechverhalten und/oder das Abklingverhalten der mindestens zwei Kunststoffe im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund nicht so deutlich unterschiedlich, kann der Haftvermittler auf allen Oberflächen haften, aber unterschiedlich stark. Durch die dann notwendige Reinigung, kann und wird der Haftvermittler, mit und ohne Beschichtungsmaterial, dann von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt.

[0109] Nachfolgend erfolgt dann erfindungsgemäß die Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial. Dabei kann die Beschichtung mit dem Beschichtungsmaterial zeitlich unabhängig von dem Vorhandensein des Plasmaeffektes auf den Kunststoffoberflächen durchgeführt werden, sie muss also nicht unbedingt unmittelbar anschließend an die Beschichtung der Oberflächen mit dem Haftvermittler erfolgen. Auch hier ist von Bedeutung, dass der Mehrkomponenten-Kunststoffverbund vollständig oder zumindest an den Oberflächen, die mindestens auch selektiv beschichtet werden sollen, vollständig mit dem gleichen Beschichtungsmaterial und unter gleichen Bedingungen in einem Arbeitsschritt beschichtet werden.

[0110] Als Beschichtungsmaterial können vorteilhafterweise metallische Materialien in Form von Metallen, Metalllegierungen oder Metallmischungen eingesetzt werden.

[0111] Als zusätzlichen Verfahrensschritt gegenüber bekannten Beschichtungsverfahren von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden kann erfindungsgemäß eine Reinigung der Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes durchgeführt werden. Dies ist dann erforderlich, wenn bei der Beschichtung mit Haftvermittler und/oder Beschichtungsmaterial auf der nicht zu beschichtenden Oberfläche der Kunststoffe Haftvermittler und/oder Beschichtungsmaterial vorhanden sind.

Die Reinigung kann erfindungsgemäß vor oder nach der Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt werden. Durch die Reinigung werden die beschichteten Oberflächen gereinigt und der Haftvermittler allein oder zusammen mit dem Beschichtungsmaterial wird von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt.

[0112] Vorteilhafterweise wird die Reinigung der Oberflächen vor der Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt, wodurch nur der Haftvermittler von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt wird.

Wird die Reinigung der Oberflächen erst nach der Beschichtung mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt, müssen gleichzeitig Haftvermittler und Beschichtungsmaterial von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt werden, was zu einer Vermischung dieser Materialien führt und die nachfolgend Entsorgung der von den Oberflächen entfernten Materialien wird schwieriger.

Daher ist die Reinigung der Oberflächen nach der Beschichtung deutlich vorteilhafter, insbesondere, wenn biobasierte oder biologische Haftvermittler eingesetzt werden, die umweltgerecht entsorgt oder recycelt werden können.

[0113] Vorteilhaft ist bei der Reinigung der Oberflächen, dass diese mittels Waschen, vorzugsweise mit wässrigen Lösungsmitteln oder mit Wasser, durchgeführt werden kann, wobei die Waschungen vorteilhafterweise mindestens 5 min, ein- bis fünfmal und mit Wasser durchgeführt werden können.

[0114] Auch der Reinigungsschritt des Mehrkomponenten-Kunststoffverbund wird auf allen Oberflächen vollständig oder zumindest an den Oberflächen, die mindestens auch selektiv beschichtet werden sollen, vollständig mit dem gleichen Reinigungsmaterial und unter gleichen Bedingungen in einem Arbeitsschritt realisiert.

[0115] Bei der Reinigung kann es aber auch dadurch zur Entfernung der Haftvermittlerschicht auf den nicht zu beschichtenden Oberflächen kommen, wenn sogenannte weakboundary-layer vorliegen, die meist nur wenige Nanometer dick sind.

