



(10) **DE 10 2012 008 214 A1** 2013.04.18

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2012 008 214.2**

(22) Anmeldetag: **18.04.2012**

(43) Offenlegungstag: **18.04.2013**

(51) Int Cl.: **C09J 5/02 (2012.01)**

C09J 201/02 (2012.01)

C09J 175/04 (2012.01)

C09J 163/00 (2012.01)

C09J 4/04 (2012.01)

F16B 11/00 (2012.01)

(66) Innere Priorität:

10 2011 116 076.4 18.10.2011

(71) Anmelder:

Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., 01069, Dresden, DE; Technische Universität Dresden, 01069, Dresden, DE; Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., 80686, München, DE

(74) Vertreter:

PFENNING MEINIG & PARTNER GbR, 01067, Dresden, DE

(72) Erfinder:

Jansen, Irene, Dr., 01109, Dresden, DE; Simon, Frank, Dr., 01099, Dresden, DE; Schiefer, Tom, 01159, Dresden, DE; Frenzel, Ralf, Dr., 01189, Dresden, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Bauteilen sowie Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung von Bauteilen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Bauteilen aus Leichtmetallen, bei dem eine Vorbehandlung des Bauteils durchgeführt wird, wobei eine ggf. auf einer Oberfläche des Bauteils vorhandene Oxidschicht zumindest teilweise oder vollständig entfernt und anschließend eine frische mikroporöse Oxidschicht auf der Oberfläche des Bauteils erzeugt wird, sowie anschließend mindestens ein reaktives Polymer, das mindestens eine Sorte reaktiver Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen in die Poren der erzeugten mikroporösen Oxidschicht inkorporiert wird. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung, insbesondere Verklebung derartig oberflächenmodifizierter Bauteile sowie einen derartig hergestellten Verbund. Die vorliegende Erfindung betrifft zudem Verwendungsmöglichkeiten des eingangs beschriebenen Modifikationsverfahrens. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zur Oberflächenmodifizierung von Bauteilen aus Leichtmetallen die folgenden Schritte ausgeführt:

– Durchführung einer Vorbehandlung, bei der eine ggf. auf einer Oberfläche des Bauteils vorhandene Oxidschicht zumindest teilweise oder vollständig entfernt und anschließend eine frische mikroporöse Oxidschicht auf der Oberfläche des Bauteils erzeugt wird, sowie

– Inkorporation mindestens eines reaktiven Polymers, das mindestens eine Sorte reaktiver Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen in die Poren der erzeugten mikroporösen Oxidschicht.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Bauteilen aus Leichtmetallen, bei dem eine Vorbehandlung des Bauteils durchgeführt wird, wobei eine ggf. auf einer Oberfläche des Bauteils vorhandene Oxidschicht zumindest teilweise oder vollständig entfernt und anschließend eine frische mikroporöse Oxidschicht auf der Oberfläche des Bauteils erzeugt wird, sowie anschließend mindestens ein reaktives Polymer, das mindestens eine Sorte reaktiver Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen in die Poren der erzeugten mikroporösen Oxidschicht inkorporiert wird. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung, insbesondere Verklebung derartig oberflächenmodifizierter Bauteile sowie einen derartig hergestellten Verbund. Die vorliegende Erfindung betrifft zudem Verwendungsmöglichkeiten des eingangs beschriebenen Modifikationsverfahrens.

[0002] Haftvermittelnde Systeme auf Basis funktionalisierter Silane [Plueddemann, E. P.: Silane coupling agents. Springer-Verlag, Heidelberg, 2. Auflage (1991)] werden seit mehr als 50 Jahren industriell eingesetzt. Dabei unterliegen die Silane zunächst einer hydrolytischen Abspaltung ihrer Abgangsgruppen (z. B. Alkoholate oder Halogene) und kondensieren dann an den Me-OH Gruppen von Metalloxiden. Auf diese Weise werden an den Silanen angebrachte hydrolysestabile Alkylreste an der Metalloxydoberfläche kovalent gebunden, die bei Applikation geeigneter Klebstoffe kovalente Bindungen mit den Klebstoffmolekülen ausbilden. Sind in den Silanmolekülen mehrere Abgangsgruppen vorhanden, finden Selbstkondensationsreaktionen statt, die zur Ausbildung eines organisch funktionalisierten polymeren Siloxannetzwerkes an der Metalloxydoberfläche führen. Eine Steuerung der Kondensationsreaktionen und der Netzwerkdichte und damit eine Steuerung der mechanischen und morphologischen Eigenschaften der Grenzschicht Metalloxid-/Siloxannetzwerk/polymere Phase ist im Allgemeinen nicht möglich.

