



(10) **DE 10 2010 040 827 A1** 2012.03.15

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 040 827.1**

(22) Anmeldetag: **15.09.2010**

(43) Offenlegungstag: **15.03.2012**

(51) Int Cl.: **C08J 7/14 (2006.01)**

B29C 45/00 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

(71) Anmelder:

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

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Rauschenbach, 01187, Dresden,
DE**

(72) Erfinder:

**Nagel, Jürgen, 01277, Dresden, DE; Kroschwald,
Felix, 02779, Hainewalde, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 10 2005 011594 B4

EP 1 072 635 A1

**Römpp-Lexikon Chemie, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1999, ISBN 3-13-735010-7, Band 5, 10.
Aufl., S. 3486, "Polyolefine"**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen von aromatenhaltigen Kunststoffen und aromatenhaltige Kunststoffe mit modifizierten Oberflächen**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft ein Verfahren und aromatenhaltige Kunststoffe, die beispielsweise in der Automobilindustrie für Karosserieteile eingesetzt werden können. Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens, das in den Formgebungsprozess integriert ist und in der Angabe von aromatenhaltigen Kunststoffen, deren Oberflächenmodifizierung permanent ist.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren, bei dem chemische Verbindungen mit elektrophilen Molekülgruppen auf eine Zwischenoberfläche aufgebracht, die aufgeschmolzenen und/oder erweichten aromatenhaltigen Kunststoffe mit den chemischen Verbindungen mit elektrophilen Molekülgruppen auf der Zwischenoberfläche in Kontakt gebracht, danach die Kunststoffe abgekühlt und von der Zwischenoberfläche entfernt werden.

Die Aufgabe wird weiterhin gelöst durch aromatenhaltige Kunststoffe, die an die aromatischen Ringe gekoppelte chemische Verbindung(en) aufweisen, wobei die Kopplung eine kovalente Bindung der aromatischen Ringe mit elektrophilen Molekülgruppen der chemischen Verbindung(en) ist.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Polymerchemie und betrifft ein Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen von aromatenhaltigen Kunststoffen und aromatenhaltige Kunststoffe mit modifizierten Oberflächen, die beispielsweise in der Automobilindustrie für Karosserieteile oder im Gerätebau eingesetzt werden können.

[0002] Aus dem Stand der Technik ist bekannt und in der einschlägigen Fach- und Patentliteratur umfangreich beschrieben, Kunststoffoberflächen zu modifizieren. Da Kunststoffe im Allgemeinen an der Oberfläche zu hydrophob sind oder zu wenig oder keine funktionellen reaktionsfähigen Gruppen besitzen, ist es erforderlich, die Polymeroberflächen zu aktivieren. Eine Aktivierung der Kunststoffoberflächen wird überwiegend durch Beflammen, Plasmabehandlung oder Bestrahlung erreicht, indem funktionelle Gruppen in Monolagen an der äußersten Grenze des Kunststoffes erzeugt werden. Diese Art der Aktivierung von Polymeroberflächen wird als zusätzlicher technologischer Schritt durchgeführt. Die konventionellen Vorbehandlungsverfahren, wie z. B. die Koronaentladung, (Niederdruck-)Plasmamodifizierung oder Beflammung sind zwar generell zur Oberflächenmodifizierung geeignet, jedoch sind die damit erreichbaren Effekte nicht permanent. Mit diesen hochenergetischen Vorbehandlungsverfahren werden Radikale an der Oberfläche erzeugt, die in Gegenwart von Sauerstoff oder Wasser zu Hydroxy-, Keto- oder Carboxylgruppen reagieren. Diese Gruppen tragen zur Erhöhung der Oberflächenenergie bei. Unterstützt werden diese Reaktionen durch UV-Licht und Radikale des Prozessgases. Weiterhin ist nachteilig, dass die Stabilität des Vorbehandlungseffektes über einen größeren Zeitraum gering ist, so dass eine Weiterverarbeitung der oberflächenmodifizierten Kunststoffe ohne Zwischenlagerung erfolgen muss, was in der Industrie nur schwer realisierbar ist. Obwohl die erreichbaren Oberflächenenergien sehr hoch sein können, sind die Haftfestigkeiten von nachfolgenden Beschichtungen oft unbefriedigend, was mit polaren Stoffen an der Oberfläche erklärt wird, die nicht fest mit dem Substrat verbunden sind, der so genannten „weak boundary layer“. Diese Schicht besteht sowohl aus Additiven als auch aus Fragmenten der Polymerkette, die durch die hochenergetische Vorbehandlung erzeugt werden. Eine Modifizierung konnte durch lang andauerndes Ätzen mit oxydierenden Reagenzien und Unterstützung durch Ultraschall erreicht werden. Die genannten Verfahren beruhen auf unspezifischen Reaktionen mit den Kohlenstoffatomen an der Oberfläche der Polymere. Auch diese Modifizierungen sind meist nicht permanent. Die Gassphasenfluorierung liefert zwar eine geringere Anhebung der Oberflächenenergie im Vergleich zur Plasma- und Koronavorbehandlung, die erzielbaren Haftfestigkeiten für wässrige und strahlenhärtbare Vered-