Bei einer Oberflächen-Plasmabehandlung mit einem übermäßigen Energieeintrag kann es zu einem oberflächlichen Abbau der Polymerketten der Kunststoffe kommen, jeweils auch in Abhängigkeit von eingesetzten Kunststoff. Beim Abbau der Polymerketten kommt es bekanntermaßen zur Bildung einer nur noch locker mit dem Material verbundenen Schicht (weak-boundary-layer).

Diese Schichten können beispielsweise im wässrigen Milieu, in der sie stabil sind, leicht entfernt werden. Damit kann auch die Haftvermittlerschicht und/oder die Beschichtungsmaterialschicht mit entfernt werden, beispielsweise mittels einer Waschung.

[0116] Ein weitere Möglichkeit, um die Beschichtung aus Haftvermittler und/oder Beschichtungsmaterial selektiv zu entfernen besteht darin, dass Kunststoffe für den Mehrkomponenten-Kunststoffverbund nach der Oberflächen-Plasmabehandlung selektiv aufquellen werden. Durch das Aufquellen wird das Benetzungsverhalten der Kunststoffoberflächen

beeinflusst. Die zu beschichtenden Kunststoffoberflächen sind im aufgequollenen Zustand dann kompatibel mit dem Haftvermittler, vorteilhafterweise in Form einer wässrigen Haftvermittlerlösung, und bildet eine haffeste Verbindung zwischen Kunststoffoberfläche und Haftvermittler, wodurch eine gut bis sehr gut haftende Haftvermittlerschicht auf diesen selektiv zu beschichtenden Kunststoffoberflächen ausgebildet wird.

[0117] Gleichzeitig wird im Falle des Aufquellens der Kunststoffoberflächen nach der Oberflächen-Plasmabehandlung die Kunststoffoberfläche, die nicht beschichtet werden soll durch das für den Quellvorgang aufgenommene Lösemittel, welches vorteilhafterweise nicht wassermischbar und hydrophobe Eigenschaften aufweisen sollte, vor der Haftung des Haftvermittlers geschützt.

[0118] Durch das Vorquellen der Kunststoffoberflächen nach der Oberflächen-Plasmabehandlung beispielsweise mit einem polaren Lösemittel, z.B. höherwertigen Alkoholen, wird ebenfalls die Beschichtung mit einem Haftvermittler zwischen den unterschiedlichen Kunststoffen, beispielsweise durch Art und Menge des zum Vorquellen verwendeten Lösemittels, beeinflusst. So werden durch die unterschiedlich vorgequollenen Kunststoffoberflächen beispielsweise die Abscheidungsgeschwindigkeit, die Struktur, die Menge und die Haftfestigkeit des Haftvermittlers unterschiedlich beeinflusst, so dass es zur Haftung des Haftvermittlers auf einer Kunststoffoberfläche kommt und auf der anderen Kunststoffoberfläche aber nicht.

[0119] Der überraschende Effekt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist, dass alle Verfahrensschritte für die gesamte Oberfläche des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes, oder zumindest für die Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes die selektiv beschichtet werden sollen, durchgeführt werden, und trotzdem eine selektive Beschichtung von gewünschten Oberflächenbereichen eines Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes erreicht wird.

Es sind keine Arbeitsschritte erforderlich, die nur einen bestimmten Teil der Oberfläche behandeln müssen.

[0120] Dieser überraschende Effekt wird erreicht durch die Auswahl der Kunststoffe gemäß den erfindungsgemäßen Kriterien, die dazu führen, dass der Haftvermittler auf den Bereichen und Kunststoffen, die ein höheres Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung und/oder ein geringeres Abklingverhalten des Plasmaeffektes der Oberflächen-Plasmabehandlung aufweisen überhaupt haftet und/oder deutlich besser haftet. Mit dem erfindungsgemäßen Reinigungsschritt kann dann auf den Bereichen und Kunststoffen, die ein geringeres

Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung und/oder ein höheres Abklingverhalten des Plasmaeffektes der Oberflächen-Plasmabehandlung aufweisen, der Haftvermittler von den Oberflächen durch einfache Reinigungsschritte entfernt werden, so dass nach Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens auch nur selektive Beschichtungen auf den Bereichen der Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde vorliegen, auf denen der Haftvermittler gehaftet hat.

