

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. November 2005 (24.11.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/111122 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 5/12, B29C
45/14, 59/14 // C08L 59:02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/005158

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. Mai 2005 (12.05.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 024 061.2 13. Mai 2004 (13.05.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): TICONA GMBH [DE/DE]; Professor Staudinger
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PRIGANDT, Marco
[DE/DE]; Am Glockenzehnt 3, 63796 Kahl am Main (DE).
RIECKE, Jürgen [DE/DE]; Johannesallee 12, 65929
Frankfurt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: TICONA GMBH; Intellectual
Property EU, R 300, Professor Staudinger Strasse, 65451
Kelsterbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA,
MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL,
PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYACETAL PLASTIC COMPOSITES AND DEVICE SUITABLE FOR
THE SAME

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYACETAL-KUNSTSTOFFVERBUNDEN UND DAFÜR
GEEIGNETE VORRICHTUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for production of plastic composites, containing a polyacetal moulded piece, with a moulded piece or a coating of thermoplastic plastic partly or completely directly moulded to at least one surface thereof. The method comprises: i) production of a polyacetal moulded piece, ii) treatment of at least a given proportion of one of the surfaces of the polyacetal moulded piece with an atmospheric potential-free plasma and iii) single or multiple moulding of the thermoplastic plastic to at least a part of the surface treated with the atmospheric potential-free plasma. Instead of the polyacetal moulded piece, the moulded piece made from thermoplastic plastic can be produced first, to which the polyacetal moulded piece can be moulded after the plasma treatment. Polyacetal composites can be produced by means of said method, in particular, with thermoplastic elastomers, which are characterised by good adhesion.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden enthaltend ein Polyacetal-Formteil, an dessen mindestens eine Oberfläche ein Formteil oder eine Beschichtung aus thermoplastischem Kunststoff teilweise oder vollständig direkt angeformt angeformt ist. Das Verfahren umfasst die Maßnahmen: i) Herstellen eines Polyacetal-Formteils, ii) Behandeln mindestens eines vorbestimmten Anteils einer der Oberflächen des Polyacetal-Formteils mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma, und iii) ein- oder mehrfaches Anformen des thermoplastischen Kunststoffes auf zumindest einen Teil der mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelten Oberfläche. Anstelle des Polyacetal-Formteils kann zunächst das Formteil aus thermoplastischem Kunststoff hergestellt werden, an das nach der Plasmabehandlung das Polyacetal-Formteil angeformt wird. Mit dem Verfahren lassen sich Polyacetal-Verbunde insbesondere mit thermoplastischen Elastomeren herstellen, die sich durch eine gute Adhäsion auszeichnen.

WO 2005/111122 A1

Ticona GmbH

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Polyacetal-Kunststoffverbunden und dafür geeignete Vorrichtung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyacetal-Kunststoffverbunden und eine dafür geeignete Vorrichtung. Mit dem Verfahren können Verbundkörper aus einer Kombination des technischen Werkstoffs Polyoxymethylen mit direkt angeformten Funktionselementen aus einem oder mehreren Thermoplasten insbesondere aus thermoplastischen Elastomeren hergestellt werden.

Der technische Werkstoff Polyacetal, d.h. Polyoxymethylen (nachstehend als POM oder Polyacetal bezeichnet), hat ausgezeichnete mechanische Eigenschaften und ist darüber hinaus im allgemeinen auch widerstandsfähig gegen alle üblichen Lösemittel und Kraftstoffe. Formteile aus Polyoxymethylen werden daher u.a. im Automobilbau, insbesondere auch in kraftstoffführenden Systemen eingesetzt.

Aufgrund der guten Festigkeit und Härte verbunden mit einer ausgezeichneten Rückstellelastizität finden Formteile aus Polyacetal in allen Bereichen des täglichen Lebens sehr häufig Anwendung, beispielsweise für Schnapp-Verbindungen, insbesondere Clips.

Die ausgezeichneten Gleit-Reib-Eigenschaften begründen den Einsatz von Polyoxymethylen für viele bewegliche Teile, z.B. Getriebeteile, Umlenkrollen, Zahnräder oder Verstellhebel. Aufgrund der sehr guten mechanischen Beständigkeit und Resistenz gegen Chemikalien werden auch Gehäuse und Tastaturen aus Polyoxymethylen hergestellt.

POM weist aber bei Raumtemperatur einen niedrigen mechanischen Dämpfungsfaktor auf, was in einigen Anwendungsfällen den Einsatz von weichen

Dämpfungselementen erforderlich macht. Beim Einbau von Formteilen aus Polyoxymethylen ist zudem oftmals an Verbindungsstellen eine Abdichtung erforderlich. Die hohe Oberflächenhärte von Formteilen aus POM und der niedrige Gleitreibungskoeffizient von POM können zu einem Verrutschen von aufliegenden Gegenständen führen und die Bedienungssicherheit beispielsweise von Schaltelementen und Bedienungselementen aus POM, einschränken.

Es werden andererseits auch immer öfter Kombinationen aus harten und weichen oder aus harten und harten Werkstoffen eingesetzt, um die besonderen Eigenschaften dieser Werkstoffe miteinander zu kombinieren. Im Falle der Kombination von hartem und weichem Werkstoff soll der harte Werkstoff dabei die Festigkeit der Bauteile bewirken, der weiche Werkstoff übernimmt aufgrund seiner elastischen Eigenschaften Funktionen zur Dichtung oder Vibrations- und Geräuschkämpfung oder bewirkt eine Veränderung der Oberflächenhaptik. Im Falle der Kombination von zwei oder mehreren harten Werkstoffen können diese unterschiedliche Eigenschaften aufweisen, die für den jeweiligen Anwendungszweck von Vorteil sind oder es kann sich um Formteile aus dem gleichen Werkstoff handeln, die beispielsweise mit unterschiedlichen Zusätzen versehen sind.

Wichtig bei diesen Anwendungen ist eine ausreichende Haftung zwischen den verschiedenen Komponenten.

Bislang werden entweder Dichtungen und Dämpfungselemente separat bereitgestellt und üblicherweise in einem zusätzlichen Arbeitsschritt mechanisch verankert oder verklebt, was zusätzliche Arbeit und teilweise erhebliche Zusatzkosten verursacht. Eine neuere und wirtschaftlichere Methode ist der Mehrkomponentenspritzguss. Hierbei wird z.B. eine zweite Komponente auf eine vorgeformte erste Komponente aufgespritzt. Die erreichbare Haftung zwischen den beiden Komponenten ist für dieses Verfahren von großer Bedeutung. Im Mehrkomponentenspritzguss kann diese Haftung zwar in formschlüssigen Verbindungen durch Anbringen von Hinterschnitten oft noch verbessert werden. Jedoch ist eine gute Grundhaftung durch chemische Affinität zwischen den ausgewählten Komponenten oft Voraussetzung für deren Einsatz.