lungssysteme und die Langzeitstabilität sind jedoch besser. Allerdings gibt es auch bei diesen Verfahren Polymertypen, die sich nur gering modifizieren lassen. Ein Weg zu einer permanenten Oberflächenmodifizierung besteht in der Pflöpfung polarer Polymere auf die Polyolefinoberfläche. Diese Reaktionen werden durch Radikale an der Polyolefinoberfläche gestartet, die durch Ozon, Plasma oder UV-Bestrahlung erzeugt werden. Die aus der Flüssig- oder Dampfphase zugeführten Monomere werden auf die Oberfläche gepflöpft. Als Monomere werden meist Acrylderivate, teilweise auch Silane verwendet. Dadurch werden neben den funktionellen Gruppen, wie Carboxy-, Hydroxy- oder Aldehydgruppen an der Polymer- bzw. Kunststoffoberfläche noch Silanreste gebunden bzw. SiO_x -Ablagerungen erzeugt, die dann ebenfalls als Haftvermittler zur Verfügung stehen. Nachteilig hierbei ist, dass die Modifizierung als zusätzlicher Verfahrensschritt zur Formgebung, vorzugsweise für planare Oberflächen, durchgeführt werden muss.

[0003] Polystyrol (PS), als ein Vertreter der aromatischen Kunststoffe, ist in vielen organischen Lösungsmitteln, speziell in halogenierten, gut löslich. Verklebungen von Polystyrolteilen untereinander werden daher häufig mit geeigneten Lösungsmitteln direkt durchgeführt. Auch Lackierungen lassen sich mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel durchführen. Nachteilig ist hier allerdings die Freisetzung von Lösungsmitteldämpfen, die zusätzliche Maßnahmen in der Produktion erforderlich machen. Eine Lackierung oder Verklebung von Polystyrol mit wasserbasierenden Lacken bzw. Klebstoffen ist ohne Vorbehandlung nicht möglich.

[0004] Als Vorbehandlungsverfahren sind eine Reihe von Lösungen bekannt.

[0005] Beispielsweise wird in der DE 199 02 948 A1 ein Verfahren zur Modifizierung der Oberfläche von Polymer substraten mittels strahleninduzierter oder thermisch induzierter Pflöpfungspolymerisation eines Monomers und eines eigenschaftsbestimmenden Polymers beschrieben, wobei das Polymer substrat vor der Pflöpfung mit dem Polymer mit einer Lösung aus mindestens einem olefinisch ungesättigtem Monomer, mindestens einem Thermoinitiator und/oder einem Photoinitiator und gegebenenfalls einem Lösungsmittel vorbehandelt wird.