[0121] Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung ist, dass die Eigenschaften der nicht beschichteten Kunststoffoberflächen nach der Beschichtung vollständig erhalten bleiben, insbesondere optische, topologische, mechanische und Haftfestigkeitseigenschaften.

[0122] Das erfindungsgemäße Verfahren stellt überraschenderweise eine universelle und universell anwendbare Technologie zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden dar.

Jede Form der Oberfläche ist erfindungsgemäß selektiv beschichtbar, wie glatte, gekrümmte, 3D-komplexe, texturierte, gemusterte oder geschäumte Oberflächen.

[0123] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Formgebungswerkzeuge oder Werkzeugoberflächen vor der Beschichtung mit Haftvermittlern und/oder Beschichtungsmaterial oder anderen Prozesshilfsstoffen geschützt werden.

[0124] Weiter liegen erfindungsgemäße Bauteile aus selektiv beschichteten Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden vor, bei denen der Mehrkomponenten-Kunststoffverbund an mindestens einer Oberfläche aus mindestens zwei Kunststoffen besteht, wobei der mindestens eine selektiv zu beschichtende Kunststoff entweder ein höheres Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung und/oder ein geringeres Abklingverhalten des Plasmaeffektes der Oberflächen-Plasmabehandlung, als der mindestens eine andere Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund aufweist, und der mindestens eine selektiv zu beschichtenden Kunststoff mit einem Haftvermittler und einem Beschichtungsmaterial beschichtet ist, und die weiteren nicht zu beschichtenden Kunststoffe im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund an der Oberfläche unbeschichtet sind, und wobei die Kanten der Beschichtung mindestens in Richtung des unbeschichteten Kunststoffes homogen, ohne Abrisskanten und mit hoher Gleichmäßigkeit vorliegen.

[0125] Von Vorteil ist dabei, dass die Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mindestens zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes und mit einer selektiven Beschichtung Verbundstellen

zwischen den Kunststoffen an der Oberfläche vorliegen, die gerade und/oder gekrümmt verlaufende Linien bilden, wobei die Kanten der Beschichtung entlang den Verbundstellen und damit den Linien zwischen den Kunststoffen verlaufen.

[0126] Weiterhin ist bei den erfindungsgemäßen Bauteilen aus selektiv beschichteten Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden vorteilhaft, dass die Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mindestens zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes und mit einer selektiven Beschichtung vorliegen, wobei einer der Kunststoffe den mindestens zweiten Kunststoff mindestens an der Oberfläche teilweise oder vollständig umgibt oder umgekehrt.

[0127] Dies bedeutet, dass beispielsweise der zu beschichtende Kunststoff als Ring den nicht zu beschichtenden Kunststoff an der Oberfläche vollständig umgibt oder eben umgekehrt.

[0128] Durch die Verbundbildung zwischen Mehrkomponenten-Kunststoffoberfläche und Haftvermittler und Beschichtungsmaterial liegen erfindungsgemäß stoffschlüssige Kunststoff-Kunststoff- oder Kunststoff-Metall- oder generell Kunststoff-Hybridverbunde mit hohen Haftfestigkeiten der selektiven Beschichtungen vor. Der biobasierte Film der Haftvermittler verhindert vorteilhafterweise das Eindringen von Medien, indem er auch kleinste Hohlräume beschichtet und vollständig an der Kunststoffoberfläche anbindet.

[0129] Von besonderem Vorteil bei den erfindungsgemäßen Bauteilen ist, dass die Kanten der Beschichtung Kanten mindestens zum unbeschichteten Oberflächenbereich hin glatt sind, nicht stufenförmig oder gerippt sind und in vielen Fällen vorteilhafterweise abgerundet sind. Die erfindungsgemäßen Bauteile können mit nanometerdünnen bis millimeterdicken Beschichtungen vorliegen.