[0003] Das bekannte Phänomen der Selbstorganisation längererkettiger Alkylmercaptane (SAM) wird zur organischen Funktionalisierung von Edelmetalloberflächen (z. B. Gold, Silber, Kupfer) genutzt [Ulman, A.: Introduction to ultrathin organic films. From Langmuir-Blotgett to self-assembly Academic Press Inc., San Diego, USA (1991)]. Funktionelle Gruppen in ω -Stellung der Alkylmercaptane führen zur gewünschten Reaktivität der beschichteten Metalloberflächen gegenüber weiteren zu applizierenden organischen Molekülen. Unedle Metalle, wie z. B. Aluminium, Eisen, Titan, Zirkonium u. a. können auch durch das Prinzip der molekularen Selbstorganisation (SAM) dau-

erhaft beschichtet und damit organisch funktionalisiert werden. Industrielle Bedeutung (z. B. für die Herstellung von Aluminiumfelgen) haben korrosionsinhibierende und haftvermittelnde ω -funktionalisierte Alkylphosphorsäuren und Alkylphosphonsäuren erlangt [Adler, H. J. P.; Henke, A.: Verfahren für den Korrosionsschutz von Aluminium und Aluminiumlegierungen sowie Verwendung des Verfahrens. Patent DE 19911843 A1 (2000); Adler, H. J. P.; Jähne, E.; Pich, A.; Potje-Kamloth, K.; Hebestreit, N.; Plieth, W.; Rammelt, U.: Verfahren zum Schützen einer metallischen Oberfläche mit einer korrosionsinhibierenden Beschichtung DE 10 2004 037 542]. Dabei haften die Phosphat- bzw. Phosphonatgruppen der Alkylphosphorsäuren und Alkylphosphonsäuren nach einem nicht aufgeklärten Mechanismus (wahrscheinlich Bildung schwerlöslicher salzartiger Strukturen) auf den metalloxidischen Substratoberflächen.

[0004] In den letzten Jahren wurden verschiedene Techniken entwickelt, die es ermöglichen Polymere auf- meist organisch präfunktionalisierten – Metalloxydoberflächen zu pflöpfen. Unterschieden werden Grafting-from- (d. h. Polymeraufbaureaktionen an Oberflächen [z. B. Rühle, J.; Ballauff, M.; Biesalski, M.; Dziezok, P.; Gröhn, F.; Johannsmann, D.; Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R.; Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H.: Polyelectrolyte brushes. In: Polyelectrolytes with Defined Molecules Architecture I., Adv. Polymer Sci., Vol. 165, Springer Verlag, Heidelberg (2004) 79–150]) und Grafting-to- (d. h. Anbinden von polymeren Molekülen über eine kovalente Bindung [z. B. Minko, S.; Patil, S.; Datsuk, V.; Simon, F.; Eichorn, K. J.; Motornov, M.; Usov, D.; Tokarev, I.; Stamm, M.: Synthesis of adoptive polymer brushes via grafting to approach from melt. Langmuir 18 (2002) 289–296]) Techniken. Die Verwendung geeigneter funktioneller Monomere oder Polymere ermöglicht es prinzipiell, solchen polymermodifizierten Oberflächen adhäsionsfördernde oder adhäsionsinhibierende Eigenschaften zu verleihen bzw. zwischen beiden Zuständen reversibel zu schalten.