Allgemein bekannt sind z.B. nach dem Mehrkomponentenspritzguss hergestellte Kombinationen aus Polypropylen (PP) und Polyolefinelastomeren oder Styrol/Olefinelastomeren, Polybutylenterephthalat (PBT) mit Polyesterelastomeren oder Styrol/Olefinelastomeren. Auch Polyamide zeigen Haftung zu sehr vielen Weichkomponenten.

Thermoplastische Elastomere sollen mit Thermoplasten im Overmoulding-verfahren grundsätzlich kombinierbar sein, wobei z.B. Polyurethan-Elastomere (TPE-U) eine Haftung an POM aufweisen (Kunststoffe 84 (1994) S. 709 und Kunststoffe 86, (1996), S. 319). Für Kombinationen von POM mit anderen thermoplastischen Elastomeren, wie mit TPE-E (Polyester-Elastomeren) oder TPE-A (Polyamid-Elastomeren) geben diese Schriften keine Haftung an.

Aus EP-A-816,043 sind Materialkombinationen aus harten thermoplastischen Kunststoffen, wie POM, und weichen thermoplastischen Kunststoffen bekannt.

Die WO-A-99/16,605 beschreibt Materialkombinationen POM / thermoplastisches Polyurethan-Elastomer.

Aus der US-A-6,082,780 sind mit Thermoplast oder Elastomer umspritzte Rohre bekannt. Es werden unterschiedlichste Polymere für das Rohr bzw. für die Umhüllung offenbart. Als Material für das Rohr und/oder die Hülle sind unter anderem auch POM und thermoplastische Polyester-Elastomere aufgezählt. Neben einer Reihe von Polymerkombinationen, für die haftende Verbunde zwischen den Materialien möglich sind offenbart dieses Dokument zahlreiche Kombinationen, die nicht zur Haftung führen.

Aus dem Stand der Technik ist bislang kein Verfahren bekannt, das die universelle Herstellung haftender Verbunde zwischen Formkörpern aus Polyoxymethylen und Formkörpern aus beliebigen weiteren Thermoplasten, einschließlich POM gestattet.

Die Behandlung von Kunststoffoberflächen mit Plasma und die parallele oder nachfolgende Beschichtung der behandelten Oberfläche ist an sich bekannt.

So beschreibt die DE-A-102 23 865 ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Plasmabeschichtung von Werkstücken, bei dem eine Komponente des Beschichtungsmaterials als Feststoff in einer Elektrode der Plasmadüse enthalten ist und durch Sputtern auf die zu behandelnde Oberfläche aufgetragen wird.

In der EP-A-376,141 werden ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Kunststoffbeschichtung von Strangprofilen beschrieben. Dabei wird ein Strangprofil aus Kunststoff kontinuierlich durch einen Reaktor geführt, in dem ein Monomeres mit Hilfe eines durch Mikrowellen erzeugten Plasmas polymerisiert und auf dem Strangprofil abgeschieden wird.

Auch die Plasmabehandlung großflächiger Kunststoffoberflächen zur gezielten Einstellung von Oberflächeneigenschaften ist bereits bekannt. So wird in der WO-A-01/43,512 eine Plasmadüse beschrieben, die einen kompakten Aufbau besitzt und eine großflächige Behandlung der Oberflächen von Werkstücken zulässt. Dieser Schrift ist zu entnehmen, dass durch die Plasmabehandlung die Benetzbarkeit von Kunststoffoberflächen mit z.B. Klebstoffen oder Druckfarben verbessert wird.

Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, neue Verbundkörper aus Polyacetal mit direkt angeformten Funktionselementen aus Thermoplasten, vorzugsweise von Weich-komponenten, bereitzustellen, die sich durch hohe Verbundfestigkeiten auszeichnen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in dem Bereitstellen eines einfachen Verfahrens und einer zur Durchführung dieses Verfahrens geeigneten Vorrichtung, mit dem Verbundkörper aus Polyacetal mit direkt angeformten Funktionselementen aus einer Vielzahl von Thermoplasten oder insbesondere thermoplastischen Elastomeren hergestellt werden können, die hohe Verbundfestigkeiten aufweisen.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden enthaltend ein Polyacetal-Formteil, an dessen mindestens eine Oberfläche ein Formteil oder eine Beschichtung enthaltend thermoplastischen Kunststoff teilweise oder vollständig direkt angeformt ist, umfassend die Maßnahmen:

- i) Herstellen eines Polyacetal-Formteils,
- ii) Behandeln mindestens eines vorbestimmten Anteils einer der Oberflächen des Polyacetal-Formteils mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma, und
- iii) ein- oder mehrfaches Anformen des thermoplastischen Kunststoffes auf zumindest einen Teil der mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelten Oberfläche.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch eine andere Reihenfolge von Maßnahmen beinhalten. Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden enthaltend ein Formteil aus thermoplastischem Kunststoff, an dessen mindestens eine Oberfläche ein Polyacetal-Formteil oder eine Beschichtung aus Polyacetal teilweise oder vollständig direkt angeformt ist, umfassend die Maßnahmen:

- iv) Herstellen eines Formteils aus thermoplastischem Kunststoff,
- v) Behandeln mindestens eines vorbestimmten Anteils einer der Oberflächen des Formteils aus thermoplastischem Kunststoff mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma, und
- vi) ein- oder mehrfaches Anformen von Polyacetal auf zumindest einen Teil der mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelten Oberfläche.

Das Polyacetal-Formteil oder das Formteil enthaltend thermoplastischen Kunststoff kann auf beliebige Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Spritzguß oder durch Extrusion.

Bevorzugt erfolgt die Herstellung des Formteils in Schritt i) oder iv) durch Spritzguß.

Das Anformen des thermoplastischen Kunststoffes an das plasmabehandelte POM-Formteil bzw. das Anformen des POM an das plasmabehandelte Formteil enthaltend thermoplastischen Kunststoff kann ebenfalls auf beliebige Weise erfolgen, beispielsweise durch Extrusion des Materials auf die plasmabehandelte Oberfläche des Formteils oder bevorzugt durch Mehrkomponentenspritzguß oder durch nachträgliches Überspritzen.