[0130] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0131] Ein Zweikomponenten-Kunststoffverbund besteht aus ABS und PMMA, wobei die zu beschichtende Oberfläche aus zwei quadratischen Bereichen von jeweils 5 cm Kantenlänge aus ABS und PMMA besteht, wobei die beiden Kunststoffe fest miteinander verbunden sind. Dieser Verbund wird auf der zu beschichtenden Oberfläche aus ABS und PMMA einer Sauerstoffplasmabehandlung bei einem Druck von 20 Pa bei einer Leistung von 600 W für 30 s ausgesetzt.

Nach der Oberflächen-Plasmabehandlung weist die Oberfläche des ABS eine deutlich höhere Oberflä-

chenenergie auf, was auf ein um 70 % höheres Ansprechverhalten des ABS gegenüber der Oberflächen-Plasmabehandlung hinweist, als für die Oberfläche des PMMA.

[0132] Nach 10 min wird der oberflächen-plasmabehandelte Verbund vollständig in eine Dopamin-Lösung als Haftvermittler mit einer Konzentration von 3 g/L in Pufferlösung (pH=8,5) für 10 s getaucht und getrocknet.

[0133] Danach liegt auf dem quadratischen ABS-Bereich eine Dopaminschicht von 100 nm Dicke vor. Auf der PMMA-Oberfläche liegt keine Dopaminschicht vor.

[0134] Anschließend wird der gesamte Verbund stromlos mit Nickel als Beschichtungsmaterial in einer kolloidalen Pd/Sn-Lösung mit einer 200 µm dicken Schicht beschichtet. Im Beschleuniger-Bad werden hauptsächlich Zinn(II)ionen, aber auch teilweise Katalysatoratome, von der Oberfläche entfernt, so dass anschließend eine autokatalytische Abscheidung von Nickel selektiv an der Haftvermittlerschicht auf der ABS-Oberfläche erfolgt. Die PMMA-Oberfläche wird nicht mit Nickel beschichtet.

[0135] Mit dieser aufgetragenen leitfähigen Nickel-Schicht als Grundlage wird der ABS-Bereich nach bekannten Verfahren weiter mit Kupfer als Beschichtungsmaterial beschichtet.

Beispiel 2

[0136] Ein Zweikomponenten-Kunststoffverbund besteht aus PC als transparenter Kunststoff und PEEK, wobei die zu beschichtende Oberfläche aus einem Ring aus PC mit einem Außendurchmesser von 10 cm und im Inneren aus PEEK mit einem Durchmesser von 5 cm besteht. Beide Kunststoffe sind fest miteinander verbunden.

[0137] Dieser Verbund wird auf der zu beschichtenden Oberfläche aus PC und PEEK einer Luftplasmabehandlung bei einem Druck von 20 Pa bei einer Leistung von 200 W von 30 s ausgesetzt.

[0138] Nach der Oberflächen-Plasmabehandlung weist die Oberfläche beider Kunststoffe eine ähnlich hohe Oberflächenenergie auf, jedoch weist bekanntermaßen PC ein deutlich höheres Abklingverhalten für Plasmaeffekte auf, da der Plasmaeffekt bei PEEK erst nach mehreren Tagen abklingt, im Gegensatz zu PC, bei dem der Plasmaeffekt nach 2 - 4 h abgeklungen ist.

[0139] Nach 8 h nach der Oberflächen-Plasmabehandlung wird der Verbund für 200 min auf 80°C in Stickstoffatmosphäre erwärmt. Anschließend wird der Verbund in eine Tanninsäure-Lösung als Haftver-

mittler mit einer Konzentration von 8 g/L in wässriger Pufferlösung von pH=8,5 getaucht und getrocknet.