[0005] Polymere, die gegenüber Metalloxydoberflächen reaktive Gruppen aufweisen und so zu einer direkten Anbindung an Metalloxydoberflächen befähigt sind, sind allgemein schwierig zu handhaben. So erfordert das Aufbringen der bekannten Polyalkylenepoxide [z. B. Sidorenko, A.; Zhai, X. W.; Simon, F.; Pleul, D.; Greco, A.; Tsukruk, V. V.: Hyperbranched molecules with epoxy functionalized terminal branches: Grafting to a solid surface. Macromolecules 35 (2002) 5131–5139] den Gebrauch wasserfreier organischer Lösungsmittel. Vorteilhaft erscheint das hohe reaktive Potenzial, das polyalkylenepoxid-modifizierte Oxide durch verbleibende, nicht geöffnete Oxiranringe aufweisen und die vielfältig für Folge- und Funktionalisierungsreaktionen genutzt werden können. Wasserlösliche schwache

Polyelektrolyte mit potenziell reaktiven funktionellen Gruppen wurden ebenso zur Oberflächenmodifizierung von Metalloxidoberflächen genutzt. Insbesondere wurden die Reaktionsmöglichkeiten von adsorbierten Polyaminen (z. B. Vinylformamid-Vinylamin-Copolymere, Chitosan und Heparin-ähnliche Polysaccharide) untersucht. Die verwendeten Polyelektrolyte werden adsorptiv am Substrat gebunden und sind nicht in der Lage, kovalente Bindungen zum Substrat auszubilden. Partielle inter- und intramolekulare Vernetzungsreaktionen mit niedermolekularen oder polymeren Molekülen ermöglichte eine Stabilisierung der adsorbierten Polymerschicht, ohne dass das reaktive Potenzial für Folgereaktionen signifikant eingeschränkt wurde.

[0006] Neben der Oberflächenmodifizierung von silicatischen Oberflächen wurden Arbeiten mit Aluminiumoberflächen durchgeführt, die vor ihrer Modifizierung mit einem organischen Coating in unterschiedlicher Weise (Micro-Embossing, Laserablation, anodische Oxidation unter intensivierten Bedingungen in Schwefelsäure oder Phosphorsäure) texturiert wurden [Frenzel, R.; Lappan, U.; Lenk, A.; Lunkwitz, K.; Panzer, M.; Schmidt, S.; Scharnweber, C.; Simon, F.; Thieme, M.; Worch, H.: Ultrahydrophobe Oberflächen, Verfahren zu deren Herstellung sowie Verwendung, DE 10 028 772 B2; Blank, C.; Frenzel, R.; Hein, V.; Höhne, S.; Simon, F.; Thieme, M.; Worch, H.: Metallwerkstoffe mit hybridstabilisierter Oxidschicht, Verfahren zu der Herstellung sowie deren Verwendung, DE 10 2007 044 159 und PCT/EP2008/062046].

[0007] Adsorptiv gebundene schwache Polyelektrolyte, wie Poly(vinylamin) oder Chitosan verleihen der Hybridoberfläche ein hohes synthetisches Potential, das zu Vernetzungsreaktionen und damit zur Stabilisierung der Polymerschicht, aber auch für nachfolgende Funktionalisierungsreaktionen genutzt werden kann [Eschner, M.; Frenzel, R.; Simon, F.; Pleul, D.; Uhlmann, P.; Adler, H. J. P.: ω -Substituted long chain alkyl phosphonic acids – Their synthesis and deposition on metal oxides and subsequent functional group conversion of the deposited compounds. Macromol. Symp. 210 (2004) 77–84]. Das partielle Umsetzen von an Aluminiumoberflächen immobilisiertem Chitosan mit Poly(alkylen-co-maleinsäureanhydrid)en wurde genutzt, um den Oberflächen ultrahydrophobe Eigenschaften zu verleihen [Blank, C.; Frenzel, R.; Hein, V.; Höhne, S.; Simon, F.; Thieme, M.; Worch, H.: Metallwerkstoffe mit hybridstabilisierter Oxidschicht, Verfahren zu der Herstellung sowie deren Verwendung, DE 10 2007 044 159 und PCT/EP2008/062046].

[0008] Die zuvor genannten Hydrophobisierungsverfahren ist allerdings bewirken, dass die Oberflächen der Werkstücke eine reduzierte Adhäsion gegenüber einer Vielzahl von Stoffen aufweisen, was

insbesondere dann von Vorteil ist, wenn eine hohe stoffliche Abweisung der Bauteile avisiert ist. Nachteilig wirkt sich die verminderte Adhäsion dieser Oberflächen allerdings dann aus, wenn gerade eine gute Anhaftung von Stoffen, insbesondere von Klebstoffen gewünscht ist. Zudem ist eine schlechte Anhaftung der zur Funktionalisierung verwendeten Stoffe zu beobachten, wenn diese auf die native Metalloxidschicht eines Leichtmetalls aufgebracht werden.

