

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6404918号
(P6404918)

(45) 発行日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(24) 登録日 平成30年9月21日(2018.9.21)

(51) Int.Cl.	F I
C 2 3 C 26/00 (2006.01)	C 2 3 C 26/00 D
C 0 9 J 7/20 (2018.01)	C 0 9 J 7/20
C 0 9 J 201/00 (2006.01)	C 0 9 J 201/00
C 0 9 J 5/02 (2006.01)	C 0 9 J 5/02

請求項の数 17 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2016-523265 (P2016-523265)	(73) 特許権者	591037214
(86) (22) 出願日	平成26年10月15日(2014.10.15)		フラウンホッフアーゲーゼルスシャフト ツ
(65) 公表番号	特表2016-540886 (P2016-540886A)		ァ フェルダールング デァ アンゲヴァ
(43) 公表日	平成28年12月28日(2016.12.28)		ンテン フォアシュンク エー. ファオ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/072116		ドイツ連邦共和国 80686 ミュンヘ
(87) 国際公開番号	W02015/055717		ン ハンザシュトラッセ 27ツェー
(87) 国際公開日	平成27年4月23日(2015.4.23)	(74) 代理人	100094525
審査請求日	平成28年6月14日(2016.6.14)		弁理士 土井 健二
(31) 優先権主張番号	102013017107.5	(74) 代理人	100094514
(32) 優先日	平成25年10月15日(2013.10.15)		弁理士 林 恒徳
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(72) 発明者	ラルフ ヴィルケン
前置審査			ドイツ連邦共和国 26180 ラシュテ
			ーデ ヘスターシュトラッセ 19
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基材表面を前処理する方法、基材表面をコーティングする方法および基材を部材に接合する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の表面を前処理する方法であって、
 プロセスガス内で電極間の放電によって、大気圧プラズマを生成し、
 前記電極の少なくとも一つが、前記放電によって材料が除去される犠牲電極であり、
 前記除去された材料が粒子であり、および／または前記除去された材料が前記基材に到達する前に前記除去された材料から粒子が発生し、そして
 前記粒子が、前記基材の前記表面で少なくとも部分的に露出するように、前記基材の前記表面上に堆積され、前記基材の前記表面上に前記堆積された粒子が金属を含む粒子または金属イオンを含む粒子である、
 方法。

【請求項 2】

前記粒子が、前記基材の前記表面から少なくとも部分的に突出するように、前記基材の前記表面上に堆積されることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記基材の前記表面が前記大気圧プラズマによって、粗面化および／または活性化および／または清浄化されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記大気圧プラズマによる前記基材の前記表面の前記粗面化および／または前記活性化および／または前記清浄化が、実質的に前記基材の前記表面上への前記粒子の前記堆積中

に行われることを特徴とする請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

前記基材の前記表面が、その上に前記堆積された粒子によって完全には覆われないことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記基材が金属ではない材料からなっていることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記プロセスガスが、酸素を含むプロセスガスであることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 8】

前記粒子が $2 \text{ nm} \sim 20 \text{ }\mu\text{m}$ の範囲の粒子サイズを有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記大気圧プラズマの前記生成、前記材料の前記除去および前記基材の前記表面上への前記粒子の前記堆積が、プラズマノズルの使用によって行われることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記粒子が前記大気圧プラズマの緩和領域で、前記除去された材料から発生し、
前記緩和領域は、前記電極によって制限される励起領域の外側に位置する領域であり、
前記緩和領域内には、自由電子およびイオンは存在しないことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 11】

前記大気圧プラズマの緩和領域における前記材料の滞留時間が制御され、
前記緩和領域は、前記電極によって制限される励起領域の外側に位置する領域であり、
前記緩和領域内には、自由電子およびイオンは存在しないことを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記プラズマノズルが通路を有するハウジングを備え、前記プロセスガスが前記通路を
通って流れ、そして前記電極の少なくとも一部が前記通路内に配置され、および / または
前記プラズマノズルが、前記基材の前記表面上への前記粒子の前記堆積中に、前記基材
に対して相対的に動かされることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 13】

基材の表面をコーティングするための方法であって、
請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法によって前記基材の前記表面を前処理する
ステップと、
前記基材の前記前処理された表面に層を付着させるステップ
を有する方法。

【請求項 14】

前記付着された層が、重合接着剤からなる層であることを特徴とする請求項 13 に記載の方法。

40

【請求項 15】

基材を部材に接合するための方法であって、
請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法によって前記基材の表面を前処理するステ
ップと、
前記基材の前記前処理された表面および / または前記部材の表面に、接着剤からなる層
を付着させるステップと、
前記基材の前記前処理された表面と前記部材の表面を少なくとも部分的に互いに接触さ
せるステップと、そして

50

前記接着剤を硬化させて、前記基材と前記部材を前記硬化した接着剤によって互いに接合するステップを有する方法。

【請求項 16】

前記接着剤は、重合接着剤であることを特徴とする請求項 15 に記載の方法。

【請求項 17】

前記部材が、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法によって前処理された表面を有する基材であり、そして

前記少なくとも部分的に互いに接触させるステップにおいて、前記基材の前記前処理された表面が少なくとも部分的に互いに接触させられることを特徴とする請求項 15 または 16 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は第 1 の側面では、特に後続の接着プロセスのための、基材の表面を前処理する方法に関する。本発明は他の側面では、前処理した基材表面をコーティングするための方法と、このような前処理した表面を有する基材を部材に接合するための方法とに関する。本発明はさらに、この前処理方法によって得られた製品に関する。

【背景技術】

【0002】

均一系触媒反応または不均一系触媒反応によって硬化を可能にするかまたは促進する接着剤システムが、当該技術で知られている。このような触媒反応は、例えばいわゆる硬化塗布材 (Harterlack) の使用によって生じることができる。硬化塗布材は触媒として有効な 1 つの成分または触媒として有効な複数の成分を含む材料である。

【0003】

特に、このような硬化塗布材はいわゆる No - Mix 法で使用される。この方法では、硬化塗布材と硬化させる接着剤が互いに分離されて、互いに接着させる表面に付着される。

【0004】

一般的に、用意された硬化塗布材はきわめて迅速に乾燥し、排気後 (Abluften)、例えば約 4 分のような短い時間内にフィルムを形成する。乾燥した硬化塗布材フィルムは触媒として有効な成分を、緻密に分布した形態で含んでいる。硬化塗布材をコーティングした部品は一般的に、硬化塗布材の乾燥後、室温で長い時間、例えば 30 日までの時間にわたって貯蔵され、その際硬化塗布材の触媒としての特性は大きな影響を受けない。

【0005】

従って、このような硬化塗布材を使用する際、部品の接着は実質的に 1 成分システムの場合のように行うことができ、乾燥時間を考慮する必要がない。No - Mix 方法は、加工のこの簡単化に加えてさらに、部品表面の前処理とその接着を空間的および時間的に分離することを可能にする。

【0006】

硬化塗布材をコーティングした表面は、例えば嫌気性硬化接着剤またはメタクリル酸メチル接着剤 (Methylmethacrylat-klebstoffen) と、比較的短い硬化時間後に接着技術的に接合可能になる。

【0007】

硬化塗布材は例えば、Cu (II) のような遷移金属イオンをベースとした触媒を含むことができる。この遷移金属イオンは例えば嫌気性硬化接着剤の硬化に対して触媒作用を及ぼす。それによって、このようなイオンを含む硬化塗布材を使用して、金属ではない、すなわち金属イオンを含んでいない表面に部品を接合することができる。特に、このような硬化塗布材は、硬化塗布材なしには接着剤の嫌気性硬化を許容しない高合金鋼表面または合成樹脂表面に適用可能である。

【0008】

10

20

30

40

50

このような接着剤システム、特に嫌気性硬化接着剤とメタクリル酸接着剤の概要は、Dr. Gerd Habenicht 著「Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen」, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1997年 (ISBN - 3 - 540 - 62445 - 7) に記載されている。

【0009】

従って、硬化塗布材を用いた公知の前処理方法は、接着させる表面へのこのような硬化塗布材の適切な塗布を必要とする。それによって、前処理には時間とコストがかかる。さらに、硬化塗布材の必要な貯蔵によって、付加的なコストが発生する。さらに、硬化塗布材に含まれる溶剤に基づいて、使用される材料の環境との調和に関して問題がある。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】Dr. Gerd Habenicht 著「Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen」, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1997年 (ISBN - 3 - 540 - 62445 - 7)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

20

前述の技術水準に鑑みて、本発明の根底をなす課題は、効果的で、低コストでそして環境と調和する、特に後続の接着プロセスのための、基材の表面を前処理する方法を提供することである。さらに、本発明は、前処理したこのような基材表面をコーティングするための方法と、このようにして前処理した表面を有する基材を、部材に接合するための方法と、これらの方法によって得られる製品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

この課題は本発明に従い、請求項1の特徴を有する方法、請求項13の特徴を有する前処理製品、請求項14の特徴を有する方法、請求項16の特徴を有する方法および請求項19の特徴を有する製品によって解決される。本発明の有利な実施の形態は、従属請求項から明らかである。本発明は第1側面に従って、特に後続の接着プロセスのための、基材(Substrat)の表面を前処理する方法を提供する。この方法の場合、プロセスガス内での電極間の放電によって、大気圧プラズマを生成し、電極の少なくとも一つが、放電によって材料が除去または剥離される犠牲電極またはターゲット電極であり、除去された材料が粒子であり、および/または除去された材料から粒子が発生し、そして粒子が、基材の表面で少なくとも部分的に露出するように、基材の表面上に堆積(abscheiden)されすなわち基材の表面上に付着(aufbringen)され、基材の表面上に堆積された粒子が金属を含む粒子または金属イオンを含む粒子である。

30

【0013】

ここで、用語「犠牲電極」と「ターゲット電極」は同義語として使用される。

40

【0014】

粒子は、除去された材料の凝集プロセスによって、特に大気圧プラズマの緩和領域で発生または形成できる。詳しくは、犠牲電極からの材料の除去と、基材の表面への堆積との間の時間内で、粒子が発生または形成されることになる。わかるように、粒子の発生または形成は大気圧プラズマの緩和領域において行われる。本発明者は、本発明に係る方法の範囲内で、大気圧プラズマの緩和領域における材料の滞留時間の制御によって、粒子、特にナノ粒子の収量を増やすことができることを確認した。大気圧プラズマの緩和領域における滞留時間は、大気圧プラズマの緩和領域における経路長を長くすることによって高めることができる。

【0015】

50

滞留時間の制御は、大気圧プラズマの緩和領域における材料の滞留時間を長くすることにより、先ずナノ粒子の収量を増やすことができるという調査結果を考慮して行われると有利である。この場合、滞留時間の飽和点が存在し、この飽和点から、より大きな粒子、特に微粒子の形成が増えることになる。

【0016】

「活性」プラズマ領域とは、電極によって制限される容積内にあるプラズマ領域であると理解される。この電極の間に電圧が印加され、この電圧によってプラズマが発生する。活性プラズマ領域では、自由電子とイオンが分離されて存在する。

【0017】

これに対して、プラズマの緩和領域は、上記電極によって制限される励起領域の外にある。プラズマの緩和領域は時々「残光」範囲と呼ばれる。プラズマの緩和領域内には、自由電子とイオンはもはや存在せず、むしろ励起された原子または分子が存在する。

【0018】

大気圧プラズマの緩和領域は、プラズマノズルの場合、目に見えるプラズマ火炎の端部によって制限される、励起領域の流出側にある領域（すなわちプラズマノズルの出口に近い電極のところから始まる）である。プラズマ火炎は一般的には、プラズマノズルの出口から約10mm延在する。

【0019】

標準大気圧プラズマノズルの場合、プラズマノズルの出口の近くにある電極と、この出口の間の距離は、一般的に2～5mmである。本発明者が確認したように、プラズマノズルの出口近くにある電極とノズルの出口との間隔が約50mmである大気圧プラズマノズルが使用されたときに、ナノ粒子の収量は上記の標準大気圧プラズマノズルと比較して著しく多かった。両者の場合、プラズマノズルの出口から延びるプラズマ火炎の長さは同等の大きさであった（約10mm）。

【0020】

少なくとも一時的に放電フィラメントの出発点または終点である如何なる部分（例えば、大気圧プラズマを発生するための装置（特に、プラズマノズル）の如何なる構成要素）も、本発明における電極として解釈される。

【0021】

本願において、本発明に係る方法でプラズマを生成する放電によって材料が除去または剥離される電極が、「犠牲電極」または「ターゲット電極」と呼ばれる。本発明に係る方法では、複数の電極、特に同一または異なる電極材料からなる複数の電極を犠牲電極とすることができる。しかし、複数の電極の1つが犠牲電極であってもよい。

【0022】

ADプラズマまたは標準圧力プラズマとも呼ばれる「大気圧プラズマ」とは、圧力が大気圧にほぼ一致するプラズマであると理解される。C. T.endero等は、「Atmospheric pressure plasmas: A review」, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, S. 2-30において、大気圧プラズマについて概説している。

【0023】

用語「粒子」は、所定の材料の粒子、特に巨視的な粒子を意味し、その個々の原子または分子またはクラスターと区別される。

【0024】

用語「金属を含む粒子」は、金属および/または金属化合物、特に例えば塩化金属（Metalchlorid）、臭化金属（Metallbromid）またはヨウ化金属（Metalliodid）のようなハロゲン化金属（Metallhalogenid）あるいは例えば酸化金属（Metalloxid）または硫化金属（Metallsulfid）のようなカルコゲニド金属（Metallchalkogenid）あるいは金属水酸化物（Metallhydroxid）、金属炭酸化物（Metallcarbonat）または金属カルボン酸塩（Metallcarboxylat）またはその他の金属塩を含む粒子を意味する。用語「金属を含む粒子」は特に完全に1つの金属または複数の金属からなる粒子も含んでいる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

基材の表面に堆積された粒子は、金属を含む粒子または金属イオンを含む粒子である。
基材の表面に堆積された粒子は、好ましくは金属イオンを含む粒子である。

【 0 0 2 6 】

基材は任意の品質の固体、例えば工作物、部品、接合部品等である。

【 0 0 2 7 】

粒子は、基材の表面で少なくとも部分的に露出するように、すなわち少なくとも部分的には他の材料の層によって覆われないように、基材の表面に堆積される。

【 0 0 2 8 】

基材表面で少なくとも部分的に露出するように、粒子を基材表面に配置すると、粒子は機械的に安定した状態になる。好ましい実施の形態では、堆積された粒子は、基材表面で少なくとも部分的に露出するように、基材の表面の位置に固定されている。

10

【 0 0 2 9 】

本発明に係る方法では、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子は効率的にかつ低コストで作ることができる。さらに、このようにして作られた粒子は基材の表面に直接堆積させることができる。粒子が基材の表面で少なくとも部分的に露出するように基材の表面に堆積されているので、粒子の露出した表面は、基材表面に付着される材料、特に接着剤からなる層すなわち接着剤層に対して、簡単かつ効果的に触媒として相互作用することができる。特に、粒子内にある金属イオンは、このような触媒としての相互作用を可能にする。

20

【 0 0 3 0 】

従って、本発明に係る方法によって前処理された基材表面は、他の処理ステップなしに、触媒硬化する接着剤を使用する接着プロセスに供給することができる。溶剤を含む硬化塗布材の使用は不要である。従って、本発明に係る方法は非常に改善された環境調和性を提供する。本発明に係る方法によって前処理された基材はさらに、適切な貯蔵条件下で、制限されない時間にわたって、基材表面に堆積した粒子の触媒としての特性をさほど悪化させずに貯蔵可能である。

【 0 0 3 1 】

粒子は、基材表面に孤立し互いに分離して配置されるように、基材の表面に堆積可能である。この場合、堆積された粒子によって、基材表面に連続する層は形成されない。

30

【 0 0 3 2 】

前処理された基材のうち基材表面から基材内へ 1 0 n m の深さまで延在する領域内の金属含有量または金属イオン含有量は、基材のこの領域に対して好ましくは 0 . 5 a t % よりも少なくない、好ましくは 1 a t % よりも少なくない、好ましくは 2 a t % よりも少なくない、さらに好ましくは 3 a t % よりも少なくない、そして最も好ましくは 5 a t % よりも少なくない。この場合、基材表面に付着した粒子のきわめて効果的な触媒作用が保証される。

【 0 0 3 3 】

前処理された基材のこの範囲内の金属含有量または金属イオン含有量は、X線光電子分光法 (X P S) を用いて 1 0 n m の侵入深さで測定可能である。

40

【 0 0 3 4 】

基材表面全体の面積に対する、基材表面に付着した粒子の全露出表面積の比、すなわち表面占有密度は好ましくは 1 % よりも少なくない、好ましくは 2 % よりも少なくない、好ましくは 5 % よりも少なくない、さらに好ましくは 1 0 % よりも少なくないそして最も好ましくは 1 5 % よりも少なくない。この場合、基材表面に付着した粒子のきわめて効果的な触媒作用が保証される。

【 0 0 3 5 】

表面占有密度は走査電子顕微鏡 (S E M) または原子間力顕微鏡 (A F M) によって測定可能である。

【 0 0 3 6 】

50

粒子は、基材の表面から少なくとも部分的に突出するように、基材の表面に堆積可能である。それによって、粒子の触媒作用をさらに高めることができる。さらに、基材表面からの粒子の突出によって生じる基材表面の凸凹または不整は、この表面に付着された、例えば接着剤層のような層の保持作用を改善する。

【0037】

粒子は、基材表面内に部分的に侵入または沈むように、基材の表面に堆積可能である。これにより、基材上での粒子のきわめて安定した保持が達成可能である。

【0038】

本発明の実施の形態では、1つまたは複数の酸化剤によって粒子の表面に変更が加えられる。その際、酸化剤は粒子の表面の金属と反応し、1つまたは複数の化学的金属化合物を形成することになる。一つの実施の形態では、粒子が酸化剤と完全に反応して、金属化合物を形成する。他の好ましい実施の形態では、粒子の材料と酸化剤が部分的に反応し、それによって金属のコアと粒子表面の金属化合物からなる外側の層とを有し金属を含む粒子を形成することになる。金属化合物層は、金属の1つまたは複数の化合物からなっている。この金属化合物は例えば酸化金属または硫化金属のようなカルコゲニド金属あるいは金属水酸化物あるいは例えば塩化金属、臭化金属またはヨウ化金属のようなハロゲン化金属あるいは金属炭酸化物あるいは金属カルボン酸塩あるいはその他の金属塩である。さらに金属化合物層は、上記の金属化合物の複数からなる混合物から構成されている。

【0039】

金属化合物層内の金属イオンは、複数の酸化段階、例えばCu(I)/Cu(II)、Co(II)/Co(III)、Fe(II)/Fe(III)、Ti(III)/Ti(IV)またはMn(II)/Mn(IV)として存在する。これは例えば酸化金属の場合である。

【0040】

基材表面に堆積した各々の粒子の金属化合物層は好ましくは、1~200nm、好ましくは2~100nm、さらに好ましくは2~50nm、そして最も好ましくは3~10nmの平均厚さを有する。

【0041】

本発明に係る方法で使用するために適当な酸化剤は、専門家に知られている。この酸化剤は、特にガス状ハロゲン、ガス状カルコゲン、非金属の酸化物並びに無機または有機の酸を含む。ガス状ハロゲンは塩素ガス、臭素蒸気またはヨウ素蒸気である。ガス状カルコゲンとして好ましくは酸素が使用される。本発明に係る方法において、非金属の酸化物として好ましくは二酸化炭素、水蒸気または硫黄(VI)酸化物が使用される。本発明に係る方法で使用するための無機酸は、塩酸(Chlorwasserstoffsäure)、臭素水素酸(Bromwasserstoffsäure)およびヨウ化水素酸(Jodwasserstoffsäure)のようなガス状ハロゲン化水素酸(Halogenwasserstoffsäuren)並びに例えば硫酸(Schwefelsäure)のようなその他の無機酸を含む。有機酸としては特にギ酸(Ameisensäure)、酢酸(Essigsäure)、トリフルオロ酢酸(Trifluoressigsäure)並びにトリフルオロメタンスルホン酸(trifluormethansulfonsäure)が酸化剤として使用するために特に適している。

【0042】

酸化剤は液状状態でエアゾールとして使用可能であるが、ガス状状態での酸化剤の使用が好ましい。

【0043】

酸化剤をプロセスガス内に含めることができる。この場合、酸化剤はプロセスガスと共に共通の管を経て、大気圧プラズマを生成するための装置、特にプラズマノズルに導入される。しかし、酸化剤は好ましくは、このような装置の下側区間において別個の管を経て粒子流に供給される。この方法は、酸化剤と犠牲電極材料の間の不所望な反応またはプラズマ内での酸化剤の分解を防止する。

【0044】

大気圧プラズマを発生するための装置、特にプラズマノズルは好ましくは分離された2

10

20

30

40

50

本の管または供給管、すなわちプロセスガスを供給するため管と酸化剤を供給するための管とを備えている。酸化剤を供給するための管は好ましくは、プロセスガスを供給するための管の下方に配置されている。

【 0 0 4 5 】

酸化剤を供給するための管は好ましくは、プラズマの緩和領域において装置に配置されている。酸化剤を供給するための管のこのような配置により、酸化剤と犠牲電極材料の間の不所望な反応と、プラズマ内での酸化剤の分解とが極めて確実に防止される。

【 0 0 4 6 】

酸化剤は純粋な物質としてまたは混合物として適当なキャリアガスと共に装置、特にプラズマノズル内に導入可能である。このようなキャリアガスは特に、窒素、酸素、水素、アルゴンのような希ガスまたはこれらの混合気体、特に圧縮空気である。特に好ましい実施の形態では、キャリアガスは使用されるプロセスガスと同じである。キャリアガスによる酸化剤の希釈および管からのこの混合気体の適切な導入は、粒子の金属化合物層の厚さと組成をきわめて効果的に制御することを可能にする。

【 0 0 4 7 】

他の実施の形態では、本発明に係る方法で酸化剤が使用されず、堆積された粒子は実質的に1つまたは複数の金属からなっている。本発明に係る方法によって前処理された基材が続いて空気中の酸素 / 空気中の水分 / CO_2 の存在のもとで貯蔵されると、酸化金属(Metalloxiden)、水酸化金属(Metalhydroxiden)、炭酸金属(Metalcarbonaten)およびこれらの金属化合物からなる層を、堆積された粒子の表面に形成することができる。この層は、 Cu(I) / Cu(II) 酸化物のような混合酸化物からなっているてもよい。

【 0 0 4 8 】

基材の表面上への金属を含む粒子の堆積後、金属化合物層は、少なくとも部分的に金属を含む粒子上に付着したままである。好ましくは、基材の表面に粒子が堆積した後、金属化合物層の元々の重量の10重量%以上、さらに好ましくは少なくとも30重量%、特に好ましくは金属化合物層の少なくとも90重量%が付着している。

【 0 0 4 9 】

粒子は大気圧で基材の表面に堆積することができる。これは、本発明に係る方法のきわめて簡単で低コストの実施を可能にする。なぜなら、例えば低圧チャンバ、真空ポンプ、真空弁等のような低圧装置が不要であるからである。

【 0 0 5 0 】

本発明の実施の形態では、特に大気圧プラズマを生成するためおよび粒子を作るためにプラズマノズルを使用する場合に、基材の表面を大気圧プラズマによって粗くすることができる。粗くすることによって、まず第1に基材表面のトポグラフィが変化する。

【 0 0 5 1 】

基材表面をこのように粗くすることにより、粒子の密着性および / または後続のステップで付着される層(特に、接着剤層)の密着性がさらに改善される。大気圧プラズマの生成と粒子の生産が電極間の放電によって行われるので、例えばプラズマノズルのような1個の装置を使用して1つのステップでプラズマと粒子を得ることができる。従って、本発明に係る方法はさらに簡単化され、方法効率がさらに上昇する。

【 0 0 5 2 】

さらに、大気圧プラズマによって基材表面をこのように粗くすることは環境に無害である。

【 0 0 5 3 】

基材表面は大気圧プラズマによって活性化可能である。活性化によってまず第1に、基材表面のトポ化学が変更される。特に、表面の湿潤特性および / または接着特性が改善され、それによって粒子および / または続いて付着される層(特に、接着剤層)の良好な密着が可能になる。

【 0 0 5 4 】

大気圧プラズマによる基材表面の活性化は特に、例えばポリプロピレン(PP)、ポリ

10

20

30

40

50

エチレン (P E)、エチレンテトラフルオロエチレン (E T F E)、ポリフェニレンサルファイド (P P S) 等のような接着しにくい特性を有する基材表面の場合にきわめて有利である。例えば、合成樹脂表面の活性化の場合、表面内への元素、好ましくは酸素の組み入れによって新しい機能原子団が形成される。この機能原子団は別個のステップで基材表面に付着される層、特に接着剤層と反応し、それによって基材表面でこのような層の密着性がさらに改善される。

【 0 0 5 5 】

既に詳細に上述したように、大気圧プラズマと粒子が本発明に従って 1 つのステップで発生するので、このような活性化はきわめて簡単かつ効果的に実施可能である。

【 0 0 5 6 】

基材の表面が大気圧プラズマによって清浄化され、特に大気圧プラズマによって基材の表面の研磨が行われる。

【 0 0 5 7 】

大気圧プラズマによって、例えば炭化水素、吸着層、油層等を基材表面から除去することができる。

【 0 0 5 8 】

基材の表面は大気圧プラズマによって、粗面化および / または活性化および / または清浄化される。

【 0 0 5 9 】

大気圧プラズマによる基材の表面の粗面化および / または活性化および / または清浄化は、基材表面への粒子の堆積の前におよび / または実質的に基材表面への粒子の堆積中に行われる。それによって、粒子の堆積と、基材表面の粗面化および / または活性化および / または清浄化をきわめて簡単かつ効果的に、1 つの方法ステップで実施することができる。

【 0 0 6 0 】

基材の表面は、例えば電気薄板 (Elektroblechen) の場合のように、後の全面接着のために、基材表面に堆積した粒子によって完全に覆うことができる。特に、堆積した粒子によって、金属を含むかまたは金属イオンを含む厚いコーティングを基材表面に形成することができる。

【 0 0 6 1 】

本発明の実施の形態では、基材の表面をそれに堆積した粒子によって完全に覆わなくてもよい。この場合、後のステップにおいて付着される層 (例えば、接着剤層) が、基材表面、例えばポリマー表面と直接相互作用することができる。このような相互作用は、続いて付着される層の密着性をさらに改善することができる。

【 0 0 6 2 】

粒子は、例えば局部的に (例えば、後の接着繋ぎ目の範囲において) 基材表面上に堆積させることができる。

【 0 0 6 3 】

基材は、金属ではない材料からなってもよい。特に、基材は、例えばポリマー (例えば P P、P E、E T F E、P P S 等) のような合成樹脂あるいは木材、ガラスまたはセラミックスからなってもよい。基材は例えば C F K (炭素で補強された合成樹脂) または G F K (ガラス繊維で補強された合成樹脂) またはゴムからなってもよい。粒子を供給する基材の表面は、ワニス (Lack) および / またはペイント (Farbe) 等によってコーティング可能である。

【 0 0 6 4 】

特に合成樹脂基材を使用する場合に、粒子は、大気圧プラズマの温度と金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子の蓄熱力により、きわめて高い密着性で基材に付着させることができる。粒子は、例えばプラズマノズルにより、その形成直後すなわちすぐに、基材表面に堆積させることができる。プラズマプロセスによって上昇した、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子の温度により、この粒子は合成樹脂表面内に部分的に溶融挿入され

10

20

30

40

50

、それによってこの表面にきわめて安定した状態で確実に保持される。

【 0 0 6 5 】

ガラスまたはセラミックスの基材を使用する場合には、例えば大気圧プラズマによる、基材表面の活性化すなわち機能化によって、基材表面における粒子の密着性を改善することができる。特に、例えば大気圧プラズマによって、基材表面の吸着層を除去することができ、それによって表面の反応度が高められ、従って表面における粒子の良好な密着性が可能になる。

【 0 0 6 6 】

基材は金属材料、特に例えば高合金鋼のように、自由金属イオンを有していないかまたは生成 (abgeben) しない金属材料からなっているてもよい。基材は例えばステンレス鋼 (E delstahl) または陽極酸化されたアルミニウムからなっているてもよく、および / またはクロムメッキまたはニッケルメッキした表面を有しているてもよい。基材は C d、C r、A u、M g、T i、Z n またはこれらの金属の合金からなっているてもよいし、またこのような材料をコーティングした表面を有しているてもよい。

【 0 0 6 7 】

金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子は、融点が 4 0 0 ° C 以上の金属からなっているてもよい。この場合、犠牲電極からの材料のいわゆるはねかけを確実に回避することができる。それによって、前処理された基材表面に後で付着されるコーティングの特性に対する悪影響、特にこのような大きな粒子で引き起こされ得るコーティングの表面構造の悪化が、きわめて確実に防止される。

【 0 0 6 8 】

犠牲電極は遷移金属を含んでいてもよい。犠牲電極は、好ましくは 1 つの遷移金属からなっている。犠牲電極は、C u、C u を含む合金、特に真鍮、M n、青銅、C o、N i、V、F e、Z r または A l および / またはこれらの金属の一つまたは複数の合金からなっているてもよい。C u、C u を含む合金、特に真鍮および M n は犠牲電極の材料として特に好ましい。

【 0 0 6 9 】

基材の表面に堆積した粒子は、遷移金属および / または遷移金属酸化物を含んでいてもよい。好ましくは、基材の表面に堆積した粒子は、遷移金属および / または遷移金属酸化物からなっている。

【 0 0 7 0 】

遷移金属からなる粒子は、遷移金属からなる犠牲電極を使用することによって発生することができる。このようにして形成された遷移金属粒子は、基材の表面に堆積されることができる。基材表面において遷移金属粒子は、例えば室内空気です部分的にまたは完全に酸化し得る。これにより、遷移金属酸化物粒子または外側の遷移金属酸化物層を有する遷移金属粒子を、基材表面に作ることができる。遷移金属粒子の酸化の程度は、例えば酸素供給 / 空気湿気 / C O₂ および / または粒子の大きさによって制御することができる。

【 0 0 7 1 】

基材の表面に堆積した粒子は、酸化剤の積極的な供給によっても変質させることができる。この場合、粒子の変質の程度は、特に酸化剤の種類および濃度並びに作用時間によって制御することができる。

【 0 0 7 2 】

さらに、基材の表面に付着した粒子を、プラズマ、例えば好ましくは大気圧プラズマによって変質、例えば活性化および / または酸化することができる。

【 0 0 7 3 】

本発明の実施の形態に従い、遷移金属酸化物粒子または外側に遷移金属酸化物層を有する遷移金属粒子は、基材表面への粒子の堆積の前に、特に、例えば空気のような、酸素を含むプロセスガスを用いて、遷移金属犠牲電極を使用して得られた粒子を酸化させることによって作ることができる。

【 0 0 7 4 】

基材の表面に堆積した粒子は、Cu、Cuを含む合金、特に真鍮、Mn、青銅、Co、Ni、V、Fe、ZrまたはAlおよび/またはこれらの金属の一つまたは複数の合金および/またはこれらの金属の酸化物からなっている。これらの金属の酸化物は、特に上述のように発生させることができる。好ましくは、基材の表面に堆積した粒子はCu、Cuを含む合金、特に真鍮またはMnおよび/またはこれらの金属の酸化物からなり、特に好ましくは、Cu(I)酸化物からなっている。

【0075】

上記の材料は、有機化合物（特に、基材）と基材の表面にコーティングされた層（特に、嫌気性硬化接着剤からなる層）とを分解することができない。

【0076】

プロセスガスは、例えば空気のような酸素を含むプロセスガスであってもよい。空気は特に圧縮空気の形で供給可能である。酸素を含むプロセスガスを使用すると、詳細に上述したように、金属酸化物粒子をきわめて簡単に作ることができる。酸素を含むプロセスガスの使用はさらに、大気圧プラズマによる基材表面のきわめて効果的な活性化を可能にする。この場合特に、基材表面、特に例えばPP、PE、ETFE、PPS等のような合成樹脂表面内への酸素の組み入れによって、新しい機能原子団が形成される。この機能原子団は基材表面に付着される層、特に接着剤層と反応し、それによって基材表面上の層の密着性を改善することができる。

【0077】

代替的に、他のプロセスガスを使用することができる。例えばプラズマノズルで使用する使用可能なプロセスガスは、専門家にはよく知られている。例えば窒素、水素、希ガス（特にアルゴン）、アンモニア（NH₃）、硫化水素（H₂S）およびこれらの混合気体、特に窒素と水素の混合気体と、希ガスと水素の混合気体とが使用可能である。

【0078】

大気圧プラズマを通るプロセスガスの流量は、特に限定されない。例えば300～10000 l/hの範囲とすることができる。プロセスガスの流量が少ないと、材料の除去が増える傾向があるので、本発明では流量は好ましくは500～4000 l/hの範囲である。

【0079】

本発明に係る方法では、除去される材料および/または粒子は好ましくはプロセスガスによって搬送される。特に、粒子をプロセスガスによって基材表面に堆積させることができる。

【0080】

犠牲電極は、縦長の形を有することができる。本願では、「縦長の形」は、1つの次元の寸法が他の2つの次元の寸法よりも大きい（特に、非常に大きい）形を意味する。

【0081】

犠牲電極は特に、ワイヤ、棒または中空型材（特に、縦長の中空型材）である。放電は縦長の犠牲電極、特にワイヤの端部で行われる。縦長の犠牲電極の端部は、尖端（特に、ワイヤ尖端）の形をしている。本発明の実施の形態では、縦長の犠牲電極、特にワイヤ、棒または中空型材は0.1～20 mm、好ましくは0.1～10 mm、好ましくは0.1～5 mm、さらに好ましくは0.5～1.5 mmの平均直径を有する。

【0082】

犠牲電極は、材料が除去されるので、好ましくは補充可能である。本明細書において、用語「補充可能」は電極と関連して、材料除去によって消費した電極の部分、例えばワイヤの部分の電極を押すことによって補われることを意味する。さらに、犠牲電極を回転させることができる。それによって、材料除去によって消費した電極の部分は電極の回転によって補うことができる。

【0083】

犠牲電極は、プラズマノズル内でのプロセスガスの流れ方向に対して平行な方向あるい

10

20

30

40

50

はプラズマノズル内でのプロセスガスの流れ方向に対して垂直な方向に、プラズマノズル内に挿入することが可能である。縦長の犠牲電極の場合、犠牲電極の縦軸線はプラズマノズル内でのプロセスガスの流れ方向に対して平行であるかまたはプラズマノズル内でのプロセスガスの流れ方向に対して垂直である。

【0084】

放電は、パルス状放電またはパルシング放電である。パルス状放電またはパルシング放電は特に、例えばジェネレータのような電圧源のパルス状運転またはパルシング運転によって行うことができる。この電圧源は電極の間に電圧、特に高電圧を印加するようになっており、電圧源によって、放電、好ましくはアーク放電が生じる。これにより、パルス状電圧またはパルシング電圧を発生することができる。好ましくは非対称の交流電圧が発生

10

【0085】

電圧源、例えばジェネレータのパルス周波数は特に限定されず、5 ~ 70 kHz とすることができる。この場合、15 ~ 40 kHz の範囲が好ましい。本発明に係る方法を実施するためには、16 ~ 25 kHz、特に17 ~ 23 kHz のパルス周波数が好ましいことがわかった。

【0086】

好ましくは粒子は、微粒子および/またはナノ粒子である。本願において、微粒子および/またはナノ粒子とは、直径がマイクロメートルまたはナノメートルの範囲にある粒子であると理解される。粒子は、2 nm ~ 20 μm、好ましくは2 nm ~ 10 μm、好ましくは5 nm ~ 5 μm、さらに好ましくは5 nm ~ 1 μm、最も好ましくは5 nm ~ 200 nm の粒径、正確には直径を有する。粒子径、正確には粒子直径は、5 nm ~ 10 μm、2 nm ~ 5 μm、10 nm ~ 5 μm、2 nm ~ 1 μm、10 nm ~ 1 μm、2 nm ~ 200 nm、10 nm ~ 200 nm、20 nm ~ 200 nm または50 nm ~ 200 nm であってもよい。

20

【0087】

このような微粒子および/またはナノ粒子を発生するために、電極の間に印加される電圧、犠牲電極の材料、使用されるプロセスガスおよび/または犠牲電極の面積あたりの出力供給を適切に選択することができる。

【0088】

きわめて好ましい実施の形態では、粒子はナノ粒子、すなわち直径がナノメートルの範囲、特に2 ~ 100 nm の範囲にある粒子である。さらに、平均の（大量の数の平均をとった）粒子直径は好ましくはナノメートルまたはマイクロメートルの範囲、好ましくは2 nm ~ 20 μm の範囲、特に好ましくは2 ~ 100 nm の範囲である。

30

【0089】

例えばナノ粒子のような非常に小さな粒子の粒の大きさの測定は、例えばレーザ散乱法または透過型電子顕微鏡（TEM）によって可能である。大きな粒子のためには、ふるい分け分析や遠心法が使用される。

【0090】

本発明の実施の形態では、大気圧プラズマの発生と、材料の除去と、基材の表面への粒子の堆積は、大気圧プラズマ内で粒子を作るための装置、特にプラズマノズルを使用して行われる。この場合、プラズマ発生と粒子製造と粒子堆積は、1個の装置を用いて行うことが可能であるので、本発明に係る方法はきわめて簡単に効率的に実施可能である。

40

【0091】

本発明の実施の形態では、粒子製造のための装置、特にプラズマノズルは、通路を有するハウジングを備え、プロセスガスがこの通路を通して流れ、電極の少なくとも一部が通路内に配置されている。それによって、プラズマ発生と粒子製造はきわめて簡単な装置構造で実現可能である。

【0092】

このようなプラズマノズルは基本構造が、独国特許出願公開第10200904839

50

7号明細書によって知られている。この独国特許出願公開第102009048397号明細書は特に、スパッタ電極を使用してプラズマノズル内の大気圧プラズマ内で、表面を改変した粒子を製造するための方法に関する。このスパッタ電極から、放電によって粒子がスパッタリングされる。スパッタリングされた粒子はコーティングされ、および/または基材表面上に堆積した層内に分散させられる。

【0093】

独国特許出願公開第102009048397号明細書に開示された方法に従って製造された粒子は、補集媒体 (Auffangmedium) 内に分散するかまたはコーティング前駆化合物と共に基材に付着する。それによって、粒子が分散したコーティングが基材に形成される。そのため、粒子は補集媒体またはコーティング内に完全に収容され、基材表面で露出し

10

【0094】

本発明の実施の形態では、ハウジングが出口を有し、粒子がこの出口から出て基材の表面に堆積する。ハウジングのこの構造の場合、粒子は発生した後すぐに基材表面に容易に堆積することができる。

【0095】

大気圧プラズマの少なくとも一部は、出口から出るプラズマ噴流として基材の表面に付着することができる。この場合、基材表面の粗面化および/または活性化および/または清浄化が大気圧プラズマによって非常に容易に可能になる。

20

【0096】

粒子とプラズマ噴流がハウジングの出口を通して排出可能であるので、大気圧プラズマによる基材表面の粗面化 (Aufrauen) および/または活性化 (Aktivieren) および/または清浄化 (Reinigen) は、粒子が基材表面に堆積する間にあるいは実質的に粒子が基材表面に堆積する間に容易に実施することが可能である。

【0097】

粒子を製造するための装置、特にプラズマノズルを、粒子が基材表面に堆積する間、基材と相対的に動かしてもよい。基材表面に対してほぼ垂直な方向への、基材と相対的な装置の運動によって、粒子を堆積する基材表面の面積を簡単かつ正確に制御または調節することができる。

30

【0098】

粒子を製造するための装置、特にプラズマノズルを、粒子を基材表面に堆積する間、基材表面に対してほぼ平行な一方向または複数の方向に、基材と相対的に動かしてもよい。これにより基材表面は、粒子を局所的に適切に設けられることができる。例えば、接着繋ぎ目のような局所的な接着剤層を後で付着 (Aufbringung) させるために、基材表面を前処理することができる。マスク等の使用は不要である。

【0099】

本発明は、他の側面では、前処理製品、特に本発明に係る表面前処理方法によって得られる前処理された基材に関する。

40

【0100】

前処理製品の場合、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子が少なくとも部分的に、基材の表面から突出することができる。

【0101】

前処理製品の場合、基材は非金属の材料からなってもよい。特に、基材は例えばポリマー (例えばPP、PE、ETFE、PPS等) のような合成樹脂あるいは木材、ガラスまたはセラミックスからなってもよい。基材は例えば、CFKまたはGFKあるいはゴムのような複合材料からなってもよい。粒子を有する基材表面は、ワニス (Lack) および/またはペイント (Farbe) でコーティング可能である。

【0102】

50

前処理製品の場合、基材は金属材料、特に例えば高合金鋼のような、自由な金属イオンを有さないかまたは生成（abgeben）しない金属材料からなっているてもよい。基材は例えばステンレス鋼（Edelstahl）または陽極酸化されたアルミニウムからなっているてもよく、および／またはクロムメッキまたはニッケルメッキした表面を有しているてもよい。基材はCd、Cr、Au、Mg、Ti、Znまたはこれらの金属の合金からなっているてもよく、またこのような材料で被覆した表面を有しているてもよい。

【0103】

前処理製品の場合、基材の表面は、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子で完全に被覆されてもよい。

【0104】

本発明の実施の形態では、前処理製品において、基材の表面が金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子で完全には被覆されてはいない。

【0105】

前処理製品の場合、基材の表面に堆積した粒子は遷移金属および／または遷移金属酸化物を含むことができる。好ましくは、基材の表面に堆積した粒子は遷移金属および／または遷移金属酸化物からなっている。

【0106】

基材の表面に堆積した粒子は、Cu、Cuを含む合金、特に真鍮、Mn、青銅、Co、Ni、V、Fe、ZrまたはAlおよび／またはこれらの金属の一つまたは複数の合金および／またはこれらの金属の酸化物からなっているてもよい。特に好ましくは、基材の表面に堆積した粒子がCu、Cuを含む合金、特に真鍮またはMnおよび／またはこれらの金属の酸化物からなっている。

【0107】

前処理製品の場合、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子は、2nm～20μm、好ましくは2nm～10μm、好ましくは5nm～5μm、さらに好ましくは5nm～1μm、最も好ましくは5nm～200nmの粒子寸法を有する。粒子寸法は5nm～10μm、2nm～5μm、10nm～5μm、2nm～1μm、10nm～1μm、2nm～200nm、10nm～200nm、20nm～200nmまたは50nm～200nmであってもよい。

【0108】

前処理製品の場合、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子は、基材の表面内に少なくとも部分的に侵入、例えば溶融挿入可能である。金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子は、基材内にある粒子の全範囲が基材に直接的にまたは間接的に接触するように、基材の表面内に少なくとも部分的に収容（aufnehmen）可能である。

【0109】

粒子が基材から突出する領域には、例えば障壁の形をした突起が、基材表面に対して平行な粒子の周方向に沿って存在する。このような突起は例えば、プラズマプロセスによって加熱された金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子が合成樹脂基材の表面に溶融挿入される事と、溶融した合成樹脂材料が隕石落下と同様に粒子の側方に押しのけられる事とによって発生する。

【0110】

基材表面のこのような構造は、慣用の前処理法によって得られる構造とは根本的に異なっている。特に、金属イオンは硬化塗布材内に粒子として存在しないので、このような硬化塗布材によって処理される表面は、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子を有していない。

【0111】

本発明に係る方法によって前処理された前処理製品の表面は、処理されていない表面と比べて改善された接着特性を有する。特に、本発明に係る前処理方法によって、前処理製品すなわち基材の表面の表面エネルギーが高まる。例えば31mN/mの元々の表面エネルギーを有するPE基材の場合、表面エネルギーは本発明に係る前処理方法によって40mN/m

10

20

30

40

50

m以上に、好ましくは50 mN/m以上に高めることができる。

【0112】

基材表面の表面エネルギーは、次の方法で測定することができる。

【0113】

固体表面上の液状滴の輪郭は、その重力、その表面張力および固体台の表面エネルギーによって決まる。従って、固体の自由表面エネルギーと極性および分散結合力を決定するために、所定の表面張力を有する公知の試験液体の接触角が用いられる。

【0114】

表面エネルギーの分析のために、「K r u s s G 2」接触角測定器が使用可能である。試験液体は例えば注射器によって、表面に付けられる。発生する液体滴の輪郭が例えばC C Dカメラによってデジタルで記録される。拡大する滴のぬれ角がその場でF i t手順のサポートによって決定される。表面エネルギーは、試験液体として水（表面張力：72.8 mN/m、分散成分：21.8 mN/m、極性成分：51.0 mN/m）、ジヨードメタン（表面張力：50.8 mN/m、分散成分：50.0 mN/m、極性成分：0.0 mN/m）およびエチレングリコール（表面張力：47.7 mN/m、分散成分：30.9 mN/m、極性成分：16.0 mN/m）を使用して、O w e n s - W e n d t - R a b e l l u n d K a e b l e法に従って求められる。

【0115】

接触角の測定は試験液体の塗布の間ダイナミックに行われる。試験液体と表面の間の化学的相互作用の効果を小さくするために、ダイナミックモデルが使用される。接触角と静的誤差を決定するために、25個の単一測定から平均値と標準偏差が求められる。

【0116】

本発明は他の側面は、基材の表面をコーティングするための方法に関する。この方法は、本発明に係る前処理方法によって基材の表面を前処理するステップと、基材の前処理された表面に層を被覆するステップを含んでいる。

【0117】

基材表面のうち層が設けられる範囲から基材内へ10 nmの深さまで延在する、前処理された基材の領域内の金属含有量または金属イオン含有量は、基材のこの領域に対して好ましくは、0.5 at%よりも少なくなく、好ましくは1 at%よりも少なくなく、好ましくは2 at%よりも少なくなく、さらに好ましくは3 at%よりも少なくなく、そして最も好ましくは5 at%よりも少なくない。この場合、基材表面に堆積した粒子のきわめて効果的な触媒作用が保証される。

【0118】

粒子は好ましくは基材の表面に次のように堆積する。すなわち、層が付着している基材表面の範囲の面積に対する、この範囲内の粒子の露出している表面全体の比が、1%よりも少なくなく、好ましくは2%よりも少なくなく、好ましくは5%よりも少なくなく、さらに好ましくは10%よりも少なくなく、そして最も好ましくは15%よりも少なくないように堆積する。この場合、基材表面に堆積した粒子のきわめて効果的な触媒作用が保証される。

【0119】

粒子は好ましくは、層を付着させる基材表面の部分にのみ堆積する。

【0120】

層を前処理した基材表面に付着するために、例えば吹き付け、塗り付け、圧着等のような慣用のコーティング方法を使用することができる。

【0121】

層は接着剤層、すなわち1つまたは複数の接着剤を含むかまたは1つまたは複数の接着剤からなる層であってもよい。

【0122】

用語「接着剤」はここでは、接合部分すなわち一般的な部材および/または基材を、面付着（接着）と内部応力（凝着力）とによって接合することができる非金属材料を意味す

10

20

30

40

50

る(DIN EN 923参照)。この場合、面付着または接着の用語は機械的な面付着または接着も含んでおり、この機械的な面付着または接着の場合、接着剤が接合部分表面、例えば基材表面および/または部材表面の凹部に侵入することで、接着剤が硬化した後、表面と接着剤の間にかみ合い接合が生じ、このかみ合い接合によって表面と硬化した接着剤が互いに接合される。接着剤は、部材および/または基材の接合の時点では流動性があり、反応が終わると固体になる反応性材料、例えば化学製品の反応性混合物である。接着剤は好ましくは、金属または金属イオンによる触媒反応によって硬化が可能であるか促進される接着剤である。

【0123】

接着剤は好ましくは、化学的に硬化する接着剤(反応性接着剤)である。化学的に硬化する接着剤のグループは専門家に知られており、特に重合接着剤(Polymerisationsklebstoffe)、重縮合接着剤(Polykondensationsklebstoffe)並びに重付加接着剤(Polyadditionsklebstoffe)を含む。特に好ましい本発明に係る実施の形態では、接着剤層の主成分は重合接着剤である。特に、接着剤層は重合接着剤からなっている。用語「重合接着剤」は、モノマーのラジカル重合またはイオン重合によって硬化する接着剤を意味する。

10

【0124】

重合接着剤は酸素の排除および/または金属イオンによる触媒反応で硬化する接着剤であってもよい。

【0125】

重合接着剤の硬化は、基材の表面に堆積した金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子による触媒作用を受けることができる。これにより、接着剤の迅速な硬化、例えば10分以内の硬化と、それに伴う例えば基材と部材の確実な固定接合が達成される。

20

【0126】

本発明に従って使用される接着剤、特に重合接着剤は好ましくは嫌気性硬化接着剤である。嫌気性硬化接着剤(時々、短縮して「嫌気性接着剤」と呼ばれる)は専門家に知られており、例えばGerd Habenicht著「Kleben: Grundlagen, Technologie, Anwendungen」, 3. Auflage, Springer-Verlag, 1997年、24~31頁と、Bodo Mueller/Walter Rath著「Formulierung von Kleb- und Dichtstoffen」, Hannover 2009年に記載されている。嫌気性硬化接着剤は一般的にジアシル酸エステルをベースとしている。通常、嫌気性硬化接着剤は主成分として、ジオレフィンのビス-(メチル)アクリル酸エステルまたはウレタンのビス-(メチル)アクリル酸エステル(ウレタン-アクリレート)を含む。その際、ウレタンのビス-(メチル)アクリル酸エステル(ウレタン-アクリレート)は、ジオレフィンのモノ(メチル)アクリル酸エステルを有するジソシアナートを変換することによって得られる。ジオレフィンとして例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,2-ブタンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、2-メチルペンタン-1,5-ジオール、2-エチルブタン-1,4-ジオール、1,10-デカンジオール、2,2,4-トリメチルペンタン-1,5-ジオール、2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、1,4-ジメチルロールシクロヘキサン、1,6-ジメチルロールシクロヘキサン、1,1'-イソプロピレン-ビス-(p-フェニレンオキシ)-ジ-エタノールあるいは2,2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)が使用される。嫌気性硬化接着剤が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールまたはテトラエチレングリコールジメタクリレート(TEGMA)のようなテトラエチレングリコールのビス-メタクリル酸エステルをベースとしていると特に有利である。嫌気性硬化接着剤は他の成分として、ラジカルを形成する物質(硬化剤)を含んでいる。この場合一般的に、有機過酸化物、例えばクメンヒドロペルオキシドである。嫌気性硬化接着剤はさらに、促進剤系を含んでいる。この促進剤系は第三アミンおよび好ましく

30

40

50

は環式 (cyclisch) アミドを含んでいる。この場合、アミドは好ましくは第三アミンと共にアミナルを形成することができる。好ましい実施の形態では、第三アミンはN, N - ジメチル - p - トルイジンである。アミドとして好ましくはサッカリン (S a c c h a r i n) が使用される。

【 0 1 2 7 】

用語「嫌気性硬化接着剤」は、酸素を排除してのみ硬化する接着剤を意味する。

【 0 1 2 8 】

嫌気性硬化接着剤の硬化は、基材の表面に堆積した金属を含むか金属イオンを含む粒子によって促進 (触媒) される。実施の形態では、触媒硬化は金属を含むか金属イオンを含む粒子の表面で直接行われる。この場合、反応は金属を含む粒子の表面によって促進 (触媒) される (不均一触媒反応)。しかし、特に好ましい実施の形態では、既に説明したように、金属を含むか金属イオンを含む粒子が金属のコアと金属化合物層からなっている。金属化合物層の成分は好ましくは、金属コアの金属よりも高い触媒活性を有する。金属化合物層の主成分は例えば遷移金属の酸化物 (Oxide)、水酸化物 (Hydroxide)、炭酸塩 (Carbonate) またはカルボン酸塩 (Carboxylate) である。この場合、銅化合物とマンガン化合物が特に好ましい。さらに、アルミニウム化合物は高い触媒活性を有する。例えば嫌気性硬化接着剤の硬化は、アルミニウムを含む粒子の表面によって促進 (触媒) される。アルミニウムを含む粒子は一般的に、金属のアルミニウムコアとアルミニウム酸化層とからなっている。

【 0 1 2 9 】

他の実施の形態では、接着剤層を塗布する際に、重合接着剤内で金属化合物層が少なくとも部分的に溶解することになる。その際発生する、銅イオンやマンガンイオンのような金属イオンは、錯化剤と共に錯体を形成することによって安定化させてもよく、それによって金属化合物層の溶解が良好となる。このような錯化剤として、アミン、特に例えば 1, 2 - エチレンジアミン (1,2-Ethylendiamin) のようなジアミンが考慮の対象になる。錯化剤は接着剤の成分であってもよいし、添加してもよい。金属イオンと錯化剤から生じる錯体の幾何学的構造は、金属イオンの触媒活性に不利な影響を及ぼさないのが好ましい。第三アミンとアミド (例えばサッカリン) から形成可能なアミナル (Aminal) は、このような錯化剤として機能し、さらに (例えば Cu (II)) を、嫌気性硬化接着剤の硬化のために強く反応する Cu (I) に変換するために) 還元剤として役立つ。

【 0 1 3 0 】

金属化合物層は、金属酸化物またはハロゲン化金属 (Metallhalogenide)、酢酸金属 (Metallacetate)、三フッ化酢酸金属 (Metalltrifluoroacetate) および三フッ化メタンスルホン酸金属 (Metalltrifluormethansulfonat) のような金属塩を含むことができる。特に好まし実施の形態では、金属化合物層が Cu (II) - クロライド (Kupfer(II)-chlorid)、Cu (II) - ブロマイド (Kupfer(II)-bromid)、Cu (II) - アセテート (Kupfer(II)-acetat)、Cu (II) - 三フッ化酢酸 (Kupfer(II)-trifluoroacetat)、Cu (II) - 三フッ化メタンスルホン酸 (Kupfer(II)-trifluormethylsulfonat) のような化合物を含んでいる。これらの化合物が接着剤層内で少なくとも部分的に溶解することになるので、重合接着剤の硬化は、溶解した Cu イオン、特に Cu (I) - イオンによって少なくとも部分的に促進される。この Cu (I) - イオンは嫌気性硬化接着剤内で、Cu (II) - イオンの還元によって生じる (均一触媒反応)。従って、この実施の形態は、接着剤層のきわめて迅速で均一な硬化を可能にする。さらに、このようにして得られた、基材と部材 (例えば、被着材) の接着接合は、優れた機械的特性を有する。

【 0 1 3 1 】

均一触媒反応の他の例として、銅を含む粒子による重合接着剤の硬化が挙げられる。銅を含む粒子は一般的に、金属の銅コアと銅酸化層とからなっている。銅酸化層は Cu (I) - 酸化物からなり、場合によっては他の銅酸化物、特に Cu (II) - 酸化物を含むことができる。

【 0 1 3 2 】

同様に、均一触媒反応のために、マンガンを含む粒子が適している。このマンガンを含む粒子は、好ましくは金属のマンガンコアと場合によってはマンガン酸化物層からなっている。マンガン酸化物層は例えば MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 MnO のような化合物あるいはその混合物を含んでいる。マンガン酸化物層の組成は、用いられるプロセス条件に依存し、適当に変更することができる。

【0133】

他の実施の形態では、重合接着剤は好気性硬化接着剤である。この好気性硬化接着剤は短く「好気性接着剤」とも呼ばれ、専門家に知られている。例えば、Ger d Habe n i c h t 著「K l e b e n : G r u n d l a g e n , T e c h n o l o g i e , A n w e n d u n g e n」, 3 . A u f l a g e , S p r i n g e r - V e r l a g , 1 9 9 7 年、47～48頁の教示本が参照される。好気性硬化接着剤は一般的に、例えば(メチル)アセテート((Meth)acrylate)、特にメチルメタクリレート(Methylmethacrylate)のようなオレフィンの不飽和モノマーと、酸素と接触する際にヒドロペルオキシド(Hydroperoxid)を形成することができる他の化合物とを含んでいる。

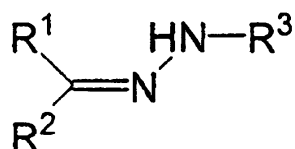
10

【0134】

ヒドロペルオキシドを形成しやすいこのような化合物は、例えば下記一般式のヒドラゾン(Hydrazone)である。

【0135】

【化1】



20

ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 は、直鎖状、枝分かれしたまたは環式(zyklisch)アルキル基または代用のアリール基(Arylgruppen)であってよい。接着剤層を基材の表面に塗布した後で、ヒドラゾンの酸化が空気中の酸素によって行われる。この場合、過酸化物が形成されることになる。

【0136】

好気性接着剤の硬化は同様に、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子の表面の不均一触媒反応によってあるいは接着剤層内に少なくとも部分的に溶解したおよび/または錯化金属イオンによる均一触媒反応によって開始される。嫌気性硬化重合接着剤および好気性硬化重合接着剤の金属触媒反応による硬化は一般的に、ラジカル重合によって行われる。硬化のより正確な反応メカニズムは特に使用される金属に依存し、ほとんどが金属触媒反応による、ラジカル発生体の分解を含んでいる。この反応ステップは一般的に、遷移金属イオン M^{m+} からまたは遷移金属イオン M^{m+} への一電子伝達によって開始される。その際、遷移金属イオン M^{m+} が酸化または還元されることになる。それによって、金属触媒反応によるラジカル発生体の均一な分解は次のように略示される。

30

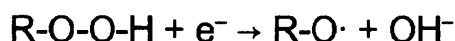
【0137】

a) 例えば銅のような金属 M が酸化され、その際例えばクモールヒドロペルオキシド(Cumolhydroperoxid)のようなラジカル発生体 $ROOH$ を還元する。

40

【0138】

【化2】



および/または

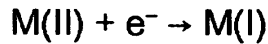
b) 例えば銅のような金属 M が還元され、その際例えばクモールヒドロペルオキシドのよ

50

うなラジカル発生体 R-O-O-H を酸化する。

【0139】

【化3】



金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子の表面での金属触媒反応によるラジカル発生体の分解は、実質的に同じメカニズムに従って行われる。

10

【0140】

本発明の実施の形態では、嫌気性硬化接着剤からなる層が、前処理された基材表面に付着される。この嫌気性硬化接着剤は、酸素の排除下でかつ金属イオンによる触媒作用下で硬化する。このようにして処理された基材は室内空気雰囲気中で長時間貯蔵可能である。というのは、室内空気内に含まれる酸素が接着剤の硬化を確実に防止するからである。接着剤層を有する基材表面が接合する部材と接触するときに初めて、基材表面と部材の間に配置された接着剤層がもはや室内空気と接触せず、基材表面に堆積した金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子による触媒反応によって、接着剤層が硬化する。

【0141】

本発明は、他の側面では、基材の表面をコーティングするための本発明に係る方法によって得られる製品に関する。

20

【0142】

このような製品の構造は特に、上述の詳しい説明から明らかなように、慣用の前処理方法とコーティング方法を用いて得られた製品の構造に対して、基材表面、すなわち基材とそれに付着させた層の間の界面における、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子の配置が異なっている。特に、硬化塗布材を使用する場合には、この硬化塗布材に含まれる金属イオンは粒子として存在しない。

【0143】

本発明は、他の側面では、基材を部材に接合するための方法に関する。この方法は、本発明に係る前処理方法によって基材の表面を前処理するステップ、基材の前処理された表面および／または部材の表面に、接着剤からなる層を付着させるステップ、基材の前処理された表面と部材の表面を少なくとも部分的に互いに接触させるステップ、そして接着剤を硬化させて、基材と部材を硬化した接着剤によって互いに接合するステップを含んでいる。

30

【0144】

用語「部材」は、例えば工作物、部品、接合部品等のような任意の品質の固体である。

【0145】

用語「互いに接触」は前処理された基材の表面と部材の表面が合わせられることあるいは接着剤層を介して互いに接触させられることを意味する。特に、基材の前処理された表面と部材の表面が少なくとも部分的に互いに接触させられるので、接着剤層は少なくとも一部がこれらの表面の間に配置され、これらの表面に接触する。

40

【0146】

前処理された基材表面および／または部材の表面に接着剤層を付着させるために、例えば吹き付け、塗り付け、圧着等のような慣用のコーティング方法を使用することができる。

【0147】

基材表面のうち接着剤からなる層が設けられる範囲から基材内へ 10 nm の深さまで延在する、前処理された基材の領域内の金属含有量または金属イオン含有量は、基材のこの領域に対して好ましくは、 0.5 at \% よりも少なくなく、好ましくは 1 at \% よりも少なくなく、好ましくは 2 at \% よりも少なくなく、さらに好ましくは 3 at \% よりも少な

50

くなく、そして最も好ましくは5 a t %よりも少なくない。この場合、基材表面に付着した粒子のきわめて効果的な触媒作用が保証される。

【0148】

粒子は好ましくは、基材の表面上に次のように堆積する。すなわち、接着剤からなる層が付着している基材表面の範囲の面積に対する、この範囲内の粒子の露出している表面全体の比が、1 %よりも少なくなく、好ましくは2 %よりも少なくなく、好ましくは5 %よりも少なくなく、さらに好ましくは10 %よりも少なくなく、そして最も好ましくは15 %よりも少なくないように堆積する。この場合、基材表面に付着した粒子のきわめて効果的な触媒作用が保証される。

【0149】

粒子は好ましくは、接着剤層を付着させる基材表面の部分にのみ堆積する。

【0150】

接着剤からなる層は、基材の前処理された表面にのみに付着させてもよい。接着剤からなる層は、部材の表面にのみに付着させてもよい。接着剤の層は基材の前処理された表面と、部材の表面とに付着させてもよい。後者の場合、部材の表面に付着された接着剤は、前処理された基材表面に付着された接着剤と同一であるかまたはこの接着剤と異なってもよい。

【0151】

接着剤として、特に上述の材料が使用される。接着剤は、例えば重合接着剤である。

【0152】

接着剤、特に重合接着剤の硬化は、基材の表面上に堆積した金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子によって促進（触媒）される。これにより、接着剤の迅速な硬化、例えば10分以内の硬化が達成され、従って基材と部材の確実な固定接合が達成される。

【0153】

部材は、本発明に係る前処理方法で前処理された表面を有する基材であってもよい。この場合、少なくとも部分的に互いに接触させるステップにおいて、前処理された基材の表面は少なくとも部分的に互いに接触させられる。この実施の形態の場合、互いに接合される両表面は本発明に係る前処理方法によって金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子が設けられているので、接着剤、特に重合接着剤のきわめて均質で、迅速かつ効果的な硬化が達成される。

【0154】

接着剤層、特に重合接着剤層は、基板の前処理した両表面の一方にあるいは基板の前処理した両表面に付着させてもよい。

【0155】

部材は、非金属の材料または金属材料からなってもよい。

【0156】

非金属の部材の場合、部材は特に、例えばPP、PE、ETFE、PPS等のような合成樹脂あるいは木材、ガラスまたはセラミックスからなってもよい。部材は例えばCFKまたはGFKのような複合材料またはゴムからなってもよい。部材の表面は、ワニス(Lack)および/またはペイント(Farbe)等によってコーティング可能である。

【0157】

金属製の部材の場合、部材は特に、例えば高合金鋼のような、自由な金属イオンを放出できない金属材料からなってもよい。部材は例えばステンレス鋼(Edelstahl)または陽極酸化されたアルミニウムからなってもよく、および/またはクロムメッキまたはニッケルメッキされた表面を有していてもよい。部材はCd、Cr、Au、Mg、Ti、Znまたはこれらの金属の合金からなっても良いし、またはこのような材料をコーティングした表面を有してもよい。

【0158】

基材を部材に接合するための本発明に係る方法は、硬化塗布材等を使用せずに、迅速で効果的で確実な接合を可能にする。従って、方法は低コストで環境にやさしい。

10

20

30

40

50

【 0 1 5 9 】

本発明は、他の側面では、基材を部材に接合するための本発明に係る方法によって得られる製品に関する。

【 0 1 6 0 】

このような製品の構造は特に、基材表面における、すなわち基材とその上に付着される接着剤層または部材の表面との間の界面における、金属を含むかまたは金属イオンを含む粒子の配置に関して、上述の説明から明らかなような、慣用の前処理方法および接合方法を使用して得られる製品の構造と基本的に異なっている。特に、硬化塗布材を使用する場合には、この硬化塗布材に含まれる金属イオンが粒子として存在しない。

【 0 1 6 1 】

次に、添付の図に基づいて本発明を例示的に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 6 2 】

【図 1】本発明の実施の形態に係る前処理方法を実施するための装置の概略的な断面図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 1 6 3 】

図 1 は、本発明の実施の形態に係る、基材の表面を前処理する方法を実施するための装置の概略的な断面図である。

【 0 1 6 4 】

図 1 に示した装置はプラズマノズル 10 と、ガス供給装置 20 と、電圧源としてのジェネレータ 22 とを備えている。プラズマノズル 10 は、好ましくは縦長で、特に管状に形成された導電性ハウジング 5 と、導電性ノズルヘッド 32 とを備えている。ハウジング 5 とノズルヘッド 32 は、プロセスガス 18 が流通するノズル通路 7 を形成している。

【 0 1 6 5 】

犠牲電極 16 は、少なくとも一部がノズル通路 7 内に配置されるように設けられている。図 1 に示した実施の形態では、犠牲電極 16 はワイヤ電極として形成されている。ノズル通路 7 内には、絶縁体材料、例えばセラミックスの管 14 が挿入されている。

【 0 1 6 6 】

パルスジェネレータとして形成されたジェネレータ 22 によって、犠牲電極 16 とハウジング 5 / ノズルヘッド 32 との間に電圧が印加される。ジェネレータ 22 のパルス周波数は特に制限されず、好ましくは明細書の概括部分で述べた範囲内にある。ジェネレータ 22 と犠牲電極 16 の間には、好ましくは整流器（図示せず）が接続配置されてもよい。ハウジング 5 とノズルヘッド 32 は、図 1 に示した実施の形態ではアースされている。

【 0 1 6 7 】

プロセスガス 18 はガス供給装置 20 によってノズル通路 7 に供給され、しかも図 1 に示した実施の形態では、渦巻状にノズル通路 7 を通って流れるように供給される。プロセスガス 18 の渦巻状または渦状の流れは、図 1 においてらせん状の線 26 によって示してある。プロセスガス 18 のこのような流れは、旋回装置 12 によって達成可能である。その際、旋回装置は穴または孔を有する板であってもよい。

【 0 1 6 8 】

ジェネレータ 22 によって犠牲電極 16 とハウジング 5 / ノズルヘッド 32 の間に印加された高電圧により、放電、特にアーク放電が、犠牲電極 16 から、絶縁管 14 によって被われていないハウジングの部分、ここではノズルヘッド 32 へ起こる。犠牲電極 16 の放電範囲 17、すなわち放電が主に行われる犠牲電極 16 の範囲は、図 1 に略示するように、犠牲電極の先端である。用語「主に」は、犠牲電極 16 の放電範囲 17 が、全放電時間、すなわち犠牲電極 16 で放電を行う全時間の 50% 以上の時間にわたって放電を行う犠牲電極 16 の範囲であることを表す。

【 0 1 6 9 】

放電により、犠牲電極 16 の先端、すなわち放電範囲 17 から、材料が除去される。除

10

20

30

40

50

去された材料から粒子 30、特に微粒子およびナノ粒子が生じる。この粒子は渦状のガス流 28 によって運ばれる。

【0170】

上記の説明から判るように、図 1 に示した装置の運転時に、犠牲電極 16 とハウジング 5 / ノズルヘッド 32 の間の放電によってプロセスガス 18 内にプラズマが発生する。この放電により、犠牲電極 16 から材料が除去される。犠牲電極 16 は金属、例えば遷移金属からなっているので、除去された材料から生じる粒子 30 も金属である。

【0171】

粒子 30 は渦状ガス流 28 によって運ばれる。プロセスガス 18 は例えば空気、特に圧縮空気のような酸素を含むガスである。この場合、金属粒子 30 がプロセスガス 18 によって少なくとも部分的に酸化されるので、プロセスガスの酸素含有量と粒子 30 のサイズに応じて、外側の金属酸化層を有する金属粒子または金属酸化粒子がプラズマノズル内で発生する。

【0172】

例えばガス状のハロゲンまたはガス状のカルコゲンのような酸化剤 25 がプロセスガス 18 内に含まれていてもよく、この酸化剤はプロセスガス 18 と共にガス供給装置 20 を経てノズル通路 7 に供給される。

【0173】

しかし酸化剤 25 は好ましくは、管 24 を経てノズル通路 7 の下側部分内の粒子流に供給される。この方法は、酸化剤 25 と犠牲電極材料の不所望な反応あるいはプラズマ内での酸化剤 25 の分解を防止する。

【0174】

粒子 30 はノズルヘッド 32 の出口 36 を通って、プラズマノズル 10 から出る。それによって、発生した粒子 30 は図 1 に略示するように、出口 36 を経て基材 50 の表面に適切に付着可能である。

【0175】

例えば窒素のような酸素を含まないプロセスガスあるいは例えばアルゴンのような希ガスを、代替的に使用することができる。この場合、プラズマノズル 10 内でのプロセスガス 18 による粒子 30 の酸化は行われない。しかし、基材表面に堆積した粒子 30 は、室内空気での自然の酸化によってあるいは酸素または酸素を含むガスを基材表面に適切に供給することによって、部分的にまたは完全に酸化させることができる。

【0176】

基材 50 は例えば PP、PE、ETFE、PPS 等のような合成樹脂、木材、ガラスまたはセラミックスからなっている。

【0177】

図 1 において矢印 52 によって示すように、基材表面への粒子 30 の堆積中に、基材 50 をプラズマノズル 10 に対して相対的に動かすことができる。それによって、基材 50 の表面への粒子 30 の制御された局所的な付着が可能になる。

【0178】

図 1 に略示するように、金属粒子 30 は、基材表面で少なくとも部分的に露出するかまたは基材表面から少なくとも部分的に突出するように、基材 50 の表面に堆積する。それによって、基材表面に堆積した金属を含む粒子 30 は、基材表面に付着される層、特に接着剤層ときわめて有効に触媒として相互作用する。

【0179】

このような層、特に接着剤層の接着作用をさらに改善するために、特に基材 50 の表面への粒子 30 の堆積中に、ノズルヘッド 32 の出口 36 を経て排出された大気圧プラズマによって、基材の表面が活性化および / または粗面化されてもよい。

【0180】

従って、基材の表面を前処理するための本発明に係る方法は、図 1 に示した装置によってきわめて効果的かつ簡単に実施することができる。

10

20

30

40

50

【 0 1 8 1 】

図 1 に略示するように、基材 5 0 の表面に堆積した粒子 3 0 は基材表面内に部分的に収容 (aufnehmen) されるかまたは基材表面内に沈められる。このように粒子 3 0 を基材表面に部分的に沈めることは、プラズマ温度および / または粒子材料の熱容量および / または基材材料の融解温度の適切な選択によって達成可能である。

【 0 1 8 2 】

図 1 に示した装置による基材 5 0 の上述の前処理に続いて、層、特に接着剤層を前処理された表面に付着させてもよい。基材表面に層を付着させるために、吹き付け、塗り付け、圧着等のような慣用のコーティング法を用いることができる。

【 0 1 8 3 】

さらに、図 1 に示した装置による基材 5 0 の上述の前処理に続いて、基材 5 0 を、例えば工作物、部品、接合部材等のような部材 (図示せず) に簡単かつ効果的に接合することができる。部材は例えば P P 、 P E 、 E T F E 、 P P S 等のような合成樹脂、木材、ガラスまたはセラミックスからなっている。

【 0 1 8 4 】

このような接合のために、接着剤 (例えば、例えば嫌気性硬化接着剤 (例えば「 L o c t i t e 6 2 0 」) のような重合接着剤) からなる層が、例えば吹き付け、塗り付け、圧着等によって、基材 5 0 の前処理された表面におよび / または前処理された基材表面に接合される部材の表面に付着されてもよい。

【 0 1 8 5 】

続いて、基材の前処理された表面と部材の表面を少なくとも部分的に接触させてもよい。基材 5 0 の表面に堆積した粒子 3 0 による触媒反応下での接着剤の硬化によって、基材 5 0 と部材は互いに確実に接合される。

【 0 1 8 6 】

本発明の実施の形態では、犠牲電極 1 6 として銅ワイヤを使用して、図 1 に示すプラズマノズル 1 0 内で銅からなるナノ粒子が生成させられ、プロセスガス 1 8 としての圧縮空気内で完全に酸化された。このようにして作られた銅酸化粒子はノズルヘッド 3 2 の出口 3 6 を経てプラズマノズル 1 0 から排出され、ガラス基材の表面に堆積された。このようにして前処理されたガラス基材上に、嫌気性硬化接着剤、すなわち「 L o c t i t e 6 2 0 」の層が塗り付けによって付着された。

【 0 1 8 7 】

続いて、表面処理されていない第 2 のガラス基材が、接着剤層を有する第 1 ガラス基材の表面に付着された。接着剤層は、その他の処理ステップなしに、特に熱供給をせずに、室温で、10 分以内に硬化した。それによって、両ガラス基材はもはや互いにずれることができなかった。

【 0 1 8 8 】

本発明の他の実施の形態では、上述の方法で、銅酸化物からなるナノ粒子が 2 つのガラス基材の表面に付着された。前処理されたガラス基材の一方の表面に、「 L o c t i t e 6 2 0 」からなる層が塗り付けによって付着された。

【 0 1 8 9 】

続いて、第 2 ガラス基材の前処理された表面が、第 1 ガラス基材の前処理された表面に設けられた接着剤層に接触させられた。接着剤層は、その他の処理ステップなしに、特に熱供給をせずに、室温で、10 分以内に硬化した。それによって、両ガラス基材はもはや互いにずれることができなかった。

【 0 1 9 0 】

本発明の他の実施の形態では、上述の方法で、銅酸化物からなるナノ粒子が 2 つの P E 基材の表面に堆積された。前処理された P E 基材の一方の表面に、「 L o c t i t e 6 2 0 」からなる層が塗り付けによって付着された。

【 0 1 9 1 】

続いて、第 2 P E 基材の前処理された表面が、第 1 P E 基材の前処理された表面に設け

10

20

30

40

50

られた接着剤層に接触させられた。接着剤層は、その他の処理ステップなしに、特に熱供給をせずに、室温で、10分以内に硬化した。それによって、両PE基材はもはや互いにずれることができなかった。

【0192】

従って、基材を部材に接合するための本発明に係る方法は、溶剤を含む硬化塗布材のような環境に害を与える材料を使用しないで、迅速かつ確実な接合を簡単に可能にする。

【0193】

本発明に係る接合方法によって可能である、部材の簡単かつ効果的な接合は、多彩な用途でこの方法を使用することを可能にする。本発明に係る接合方法は例えばガラス、ポリマー、セラミックス等を接着技術的に接続または接合するために使用可能である。さらに、電気薄板、銅を含まない金属接合板またはCFK構造体を接着技術的に接続すなわち接合するために、この方法を使用することができる。

10

【0194】

本発明に係る接合方法は、上記の材料の混合複合物を接着技術的に接続すなわち接合するために、例えばCFK構造体上のポリアミド(PA)からなる組み立て補助材すなわち保持部材のためにも使用可能である。

【0195】

次に、本発明の重要な点をもう一度要約する。

(1) 特に後続の接着プロセスのための、基材の表面を前処理する方法であって、

プロセスガス内で電極間の放電によって、大気圧プラズマを生成し、

20

前記電極の少なくとも一つが、前記放電によって材料が除去される犠牲電極であり、

(i) 前記除去された材料が粒子であり、および/または(ii) 前記除去された材料から粒子が発生し、そして

前記粒子が、前記基材の前記表面で少なくとも部分的に露出するように、前記基材の前記表面上に堆積され、前記基材の前記表面上に前記堆積された粒子が金属を含む粒子または金属イオンを含む粒子である、

方法。

(2) 前記粒子が、前記基材の前記表面から少なくとも部分的に突出するように、前記基材の前記表面上に堆積されることを特徴とする、点(1)に記載の方法。

(3) 前記粒子が大気圧で前記基材の前記表面に付着する、点(1)または(2)に記載の方法。

30

(4) 前記基材の前記表面が前記大気圧プラズマによって、特に前記大気圧プラズマの緩和領域によって粗面化されることを特徴とする、点(1)~(3)のいずれか一つに記載の方法。

(5) 前記基材の前記表面が前記大気圧プラズマによって、特に前記大気圧プラズマの緩和領域によって活性化される、点(1)~(4)のいずれか一つに記載の方法。

(6) 前記基材の前記表面が前記大気圧プラズマによって、特に前記大気圧プラズマの緩和領域によって清浄化される、点(1)~(5)のいずれか一つに記載の方法。

(7) 前記大気圧プラズマによる前記基材の前記表面の前記粗面化および/または前記活性化および/または前記清浄化が、実質的に前記基材の前記表面上への前記粒子の前記堆積中に行われることを特徴とする、点(4)~(6)のいずれか一つに記載の方法。

40

(8) 前記基材の前記表面が、その上に前記堆積された粒子によって完全には覆われないことを特徴とする、点(1)~(7)のいずれか一つに記載の方法。

(9) 前記基材が金属ではない材料からなっていることを特徴とする、点(1)~(8)のいずれか一つに記載の方法。

(10) 前記基材が合成樹脂、木材、ガラスまたはセラミックスからなっている、点(1)~(9)のいずれか一つに記載の方法。

(11) 前記基材の前記表面に前記付着した粒子が遷移金属および/または遷移金属酸化物からなっている、点(1)~(10)のいずれか一つに記載の方法。

(12) 前記基材の前記表面に前記付着した粒子が銅、銅を含む合金、特に真鍮、マンガ

50

ン、青銅、コバルト、ニッケル、バナジウム、鉄、亜鉛またはアルミニウムおよび／またはこれらの金属の一つまたは複数の合金および／またはこれらの金属の酸化物からなっている、点(1)～(10)のいずれか一つに記載の方法。

(13) 前記プロセスガスが、酸素を含むプロセスガスであることを特徴とする、点(1)～(12)のいずれか一つに記載の方法。

(14) 前記放電がパルス状の放電である、点(1)～(13)のいずれか一つに記載の方法。

(15) 前記粒子が2 nm～20 μm、好ましくは2 nm～50 nmの範囲の粒子サイズを有することを特徴とする、点(1)～(14)のいずれか一つに記載の方法。

(16) 前記大気圧プラズマの前記生成、前記材料の前記除去および前記基材の前記表面上への前記粒子の前記堆積が、プラズマノズルの使用によって行われることを特徴とする、点(1)～(15)のいずれか一つに記載の方法。

(17) 前記粒子が前記大気圧プラズマの緩和領域で、前記除去された材料から発生することを特徴とする、点(1)～(16)のいずれか一つ、特に点(16)に記載の方法。

(18) 前記大気圧プラズマの緩和領域における前記材料の滞留時間が制御されることを特徴とする、点(1)～(17)のいずれか一つ、特に点(16)または(17)に記載の方法。

(19) 前記プラズマノズルが通路を有するハウジングを備え、前記プロセスガスが前記通路を通して流れ、そして前記電極の少なくとも一部が前記通路内に配置される、点(16)～(18)のいずれか一つに記載の方法。

(20) 前記ハウジングが出口を備え、前記粒子がこの出口を通して前記基材の前記表面に付着する、点(19)に記載の方法。

(21) 前記大気圧プラズマの少なくとも一部が、プラズマ噴流として前記出口を通して前記基材の前記表面に付着する、点(20)に記載の方法。

(22) 前記プラズマノズルが、前記基材の前記表面上への前記粒子の前記堆積中に、前記基材に対して相対的に動かされることを特徴とする、点(16)～(21)のいずれか一つに記載の方法。

(23) 前記プラズマノズルが、前記基材の前記表面への前記粒子の付着中に、前記基材と相対的に一方または複数の方向に動かされ、この方向が前記基材の前記表面に対してほぼ平行である、点(22)に記載の方法。

(24) 点(1)～(23)のいずれか一つに記載の方法によって得られる前処理製品。

(25) 基材の表面をコーティングするための方法であって、

点(1)～(23)のいずれか一つに記載の方法によって前記基材の前記表面を前処理するステップと、

前記基材の前記前処理された表面に層を付着させるステップを有する方法。

(26) 前記付着された層が、重合接着剤(好ましくは、嫌気性硬化接着剤)からなる層であることを特徴とする、点(25)に記載の方法。

(27) 基材を部材に接合するための方法であって、

点(1)～(23)のいずれか一つに記載の方法によって前記基材の表面を前処理するステップと、

前記基材の前記前処理された表面および／または前記部材の表面に、接着剤からなる層を付着させるステップと、

前記基材の前記前処理された表面と前記部材の表面を少なくとも部分的に互いに接触させるステップと、そして

前記接着剤を硬化させて、前記基材と前記部材を前記硬化した接着剤によって互いに接合するステップを有する方法。

(28) 前記接着剤は、重合接着剤(好ましくは、嫌気性硬化接着剤)であることを特徴とする、点(27)に記載の方法。

(29) 前記接着剤の前記硬化が、前記基材の前記表面に付着した粒子によって促進され

10

20

30

40

50

る、点(27)または(28)に記載の方法。

(30) 前記部材が、点(1)～(23)のいずれか一つに記載の方法によって前処理された表面を有する基材であり、そして

前記少なくとも部分的に互いに接触させるステップにおいて、前記基材の前記前処理された表面が少なくとも部分的に互いに接触させられることを特徴とする、点(27)～(29)のいずれか一つに記載の方法。

(31) 接着剤からなる層を付着させる前記ステップにおいて、接着剤からなる層が、前記基材の前記前処理された表面の一つにまたは前記基材の前処理された両表面に付着される、点(30)に記載の方法。

(32) 前記部材が非金属の材料からなっている、点(27)～(31)のいずれか一つに記載の方法。

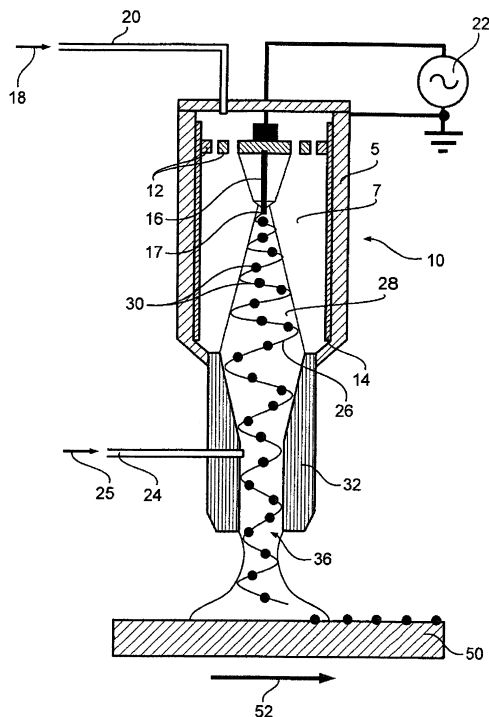
(33) 前記部材が合成樹脂、木材、ガラスまたはセラミックスからなっている、点(27)～(32)のいずれか一つに記載の方法。

(34) 前記重合接着剤が嫌気性硬化接着剤である、点(26)、(28)または点(28)に従属するような(29)～(33)のいずれか一つに記載の方法。

(35) 点(25)～(34)のいずれか一つに記載の方法によって得られる製品。

10

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 マティーアス ポップ
ドイツ連邦共和国 28209 ブレーメン アルトマンシュトラッセ 20 - 22
- (72)発明者 イェルク アイド
ドイツ連邦共和国 28865 リリエントール ヒンリッヒ - ヴィンタース - シュトラッセ 1
5
- (72)発明者 セルゲイ スチェパノフ
ドイツ連邦共和国 28329 ブレーメン ヴィルゼダー - ベルク - シュトラッセ 3
- (72)発明者 ヨスト デーゲンハルト
ドイツ連邦共和国 28201 ブレーメン ショーベンハウアーシュトラッセ 72

審査官 國方 康伸

- (56)参考文献 国際公開第2005/083149(WO, A1)
特表2008-506796(JP, A)
特開2000-303039(JP, A)
特開2006-312660(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| C23C | 24/00 - 30/00 |
| C23C | 14/00 - 14/58 |
| C09J | 1/00 - 201/10 |