[0140] Danach liegt auf der gesamten selektiv zu beschichtenden Oberflächen eine Tanninschicht als Haftvermittlerschicht von 500 nm Dicke vor.

[0141] Nachfolgend wird der beschichtete Verbund für 1 h in Wasser gelegt und gespült. Nach Entfernung des Verbundes aus dem Wasser befindet sich die Tanninschicht nur noch auf der PEEK-Kreis-Oberfläche.

[0142] Anschließend wird der gesamte Verbund einer chemischen Kupfer-Abscheidung zur Erzeugung elektrisch leitfähiger Oberflächenschichten mit sogenanntem Shielding-Effekt unterzogen. Dazu wird der Verbund in einer kolloidalen Pd/Sn-Lösung aktiviert. Im Beschleuniger-Bad wird hauptsächlich Zinn(II), aber auch teilweise Katalysatoratome, von der Oberfläche entfernt, so dass anschließend eine autokatalytische Abscheidung von Kupfer erfolgt. Der Shielding-Effekt ist materialelektiv auf die PEEK-Komponente begrenzt, so dass Kupfer nur auf der kreisförmigen PEEK-Oberfläche abgeschieden ist.

Im Bereich des ringförmigen PC ist keine Metallisierung vorhanden.

[0143] Mit dieser aufgetragenen leitfähigen Kupfer-Schicht als Grundlage wird der PEEK-Bereich nach bekannten Verfahren weiter mit Kupfer als Beschichtungsmaterial beschichtet.

Beispiel 3

[0144] Ein Dreikomponenten-Kunststoffverbund besteht aus PC, Glasfaser-verstärktem Epoxidharz (GFK) und thermoplastischen Urethan (TPU). Die zu beschichtenden Oberflächen besteht aus drei gleichseitigen dreieckigen Bereichen der drei Kunststoffe von jeweils 3 cm Kantenlänge, die sich in einem Punkt treffen, wobei die drei Kunststoffe fest miteinander verbunden sind. Dieser Verbund wird auf der zu beschichtenden Oberfläche aus PC, GFK und TPU einer Mikrowellenplasmabehandlung bei einem Druck von 10 Pa bei einer Leistung von 100 W für 5 min ausgesetzt.

[0145] Nach der Oberflächen-Plasmabehandlung weisen die Oberflächen des TPU und PC eine deutlich vergrößerte Oberflächenenergie im Vergleich zum GFK auf.

Im Anschluss wird der Dreikomponentenverbund bei 100°C für 4 Stunden in einem Umluftofen unter Raumtemperatur getempert.

[0146] Nach Abkühlung wird der oberflächen-plasmabehandelte Verbund vollständig mit einer Dehydroascorbinsäure(DHA)-Lösung als Haftvermittler mit

einer Konzentration von 10 g/L in Pufferlösung (pH=8,5) für 10 min eingetaucht. Der Überschuss wird anschließend mittels Fließspülen durch NaOH-Lösung (pH 9,6) entfernt.

[0147] Danach liegt auf der Oberfläche des GFK eine DHA-Schicht von ca. 20 nm Dicke vor. Auf der PC- und der TPU-Oberfläche liegt keine DHA-Schicht vor.

[0148] Anschließend wird nach weiteren 10 min der Verbund vollständig in eine Dopamin-Lösung als Haftvermittler mit einer Konzentration von 3 g/L in Pufferlösung (pH=8,5) für 2 min getaucht und getrocknet. Der Verbund wird dann 3x über eine Fließspüle mit NaOH-Lösung (pH 9,6) behandelt.

[0149] Danach liegt auf dem dem PC-Bereich eine Dopaminschicht von 10 nm Dicke vor. Auf der TPU-Oberfläche liegt keine Dopaminschicht vor.

[0150] Nach diesen Behandlungen ist der GFK-Oberflächenbereich selektiv mit einer DHA-Schicht und der PC-Oberflächenbereich selektiv mit einer Dopamin-Schicht bedeckt. Die TPU-Oberfläche ist unbeschichtet.

