



Patent beschränkt
aufrechterhalten nach
§ 12 Abs. 3 ErstrG

(51) Int. Cl.⁶: **B 32 B 31/12**
B 32 B 15/08
A 61 C 5/08

DEUTSCHES PATENTAMT

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Aufrechterhaltung kann Einspruch eingelegt werden

(21) Aktenzeichen:	(22) Anmeldetag:	(44) Veröff.-tag der DD-Patentschrift:	(45) Veröff.-tag der Aufrechterhaltung:
DD B 32 B / 293 312 3	31. 07. 86	17. 08. 88	16. 11. 95

(30) Unionspriorität:

—

(72) Erfinder:	Müller, Wolf-Dieter, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., 10405 Berlin, DE; Lotz, Jens, Dipl.-Stomatologe Dr., 12619 Berlin, DE; Fleischfresser, Carsten, Dipl.-Stomatologe, Dr. 10115 Berlin, DE
(73) Patentinhaber:	Universitätsklinikum Charité, Medizinische Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin, Schumannstr. 20/21, 10117 Berlin, DE
(74) Vertreter:	Heyner, Klaus, Dr.-Ing. habil. Pat.-Anw., 01189 Dresden

(54) Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Metall-Plast-Verbunden

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 2 737 792 A 1

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Metall-Plast-Verbunden unter Verwendung bekannter viskoser Haftvermittler einer Viskosität von 10^{-3} bis 1 Pas, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese Haftvermittler auf eine evakuierte mikroretentive Metalloberfläche bei Raumtemperatur und 10^{-3} bis 100 Pa aufgebracht werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit Haftvermittlern der Viskosität 5×10^{-2} bis 5×10^{-1} Pas bei Unterdruckbedingungen von 1 bis 80 Pa gearbeitet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung findet überall dort Anwendung, wo Metall-Plast-Verbunde hergestellt und eine hohe Verbundfestigkeit erforderlich ist. Ein wichtiges Anwendungsgebiet ist u. a. die Stomatologie zur Verblendung von Kronen, Brücken und Prothesen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Ein Gütesiegel des Metall-Kunststoffverbundes ist dessen Verbundfestigkeit. Er muß dauerhaft Drucksicher sowie wechselnden Temperaturbelastungen standhalten.

Eine wesentliche Voraussetzung für einen optimalen Verbund ist die höchstmögliche Nutzung der auf der Metalloberfläche vorhandenen retentiven Stellen. Wie bekannt, ist letzteres eng mit dem Problem der Benetzbarkeit der Metalloberfläche durch den Kleber bzw. Haftvermittler verbunden. Die Benetzbarkeit ist wiederum von den Oberflächenenergiedifferenzen aber auch von der Oberflächenrauigkeit abhängig.

Zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Poly-p-Xylylen auf verschiedenen Substraten, wie u. a. Metall, Keramik, Kunststoff wird in DE 2 737 792 A1 ein Verfahren zur Haftung von durch Dampf abgeschiedener Polymerer auf Substraten vorgeschlagen. Bei dem Verfahren wird das Substrat in eine Abscheidungskammer gegeben, wo es mit mindestens einem dampfförmigen Kupplungsmittel in Berührung gebracht wird. In einem weiteren Verfahrensschritt kommt das Substrat mit einem dampfförmigen Polymervorläufer in Kontakt, der nach Abscheidung auf der Substratoberfläche einen polymeren, auf der Oberfläche haftenden Überzug bildet.

Gegenstand des Verfahrens ist demnach der Einsatz eines Haftvermittlers in Form flüchtiger Organosilane, wobei gleichzeitig zur besseren Oberflächenbedeckung des Substrats das Arbeiten in einer Unterdruckatmosphäre (0,133–133 Pa) aus Haftvermittler und/oder Polymer genutzt wird.

Mit herkömmlichen Verfahren der Applikation von Haftvermittlern auf Metalloberflächen, wie Pinseln, Tauchen oder Spritzen ist eine optimale Oberflächennutzung nicht möglich.

Das vorzustellende Verfahren bietet gegenüber dem in der PS 2 737 792 beschriebenen Verfahren den Vorteil, daß es sich bei den Kunststoffen (Plasten, Polymeren, Polymer-Monomer-Gemische) nicht um unter diesen Bedingungen verdampfbare Verbindungen, d. h. Verbindungen mit einem Dampfdruck in der Größenordnung des angelegten Druckes, handelt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist das Erreichen eines sicheren Verbundes und einer hohen Scherfestigkeit.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Entwicklung eines einfachen Verfahrens, das eine hohe Benetzung (nahezu vollständige) von behandelten Metalloberflächen mit bekannten Haftvermittlern garantiert und damit zu weiteren, aufzutragenden Plastverbindungen (Kunststoffen, Polymeren, Polymer-Monomer-Gemischen) einen festen Verbund garantiert. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Metallegierungsoberfläche durch Strahlen mit Korund, chemische und/oder elektrochemische Korrosion oder andere bekannte Vorbehandlungsverfahren aufgeraut und anschließend unter Unterdruckbedingungen von 10^{-3} bis 100 Pa mit an sich bekannten Haftvermittlern beschichtet wird. Die so beschichteten Metallegierungen sollten vorzugsweise Mikroretentionen zwischen 5 µm bis 25 µm Breite und 5 µm bis 50 µm Tiefe aufweisen. Die Viskosität des Haftvermittlers sollte zwischen 10^{-3} und 1 Pas, vorzugsweise zwischen $5 \cdot 10^{-2}$ und $5 \cdot 10^{-1}$ Pas liegen. Die Beschichtung erfolgt günstigstenfalls bei Raumtemperatur, es ist aber auch möglich, die Temperatur bis 80 °C zu erhöhen. Als Haftvermittler kommen alle Polymeren und Monomeren zum Einsatz, die nicht unter den erfindungsgemäßen Bedingungen verdampfen, beispielsweise Methylmetacrylat, Polymethylmetacrylat, Polyurethane, Polyester und Mischungen davon.

Als Metallegierungen kommen Nichtedelmetall und Edelmetall-Legierungen zur Anwendung, so u. a. Nickel-Basislegierungen und Cobalt-Basislegierungen. Das erfindungsgemäße Verfahren wird derart durchgeführt, daß die Metallegierung sich in einem geschlossenen, durchsichtigen Behälter befindet, an dem eine Pumpe angeschlossen ist. Der Behälter mit der Probe

wird evakuiert, in dem 10^{-3} bis 100 Pa, vorzugsweise 1–80 Pa, angelegt werden. Anschließend wird unter Vakuum der Haftvermittler entweder durch Auftropfen oder durch Streichen aufgetragen. Die Zeit der Evakuierung sollte nach dem Erreichen des Druckwertes mindestens 5 min dauern, zumindest solange bis der gewünschte Druck erreicht ist. Nach erfolgter Beschichtung wird der Probenraum wieder belüftet. Überraschenderweise wurde gefunden, daß mit Methylmethacrylat als Haftvermittler zwischen einer Nickel-Basis-Legierung und Kallocryl A (PMMA-Plast) eine Scherfestigkeitssteigerung von 12 MPa unter Normalbedingungen und 21 MPa unter Unterdruckbedingungen erreicht wird.

Ausführungsbeispiel

NCA-Probe mit 1 cm^2 wurden nach vorheriger Politur elektrochemisch geätzt. Anschließend wurden sie im Unterdruck bei 160 Torr mit Methylmetacrylat 2mal bepinselt. Danach wurde sofort der Druckausgleich hergestellt. Auf die so vorbehandelte Oberfläche wurde dann ein handelsüblicher Verblendkunststoff, Superbont C+B, entsprechend den Verarbeitungsvorschriften aufgebracht.

Ein Vergleich der mit Hilfe der Druckscherfestigkeitsprüfung nach H. Lucht – Diplom 1985 Bln. – erhaltenen Verbundfestigkeitsdaten zeigt eine deutliche Verbesserung der Werte im Falle der Unterdruckbeschichtung im Gegensatz zur Normalbeschichtung. Zu dem zeigen REM-Aufnahmen nach dem Abscheren in den Poren verbliebenen Kunststoff.

Verbundfestigkeit	Normal	Unterdruck
	12	21 MPa