Die Plasmabehandlung der mindestens einen Oberfläche des Formteils in Schritt ii) oder v) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann durch beliebige atmosphärische, potentialfreie Plasmen erfolgen.

Darunter sind Plasmen zu verstehen, die bei Umgebungsdruck brennen und bei denen das zu behandelnde Formteil nicht mit einer Gegenelektrode zur Plasmaerzeugung in Kontakt gebracht werden muss.

Zur Plasmabehandlung setzt man vorzugsweise die aus der WO-A-01/43,512 bekannte Plasmadüse ein. Dabei erfolgt die Behandlung mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma durch Bewegen eines rohrförmigen, elektrisch leitfähigen Gehäuses über die Oberfläche des Polyacetal-Formkörpers, das einen von einem Arbeitsgas durchströmten Düsenkanal bildet, in dem ein Plasma erzeugt wird und dessen Auslass als quer zur Längsachse des Düsenkanals verlaufender schmaler Schlitz ausgebildet ist oder ein vorbestimmter Teil der zu behandelnden Oberfläche des zu behandelnden Formteils wird entlang einer solchen ortsfest angebrachten Plasmadüse bewegt.

Die Plasmabehandlung kann auch mehrfach erfolgen, beispielsweise 2 bis 10-fach. Vorzugsweise erfolgt die Plasmabehandlung des vorbestimmten Teils der Oberfläche des zu behandelnden Formteils jedoch einfach.

Als Arbeitsgas können beliebige Gase eingesetzt werden, wie Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Argon, Xenon, Wasserstoff oder ein Gemisch von zwei oder mehreren dieser Gase. Diesem können gegebenenfalls reaktive Bestandteile zugegeben sein, wie gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder Silane.

Durch die Energie der auf der zu behandelnden Oberfläche auftreffenden Ionen des Plasmas und/oder durch die Reaktion mit im Strahl enthaltenen reaktiven Gasbestandteilen wird die Oberfläche vollständig entladen und effektiv von Verunreinigungen befreit. Je nach Zusatz im Arbeitsgas können sich auch gezielt Oberflächenschichten bilden. Durch die Plasmabehandlung kann auch gezielt thermische Energie auf die Oberfläche übertragen werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Verbundkörper herstellen, die durch ein Polyacetal-Formteil gebildet sind, das teilweise oder vollständig mit der zweiten Komponente aus Thermoplast beschichtet ist oder an das ein oder mehrere Formteile aus der zweiten Komponente aus Thermoplast direkt angeformt sind bzw. ein Formkörper aus der zweiten Komponente aus Thermoplast ist teilweise oder vollständig mit Polyacetal beschichtet oder daran sind ein oder mehrere Formteile aus Polyacetal direkt angeformt, wobei das Polyacetal und die zweite Komponente adhäsiv oder cohäsiv miteinander verbunden sind und die Verbundfestigkeit bei Zugbelastung zwischen dem Polyacetal und der zweiten Komponente mindestens $0,5 \text{ N/mm}^2$, vorzugsweise mindestens $1,0 \text{ N/mm}^2$, beträgt. Dadurch wird eine einwandfreie Handhabung gewährleistet. Für Funktionsteile ist eine höhere Haftung - je nach Beanspruchung - anzustreben. Unter „zweiter Komponente“ oder „zweiter Thermoplastkomponente“ sind im Rahmen dieser Beschreibung auch mehrere Formkörper oder Schichten aus unterschiedlichen Thermoplasten zu verstehen.

Erfindungsgemäß kann als Hartkomponente und gegebenenfalls auch als zweite Komponente ein beliebiges Polyacetal eingesetzt werden, und zwar aus der Gruppe der bekannten Polyoxymethylene, wie sie beispielsweise in der DE-A 29 47 490 beschrieben sind. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um unverzweigte lineare Polymere, die in der Regel mindestens 80 Mol %, vorzugsweise mindestens 90 Mol %, Oxymethyleneinheiten ($-\text{CH}_2-\text{O}-$) enthalten. Der Begriff Polyoxymethylene umfaßt dabei sowohl Homopolymere des Formaldehyds oder seiner cyclischen Oligomeren wie Trioxan oder Tetroxan als auch entsprechende Copolymere.

Homopolymere des Formaldehyds oder Trioxans sind solche Polymere, deren Hydroxylendgruppen in bekannter Weise chemisch gegen Abbau stabilisiert sind, z.B. durch Veresterung oder Veretherung.

Copolymere sind Polymere aus Formaldehyd oder seinen cyclischen Oligomeren, insbesondere Trioxan, und cyclischen Äthern, cyclischen Acetalen und/oder linearen Polyacetalen.

Als Comonomere können i) cyclische Äther mit 3, 4 oder 5, vorzugsweise 3 Ringgliedern, ii) von Trioxan verschiedene cyclische Acetale mit 5 bis 11, vorzugsweise 5, 6, 7 oder 8 Ringgliedern und iii) lineare Polyacetale, jeweils in Mengen von 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Mol-%, eingesetzt werden.

Die eingesetzten Polyacetal-Polymere haben im allgemeinen einen Schmelzindex (MFI-Wert 190/2,16) von 0,5 bis 75 g/10 min (ISO 1133). Es können auch modifizierte POM-Typen eingesetzt werden, die zum Beispiel Schlagzähmodifikatoren, Verstärkungsstoffe, wie Glasfasern, oder andere Additive enthalten.

Zu diesen modifizierten POM Typen zählen beispielsweise Blends aus POM mit TPE-U (Thermoplastisches Polyurethan-Elastomer), mit MBS (Methylmethacrylat/Butadien/Styrol-core-shell-Elastomer), mit Methylmethacrylat/Acrylat-core-shell-Elastomer, mit PC (Polycarbonat), mit SAN (Styrol/Acrylnitril-Copolymer) oder mit ASA (Acrylat/Styrol/Acrylnitril Copolymer-Compound).

Erfindungsgemäß kann als zweite Komponente ein beliebiger Thermoplast oder Kombinationen beliebiger Thermoplaste eingesetzt werden.

Als Thermoplasten im Sinne der Erfindung sind grundsätzlich alle bekannten, synthetischen, natürlichen und modifizierten natürlichen Polymere einsetzbar, die sich durch Schmelzextrusion verarbeiten lassen.

Beispielhaft seien genannt:

Polylactone, wie Poly(pivalolacton) oder Poly(caprolacton);

Polyurethane, wie die Polymerisationsprodukte der Diisocyanate beispielsweise von 1,5-Naphthalin-diisocyanat; p-Phenylen-diisocyanat, m-Phenylen-diisocyanat, 2,4-Toluyldiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-Biphenyldiisocyanat, 4,4'-Diphenylisopropylidendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenyldiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenyldiisocyanat, Dianisidindiisocyanat, Toluidindiisocyanat, Hexamethylen-diisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,6-Hexamethylen-diisocyanat und 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat mit Polyestern abgeleitet von langkettigen Diolen, wie Poly(tetramethylen-adipat), Poly(ethylen-adipat), Poly(1,4-butylen-adipat), Poly(ethylen-succinat), Poly(2,3-butylen-succinat), abgeleitet von Polyetherdiolen und/oder mit einem oder mehreren Diolen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und/oder mit Polyetherdiolen abgeleitet von einem oder mehreren Diolen, wie Diethylenglykol, Triethylenglykol und/oder Tetraethylenglykol;

Polycarbonate, wie Poly-[methan-bis(4-phenyl) carbonat], Poly-[1,1-ether-bis (4-phenyl)-carbonat], Poly-[diphenylmethan-bis(4-phenyl)-carbonat] und Poly-[1,1-cyclohexan-bis(4-phenyl) carbonat];

Polysulfone, wie das Reaktionsprodukt des Natriumsalzes des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylethers mit 4,4'-Dichlorodiphenylsulfon;

Polyether, Polyketone und Polyetherketone, wie Polymerisationsprodukte des Hydrochinons, des 4,4'-Dihydroxybiphenyls, des 4,4'-Dihydroxy-benzophenons oder des 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfons mit dihalogenierten, insbesondere difluorierten oder dichlorierten aromatischen Verbindungen vom Typ 4,4'-Di-halodiphenylsulfon, 4,4'-Di-halo-dibenzophenon, Bis-4,4'-di-halobezoyl-benzol und 4,4'-Di-halo-biphenyl;

Polyamide, wie Poly-(4-amino-butanoat), Poly-(hexamethylen-adipamid), Poly-(6--aminohexanoat), Poly-(m-xylylen-adipamid), Poly-(p-xylylen-sebacamid), Poly-(2,2,2-trimethylhexamethylen-terephthalamid), Poly-(metaphenylen-isophthalamid) (NOMEX), Poly-(p-phenylen-terephthalamid) (KEVLAR) und vorzugsweise aliphatische Polyamide, insbesondere Nylon 6 (Polyamid 6), Nylon 66 (Polyamid 66) und deren Copolymere.

Polyester, wie Poly-(ethylen-1,5-naphthalat), Poly-(1,4-cyclohexan-dimethylen-terephthalat), Poly-(ethylen-oxybenzoat) (A-TELL), Poly-(para-hydroxybenzoat) (EKONOL), Poly-(1,4-cyclohexyliden-dimethylen-terephthalat) (KODEL), Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat;

Poly(arylenoxide), wie Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylenoxid) und Poly-(2,6-diphenyl-1,4phenylenoxid);

Flüssigkristalline Polymere, wie die Polykondensationsprodukte aus der Gruppe der Monomeren, die besteht aus Terephthalsäure, Isophthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Napthalindicarbonsäure, 4,4'-Biphenyl-dicarbonsäure, 4-Hydroxybenzoesäure, 6-Hydroxy-2-naphthalin-dicarbonsäure, Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl und 4-Aminophenol;

Poly-(arylensulfide), wie Poly-(phenylensulfid), Poly-(phenylen-sulfid-keton) und Poly(phenylen-sulfid-sulfon);

Polyetherimide;

Vinyl Polymere und ihre Copolymere, wie Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid; Polyvinylbutyral, Polyvinylidenchlorid und Ethylen-vinylacetat-Copolymere; Polyacrylderivate, wie Polyacrylat sowie Polymethacrylat und deren Copolymere sowie Derivate, wie Ester, beispielsweise Polyethylacrylat, Poly-(n-butylacrylat), Poly-(methylmethacrylat), Poly-(ethylmethacrylat), Poly(n-butylmethacrylat), Poly(n-propylmethacrylat), Polyacrylnitril, wasserunlösliche Ethylen-Acrylsäure-Copolymere, wasserunlösliche Ethylen-Vinyl-Alkohol-Copolymere, Acrylnitril-Copolymere,

Methylmethacrylat-Styrol-Copolymere, Ethylen-Ethylacrylat-Copolymere und Acryl-Butadien-Styrol Copolymere;

Polyolefine, wie Poly(ethylen), z.B. Low Density Poly(ethylen) (LDPE); Linear Low Density Poly(ethylen) (LLDPE) oder High Density Poly(ethylen) (HDPE); Poly(propylen), chloriertes Poly(ethylen), z.B. chloriertes Low Density Poly(ethylen); Poly(4-methyl-1-penten), und Poly(styrol);

Wasserunlösliche Ionomere; Poly(epichlorhydrin);

Furan Polymere, wie Poly(furan);

Polyoxymethylen-Homo- oder Copolymere;

Zelluloseester, wie Zelluloseacetat, Zelluloseacetat-butyrat und Zellulosepropionat;

Silicone, wie Poly-(dimethyl-siloxan) und Poly(dimethyl siloxan-co-phenylmethyl-siloxan);

Protein Thermoplasten;

sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

Thermoplastische Polymere im Sinne der Erfindung umfassen vorzugsweise thermoplastische Elastomere, die sich beispielsweise von einem oder mehreren der folgenden Polymere ableiten:

Polyurethan-Elastomere, Fluorelastomere, Polyesterelastomere, Polyamidelastomere, Polyvinylchlorid, thermoplastische Butadien/Acrylnitril Elastomere, thermoplastisches Poly(butadien), thermoplastisches Poly(isobutylen), Ethylen-Propylen-Copolymere, thermoplastische Ethylen-propylen-Dien-Terpolymere, thermoplastische sulfonierte Ethylen-Propylen-Dien-Terpolymere,

Poly(chloropren), thermoplastisches Poly(2,3-dimethylbutadien), thermoplastisches Poly(butadien-pentadien), chlorsulfoniertes Poly-(ethylen), Blockcopolymere, aufgebaut aus Segmenten amorpher oder (teil)kristalliner Blöcke, wie Poly(styrol), Poly(vinyltoluol), Poly(t-butylstyrol), und Polyester, und elastomerer Blöcke wie Poly(butadien), Poly(isopren), Ethylen-Propylen Copolymere, Ethylen-Butylen-Copolymere, Ethylen-Isopren-Copolymere und deren hydrierte Abkömmlinge, wie zum Beispiel SBS, SEBS, SEPS, SEEPS, und auch hydrierte Ethylen-Isopren-Copolymere mit erhöhtem Anteil an 1,2-verknüpftem Isopren, Polyether, Styrol-Polymere, wie ASA (Arylnitril-Styrol-Acrylester), ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol) oder PC/ABS (Polycarbonat / ABS) und ähnliche, wie zum Beispiel die von Kraton Polymers unter dem Handelsnamen KRATONO vertriebenen Produkte, sowie alle Mischungen und Legierungen (mischbare und unmischbare Blends) von zwei oder mehreren der genannten Polymere.

Besonders vorteilhaft zu verwendende thermoplastische Elastomere sind thermoplastische elastomere Polyurethane (TPE-U), thermoplastische elastomere Polyester (TPE-E), thermoplastische elastomere Polyamide (TPE-A), thermoplastische Elastomere auf Styrolbases (TPE-S), insbesondere SEBS und SBS (S = Styrol, B = Butadien, E = Ethylen), und vernetzbare thermoplastische Elastomere auf Olefinbasis (TPE-V), wie EPDM-Typen, oder eine Kombination von zwei oder mehreren dieser Polymeren.

Bevorzugt wird als zweite Komponente ein thermoplastisches Elastomer oder eine Kombination davon oder mehrere angeformte Teile aus gleichen oder unterschiedlichen thermoplastischen Elastomeren eingesetzt.

Weitere bevorzugte Kombination sind POM-Formteile an die als zweite Komponente ein Formteil aus Polyoxymethylenhomo- oder Copolymer, aus Polyamid oder aus Polyester oder mehrere Formteile aus gleichen oder unterschiedlichen Polymeren ausgewählt aus Polyoxymethylenhomo- oder Copolymeren, aus Polyamid oder aus Polyester angeformt sind.

Ganz besonders bevorzugt wird ein Verfahren, worin der Polyacetal-Formkörper vor dem Anspritzen des thermoplastischen Elastomeren auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C vorgewärmt wird, das thermoplastische Elastomer beim Anspritzen an den Polyacetal-Formkörper eine Massetemperatur von 180 bis 280°C aufweist und das Werkzeug auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C temperiert ist.

Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Herstellung der oben beschriebenen Kunststoffverbunde. Die Vorrichtung umfasst die Kombination von:

- a) Maschine zum Herstellen eines Formteils aus thermoplastischem Polymer,
- b) Maschine zum Behandeln mindestens eines vorbestimmten Anteils mindestens einer der Oberflächen des Formteils aus thermoplastischem Polymer mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma, und
- c) Maschine zum Anformen mindestens eines thermoplastischen Kunststoffes auf zumindest einen Teil der mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelten Oberfläche.

Bei den Maschinen a) und c) kann es sich um beliebige Vorrichtungen zum Herstellen von Formkörpern handeln, beispielsweise um Extruder oder um Spritzgußvorrichtungen. Dabei kann es sich um zwei unterschiedliche Maschinen handeln oder es handelt sich um unterschiedliche Teile einer Vorrichtung.

Bevorzugt handelt es sich bei den Maschinen a) und c) um Spritzguß-vorrichtungen.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Maschinen a) und c) um eine Mehrkomponenten-Spritzgußvorrichtung. Diese kann mit beliebigen Werkzeugen und Verfahrenstechniken betrieben werden.

Beispiele dafür sind Kern-Rückzugsverfahren, Transfer-Spritzgußverfahren, Vorrichtungen, bei denen Werkzeuge mit Drehteller eingesetzt werden, Vorrichtungen, bei denen Werkzeuge mit Indexplatten eingesetzt werden, Vorrichtungen, bei denen Etagen-Wendesysteme eingesetzt werden sowie Vorrichtungen, bei denen Würfelwerkzeuge eingesetzt werden.

Bei Maschine b) kann es sich um eine beliebige Vorrichtung zum Behandeln von Oberflächen oder Teilen von Oberflächen mit atmosphärischem, potentialfreien Plasma handeln. Dabei kann es sich um eine separate Maschine handeln oder es handelt sich um den Teil einer Vorrichtung, beispielsweise um eine Kombination mit Maschine a) oder c) oder a) und c).

Zum Behandeln mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma wird vorzugsweise eine Maschine b) eingesetzt, die ein rohrförmiges, elektrisch leitfähiges Gehäuse umfasst, das einen von einem Arbeitsgas durchströmten Düsenkanal bildet, der eine koaxial im Düsenkanal angeordnete Elektrode und einen Hochfrequenzgenerator zum Anlegen einer Spannung zwischen der Elektrode und dem Gehäuse aufweist, und dessen Auslaß als quer zur Längsachse des Düsenkanals verlaufender schmaler Schlitz ausgebildet ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist diese Maschine zum Behandeln mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma in eine Mehrkomponenten-Spritzgußvorrichtung integriert.

In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform ist das Werkzeug, in dem sich das Formteil aus thermoplastischem Polymer während der Plasmabehandlung befindet, beheizbar oder gestattet das Erhitzen des Kunststoff-Formteils.

In dem erfindungsgemäß eingesetzten Polyacetal und/oder Thermoplast können übliche Zusatzstoffe enthalten sein, wie Stabilisatoren, Nukleierungsmittel, Entformungsmittel, Gleitmittel, Füll- und Verstärkungsstoffe, Pigmente, Ruß, Licht- und Flammenschutzmittel, Antistatika, Haftvermittler, Weichmacher oder optische Aufheller. Die Zusatzstoffe liegen in üblichen Mengen vor.

Vorzugsweise enthalten die Formteile aus Polyacetal und Thermoplast keine zusätzlichen Haftvermittler, da durch die Plasmabehandlung bereits eine ausreichende Haftung der Formteile gewährleistet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt durch einfache Maßnahmen überraschenderweise bei einer Vielzahl von Polymerkombinationen zu Formkörpern mit verbesserter Haftung. Wirtschaftlich und vorteilhaft ist die Verwendung des Mehrkomponentenspritzgußverfahrens, wobei zunächst das Polyacetal im Spritzgusswerkzeug geformt, d.h. vorgespitzt wird, sodann die Plasmabehandlung mindestens einer der Oberflächen des Formlings erfolgt und anschließend eine Beschichtung oder ein Formteil aus dem Thermoplasten auf das Polyacetal-Formteil gespritzt wird. Anstelle davon kann zunächst das Formteil aus dem Thermoplasten im Spritzgusswerkzeug geformt, d.h. vorgespitzt werden, sodann die Plasmabehandlung mindestens einer der Oberflächen des Formlings erfolgen und anschließend eine Beschichtung oder ein Formteil aus dem Polyacetal auf das Thermoplast-Formteil gespritzt werden. Nachstehend wird die bevorzugte Variante des Verfahrens beschrieben, bei der zunächst ein Polyacetal-Formteil hergestellt wird, an das nach der Plasmabehandlung ein Formteil aus Thermoplast angespritzt wird oder das mit Thermoplast überspritzt wird.

Bei der Fertigung des Formteils liegt die Masstemperatur dabei im üblichen Bereich, d.h. für die oben beschriebenen Polyacetale im Bereich von etwa 180 bis 280°C, vorzugsweise bei 190 bis 230°C. Das Werkzeug selbst wird vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C temperiert. Für die Form-Präzision und Dimensionsstabilität des harten Bauteilkörpers aus dem teilkristallinen Werkstoff Polyacetal ist eine Werkzeugtemperatur im oberen Temperaturbereich vorteilhaft.

Nach der Herstellung des Polyacetal-Formteils wird der Vorspritzling in einem zweiten, nachgeschalteten Schritt sodann mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelt. Dieses erfolgt typischerweise durch Bewegen der aktivierten Behandlungsvorrichtung über die Oberfläche des Vorspritzlings oder durch Bewegen einer vorbestimmten Oberfläche des Vorspritzlings durch das atomosphärische, potentialfreie Plasma, das in einer ortsfesten Plasmaerzeugungseinrichtung generiert wird. In einem weiteren Spritzgießschritt wird dann z.B. dieser behandelte Vorspritzling in ein anderes Werkzeug mit einer ausgesparten Kavität eingelegt oder umgesetzt oder der behandelte Vorspritzling verbleibt in dem Werkzeug und das zweite Thermoplastmaterial vorzugsweise die Weichkomponente, wird in das

Werkzeug eingespritzt und dabei auf das Polyacetal-Formteil aufgespritzt. Für die nachfolgend erreichbare Haftung ist es besonders vorteilhaft, wenn das vorgespritzte Polyacetal-Formteil auf eine Temperatur im Bereich von 80°C bis knapp unter den Schmelzpunkt vorgewärmt wird. Damit wird ein Anschmelzen der Oberfläche durch die aufgespritzte zweite Thermoplastkomponente und deren Eindringen in die Grenzschicht erleichtert.

Gegebenenfalls können im Mehrkomponentenspritzgußverfahren weitere Formteile aus Polyacetal und der zweiten Thermoplastkomponente gleichzeitig oder in aufeinander folgenden Schritten aufgespritzt werden.

Die Plasmabehandlung erfolgt typischerweise bei Umgebungsdruck und bei Umgebungstemperaturen, typischerweise bei Temperaturen 20 bis 45°C.

Die Plasmabehandlung kann durchgeführt werden, sobald das Polyacetal-Formteil fertig ausgekühlt ist oder erfolgt vorzugsweise bei erhöhten

Oberflächentemperaturen des zu behandelnden Polyacetal Formteils.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass erhöhte Oberflächentemperaturen des Polyacetal-Formkörpers bei der Plasmabehandlung zu nochmals deutlich erhöhten Verbundfestigkeiten des Formkörpers führt. Die Temperatur der zu behandelnden Oberfläche beträgt vorzugsweise 60 bis 155 °C.

Vorzugsweise wird eine Plasmadüse in die Nähe mindestens einer Oberfläche des entformten oder teilentformten POM-Formteils gebracht, so dass das Plasma mit der Oberfläche in Kontakt treten kann.

Beim Aufspritzen der Weichkomponente ist es für eine gute Haftung vorteilhaft, die Einstellungen für die Massetemperatur möglichst hoch zu wählen. Im allgemeinen liegt die Massetemperatur der zweiten Thermoplastkomponente im Bereich von 150 bis 300°C und wird nach oben durch deren Zersetzung begrenzt. Die Werte für die Einspritzgeschwindigkeit sowie für den Einspritz- und Nachdruck sind maschinen- und formteilabhängig und sind den jeweiligen Gegebenheiten anzupassen.

Nach allen Verfahrensvarianten, mit oder ohne Entformung des Vorspritzlings wird das Werkzeug im zweiten Schritt auf eine Temperatur im Bereich von vorzugsweise 20°C bis 140°C temperiert. Je nach Konstruktion der Teile kann es sinnvoll sein, die Werkzeugtemperatur etwas abzusenken, um somit die Entformbarkeit und die Zykluszeiten zu optimieren. Nachdem Auskühlen der Teile wird der Verbundkörper entformt. Hierbei ist es bei der Werkzeug-konstruktion wichtig, die Auswerfer an geeigneter Stelle anzubringen, um eine Belastung der Werkstoff-Verbundnaht zu minimieren. Auch eine ausreichende Entlüftung der Kavität im Nahtbereich ist bei der Werkzeugkonstruktion vorzusehen, um eine Behinderung der Verbindung zwischen den beiden Komponenten durch eingeschlossene Luft möglichst gering zu halten. Einen ähnlichen Einfluss übt auch die Art der Werkzeugwandrauigkeit aus.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können flächige Polyacetal-Formteile erhalten werden, die auf einer Seite eine Schicht aus der zweiten Thermoplastkomponente, vorzugsweise der Weichkomponente, tragen. Beispiele hierfür sind rutschfeste Unterlagen, Griffmulden, Bedien- und Schaltelemente, mit Dichtungen oder Dämpfungselementen versehene Funktionsteile sowie Innen- und Außenverkleidungen von Zweirädern, Kraft-, Luft-, Schienen- und Wasserfahrzeugen, die durch das Polyacetal die erforderliche Formstabilität und durch die Schicht aus zweitem Thermoplast die gewünschte Reibungseigenschaft, Dichtfunktion, Haptik oder Optik erhalten.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren können aber auch ein oder mehrere Polyacetal-Formteile beliebiger Gestalt erhalten werden, woran ein oder mehrere Formteile beliebiger Gestalt aus der zweiten Thermoplastkomponente direkt angeformt wurden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich Formkörper aus Polyacetal und mindestens einem weiteren gleichen oder unterschiedlichen Thermoplasten mit hoher Haftung aneinander anformen oder Polyacetal-Formkörper lassen sich mit Polyacetal oder einem anderen Thermoplasten mit hoher Haftfestigkeit beschichten. Die Haftfestigkeit lässt sich durch den sogenannten Rollenschälversuch nach DIN EN 1467 ermitteln.

Bevorzugt hergestellte Formkörper umfassen mindestens ein Polyacetal-Formteil und mindestens ein direkt daran angeformtes Formteil enthaltend einen zweiten Thermoplasten oder eine Beschichtung enthaltend einen zweiten Thermoplasten, wobei als zweiter Thermoplast ein thermoplastisches Elastomer verwendet wird.

Durch die Verwendung von Weichkomponenten können beispielsweise Dicht- oder Dämpfungselemente daraus direkt an Formteile aus Polyacetal angeformt werden, ohne dass weitere Montageschritte erforderlich werden.

Durch den Wegfall der bisher benötigten Verarbeitungsschritte zur Montage von Funktionselementen ist eine erhebliche Kosteneinsparung bei der Produktion der erfindungsgemäßen Verbundkörper zu erzielen.

Die Haftfestigkeit zwischen der harten Polyacetal-Komponente und der zweiten Thermoplastkomponente, vorzugsweise der Weichkomponente kann mittels eines in der WO-A-99/16,605 beschriebenen Messverfahrens ermittelt werden.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne diese zu begrenzen.

Beispiele 1-6

Für die Spritzgießversuche wurde eine konventionelle Mehrkomponenten-Spritzgussmaschine. In einem konventionellen Spritzgußwerkzeug wurde zunächst ein plattenförmiger Vorspritzling aus POM hergestellt. Ein Teil der Oberfläche dieses Vorspritzlings wurde mit einer aus WO-A-01/43,512 beschriebenen Plasmadüse behandelt. Anschließend wurden auf die behandelten und die unbehandelten Teile der Oberfläche die zweite Komponente aufgespritzt.

Die so erhaltenen, aus zwei Komponenten zusammengesetzten Formteile wurden im Rollenschälversuch nach DIN EN 1467 mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min geprüft. Aus dem Ergebnis des Rollenschälversuches wurde die Kraft bestimmt, die zur Ablösung der Schichten aus Polyacetal und Weichkomponente

erforderlich war. Für jeden Versuch wurden mehrere Prüfkörper geprüft. Die für die Prüfkörper erhaltenen Werte wurden gemittelt.

Die Einzelheiten der verwendeten Materialien und die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Bsp. Nr.	Hartkomponente	Weichkomponente	Rollenschälfestigkeit ohne Plasmavorbehandlung ⁵⁾ (N/mm)	Rollenschälfestigkeit mit Plasmavorbehandlung ⁵⁾ (N/mm)	Oberflächentemperatur des Vorspritzlings (°C)
1	C 9021 ¹⁾	Komponente A ²⁾	1,00	1,2	23
2	C 9021 ¹⁾	Komponente B ³⁾	keine Haftung	0,4	23
3	C 9021 ¹⁾	Komponente C ⁴⁾	5,8	7,5	23
4	C9021	Komponente B ³⁾	keine Haftung	0,8	120
5	C9021	Komponente B ³⁾	0,2	1,0	150
6	C9021	Komponente C ⁴⁾	5,8	8,8	120

¹⁾ Hostaform® C 9021: Polyoxymethylencopolymerisat aus Trioxan und etwa 2 Gew. % Ethylenoxid, Schmelzindex MFR 190/2,16 (ISO 1133): 9 g/10 min, keine Modifizierung (Ticona GmbH)

²⁾ SEBS Shore A 45, haftmodifiziert

³⁾ SEBS Shore A 52, nicht haftmodifiziert

⁴⁾ SEBS Shore A 58, haftmodifiziert

⁵⁾ Rollenschälversuch nach DIN EN 1467

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden enthaltend ein Polyacetal-Formteil, an dessen mindestens eine Oberfläche ein Formteil oder eine Beschichtung enthaltend thermoplastischen Kunststoff teilweise oder vollständig direkt angeformt ist, umfassend die Maßnahmen:
 - i) Herstellen eines Polyacetal-Formteils
 - ii) Behandeln mindestens eines vorbestimmten Anteils einer der Oberflächen des Polyacetal-Formteils mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma, und
 - iii) ein- oder mehrfaches Anformen des thermoplastischen Kunststoffes auf zumindest einen Teil der mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelten Oberfläche.
2. Verfahren zur Herstellung von Kunststoffverbunden enthaltend ein Formteil aus thermoplastischem Kunststoff, an dessen mindestens eine Oberfläche ein Polyacetal-Formteil oder eine Polyacetal-Beschichtung teilweise oder vollständig direkt angeformt ist, umfassend die Maßnahmen:
 - iv) Herstellen eines Formteils aus thermoplastischem Kunststoff,
 - v) Behandeln mindestens eines vorbestimmten Anteils einer der Oberflächen des Formteils aus thermoplastischem Kunststoff mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma, und
 - vi) ein- oder mehrfaches Anformen von Polyacetal auf zumindest einen Teil der mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelten Oberfläche.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Herstellen des Polyacetal-Formteils und/oder des Formteils aus thermoplastischem Kunststoff durch Spritzguß erfolgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Anformen des thermoplastischen Kunststoffes oder des Polyacetals durch Mehrkomponentenspritzguß erfolgt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Behandeln des mindestens einen vorbestimmten Anteils der mindestens einen Oberfläche des Formteils mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma durch Bewegen eines rohrförmigen, elektrisch leitfähigen Gehäuses über den vorbestimmten Anteil der Oberfläche des Formteils erfolgt, das einen von einem Arbeitsgas durchströmten Düsenkanal bildet, in dem ein Plasma erzeugt wird und dessen Auslass als quer zur Längsachse des Düsenkanals verlaufender schmaler Schlitz ausgebildet ist oder durch Bewegen eines vorbestimmten Teils der zu behandelnden Oberfläche des Formteils entlang einer solchen ortsfest angebrachten Plasmadüse.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmabehandlung einfach erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt ii) bei Oberflächentemperaturen des zu behandelnden Polyacetal-Formteils von 60 bis 155 °C erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das als thermoplastischer Kunststoff ein thermoplastisches Elastomer eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastisches Elastomer ein thermoplastisches elastomeres Polyurethan (TPE-U), thermoplastischer elastomerer Polyester (TPE-E), thermoplastisches elastomeres Polyamid (TPE-A), thermoplastisches Elastomer auf Styrolbases (TPE-S), insbesondere SEBS und SBS, vernetzbares thermoplastisches Elastomer auf Olefinbasis (TPE-V) oder eine Kombination von zwei oder mehreren dieser Polymeren eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastischer Kunststoff Polyoxymethylenhomo- oder Copolymer, Polyamid

oder Polyester eingesetzt wird oder dass mehrere Formteile aus gleichen oder unterschiedlichen dieser Polymeren an das Polyacetal-Formteil angeformt sind.

11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyacetal-Formteil vor dem Anspritzen des thermoplastischen Elastomeren auf eine Temperatur im Bereich von 100 bis 160°C vorgewärmt wird, das thermoplastische Elastomer beim Anspritzen an das Polyacetal-Formteil eine Massetemperatur von 180 bis 280°C aufweist und das Werkzeug auf eine Temperatur im Bereich von 20 bis 140°C temperiert ist.
12. Vorrichtung zur Herstellung von Kunststoffverbunden nach einem der Ansprüche 1 oder 2 umfassend die Kombination:
 - a) Maschine zum Herstellen eines Formteils aus thermoplastischem Polymer,
 - b) Maschine zum Behandeln mindestens eines vorbestimmten Anteils mindestens einer der Oberflächen des Formteils aus thermoplastischem Polymer mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma, und
 - c) Maschine zum Anformen mindestens eines thermoplastischen Kunststoffes auf zumindest einen Teil der mit dem atmosphärischen, potentialfreien Plasma behandelten Oberfläche.
13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Maschinen a) und c) Spritzgußvorrichtungen sind.
14. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass Maschinen a) und c) eine Mehrkomponenten-Spritzgußvorrichtung sind.
15. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Maschine zum Behandeln mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma ein rohrförmiges, elektrisch leitfähiges Gehäuse umfasst, das einen von einem Arbeitsgas durchströmten Düsenkanal bildet, der eine koaxial im Düsenkanal angeordnete Elektrode und einen Hochfrequenzgenerator zum Anlegen einer

Spannung zwischen der Elektrode und dem Gehäuse aufweist, und dessen Auslaß als quer zur Längsachse des Düsenkanals verlaufender schmaler Schlitz ausgebildet ist.

16. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Maschine zum Behandeln mit einem atmosphärischen, potentialfreien Plasma in eine Mehrkomponenten-Spritzgußvorrichtung integriert ist.
17. Vorrichtung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Werkzeug, in dem sich das Formteil aus thermoplastischem Polymer während der Plasmabehandlung befindet, beheizbar ist oder das Erhitzen des Formteils aus thermoplastischem Polymer gestattet.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005158

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J5/12 B29C45/14 B29C59/14 //C08L59:02		
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 7 C08J B29C 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 200030 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-343887 XP002337897 & JP 2000 108205 A (POLYPLASTICS KK) 18 April 2000 (2000-04-18) abstract	1-3,6,8, 9,12
Y	WO 01/43512 A (AGRODYN HOCHSPANNUNGSTECHNIK GMBH; FOERNSEL, PETER; BUSKE, CHRISTIAN) 14 June 2001 (2001-06-14) cited in the application claim 1	1-3,6,8, 9,12
----- -/--		
☒ 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. *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
26 July 2005		03/08/2005
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 Hallemeesch, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/005158

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/16605 A (TICONA GMBH; ZIEGLER, URSULA; KURZ, KLAUS; REIL, FRANK) 8 April 1999 (1999-04-08) cited in the application claims 1-5 -----	1-3,8,9, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2005/005158

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2000108205 A	18-04-2000	NONE	
WO 0143512 A	14-06-2001	DE 29921694 U1 AT 290303 T DE 50009671 D1 DK 1236380 T3 WO 0143512 A1 EP 1236380 A1 JP 2003518317 T US 2002179575 A1	19-04-2001 15-03-2005 07-04-2005 30-05-2005 14-06-2001 04-09-2002 03-06-2003 05-12-2002
WO 9916605 A	08-04-1999	DE 19743134 A1 DE 59812340 D1 WO 9916605 A1 EP 1019235 A1 JP 2001518403 T TW 386935 B US 6296797 B1	01-04-1999 05-01-2005 08-04-1999 19-07-2000 16-10-2001 11-04-2000 02-10-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/005158

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08J5/12 B29C45/14 B29C59/14 //C08L59:02		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08J B29C 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) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DATABASE WPI Week 200030 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 2000-343887 XP002337897 & JP 2000 108205 A (POLYPLASTICS KK) 18. April 2000 (2000-04-18) Zusammenfassung	1-3,6,8, 9,12
Y	WO 01/43512 A (AGRODYN HOCHSPANNUNGSTECHNIK GMBH; FOERNSEL, PETER; BUSKE, CHRISTIAN) 14. Juni 2001 (2001-06-14) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-3,6,8, 9,12
----- ----- ---/---		
☒ 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 *G* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 26. Juli 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 03/08/2005
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 Hallemeesch, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/005158

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/16605 A (TICONA GMBH; ZIEGLER, URSULA; KURZ, KLAUS; REIL, FRANK) 8. April 1999 (1999-04-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5 -----	1-3,8,9, 11

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/005158

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2000108205 A	18-04-2000	KEINE	
WO 0143512 A	14-06-2001	DE 29921694 U1	19-04-2001
		AT 290303 T	15-03-2005
		DE 50009671 D1	07-04-2005
		DK 1236380 T3	30-05-2005
		WO 0143512 A1	14-06-2001
		EP 1236380 A1	04-09-2002
		JP 2003518317 T	03-06-2003
		US 2002179575 A1	05-12-2002
WO 9916605 A	08-04-1999	DE 19743134 A1	01-04-1999
		DE 59812340 D1	05-01-2005
		WO 9916605 A1	08-04-1999
		EP 1019235 A1	19-07-2000
		JP 2001518403 T	16-10-2001
		TW 386935 B	11-04-2000
		US 6296797 B1	02-10-2001