[0151] Anschließend wird der gesamte Verbund stromlos mit Nickel als Beschichtungsmaterial in einer kolloidalen Pd/Sn-Lösung mit einer 200 µm dicken Schicht beschichtet. Im Beschleuniger-Bad werden hauptsächlich Zinn(II)ionen, aber auch teilweise Katalysatoratome, von der Oberfläche entfernt, so dass anschließend eine autokatalytische Abscheidung von Nickel selektiv an der Haftvermittlerschicht auf der GFK-Oberfläche und der PC-Oberfläche erfolgt. Die TPU-Oberfläche wird nicht mit Nickel beschichtet.

Mit diesen aufgebrauchten leitfähigen Nickel-Schichten als Grundlage können nach bekannten Verfahren die einzelnen Oberflächenbereiche weiter mit anderen Beschichtungsmaterialien oder Verfahren beschichtet werden.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- WO 2008119359 A1 [0036]
- US 20100190290 A1 [0038]
- US 20179797043 B1 [0039]
- EP 0693138 B1 [0040]
- US 20040241422 A1 [0040]
- WO 2014187340 A1 [0041]
- US 20140290530 A1 [0042]
- EP 1682694 A1 [0047]
- WO 201283007 A2 [0047]
- WO 2012118875 A2 [0047]
- US 2012235436 A1 [0047]
- WO 201301053 A1 [0048]
- EP 2265747 A1 [0052]
- DE 102016124439 A1 [0054]
- WO 2016146332 A1 [0055]
- WO 2011098428 A1 [0056]

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven Beschichtung von Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden, bei dem ein Mehrkomponenten-Kunststoffverbund eingesetzt wird, der aus mindestens zwei Kunststoffen und mit oder ohne nichtpolymeren Komponenten an mindestens einer Oberfläche des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes besteht, wobei der oder die selektiv zu beschichtenden Kunststoffe entweder ein höheres Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung und/oder ein geringeres Abklingverhalten des Plasmaeffektes der Oberflächen-Plasmabehandlung als der oder die anderen Kunststoffe im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund aufweist, der gesamte Mehrkomponenten-Kunststoffverbund einer Oberflächen-Plasmabehandlung unterzogen wird, und nach der Oberflächen-Plasmabehandlung innerhalb der Zeit, in der der Plasmaeffekt für den oder die selektiv zu beschichtenden Kunststoffe zu mindestens 5 % noch unterschiedlich mindestens zu dem nicht zu beschichtenden Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ist und/oder zu mindestens 95 % noch nicht abgeklungen ist, die Beschichtung der Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes mit einem Haftvermittler durchgeführt wird, und nachfolgend, unabhängig von dem Vorhandensein des Plasmaeffektes auf den Kunststoffoberflächen, die Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt wird, wobei im Falle des Vorhandenseins von Haftvermittler und/oder Beschichtungsmaterial auf den nicht zu beschichtenden Oberflächen diese vor oder nach der Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial gereinigt und der Haftvermittler allein oder zusammen mit dem Beschichtungsmaterial von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Kunststoffe für Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde synthetischen oder biobasierten Polymere, Thermoplaste, Duomere, Elastomere oder Verbundwerkstoffen mit nichtpolymeren Komponenten, wie Glasfasern, eingesetzt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mehr als zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes eingesetzt werden,

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Oberflächen-Plasmabehandlung mittels DC, DC-gepulste, Hochfrequenz- und Mikrowellenplasmaanwendungen, Atomic Layer Deposition (ALD), Ionenimplantation, Magnetronspütern, High Power Impulse Magnetron Sputtering (HiPIMS), Plasma Spraying, Plasmapolieren, Plasma Ion Assisted Deposition (PIAD), Plasmagestützte chemische

Gasphasenabscheidung (PECVD), Atmosphärendruckentladungen (DBD, Plasmajet) durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als selektiv zu beschichtender Kunststoff ein Kunststoff eingesetzt wird, bei dem der Plasmaeffekt zu mindestens 10 %, noch vorteilhafterweise zu 20 bis 100 %, noch vorteilhafterweise zu 60 bis 100 % noch unterschiedlich zu dem mindestens anderen Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund ist.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als selektiv zu beschichtende Kunststoff ein Kunststoff eingesetzt wird, bei dem der Plasmaeffekt zu mindestens 90 %, noch vorteilhafterweise zu 10 bis 80 %, noch vorteilhafterweise zu 20 bis 50 % noch nicht abgeklungen ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Beschichtung der Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes mit Haftvermittlern und/oder mit dem Beschichtungsmittel mittels Tauchen, Sprühen, Rakeln, Auftropfen, Spin-coaten, elektrochemische Abscheidung oder Langmuir-Blodgett-Abscheidung durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Beschichtung der Oberflächen des Mehrkomponenten-Kunststoffverbundes mit einem Haftvermittler durchgeführt wird, wobei als Haftvermittler Dopamin, Tanninsäure, Dehydroascorbinsäure, Gallussäure, Pyrogallussäure, Kaffeesäure und/oder Norepinephrin eingesetzt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial durchgeführt wird, wobei als Beschichtungsmaterial metallische Materialien in Form von Metallen, Metalllegierungen oder Metallmischungen eingesetzt werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem vor der Beschichtung der Oberflächen mit dem Beschichtungsmaterial die zu beschichtenden Oberflächen gereinigt und der Haftvermittler von den nicht zu beschichtenden Oberflächen entfernt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Reinigung mittel Waschen, vorzugsweise mit wässrigen Lösungsmitteln oder mit Wasser, durchgeführt wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei dem die Waschungen mindestens 5 min, ein- bis fünfmal und mit Wasser durchgeführt werden.

13. Bauteile aus selektiv beschichteten Mehrkomponenten-Kunststoffverbunden, bei denen der Mehrkomponenten-Kunststoffverbund an mindes-

tens einer Oberfläche aus mindestens zwei Kunststoffen und mit oder ohne nichtpolymeren Komponenten besteht, wobei der mindestens eine selektiv zu beschichtende Kunststoff entweder ein höheres Ansprechverhalten für eine Oberflächen-Plasmabehandlung und/oder ein geringeres Abklingverhalten des Plasmaeffektes der Oberflächen-Plasmabehandlung, als der mindestens eine andere Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund aufweist, und der mindestens eine selektiv zu beschichtenden Kunststoff mit einem Haftvermittler und einem Beschichtungsmaterial beschichtet ist, und der mindestens weitere selektiv nicht zu beschichtende Kunststoff im Mehrkomponenten-Kunststoffverbund an der Oberfläche unbeschichtet ist, und wobei die Kanten der Beschichtung mindestens in Richtung des unbeschichteten Kunststoffes homogen, ohne Abrisskanten und mit hoher Gleichmäßigkeit vorliegen.

14. Bauteile nach Anspruch 13, bei denen die Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mindestens zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes und mit einer selektiven Beschichtung Verbundstellen zwischen den Kunststoffen an der Oberfläche aufweisen, die gerade und/oder gekrümmt verlaufende Linien bilden, und die Kanten der Beschichtung entlang den Verbundstellen zwischen den Kunststoffen verlaufen.

15. Bauteile nach Anspruch 13, bei denen die Mehrkomponenten-Kunststoffverbunde mit mindestens zwei Kunststoffen an der Oberfläche des Verbundes und mit einer selektiven Beschichtung vorliegen, bei denen ein Kunststoff an der Oberfläche den mindestens zweiten Kunststoff des Verbundes teilweise oder vollständig umgibt.

Es folgen keine Zeichnungen