[0009] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe ist es daher, ein Modifizierungsverfahren für Oberflächen von Bauteilen aus Leichtmetallen anzugeben, das eine exzellente Adhäsion, insbesondere für Klebstoffe ermöglicht. Ebenso ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung, insbesondere ein Klebverfahren zur Verklebung der so hergestellten Bauteile und nach dem Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung hergestellte Verbunde anzugeben.

[0010] Die zuvor genannten Aufgaben werden bezüglich eines Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Bauteilen mit den Merkmalen des Patentanspruchs 1, bezüglich eines Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung, insbesondere zum Verkleben von Bauteilen aus Leichtmetallen mit zu verbindenden Gegenständen mit den Merkmalen des Patentanspruchs 10, bezüglich eines Verfahrensproduktes des Klebverfahrens mit den Merkmalen des Patentanspruchs 12 sowie hinsichtlich Verwendungszwecke des Verfahren zur Oberflächenmodifizierung mit den Merkmalen des Patentanspruchs 14 gelöst. Die jeweilig abhängigen Patentansprüche stellen vorteilhafte Weiterbildungen dar.

[0011] Erfindungsgemäß wird somit ein Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Bauteilen aus Leichtmetallen bereitgestellt, das die folgenden Schritte umfasst:

- a) Durchführung einer Vorbehandlung, bei der eine ggf. auf einer Oberfläche des Bauteil vorhandene Oxidschicht zumindest teilweise oder vollständig entfernt und anschließend eine frische mikroporöse Oxidschicht auf der Oberfläche des Bauteils erzeugt wird, sowie
- b) Inkorporation mindestens eines reaktiven Polymeren, das mindestens eine Sorte reaktiver Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen in die Poren der erzeugten mikroporösen Oxidschicht.

[0012] Im Verfahren werden auf bzw. in die beispielsweise lasergereinigten, -aktivierten und -texturierten Oberflächen neuartige polymere haftvermittelnde Systeme aufgebracht. Hierbei wird aber nicht das bekannte Prinzip der Oberflächenmodifizierung mit Primern verfolgt. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Oberfläche des Bauteils derart modifiziert werden, dass sie gegenüber später auf-

zutragenden Klebstoffen aktiviert ist, d. h. eine verbesserte Anhaftung für Klebstoffe aufweist. Überraschenderweise wurde gefunden, dass das reaktive Potential dieser modifizierten Oberfläche, die die spätere Klebefläche darstellt, auch durch Lagerzeiten nicht signifikant beeinträchtigt wird.

[0013] Die Vorbehandlung wird dabei so durchgeführt, dass eine mikroporöse Oxidschicht auf der Bauteiloberfläche erzeugt wird. Unter Mikroporen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden strukturelle Unebenheiten und/oder Vertiefungen in der entstehenden Oxidschicht auf der Bauteiloberfläche verstanden. Die dabei entstehenden Mikroporen weisen bevorzugt einen Durchmesser im Mikrometerbereich auf. Bei der Vorbehandlung erfolgt somit eine Aktivierung der Bauteiloberfläche.

[0014] Bevorzugt ist dabei, wenn das reaktive Polymer ein Polyelektrolyt ist und insbesondere ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren des Polyvinylamins, Chitosan, Polyallylamin und Polyethylenimin.

[0015] Die Inkorporation des Polymers kann insbesondere mit Lösungen, bevorzugt wässrigen Lösungen der reaktiven Polymere erfolgen. Dabei kann ein Eintauchen des Bauteils in die Lösungen, ein Besprühen des Bauteils mit den Lösungen oder Aufrakeln, Doctor-Blade-Coating oder Spin-Coating der Lösungen auf die vorbehandelte Bauteiloberfläche erfolgen.

[0016] Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform sieht vor, dass während und/oder nach der Inkorporation des mindestens einen reaktiven Polymers eine partielle Vernetzung der reaktiven Gruppen des reaktiven Polymers mittels eines bi- oder multifunktionalen Vernetzers, der mit den reaktiven Gruppen des reaktiven Polymers unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren kann, durchgeführt wird. Bei der Vernetzung erfolgt ein Aufbau des Molekulargewichts des eingesetzten Reaktivpolymers, was zum einen die strukturelle Integrität der oxidischen Bauteiloberfläche verbessert, zum anderen ein vorzeitiges Ablösen oder Ausbluten des in die Mikroporen inkorporierten Polymers verhindert.

[0017] Durch die Vernetzung kann der Vernetzungsgrad der inkorporierten Komponente/Polymere gesteuert werden. Dadurch können Parameter, wie insbesondere die Glasübergangstemperatur T_g , der E-Modul, die Kristallinität oder der thermische Ausdehnungskoeffizient der Polymere gezielt beeinflusst werden. Somit kann das Verhalten der Polymere, insbesondere im Bereich einer später vorzunehmenden Verklebung, d. h. einer Klebefuge gezielt gesteuert und auf die jeweiligen Bedürfnisse abgestimmt werden.

[0018] Bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind dabei ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Epichlorhydrin, Dialdehyden, Diepoxiden, Dicarbonsäuren und deren Carbonsäurederivaten, Diisocyanaten sowie Verbindungen, die mehr als zwei Oxiran-, Carbonsäurederivat-, Aldehyd oder Isocyanateinheiten besitzen.

[0019] Als Vorbehandlung wird bevorzugt eine partielle oder vollständige Laserablation, eine anodisch oxidative Behandlung und/oder eine Behandlung in einem oxidativen Plasma, z. B. in einem Sauerstoffplasma der Oberfläche und/oder der ggf. auf der Oberfläche des Bauteils vorhandenen Oxidschicht des Bauteils durchgeführt. Dabei ist es ausreichend und bevorzugt, wenn die Vorbehandlung nur einmal durchgeführt wird.

[0020] Nach Schritt b) wird vorzugsweise eine Reinigung der Oberfläche des Bauteils, insbesondere durch ein- oder mehrmaliges Spülen mit entionisiertem Wasser durchgeführt.

[0021] Zudem ist es vorteilhaft, wenn nach Schritt b) sowie ggf. nach dem voranstehend beschriebenen Reinigungsschritt eine Trocknung der Oberfläche des Bauteils, insbesondere bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, bevorzugt 40 und 60°C und/oder bei Drücken zwischen 0,001 und 1000 mbar, bevorzugt zwischen 0,1 und 100 mbar, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 mbar erfolgt.

[0022] Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für Bauteile aus Aluminium, Aluminiumlegierungen sowie Titan oder Titanlegierungen.

[0023] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung, insbesondere zum Verkleben von Bauteilen aus Leichtmetallen mit zu verbindenden Gegenständen, bei dem zunächst eine zuvor beschriebene erfindungsgemäße Oberflächenmodifikation des Bauteils durchgeführt, im Anschluss mindestens ein Klebstoff auf die modifizierte Oberfläche des Bauteils und/oder den zu verbindenden Gegenstand aufgebracht, das Bauteil mit dem zu verbindenden Gegenstand in stoff- und/oder formschlüssigen Kontakt gebracht und der Klebstoff ausgehärtet wird.

[0024] Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung erfolgt in einer nachfolgenden Reaktion zwischen aufgetragenem Klebstoff und inkorporiertem reaktiven Polymer eine intermolekulare Vernetzung, wodurch eine dauerhafte form- und stoffschlüssige Anbinden des Klebstoffs an die polymere Phase erreicht wird.

[0025] Als mit dem oberflächenmodifizierten Bauteil zu verbindenden Gegenstand eignet sich insbesondere ein weiteres oberflächenmodifiziertes Bau-

teil, so dass die vorliegende Erfindung insbesondere die Verklebung zweier erfindungsgemäß oberflächenmodifizierter Bauteile betrifft.

[0026] Das Aushärten des Klebstoffs kann unter kompressivem Druck des Bauteils und des mit dem Bauteil zu verbindenden Gegenstands gegeneinander erfolgen, bspw. durch Einklemmen der miteinander zu verbindende Gegenstände in Schraubzwingen, Klemmen etc.

[0027] Bevorzugt ist der Klebstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Reaktivklebstoffen, die mit den reaktiven Gruppen des in die Poren der erzeugten mikroporösen Oxidschicht inkorporierten Polymers unter Ausbildung von kovalenten Bindungen reagieren können.

[0028] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Klebstoff ein Epoxidklebstoff, insbesondere ein 2-K-Epoxidklebstoff oder ein Klebstoff auf Basis von Cyanacrylaten und Isocyanaten bzw. ein Polyurethan-Klebstoff.

[0029] Zudem betrifft die vorliegende Erfindung einen Verbund aus einem Bauteil aus Leichtmetallen und einem mit dem Bauteil verbundenen, insbesondere verklebten Gegenstand, der gemäß dem zuvor beschriebenen Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung, insbesondere dem Klebeverfahren herstellbar oder hergestellt ist.

[0030] Die Erfindung betrifft weiterhin Verwendungszwecke des eingangs beschriebenen Oberflächenmodifikationsverfahren, das sich insbesondere zur langzeitstabilen Haftverbesserung und/oder Konservierung von Oberflächen von Bauteilen aus Leichtmetallen, zur Aktivierung von Oberflächen von Bauteilen aus Leichtmetallen für Klebprozesse, zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an der oberflächenmodifizierten Oberfläche von Bauteilen aus Leichtmetallen, zur Präparation von Bauteilen aus Leichtmetallen für Klebprozesse und/oder zur Verbesserung einer Klebeverbindung zu mit dem Bauteil zu verbindenden Gegenständen eignet.

[0031] Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungen und Beispiele näher beschrieben, ohne die Erfindung auf die dargestellten Parameter zu beschränken.

[0032] Die Erfindung betrifft ein Verfahren, dass darin besteht, Leichtmetalloberflächen, z. B. aus Aluminium, in einem neuartigen Oberflächenbehandlungsverfahren so auszurüsten, dass sie sich auch nach Lagerung und Versand ohne zusätzliche Vorbehandlung qualitätsgerecht und langzeitstabil kleben lassen. Der permanente Erhalt der Klebbarkeit wird durch das Einbringen reaktiver Polymere

in eine auf einer Oberfläche durch Vorbehandlung frisch erzeugten Oxidschicht gewährleistet. Unkontrollierte Adsorptionen organischer Substanzen aus der Umgebung auf der aktivierten Fügeiteiloberfläche werden durch die funktionellen Polymere zurückgedrängt. Der Abtrag der nativen Oxidschicht und die Bildung einer neuen Oxidschicht erfolgt dabei vorzugsweise durch Laserablation, ist aber auch mit anderen Methoden, wie z. B. anodische Oxidation oder oxidativer Plasmabehandlung erzielbar. Vorteil der Laserbehandlung ist die Möglichkeit, Oberflächenbehandlungen mit hoher lateraler Präzision auszuführen. Durch geeignete Parameterwahl lässt sich die Rauigkeit und Porosität der Oxidoberfläche in vorteilhafter Weise variieren. Mikroporöse Oxidoberflächen erhöhen dabei nicht nur die Klebfläche, sie dienen auch als Container bzw. Reservoir für die polymere Phase. Das inkorporierte Polymer kann in der Oxidschicht teilvernetzt werden, sodass ein irreversibler und stabiler formschlüssiger Verbund Oxid/Polymer entsteht. Die polymere Phase trägt aufgrund ihrer Duktilität zur mechanischen Festigkeit der spröden Aluminiumoxidschicht bei. Der Vernetzungsgrad der inkorporierten Polymere kann mit bi- oder multifunktionellen Vernetzern so gesteuert werden, dass eigenschaftsbestimmende Gradienten (Tg, Moduli, Kristallinität, thermische Ausdehnung etc.) in der Klebfuge bedarfsgerecht variierbar sind. Spätere Reaktionen zwischen Polymer und Klebstoff werden durch die Teilvernetzung nicht signifikant beeinflusst. Vielmehr ermöglicht die große Zahl der im Oberflächenbereich des Polymer/Oxid/Metall-Verbundes vorhandenen funktionellen Gruppen eine Vielfalt prinzipiell weiterer Derivatisierungs- und Funktionalisierungsreaktionen, die ein Gestalten der mechanischen und chemischen (z. B. Korrosionsschutz) Eigenschaften ermöglichen.

Beispiel: Vorbehandlung und Beschichten
mit Polyvinylamin (PVAm) von
Aluminiumproben vor dem Kleben

Probenmaterial und -vorbereitung

[0033] Mittels Laserschneiden/Wasserstrahlschneiden oder spanender Bearbeitung werden Aluminiumblechproben (25 mm × 100 mm × 3 mm) hergestellt. Die Probenstücke werden 5 min im Ultraschall mit Ethanol entfettet.

Laseroberflächenbearbeitung von Zugscherproben

[0034] Die für den Überlapp der Bleche vorgesehene Fläche von 15 × 25 mm² wird mit einem gepulsten Yb-Faserlaser mit Scanner und F-Theta-Objektiven (mittlere Leistung: 50 W, Wellenlänge 1060–1070 nm) mit einer Pulsfrequenz von 100 kHz und einer Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s bearbeitet. Dabei kommt es zum Materialabtrag und die Oberfläche wird strukturiert.

[0035] Die laserstrukturierten Proben werden 24 h in einem mit Trockenmittel befüllten Exsikkator bei 20 mbar gelagert. Dabei ist darauf zu achten, dass die bearbeiteten Flächen nicht kontaminiert werden.

Beschichtung

[0036] Für die Tauchbehandlung wird eine Polyvinylamin-Lösung (PVAm, 0,1 in Wasser) verwendet. Diese wird durch Verdünnen des BASF-Produktes Lupamin 9095 (Polymergehalt ohne Gegenion 7,3%) mit entionisiertem Wasser erhalten. Der laserbehandelte Probenteil wird 15 min in die Polyvinylamin-Lösung getaucht und dann dreimal mit entionisiertem Wasser gespült. Anschließend wird bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet und dann 1 h im Vakuum (ca. 10 mbar) bei 50°C.

Herstellung der Klebung

[0037] Die mit PVAm – Lösung beschichteten Proben werden mit einem 2-K-Epoxid (Epilox T19-34/TE-TA) gefügt, ausgerichtet, anschließend mit Klammern fixiert und 7d bei Raumtemperatur ausgehärtet.

ZITATE ENHALTEN 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 19911843 A1 [0003]
- DE 102004037542 [0003]
- DE 10028772 B2 [0006]
- DE 102007044159 [0006, 0007]
- EP 2008/062046 [0006, 0007]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Plueddemann, E. P.: Silane coupling agents. Springer-Verlag, Heidelberg, 2. Auflage (1991) [0002]
- Ulman, A.: Introduction to ultrathin organic films. From Langmuir-Blotgett to self-assembly Academic Press Inc., San Diego, USA (1991) [0003]
- Rühle, J.; Ballauff, M.; Biesalski, M.; Dziezok, P.; Gröhn, F.; Johannsmann, D.; Houbenov, N.; Hugenberg, N.; Konradi, R.; Minko, S.; Motornov, M.; Netz, R.; Schmidt, M.; Seidel, C.; Stamm, M.; Stephan, T.; Usov, D.; Zhang, H.: Polyelectrolyte brushes. In: Polyelectrolytes with Defined Molecules Architecture I., Adv. Polymer Sci., Vol. 165, Springer Verlag, Heidelberg (2004) 79–150 [0004]
- Minko, S.; Patil, S.; Datsuk, V.; Simon, F.; Eichorn, K. J.; Motornov, M.; Usov, D.; Tokarev, I.; Stamm, M.: Synthesis of adoptive polymer brushes via grafting to approach from melt. Langmuir 18 (2002) 289–296 [0004]
- Sidorenko, A.; Zhai, X. W.; Simon, F.; Pleul, D.; Greco, A.; Tsukruk, V. V.: Hyperbranched molecules with epoxy functionalized terminal branches: Grafting to a solid surface. Macromolecules 35 (2002) 5131–5139 [0005]
- Eschner, M.; Frenzel, R.; Simon, F.; Pleul, D.; Uhlmann, P.; Adler, H. J. P.: ω -Substituted long chain alkyl phosphonic acids – Their synthesis and deposition on metal oxides and subsequent functional group conversion of the deposited compounds. Macromol. Symp. 210 (2004) 77–84 [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oberflächenmodifizierung von Bauteilen aus Leichtmetallen, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Durchführung einer Vorbehandlung, bei der eine ggf. auf einer Oberfläche des Bauteils vorhandene Oxidschicht zumindest teilweise oder vollständig entfernt und anschließend eine frische mikroporöse Oxidschicht auf der Oberfläche des Bauteils erzeugt wird, sowie
- b) Inkorporation mindestens eines reaktiven Polymers, das mindestens eine Sorte reaktiver Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminogruppen und/oder Hydroxylgruppen in die Poren der erzeugten mikroporösen Oxidschicht.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das reaktive Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Copolymeren des Polyvinylamins, Polyallylamin, Polyethylenimin, Chitosan sowie Kombinationen hieraus.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Inkorporation des Polymers Lösungen, insbesondere wässrige Lösungen der reaktiven Polymere verwendet werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während und/oder nach der Inkorporation des mindestens einen reaktiven Polymers eine partielle Vernetzung der reaktiven Gruppen des reaktiven Polymers mittels eines bi- oder multifunktionalen Vernetzers, der mit den reaktiven Gruppen des reaktiven Polymers unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagieren kann, durchgeführt wird.

5. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der bi- oder multifunktionalen Vernetzer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Epichlorhydrin, Dialdehyden, Diepoxiden, Dicarbonsäuren und deren Carbonsäurederivaten, Diisocyanaten sowie Verbindungen, die mehr als zwei Oxiran-, Carbonsäurederivat-, Aldehyd oder Isocyanateinheiten besitzen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorbehandlung eine partielle oder vollständige Laserablation, eine anodisch oxidative Behandlung und/oder eine Behandlung in einem oxidativen Plasma, z. B. in einem Sauerstoffplasma der Oberfläche und/oder der ggf. auf der Oberfläche des Bauteils vorhandenen Oxidschicht des Bauteils durchgeführt wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt b) eine Reinigung der Oberfläche des Bauteils, ins-

besondere durch ein- oder mehrmaliges Spülen mit entionisiertem Wasser durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach Schritt b) sowie ggf. nach dem Reinigungsschritt gemäß vorhergehendem Anspruch eine Trocknung der Oberfläche des Bauteils, insbesondere bei Temperaturen zwischen 20 und 100°C, bevorzugt 40 und 60°C und/oder bei Drücken zwischen 0,001 und 1000 mbar, bevorzugt zwischen 0,1 und 100 mbar, besonders bevorzugt zwischen 1 und 20 mbar.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Leichtmetall Aluminium, eine Aluminium haltige Legierung, Titan oder eine Titan haltige Legierung ist.

10. Verfahren zur stoffschlüssigen Verbindung von Bauteilen aus Leichtmetallen mit zu verbindenden Gegenständen, bei dem zunächst eine Oberflächenmodifikation des Bauteils nach einem der vorhergehenden Ansprüche durchgeführt, im Anschluss mindestens ein Klebstoff auf die modifizierte Oberfläche des Bauteils und/oder den zu verbindenden Gegenstand aufgebracht, das Bauteil mit dem zu verbindenden Gegenstand in stoff- und/oder formschlüssigen Kontakt gebracht und der Klebstoff ausgehärtet wird.

11. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Reaktivklebstoffen, die mit den reaktiven Gruppen des in die Poren der erzeugten mikroporösen Oxidschicht inkorporierten Polymers unter Ausbildung von kovalenten Bindungen reagieren können.

12. Verfahren nach einem der beiden vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Epoxidklebstoffen, insbesondere 2-K-Epoxidklebstoffen sowie Klebstoffen auf Basis von Cyanacrylaten und Isocyanaten bzw. Polyurethan-Klebstoffen.

13. Verbund aus einem Bauteil aus Leichtmetallen und einem mit dem Bauteil verbundenen Gegenstand, herstellbar gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12.

14. Verwendung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 9 zur langzeitstabilen Haftverbesserung und/oder Konservierung von Oberflächen von Bauteilen aus Leichtmetallen, zur Aktivierung von Oberflächen von Bauteilen aus Leichtmetallen für Klebprozesse, zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an der oberflächenmodifizierten Oberfläche von Bauteilen aus Leichtmetallen, zur Präparation von Bauteilen aus Leichtmetallen für Klebprozesse und/oder zur Verbesserung einer Klebeverbin-

zung zu mit dem Bauteil zu verbindenden Gegenständen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen