

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C23C 16/06, 16/40, 14/20 C23C 14/08, 16/50, 14/34 B05D 1/04	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/08068 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. April 1994 (14.04.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02616 (22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1993 (25.09.93) (30) Prioritätsdaten: P 42 33 000.9 1. Oktober 1992 (01.10.92) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, D-67317 Altleiningen (DE). HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23, D-69198 Schriesheim (DE). BROSIUS, Sibylle [DE/DE]; Cordovastrasse 29, D-67071 Ludwigshafen (DE). HINTZE-BRUENING, Horst [DE/DE]; Rolevinckweg 15, D-48165 Münster (DE). HOLST, Andreas [DE/DE]; Konrad-Adenauer-Strasse 43, D-21629 Neu Wulmstorf (DE). DUSCHEK, Wolfgang [DE/DE]; Bockhorststrasse 88, D-48165 Münster (DE). OSLOWSKI, Hans-Josef [DE/DE]; Heinrichstrasse 5, D-48163 Münster (DE).		(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: BR, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: PRETREATMENT OF PLASTIC COMPONENTS FOR ELECTROSTATIC ENAMELING (54) Bezeichnung: VORBEHANDLUNG VON KUNSTSTOFFTEILEN FÜR DIE ELEKTROSTATISCHE LACKIERUNG (57) Abstract The invention pertains to a method of pretreating plastic components for electrostatic enamelling by applying a thin film of an electrically conductive material in a plasma atmosphere. (57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Vorbehandlungsverfahren von Kunststoffteilen für die elektrostatische Lackierung durch Aufbringen einer dünnen Schicht eines elektrisch leitenden Materials in einer Plasmaatmosphäre.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	HU	Ungarn	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slowakischen Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CN	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Vorbehandlung von Kunststoffteilen für die elektrostatische Lackierung

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Vorbehandlung von Kunststoffteilen für die elektrostatische Lackierung und ein Verfahren zur elektrostatischen Lackierung.

10

Das Prinzip der elektrostatischen Lackierung beruht auf der Aufladung der auf ein Bauteil aufzubringenden Lackpartikel in einem elektrischen Feld. Die elektrostatische Lackapplikationsvorrichtung wird hierzu auf ein in der Regel negatives Hochspannungspotential gelegt, während das zu lackierende Bauteil die (geerdete)

15 Gegenelektrode darstellt. Durch eine geeignete Sprühhvorrichtung wie z.B. scharfkantige glockenförmige Rotationskörper, scharfkantige rotierende Scheiben oder Druckpistolen werden die zu applizierenden Lackpartikel in das elektrische Feld zerstäubt und auf-
20 geladen. Aufgrund ihrer Ladung erfolgt eine elektrostatische Anziehung durch das zu beschichtende Bauteil. Da die Bewegungsbahn der Partikel im wesentlichen den auf das Bauteil mündenden elektrischen Feldlinien entspricht, treffen die Lackpartikel mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das zu lackierende Bauteil auf. Im
25 Vergleich zu konventionellen Lackierverfahren wird daher der Overspray bei der elektrostatischen Lackierung sehr stark reduziert. Damit können in Lackieranlagen wesentliche Vorteile hinsichtlich einer Erhöhung der Lackausnutzung, einer Verringerung der Lackierzeit, einer Reduktion des Lackschlammes, einer Reduktion der Abluft sowie einer Verringerung der Rückläuferquote erzielt werden. Elektrostatische Lackierverfahren haben daher bei der Lackierung metallischer Bauteile bereits eine breite Anwendung gefunden.

35 Dagegen bereitet der Einsatz elektrostatischer Lackierverfahren auf Kunststoffbauteilen noch große Probleme. Der Grund liegt in der sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit der Kunststoffoberfläche, durch welche die Ausbildung einer möglichst hohen und gleichmäßigen Feldliniendichte sowie die Ableitung der auf das
40 Bauteil auftreffenden elektrischen Ladung verhindert wird. Infolgedessen kommt es zu einer Aufladung des Kunststoffbauteils, wodurch nachfolgende Lackpartikel elektrostatisch abgestoßen werden und somit den Overspray wiederum drastisch erhöhen.

45 Es sind schon verschiedene Verfahren zur Verbesserung der elektrostatischen Lackierbarkeit von Kunststoffen bekannt. So kann beispielsweise die elektrische Leitfähigkeit von Kunststoffen

durch geeignete Zusätze wie z.B. Graphit, Ruß oder Edelstahlfasern erhöht werden. In der Regel führt jedoch diese Ausrüstung zu einer wesentlichen Verteuerung des Kunststoffes oder zu einer nicht tolerierbaren Beeinträchtigung seiner mechanischen Eigenschaften bzw. seines optischen Erscheinungsbildes. Diese Art der Leitfähigkeitsausrüstung von Kunststoffen ist daher bei der Mehrzahl der Lackieranwendungen nicht einsetzbar.

Weiterhin ist bekannt, daß die elektrostatische Lackierbarkeit durch eine Hinterlegung der Kunststoffteile mit einem elektrisch leitfähigen Material verbessert werden kann. Die Hinterlegung führt zu der gewünschten Ausbildung einer hohen Dichte von elektrischen Feldlinien, die das Kunststoffteil durchdringen und das Auftreffen der Lackpartikel sicherstellen. Bei einer Lackierung Zug um Zug kann die elektrische Ladung durch den frisch applizierten Lack abgeleitet werden, wobei jedoch zusätzlich für eine gute elektrische Kontaktierung zwischen dem Lack und der leitfähigen Maske gesorgt werden muß. Da die leitfähige Maske einen Teil des Bauteils abdeckt, ist das Verfahren nur für die partielle Lackierung von Kunststoffteilen geeignet. Darüberhinaus werden bei komplizierten Geometrien, z.B. bei Kunststoffteilen mit Verrippungen, Probleme hinsichtlich der Ausbildung der gewünschten Feldliniendichte beobachtet.

Die elektrostatische Lackierbarkeit von Kunststoffen kann auch durch das Auftragen einer Leitleitung verbessert werden. Die Leitleitung enthält üblicherweise quaternäre Ammoniumsalze oder Amine. Sie wird in der Regel inline mit der Lackierung mit den üblichen Sprühverfahren aufgebracht. Die Leitleitung muß eine gute Verträglichkeit sowohl mit dem Kunststoff als auch mit dem Lacksystem besitzen, wobei ein leichtes Anlösen des Kunststoffes zur Erzielung einer guten Lackhaftung erwünscht ist. Diese Verträglichkeitsanforderungen beschränken den Einsatz von Leitleitungen allerdings auf ausgewählte Kunststoffe und Lacksysteme. Außerdem ist das Aufbringen der Leitleitung mit einer unerwünschten Erhöhung der Lösungsmittlemission in der Lackieranlage verbunden.

Ein häufig eingesetztes Verfahren zur Verbesserung der elektrostatischen Lackierbarkeit ist das Aufbringen von Grundierungen, die durch Additive wie Graphit, Metallsalze oder Metallpartikel elektrisch leitfähig gemacht werden. Auch bei diesem Verfahren kann die Leitfähigkeits- oder Antistatikausrüstung zu einer Beeinträchtigung der optischen und bisweilen auch der mechanischen Kunststoffeigenschaften führen.

Die Herstellung von dünnen Schichten durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung ist bekannt (vgl. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Third Ed., S. 47f., Wiley Interscience, John Wiley and Sons, New York, 1982).

5

Ebenso ist bekannt, dünne Schichten durch Kathodenzerstäubung in einem Argon-Plasma herzustellen (vgl. Kirle-Othmer, Third Ed., S. 692f.). Diese Technik wird vor allem für die Herstellung von magnetischen Festplatten eingesetzt.

10

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zu finden, welches für eine breite Klasse von Kunststoffsubstraten und Lacksystemen wirtschaftlich einsetzbar ist, dabei die optischen und mechanischen Eigenschaften nicht beeinflusst und eine hohe

15 Haftfestigkeit der Lackschicht gewährleistet.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Vorbehandlung von Kunststoffteilen für die elektrostatische Lackierung gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Kunststoffteile in einem plasma-

20 unterstützten Prozeß mit einer dünnen, elektrisch leitenden Schicht versieht. Weiterhin wurde ein Verfahren zur elektrostatischen Lackierung von Kunststoffteilen gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Kunststoffteile zunächst in einem plasmaunterstützten Prozeß mit einer dünnen elektrisch leitenden

25 Zwischenschicht versieht und anschließend durch elektrostatische Lackierung eine Lackschicht aufbringt.

Die elektrisch leitende, dünne Zwischenschicht kann eine metallische Schicht sein, welche mindestens eines der im folgenden ge-

30 nannten Metalle enthält: Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Titan, Vanadin, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium oder Platin. Weiterhin kann die elektrisch leitende Zwischenschicht aus Kohlenstoff (Graphit) bestehen. Bevorzugt werden Schichten aus Kupfer oder Edelstahl aus

35 beispielsweise VA 4-Stahl.

Weiterhin kann die elektrisch leitende dünne Schicht aus leitfähigen Oxiden bestehen, welche mindestens eines der folgenden Elemente aus der Reihe Indium, Zinn, Cadmium oder Zink oder Legie-

40 rungen solcher Elemente enthalten. Bevorzugt werden Mischoxide von Indium und Zinn, wobei der Zinn-Anteil 5 bis 20 Atom-% des Indiumgehalts beträgt und Sauerstoff nicht stöchiometrisch gebunden ist, beispielsweise $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}\text{O}_x$.

45

Dem Fachmann ist bekannt, wie er über den Prozeßsauerstoffdruck den Sauerstoffanteil zur Erreichung der gewünschten Leitfähigkeit einstellen kann.

- 5 Die erfindungsgemäße elektrisch leitfähige Zwischenschicht soll möglichst farbneutral sein und eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

- Die Dicke der Zwischenschicht soll im Bereich von 0,5 bis
10 5000 nm, bevorzugt 1 bis 100 nm und besonders bevorzugt zwischen 5 und 20 nm liegen.

- Die Einstellung der gewünschten Schichtdicke und deren chemische Zusammensetzung kann durch Einstellung der Prozeßparameter wie
15 Prozeßgasdruck, Prozeßgaszusammensetzung, Zerstäubungsleistung, Beschichtungszeit erreicht werden. Dem Fachmann ist bekannt, wie er die einzelnen Parameter abzustimmen hat.

- Zur Verbesserung der elektrostatischen Lackierbarkeit von Kunststoffen muß die Zwischenschicht nicht notwendigerweise einen geschlossenen Film bilden. So kann die Beschichtung beispielsweise auch in Form von nicht flächendeckenden, aber untereinander zusammenhängenden Inseln vorliegen oder ein eher unregelmäßiges Netzwerk bilden.

- 25 Weiterhin kann die elektrisch leitende Schicht als sogenannte Gradientenschicht aufgebracht werden, d.h. durch entsprechende Variierung der Prozeßparameter kann man innerhalb der Schicht die chemische Zusammensetzung ändern oder eine unterschiedliche Morphologie, beispielsweise unterschiedliche Kristallite, erzielen.
30

- Das Aufbringen der Zwischenschicht kann nach verschiedenen, an sich bekannten Methoden erfolgen. Dabei kommen sowohl die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD = Physical Vapor Deposition)
35 als auch die chemische Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapor Dep.) in Betracht.

- Eine Methode ist die Kathodenzerstäubung eines metallischen oder oxidischen Targets in einem Niederdruckplasma. Zur Herstellung
40 der Schichten sind verschiedene methodische Varianten der Kathodenzerstäubung wie Magnetron-Sputtern, Gleichstrom-Sputtern (DC-Sputtern), Radiofrequenz-Sputtern (RF-Sputtern), Bias-Sputtern oder reaktives Sputtern sowie deren Kombinationen geeignet. Beim Magnetron-Sputtern befindet sich das zu zerstäubende Target in
45 einem äußeren Magnetfeld, welches eine hohe Plasmadichte im Bereich des Targets und damit eine Erhöhung der Zerstäubungsrate bewirkt. Beim DC- bzw. RF-Sputtern erfolgt die Anregung des Zer-

stäubungsplasmas in an sich bekannter Weise durch DC- bzw. RF-Generatoren. Beim Bias-Sputtern wird der zu beschichtende Formkörper mit einer in der Regel negativen Vorspannung (Bias) belegt, wodurch das zu beschichtende Bauteil einer intensiven Wechselwirkung mit dem Plasma ausgesetzt wird.

Die zu zerstäubenden Targets können entweder in Form von flachen Platten, zylindrischen Hohlkörpern oder in Form von flachen oder dreidimensional geformten Blechen oder Netzen vorliegen. Das zu beschichtende Bauteil wird dabei so angeordnet, daß eine möglichst gleichmäßige Beschichtung erreicht wird. Zur Verbesserung der Homogenität der Beschichtung können mehrere Targets eingesetzt werden. Ebenso ist es möglich, den zu beschichtenden Gegenstand während der Behandlung zu bewegen.

Die Kathodenzerstäubung wird plasmaunterstützt in einem Edelgasplasma, üblicherweise aus Argon, aber auch aus anderen Edelgasen wie He, Ne, Kr oder Xe, durchgeführt.

Üblicherweise führt man die Auftragung der elektrisch leitenden Schicht bei Drücken im Bereich von 10^{-4} bis 10^{-1} , vorzugsweise 10^{-3} bis 5×10^{-2} mbar durch. Die Temperaturen bei der Behandlung liegen im Bereich von 20 bis 150°C.

Die Herstellung oxidischer Schichten erfolgt üblicherweise durch die Zerstäubung entsprechender Oxidtargets, oder von Metalltargets in einem Reaktivplasma, welches Sauerstoff oder sauerstoffhaltige Gase enthält.

In alternativer Weise kann die erfindungsgemäße Zwischenschicht durch die Zerstäubung eines metallischen oder oxidischen Targets mit Hilfe eines Lichtbogenplasmas aufgebracht werden. Weiterhin ist denkbar, die Zerstäubung des metallischen oder oxidischen Targets in einem laserinduzierten Plasma durchzuführen.

Schließlich können zur Herstellung der Zwischenschichten auch plasmaunterstützte Aufdampfprozesse eingesetzt werden, wobei heiße Metaldämpfe auf dem Substrat kondensiert werden.

Die Aufbringung der Zwischenschicht kann auch durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung einer metallorganischen Verbindung wie Metallcarbonylen, beispielsweise Nickeltetracarbonyl, Eisenpentacarbonyl oder Metallalkylen, Metallalkenyl, Metallalkinylen, aromatischen Metallkomplexen oder substituierten

Metallkomplexen erfolgen.

Dabei wird ein Gasgemisch, welches mindestens eine entsprechende metallorganische Verbindung enthält, in die Plasmabehandlungskammer eingelassen. Die Plasmabedingungen werden so eingestellt, daß im Plasmabereich eine Zersetzung der metallorganischen Verbindung unter gleichzeitiger Bildung einer metallischen oder oxidischen Beschichtung auf dem Kunststoffbauteil erfolgt. Das Gasgemisch kann neben der metallorganischen Verbindung Sauerstoff oder Stickstoff sowie Edelgase wie Helium, Neon, Krypton, Xenon oder bevorzugt Argon enthalten. Aufgrund der hervorragenden Spaltgängigkeit des Plasmas ist die plasmaunterstützte CVD-Abscheidung insbesondere für die gleichmäßige Beschichtung von Bauteilen mit komplizierter Geometrie gut geeignet. Die Abscheidung der metallorganischen Ausgangsverbindung kann dabei sowohl im Vakuum als auch bei Atmosphärendruck erfolgen. Bevorzugt ist eine Abscheidung im Vakuum bei einem Druck von 10^{-3} bis 10 mbar.

Zur elektrischen Versorgung des Plasmas können entweder Gleichstrom- (DC), Hochfrequenz (RF, z.B. 13,56 MHz) oder Mikrowellengeneratoren (Frequenz z.B. 2,45 GHz) eingesetzt werden. Die Zuführung der DC-Spannung in die Plasmakammer erfolgt dabei in bekannter Weise über eine runde, stabförmige, zylindrische, kastenförmige oder mit einer sonstigen geeigneten Geometrie versehenen, isolierten Elektrode. Die Zuführung der RF-Spannung erfolgt in vergleichbarer Weise, wobei jedoch zur Maximierung der eingekoppelten und zur Minimierung der reflektierten elektrischen Leistung eine elektrische Abstimmereinheit zwischen Generator und Elektrode verwendet wird. Die alternativ verwendbare Mikrowellenanregung erfolgt in bekannter Weise elektrodenslos, wobei außerhalb des Beschichtungsraums Hohl- oder Koaxialleiter zur Zuführung der elektrischen Leistung benutzt werden. Zur Zuführung der Mikrowelle in den Plasmabereich können beispielsweise Hornantennen oder Stabantennen benutzt werden.

Die Behandlungszeit zur Aufbringung der dünnen elektrisch leitenden Zwischenschicht liegt im Bereich von 0,1 bis 1000 s, vorzugsweise 1 bis 20 s.

Bevorzugte Methoden zur Aufbringung der Zwischenschicht sind die plasmaunterstützte Kathodenzerstäubung und die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung, wobei die RF-Bias-Kathodenzerstäubung bevorzugt ist.

Für das erfindungsgemäße Vorbehandlungsverfahren sind thermoplastische, duroplastische und duromere Kunststoffteile geeignet, die Zusätze zur mechanischen Verstärkung, Färbung, Wärmestabilisierung, UV-Stabilisierung, Brandschutzausrüstung oder sonstige Zusätze enthalten können. Bevorzugt wird das Verfahren eingesetzt

für die Verbesserung der elektrostatischen Lackierbarkeit von Homopolymerisaten, Copolymerisaten oder Blends von Polymeren aus der Reihe Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polymethylmethacrylat, Polycarbonat, Diethylen-Glykol-Dialyl-Carbonat (CR 39), Styrol/Butadien-Copolymer, Acrylnitril/Butadien/Styrol-Polymer, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyoxymethylen, Polyamid, Polysulfon, Polyethersulfon, Poly(aryl)etherketon, Polyimid oder Polyurethan. Besonders bevorzugt wird das Verfahren eingesetzt für Blends von Polypropylen und einem Ethylenpropylenmischpolymerisat. Die elektrische Oberflächenleitfähigkeit der genannten Kunststoffe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren deutlich erhöht, wodurch die Ausbildung einer hohen Feldliniendichte und die Ableitung der elektrischen Ladung bei der elektrostatischen Lackierung sichergestellt wird. Die dabei eingesetzten Zwischenschichten zeigen eine sehr gute Haftfestigkeit auf den genannten Kunststoffsubstraten. Bei Bedarf kann die Haftfestigkeit der Zwischenschicht durch eine vorherige Plasmabehandlung des Trägers, beispielsweise durch eine Niederdruckplasmabehandlung in einem sauerstoffhaltigen Gasgemisch zusätzlich verbessert werden.

Die elektrostatische Lackierung der erfindungsgemäß ausgerüsteten Teile kann in bekannter Weise mit

- 25 - Hochrotationsglockenanlagen
 - Scheibenanlagen
 - luftfreie oder preßluftbetriebene Pistolenanlagen
- 30 erfolgen.

Das Verfahren ist geeignet für

- 35 - Lacke auf der Basis von chemisch vernetzenden Bindemittelsystemen wie z.B. Polyurethane, Polyacrylate
 - Lacke auf der Basis eines physikalisch trocknenden Bindemittelsystems wie z.B. Polyurethandispersionen oder Polyacrylatdispersionen. Geeignet sind sowohl Lacksysteme auf Basis organischer Lösungsmittel (z.B. Ester, Ketone, Glykolether, Aromaten) als auch Wasserbasislacke.
- 40

Verwendbar sind auch Lacke mit hohem Feststoffgehalt ("High Solids") und Pulverlacke wie z.B. Epoxy-Polyester, Epoxy-Polyester-Hybrid-, Polyurethan-, Acrylat-, Polyester-Triglycidylisocyanurat-Lacke.

5

Dabei können aus den genannten Lacksystemen mehrschichtige Aufbauten, bestehend aus

- Haftprimer/Füller/Decklack
- 10 - Füller/Decklack

hergestellt werden.

Die erfindungsgemäß behandelten Kunststoffteile können verwendet
15 werden als

- Bauteile im Automobilaußenbereich wie Stoßfänger, Klappen, Türen, Spoiler, Seitenverkleidungen, Rammschutzleisten, Radkappen, Streuscheiben,
- 20 - Bauteile im Automobilinnenbereich wie Lenksäulenverkleidungen oder Phonogehäuse
- Haushaltsgegenstände
- 25 - Gehäuse in der Unterhaltungselektronik.

Bei den in den folgenden Beispielen verwendeten Substraten handelt es sich um spritzgegossene Platten (15x15 cm²) aus einem
30 Blend von Polypropylen und Ethylen-Propylen-Dien-Mischpolymerisaten, mit einem Ethylen-Anteil von 15 bis 20 Gew.-%, einem Kautschuk-Anteil von ca. 30 Gew.-% und einem Schmelzflußindex nach DIN 53735 von 2,5 g/10 min bei 230°C/2,16 kg.

35 Beispiel 1

In einer Kathodenzerstäubungsanlage wurde ein plattenförmiges Kupfer-Target (Ø 200 mm) auf einer Magnetron-Kathode befestigt. Parallel zu dem Target wurde in einem Abstand von 60 mm eine
40 spritzgegossene Kunststoffplatte (150x150 mm²) auf einem metallischen Halter (Ø 700 mm) angebracht. Die Anlage wurde bis zu einem Druck von 10⁻⁷ mbar evakuiert. Danach wurde Argon in die Anlage eingelassen und ein Druck von 8x10⁻³ mbar eingestellt. An das Cu-Target wurde mit Hilfe eines Radiofrequenz-Generators eine Wechselspannung mit einer Frequenz von 13,56 MHz angelegt, bei einer
45 Leistungsabgabe des Generators von 200 W. An den metallischen Halter der Kunststoffplatte wurde ebenfalls eine Wechselspannung

der Frequenz 13,56 MHz angelegt, bei einer Generatorleistung von 500 W. Die Behandlungsdauer der Kunststoffplatte betrug 10 s.

Die behandelte Kunststoffplatte wurde mit einem wäßrigen Primer
5 auf Basis von Epoxyharz und Polyamin-Komponenten durch elektrostatische Hochrotation beschichtet (Schichtdicken ca. 20 µm).

Zum Vergleich wurden unbehandelte Kunststoffplatten analog beschichtet.

10

Nach Trocknung des Lackes wurde der Auftragswirkungsgrad, d.h. das Verhältnis von aufgebrachter Lackmenge zu zerstäubter Lackmenge durch Gewichtsmessung bei beiden Platten bestimmt.

15 Der Auftragswirkungsgrad der behandelten Platte war um einen Faktor von 2,5 größer als der der unbehandelten Platte.

Analog wurden eine behandelte bzw. eine unbehandelte Kunststoffplatte jeweils mit einem lösungsmittelhaltigen Metallbasislack
20 beschichtet und der Auftragswirkungsgrad bestimmt. Die behandelten Platten wiesen einen um einen Faktor von 2,6 höheren Auftragswirkungsgrad auf.

Beispiel 2

25

In einer Kathodenzerstäubungsanlage wurde ein plattenförmiges Target (Ø 150 mm) aus $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ auf einer Magnetron-Kathode befestigt. Parallel zu dem Target wurde im Abstand von 90 mm eine spritzgegossene Kunststoffplatte (150x150 mm) auf einem metallischen Halter (Ø 700 mm) angebracht. Die Anlage wurde auf
30 10^{-7} mbar evakuiert. Danach wurden Argon und Sauerstoff bei einem Verhältnis von 74,1 Vol-% Ar zu 25,9 Vol-% O_2 (bei einem Argonfluß von 40 sccm [standard cubic cm/min], und einem O_2 -Fluß von 14 sccm) eingelassen und ein Druck von 5×10^{-3} mbar eingestellt.

35

Dann wurde eine Gleichspannung (Leistung von 500 W) angelegt und das $\text{In}_{90}\text{Sn}_{10}$ -Target zerstäubt. Die Behandlungsdauer der Kunststoffplatte betrug 2 min.

40 So behandelten Platten wurden wie in Beispiel 1 jeweils mit einem wäßrigen Primer bzw. einem Metallbasislack beschichtet. Nach dem Trocknen wurde der Auftragswirkungsgrad bestimmt.

45

10

Im Vergleich zu analog beschichteten unbehandelten Platten wiesen die behandelten Platten einen um einen Faktor von 2,7 (Beschichtung mit wäßrigem Primer) bzw. von 3,7 (Metallicbasislack) höheren Auftragswirkungsgrad auf.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Kunststoffteilen für die
5 elektrostatische Lackierung, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kunststoffteile in einem plasmaunterstützten Prozeß mit einer dünnen elektrisch leitenden Schicht versieht.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
10 dünne elektrisch leitende Schicht aus einem Metall besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die
15 dünne elektrisch leitende Schicht aus einem Oxid, welches mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe von In, Sn, Cd und Zn enthält, besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung der dünnen Schicht durch
20 plasmaunterstützte Kathodenzerstäubung erfolgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung der dünnen Schicht durch plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung erfolgt.
- 25 6. Verwendung von gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5 behandelten Kunststoffteilen als Substrate für die elektrostatische Lackierung.
7. Verfahren zur elektrostatischen Lackierung von Kunststoffteilen,
30 dadurch gekennzeichnet, daß man die Kunststoffteile vor dem elektrostatischen Lackieren zunächst in einem plasmaunterstützten Prozeß mit einer dünnen elektrisch leitenden Zwischenschicht versieht.
- 35 8. Durch elektrostatische Lackierung beschichteter Gegenstand, erhältlich gemäß dem Verfahren nach Anspruch 7.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 93/02616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 5 C23C16/06 C23C16/40 C23C14/20 C23C14/08 C23C16/50
C23C14/34 B05D1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 5 C23C B05D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 235 (C-191)19 October 1983 & JP,A,58 128 170 (TOYOTA JIDOSHA KOGYO KK) 30 July 1983	1,2,4, 6-8
Y	see abstract ---	3,5
Y	EP,A,0 049 586 (OPTICAL COATING LABORATORY INC.) 14 April 1982 see claims 1-5 ---	3
Y	GB,A,2 245 600 (PLASMAMETAL) 8 January 1992 see example 1 --- -/--	5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 December 1993

Date of mailing of the international search report

11.01.94

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ekhuylt, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 93/02616

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS vol. 28, no. 7 , July 1989 , TOKYO JP pages L1096 - L1097 XP73530 T. MARUYAMA ET AL. 'PLASMA METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF INDIUM OXIDE THIN FILMS' see page L1097, right column, line 20 - line 28 -----	3,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 93/02616

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP-A-0049586	14-04-82	US-A-	4361114	30-11-82
		CA-A-	1164407	27-03-84
		CH-A-	650275	15-07-85
		DE-A, C	3136798	19-05-82
		FR-A, B	2491501	09-04-82
		GB-A, B	2085482	28-04-82
		JP-C-	1256842	29-03-85
		JP-A-	57092174	08-06-82
		JP-B-	59032544	09-08-84

GB-A-2245600	08-01-92	FR-A-	2664294	10-01-92
		CA-A-	2046122	07-01-92
		DE-A-	4122229	09-01-92
		US-A-	5236747	17-08-93

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 5 C23C16/06 C23C16/40 C23C14/20 C23C14/08 C23C16/50
C23C14/34 B05D1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 5 C23C B05D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 7, no. 235 (C-191)19. Oktober 1983 & JP,A,58 128 170 (TOYOTA JIDOSHA KOGYO KK) 30. Juli 1983	1,2,4, 6-8
Y	siehe Zusammenfassung ---	3,5
Y	EP,A,0 049 586 (OPTICAL COATING LABORATORY INC.) 14. April 1982 siehe Ansprüche 1-5 ---	3
Y	GB,A,2 245 600 (PLASMAMETAL) 8. Januar 1992 siehe Beispiel 1 ---	5
	--- -/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

16. Dezember 1993

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ekhult, H

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Bd. 28, Nr. 7 , Juli 1989 , TOKYO JP Seiten L1096 - L1097 XP73530 T. MARUYAMA ET AL. 'PLASMA METALORGANIC CHEMICAL VAPOR DEPOSITION OF INDIUM OXIDE THIN FILMS' siehe Seite L1097, rechte Spalte, Zeile 20 - Zeile 28 -----	3,5

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02616

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP-A-0049586	14-04-82	US-A-	4361114	30-11-82
		CA-A-	1164407	27-03-84
		CH-A-	650275	15-07-85
		DE-A, C	3136798	19-05-82
		FR-A, B	2491501	09-04-82
		GB-A, B	2085482	28-04-82
		JP-C-	1256842	29-03-85
		JP-A-	57092174	08-06-82
		JP-B-	59032544	09-08-84

GB-A-2245600	08-01-92	FR-A-	2664294	10-01-92
		CA-A-	2046122	07-01-92
		DE-A-	4122229	09-01-92
		US-A-	5236747	17-08-93