[0006] In der DE 100 42 566 A1 wird ein Verfahren zur Modifizierung von Kunststoffoberflächen beschrieben, welches zur Aktivierung oder Passivierung der Kunststoffoberflächen eingesetzt werden kann. Die Modifizierung erfolgt, indem die Kunststoffoberfläche mit Modifikatorsubstanzen in Kontakt gebracht wird, die mit der Oberfläche eine Reaktion eingehen und/oder ganz oder teilweise durch Interdiffusion in die Oberfläche eindringen und/oder auf der Oberfläche aufschmelzen.

[0007] Die Verwendung von Primer wurde vielfach vorgeschlagen. Die Wirkung beruht auf der Diffusion einer Lösung aus funktionellen Verbindungen in die Oberflächenschicht von Kunststoffen. Das Lösungsmittel hat die Aufgabe, die Oberflächenschicht anzuquellen und so die Diffusion der Primer in die geschaffene offene Polymerstruktur zu ermöglichen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels bleibt der Primer in der Oberflächenschicht zurück. Als Primer wurden sowohl funktionelle Polymere [DE-A1 43 16 585] als auch niedermolekulare Stoffe [Primers for Adhesive Bonding to Polyolefins JIYUE YANC and ANDREW GARTON, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 48, 359–370 (1993)], wie Silane [De 600 23 430] vorgeschlagen. Durch chemische Reaktionen kann es zur Hydrolyse der Silane und nachfolgend Bildung von Siloxanen und zur Vernetzung oder Verankerung der Siloxane kommen. Nachteilig sind die Verwendung von Lösungsmitteln, die die Umwelt belasten und die meist von Hand ausgeführte Prozessführung.

[0008] In der DE10042566A1 wird ein innovatives Verfahren beschrieben, mit dem eine Oberflächenmodifizierung von Kunststoffoberflächen im Spritzgießprozeß ermöglicht wird. Hierbei ist vorgesehen, daß ein Modifikator mit funktionellen reaktiven Gruppen mit reaktiven Gruppen der Kunststoffschmelze reagiert. Es erfolgt dann eine Kopplung zwischen den reaktiven Gruppen, so daß der Modifikator chemisch kovalent an die Kunststoffoberfläche gebunden wird. Hier sind jedoch im Kunststoff reaktionsfähige Gruppen erforderlich, wie z. B. Ester-, Anhydrid- oder Amidgruppen, die mit anderen funktionellen Gruppen leicht reagieren. Dies ist nicht bei allen in der Technik verwendeten Kunststoffen der Fall. Einige Kunststoffe besitzen diese Gruppen zwar, deren Reaktivität ist aber oft stark eingeschränkt, wie z. B. bei aromatischen Polyestern oder aromatischen Polyamiden. Außerdem ist nachteilig, daß bei der Koppelungsreaktion meist eine Spaltung der Polymerkette des Kunststoffs eintritt, was die Festigkeit des Verbundes herabsetzt. Andere Polymere, wie Polystyrol oder Polyolefine, besitzen überhaupt keine funktionelle Gruppe und sind damit nicht modifizierbar.

[0009] In der DE 10 2005 011 594 wird ein Verfahren beschrieben, daß ebenfalls die Modifizierung mit dem Spritzgießprozeß koppelt, daß sich vor allem für Polyolefine eignet. Das Verfahren beruht auf der Initiierung von Radikalreaktionen durch den Kontakt mit der heißen Kunststoffschmelze, die schließlich durch Radikalreaktionen einen polymeren Modifikator an die Kunststoffoberfläche koppeln. Der technische Einsatz wird jedoch durch Nachteile erschwert, die durch die Anwendung der Radikalreaktionen begründet sind. Insbesondere muss es bei diesem Verfahren zu einer Wasserstoffabstraktion im Polyolefin kommen. Dafür geeignete Radikalinitiatoren sind jedoch bei den thermischen Verhältnissen beim Spritz-

gießen nicht ausreichend reaktiv. Auch hier tritt häufig eine Spaltung der Polymerketten im Kunststoff wie auch im Modifikator ein, was die Verbundfestigkeit herabsetzt. Daher sind die erzielbaren Effekte für viele Anwendungen noch nicht ausreichend.

[0010] Alle Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Polymeren haben zum Nachteil, dass die Langzeitstabilität der Oberflächenmodifizierung ungenügend, d. h. nicht permanent ist. Weiterhin ist nachteilig, dass die Verfahren gemäß dem Stande der Technik nicht für alle Polymertypen geeignet sind und in separaten, teilweise aufwändigen Prozessschritten durchgeführt werden müssen.

[0011] Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zur Modifizierung von Oberflächen von aromatenhaltigen Kunststoffen, das in den Formgebungsprozess integriert ist und womit nachfolgende Oberflächenmodifizierungen vermieden und jede Art von aromatenhaltigen Kunststoffen oberflächenmodifiziert werden kann und in der Angabe von aromatenhaltigen Kunststoffe mit modifizierten Oberflächen, deren Oberflächenmodifizierung permanent ist und eine hohe Lebensdauer aufweist.

[0012] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

[0013] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen von aromatenhaltigen Kunststoffen werden eine oder mehrere chemische Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekülgruppen enthalten, auf eine Zwischenoberfläche aufgebracht und nachfolgend die aufgeschmolzenen und/oder erweichten aromatenhaltigen Kunststoffe im Rahmen eines thermoplastischen Verarbeitungsverfahrens mit den chemischen Verbindungen mit mindestens elektrophilen Molekülgruppen auf der Zwischenoberfläche in Kontakt gebracht, danach die Kunststoffe abgekühlt und von der Zwischenoberfläche entfernt.

[0014] Vorteilhafterweise werden aromatenhaltigen Kunststoffe modifiziert, die die aromatischen Ringe in der Polymerhauptkette aufweisen.

[0015] Ebenfalls vorteilhafterweise werden aromatenhaltige Kunststoffe modifiziert, die polymerisierte Styrolgruppen enthalten.

[0016] Weiterhin vorteilhafterweise werden als chemische Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekülgruppen enthalten, Polymere mit mehreren elektrophilen Molekülgruppen im Molekül eingesetzt.

[0017] Auch vorteilhafterweise werden chemische Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekül-

gruppen enthalten, eingesetzt, die erhalten worden sind durch Komplexbildung einer chemischen Substanz mit einer starken Lewis-Säure, wobei noch vorteilhafterweise als chemische Substanz Alkylchlorid oder Acylchlorid oder -anhydrid eingesetzt werden.

[0018] Vorteilhaft ist es auch, wenn als thermoplastische Verarbeitungsverfahren Spritzgießen oder Heißpressen oder Extrusion angewandt werden.

[0019] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn als Zwischenoberfläche die Oberfläche von Werkzeugen der thermoplastischen Verarbeitungsverfahren eingesetzt wird, wobei noch vorteilhafterweise als Zwischenoberfläche die innere Oberfläche der Kavität von Spritzgieß- und/oder Presswerkzeugen eingesetzt wird.

[0020] Und auch vorteilhaft ist es, wenn die chemischen Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekülgruppen enthalten, in flüssiger oder pastöser Form auf eine Zwischenoberfläche mittels Sprühen, Tauchen, Streichen, Rakeln aufgebracht werden.

[0021] Die erfindungsgemäßen aromatenhaltigen Kunststoffe mit modifizierten Oberflächen weisen an die aromatischen Ringe gekoppelte chemische Verbindung(en) auf, wobei die Kopplung eine kovalente Bindung der aromatischen Ringe mit elektrophilen Molekülgruppen der chemischen Verbindung(en) ist.

[0022] Vorteilhafterweise weisen die aromatenhaltigen Kunststoffe die aromatischen Ringe in der Polymerhauptkette auf.

[0023] Ebenfalls vorteilhafterweise enthalten die aromatenhaltigen Kunststoffe polymerisierte Styrolgruppen.

[0024] Weiterhin vorteilhafterweise sind die chemischen Substanzen durch elektrophile aromatische Substitutionsreaktion an den Kunststoff gebunden.

[0025] Vorteilhaft ist es auch, wenn Molekülgruppen kovalent über eine Ketogruppe an die Oberfläche gebunden sind.

[0026] Und auch vorteilhaft ist es, wenn polymere Substanzen an die Oberfläche gebunden sind.

[0027] Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird es erstmals möglich Verbindungen mit elektrophilen Gruppen kovalent an die Oberfläche von aromatenhaltigen Kunststoffen zu binden und damit eine permanente Oberflächenmodifizierung mit hoher Lebensdauer herzustellen.

[0028] Erreicht wird dies, indem während der thermoplastischen Verarbeitung chemische Verbindungen mit mindestens elektrophilen Molekülgruppen

erst auf eine Zwischenoberfläche aufgebracht werden und nachfolgend diese Verbindungen mit aufgeschmolzenem oder erweichtem aromatenhaltigen Kunststoff in Kontakt gebracht werden. Als thermoplastische Verarbeitungsverfahren sind beispielsweise das Spritzgießen und das Heißpressen oder das Extrudieren geeignet.

[0029] Mit der Erfindung wird im Anwendungsfall eine permanente Oberflächenmodifizierung von aromatenhaltigen Kunststoffen mit verbesserten Adhäsions- und Benetzungseigenschaften erreicht. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht eine Verbesserung der Lackierbarkeit der so modifizierten Kunststoffoberflächen mit auf Wasser basierenden Lacken und/oder eine Verbesserung der Benetzbarkeit mit Klebstoffsystemen und eine bessere Haftung von Lacken und/oder eine verbesserte Haftung der Verklebung. Aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die kunststoffverarbeitende Industrie in die Lage versetzt, Halbzeuge oder Bauteile aus Kunststoffen herzustellen, die einer Oberflächenveredlung direkt zugänglich sind. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zusätzliche Investitionen, Verfahrenskosten und Energie eingespart, da die Modifizierung unmittelbar von dem Kunststoffverarbeiter und nicht erst bei der Weiterverarbeitung durchgeführt wird. Eine Oberflächenvorbehandlung der Kunststoffprodukte entfällt. Die Kunststoffoberfläche muss nicht mit hochenergetischen und damit die Oberfläche angreifenden Verbindungen oder Strahlen behandelt werden. Technologische Schritte der Polymerverarbeitung können flexibler gestaltet werden, d. h. die Prozesskette wird flexibler.

[0030] Das Verfahren sieht vor, elektrophile Gruppen an aromatische Verbindungen in der äußersten Oberflächenschicht von Kunststoffteilen zu binden. Die Applikation der Substanzen erfolgt dabei in den Formgebungsprozeß integriert.

[0031] Mit Hilfe des Verfahrens werden die Oberflächen von Kunststoffen für einen weiten Aufgabenbereich modifiziert. Insbesondere eignet sich das Verfahren für steife Kunststoffe mit einer hohen Glas-temperatur, wie Polystyrol. Je nach chemischer Zusammensetzung der Substanzen können die Oberflächen dadurch polarer oder unpolarer, chemisch reaktiv oder inert werden und so die Grundlage für weitere Schritte der Oberflächenveredlung bilden.

[0032] Die Erfindung ist überall dort einsetzbar, wo Halbzeuge oder Bauteile aus geeigneten Polymeren funktionalisiert, lackiert, bedruckt, metallisiert, verklebt oder anderweitig zu verbinden sind, z. B. Karosserieteile in der Automobilindustrie bzw. Bauteile, die eine entsprechende Oberflächenleitfähigkeit besitzen sollen, und wo es auf den Erhalt der vorteilhaften Grundeigenschaften des Polymers im Bulk ankommt.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren sieht vor, Verbindungen mit elektrophilen Gruppen als Modifikatorsubstanzen zu verwenden. Die chemische Ankopplung der Substanzen erfolgt im thermoplastischen Verarbeitungsprozess, beispielsweise in einem Spritzgießprozess bei Kontakt mit der heißen Kunststoffschmelze, wodurch eine elektrophile Substitutionsreaktion am Aromaten ausgelöst wird. Je nach eingesetztem Modifikator erfolgt eine Alkylierung (bei Alkylhalogeniden) oder eine Acylierung (bei Carbonsäureanhydriden und -halogeniden).

[0034] Der Modifikator wird zunächst in einem vorgelagerten Herstellungsschritt in Lösung durch Reaktion mit einer starken Lewis- oder Protonensäure aktiviert, z. B. mit AlCl_3 . Ein dünner Film des aktivierten Modifikators wird durch Beschichten einer Zwischenoberfläche und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt. Der Film kann direkt auf die Oberfläche des Spritzgießwerkzeugs oder auf einem Substrat, das dann in das Werkzeug eingelegt wird, erzeugt werden, wobei diese Oberflächen als Zwischenoberfläche dienen.

[0035] Bei Kontakt mit der heißen Schmelze wird eine Reaktion initiiert zwischen dem Modifikator und der äußersten Oberflächenschicht des Kunststoffes. Die Interdiffusionsgeschwindigkeit in der Grenzschicht ist durch die hohe Temperatur und die geringe Dichte der Schmelze, im Vergleich zum erstarrten Kunststoff, erhöht, was ein Zusammentreffen der Reaktionspartner begünstigt. Durch die Reaktion wird der Modifikator über eine elektrophile Substitutionsreaktion direkt an den aromatischen Ring des Kunststoffes kovalent gekoppelt, unter Austausch eines Protons. Die entstehende Bindung richtet sich nach der Art der reaktiven Gruppen im Modifikator. Bei einem Carbonsäurehalogenid oder -anhydrid im Modifikator entsteht ein aliphatisch-aromatisches Keton, bei einem Alkylhalogenid eine direkte aliphatisch-aromatische C-C-Verknüpfung.

[0036] Eine Spaltung der Polymerkette findet dabei nicht statt. Nach Entnahme aus der Spritzgießmaschine werden die Formteile mit Wasser gewaschen, um Reaktionsrückstände zu entfernen.

[0037] Bisherige Lösungen zum oberflächenreaktiven Spritzgießen setzten im thermoplastischen Kunststoff reaktive Gruppen voraus, die Einspaltingsreaktionen zugänglich waren, also z. B. Ester- oder Amidgruppen. Der Oberflächenmodifikator wurde an den Kunststoff also gebunden, wobei gleichzeitig eine Spaltung der Polymerkette des Kunststoffes eintrat. Dies führte teilweise zu einer schwachen mechanischen Bindung des Modifikators.

[0038] Bei der Erfindung wird ausgenutzt, daß aromatische Verbindungen einer elektrophilen Substitution leicht zugänglich sind. Die Reaktion zur Bindung

des Modifikators erfolgt also nicht unter Spaltung einer Polymerkette und setzt auch keine funktionellen Gruppen im Kunststoff voraus. Üblicherweise wurden solche Reaktionen in Lösung durchgeführt. Bei der Erfindung wird ausgenutzt, daß beim Spritzgießen die Polymerketten im Schmelzezustand eine geringere Dichte aufweisen und die Polymersegmente leicht beweglich sind, was eine schnelle Eindiffusion der Reaktionspartner ermöglicht. Diese Art der Oberflächenmodifizierung beim Spritzgießen eignet sich vor allem für steife Polymere mit einer hohen Glasatemperatur, die üblicherweise aromatische Ringe enthalten. Beispiele für geeignete Polymere sind Polystyrol (PS), aromatische Polyester und Polyamide, Polysulfone und Polyether.

[0039] Konventionelle Verfahren gehen von einer Nachbehandlung von Polymeroberflächen aus. Diese sind zusätzliche Prozessschritte und daher mit einer aufwändigen Logistik, einem Mehraufwand an Energie und Arbeitszeit verbunden. Oft sind diese Effekte zu gering und nicht ausreichend permanent. Da das neue Verfahren in den Formgebungsprozess integriert ist, entfällt die Nachbehandlung und eine Automatisierung wird möglich, die eine gleich bleibende Qualität gewährleistet.

[0040] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

[0041] Eine Modifikatorlösung wird hergestellt durch Lösen von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) und AlCl_3 in Methylenchlorid. Nach dem die Suspension 2 h bei 0°C gerührt wurde, wird diese auf ein als Substrat dienendes Stahlplättchen appliziert und das Lösungsmittel verdampft. Das Plättchen wird in die Kavität einer Spritzgießmaschine eingelegt. Unter üblichen Verarbeitungsbedingungen wird eine Polystyrol-Schmelze eingespritzt. Nach dem Erkalten des Formteils wird das Substrat entfernt und mit Wasser gewaschen. Die PS-Oberfläche weist im ATR-IR-Spektrum Signale eines Ketons und einer Carbonsäure auf. Der Randwinkel liegt unter 70° , was auf eine Immobilisierung von funktionellen Gruppen an der PS-Oberfläche hindeutet. Die Modifizierung hält einer intensiven Spülung mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten, die das PS nicht angreifen, stand.

Beispiel 2

[0042] Eine Modifikatorlösung wird hergestellt durch Lösen von Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid) (PEMSA) und AlCl_3 in Methylenchlorid. Nach dem die Suspension 2 h bei 0°C gerührt wurde, wird diese auf ein als Substrat dienendes Stahlplättchen appliziert. Das weitere Vorgehen entspricht dem in Beispiel 1 geschilderten.

Beispiel 3

[0043] Eine Modifikatorlösung wird hergestellt durch Vermischen von 2-Oxo-2-Chloressigsäureethylester und AlCl_3 in Methylenchlorid. Nach 1 h bei 0°C verfärbt sich die Lösung gelb. Anschließend wird sie auf ein als Substrat dienendes Stahlplättchen appliziert. Das weitere Vorgehen entspricht dem in Beispiel 1 geschilderten.

Beispiel 4

[0044] Eine Modifikatorlösung wird hergestellt durch Vermischen von Mesityloxid und AlCl_3 in Methylenchlorid. Nachdem die Lösung 2 h bei 0°C gerührt wurde, wird sie auf ein als Substrat dienendes Stahlplättchen appliziert. Das weitere Vorgehen entspricht dem in Beispiel 1 geschilderten.

Beispiel 5

[0045] Eine Modifikatorlösung wird hergestellt durch Vermischen von 2-Methylchlorpropan und AlCl_3 in Methylenchlorid. Nachdem die Lösung 2 h bei 20°C gerührt wurde, wird sie auf ein als Substrat dienendes Stahlplättchen appliziert. Das weitere Vorgehen entspricht dem in Beispiel 1 geschilderten.

Beispiel 6

[0046] Eine Modifikatorlösung wird hergestellt durch Lösen von Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid) (PEMSA) und FeCl_3 in Methylenchlorid. Nach dem die Suspension 2 h bei 0°C gerührt wurde, wird diese auf ein als Substrat dienendes Stahlplättchen appliziert. Das weitere Vorgehen entspricht dem in Beispiel 1 geschilderten.

Beispiel 7

[0047] Eine Modifikatorlösung wird hergestellt durch Lösen von Poly(ethylen-alt-maleinsäureanhydrid) (PEMSA) und einer Heteropolysäure (Zeolith, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) in Methylenchlorid. Nach dem die Suspension 2 h bei 0°C gerührt wurde, wird diese auf ein als Substrat dienendes Stahlplättchen appliziert. Das weitere Vorgehen entspricht dem in Beispiel 1 geschilderten.

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

- DE 19902948 A1 [0005]
- DE 10042566 A1 [0006, 0008]
- DE 4316585 A1 [0007]
- DE 60023430 [0007]
- DE 102005011594 [0009]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Primers for Adhesive Bonding to Polyolefins
JIYUE YANC and ANDREW GARTON, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 48, 359–370 (1993) [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Modifizierung von Oberflächen von aromatenhaltigen Kunststoffen, bei dem eine oder mehrere chemische Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekülgruppen enthalten, auf eine Zwischenoberfläche aufgebracht werden und nachfolgend die aufgeschmolzenen und/oder erweichten aromatenhaltigen Kunststoffe im Rahmen eines thermoplastischen Verarbeitungsverfahrens mit den chemischen Verbindungen mit mindestens elektrophilen Molekülgruppen auf der Zwischenoberfläche in Kontakt gebracht werden, danach die Kunststoffe abgekühlt und von der Zwischenoberfläche entfernt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem aromatenhaltigen Kunststoffe modifiziert werden, die die aromatischen Ringe in der Polymerhauptkette aufweisen.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem aromatenhaltige Kunststoffe modifiziert werden, die polymerisierte Styrolgruppen enthalten.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als chemische Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekülgruppen enthalten, Polymere mit mehreren elektrophilen Molekülgruppen im Molekül eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem chemische Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekülgruppen enthalten, eingesetzt werden, die erhalten worden sind durch Komplexbildung einer chemischen Substanz mit einer starken Lewis-Säure.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei dem als chemische Substanz Alkylchlorid oder Acylchlorid oder -anhydrid eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als thermoplastische Verarbeitungsverfahren Spritzgießen oder Heißpressen oder Extrusion angewandt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Zwischenoberfläche die Oberfläche von Werkzeugen der thermoplastischen Verarbeitungsverfahren eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, bei dem als Zwischenoberfläche die innere Oberfläche der Kavität von Spritzgieß- und/oder Presswerkzeugen eingesetzt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die chemischen Verbindungen, die mindestens elektrophile Molekülgruppen enthalten, in flüssiger oder pastöser Form auf eine Zwischenoberfläche mittels Sprühen, Tauchen, Streichen, Rakeln aufgebracht werden.

11. Aromatenhaltige Kunststoffe mit modifizierten Oberflächen, die an die aromatischen Ringe gekoppelte chemische Verbindung(en) aufweisen, wobei die Kopplung eine kovalente Bindung der aromatischen Ringe mit elektrophilen Molekülgruppen der chemischen Verbindung(en) ist.

12. Aromatenhaltige Kunststoffe nach Anspruch 11, bei denen die aromatenhaltigen Kunststoffe die aromatischen Ringe in der Polymerhauptkette aufweisen.

13. Aromatenhaltige Kunststoffe nach Anspruch 11, bei denen die aromatenhaltigen Kunststoffe polymerisierte Styrolgruppen enthalten.

14. Aromatenhaltige Kunststoffe nach Anspruch 11, bei denen die chemischen Substanzen durch elektrophile aromatische Substitutionsreaktion an den Kunststoff gebunden sind.

15. Aromatenhaltige Kunststoffteile nach Anspruch 11, bei denen Molekülgruppen kovalent über eine Ketogruppe an die Oberfläche gebunden sind.

16. Aromatenhaltige Kunststoffteile nach Anspruch 11, bei denen polymere Substanzen an die Oberfläche gebunden sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen