

(19)



(11)

EP 3 132 861 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.02.2017 Patentblatt 2017/08

(51) Int Cl.:
B05D 1/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16174733.2**

(22) Anmeldetag: **16.06.2016**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
MA MD

(72) Erfinder: **STÖHR, Uwe**
79106 Freiburg (DE)

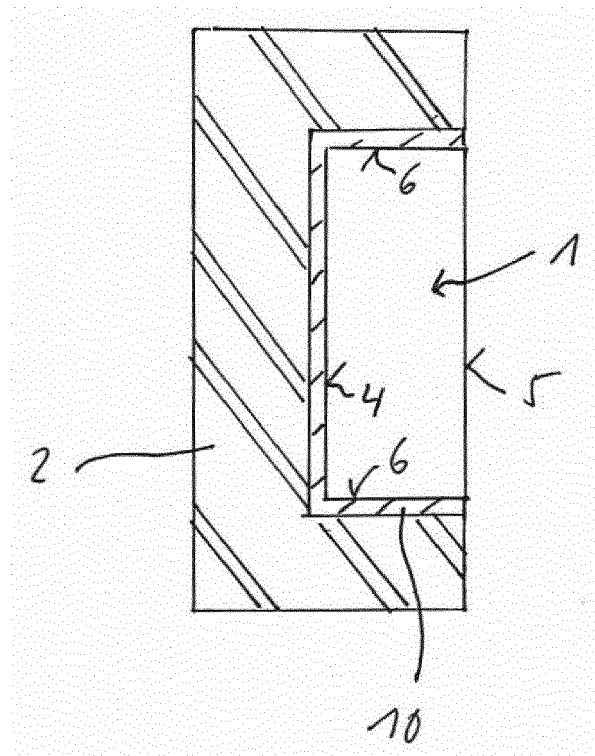
(74) Vertreter: **Vötsch, Reiner**
Behrmann Wagner Partnerschaftsgesellschaft mbB
Patentanwälte
Hegau-Tower
Maggistraße 5 (10. OG)
78224 Singen (DE)

(30) Priorität: **20.08.2015 DE 102015113780**

(71) Anmelder: **Plasma Electronic GmbH**
79395 Neuenburg (DE)

(54) **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG EINES SUBSTRATS UND BESCHICHTUNG FÜR EIN SUBSTRAT**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats (1) unter Verwendung eines Plasmas, wobei wenigstens eine Oberfläche (4, 6) des Substrats (1) in einem ersten Schritt mittels des Plasmas aktiviert und in einem zweiten Schritt im Plasma ein Silan auf die Oberfläche (4, 6) des Substrats (1) aufpolymerisiert wird, und wobei anschließend auf die Oberfläche (4, 6) des Substrats (1) ein Elastomer (2) aufgebracht wird. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass ein Silan der allgemeinen Formel $R_1\text{-Si}(\text{OY})_3$ verwendet wird, wobei R_1 eine funktionelle Gruppe darstellt, ausgewählt aus der Gruppe Amino-, Vinyl-, Chlorid-, Hydroxyl-, Methyl-, Cyano-, Epoxid-, Isocyanat- und Thiol-Gruppen und Y einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen umfasst.



EP 3 132 861 A2

Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung eines Substrats im Plasma mit anschließendem Aufbringen eines Elastomers auf das Substrat nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Ferner betrifft die Erfindung eine Haftbeschichtung für ein Substrat, die nach einem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt ist.

[0002] Eine Kombination aus einem Substrat, das an wenigstens einer Oberfläche mit einem Elastomer versehen ist, ist aus vielen Anwendungsbereichen bekannt. Beispielsweise werden in der Zahnmedizin bei der Herstellung von Zahnimplantaten Metalle verwendet, die anschließend mit einem Kunststoff beschichtet werden. Aus dem Alltag sind Verbundbauteile aus Metall und einem Elastomer beispielsweise bei Deckeln für Behälter bekannt. Auch sind an elektrischen Bauteilen, wie Steckeradaptoren, anvulkanisierte Silikondichtlippen üblich. Ebenso findet im Automobilbereich eine Kombination aus einem Metall als Substrat und einem Elastomer als Beschichtung Anwendung. Stahlbleche mit anvulkanisiertem, dünnem Elastomerfilm werden als Platten für Gurtstraffer verwendet, Verbund- oder Hybridbauteile werden als Steuerplatten, Elektronikgehäuse oder Antriebsrad eingesetzt. Insbesondere Dichtungen haben eine besondere Bedeutung, da bei ihnen eine hohe Haftung zwischen einem Elastomer und einem beispielsweise aus Metall bestehendem Substrat wichtig ist, damit die Dichtungen mechanisch besonders robust sind, um eine hohe Lebensdauer bzw. eine zuverlässige Funktion aufzuweisen. Oftmals bestehen derartige Dichtungen aus einem Elastomer und werden durch ein Metallbauteil verstärkt und durch dieses in Form gehalten.

[0003] Bei der Herstellung von Bauteilen, bei denen die Eigenschaften eines Metalls mit denen eines Elastomers kombiniert werden sollen, muss daher auf eine gute Haftung des Elastomers an dem Metall geachtet werden. Hierfür ist es üblicherweise notwendig, dass die aus Metall bestehenden Substrate vorbehandelt werden. Diese vorbehandelten Substrate und die gewünschte Elastomermischung werden dann üblicherweise mittels eines Bindemittels oder eines Bindemittelsystems verklebt. Bei solchen Elastomer-Metall-Verbunden gibt es zwischen dem weichen Gummi und dem harten Substrat bzw. Metall eine Grenzschicht, die die Schwachstelle des Verbundes darstellt. In dieser Grenzschicht muss einerseits eine große Bewegung des Gummis aufgenommen werden, andererseits ist sie starr an das Metall angebunden. Aufgrund dieses abrupten Übergangs treten örtlich sehr große mechanische Spannungen auf, die durch die Bindung aufgenommen werden müssen. Liegt keine ausreichende Haftung zwischen dem Elastomer und dem Substrat bzw. Metall vor, so kann es zu einer Trennung des Verbundes bzw. einer Beschädigung oder Zerstörung des Verbundes kommen.

[0004] Um eine gute Haftung des Elastomers auf ei-

nem Metall bzw. an einem Substrat zu ermöglichen, ist es, wie bereits erwähnt, notwendig, die Oberfläche des Substrats bzw. Metalls vorzubehandeln. Neben bekannten Techniken, bei denen diese Vorbehandlung eine intensive Reinigung sowie das anschließende Aufbringen eines Korrosionsschutzes sowie eines Haftvermittlers beinhaltet, ist es aus der gattungsgemäßen DE 10 2010 039 939 B4 bekannt, eine Beschichtung an einem dort aus Metall bestehenden Substrat im Niederdruckplasma auszubilden, wobei die Oberfläche des Substrats im Niederdruckplasma behandelt wird. Diese Behandlung weist in einem ersten Schritt eine Aktivierung der Oberfläche des Substrats in einem mit Dotierungsmittel ausgestatteten Plasma, und in einem zweiten Schritt eine Behandlung der Oberfläche mit einem Silan vor. Das bei der bekannten Schrift verwendete Silan weist unter anderem einen aliphatischen oder aromatischen Alkylrest mit einem bis 6 Kohlenstoff-Atomen auf.

Offenbarung der Erfindung

[0005] Ausgehend von dem dargestellten Stand der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, das aus dem DE 10 2010 039 939 B4 bekannte Verfahren zu optimieren. Unter einer Optimierung wird im Rahmen der Erfindung insbesondere eine vereinfachte chemische Struktur des Silans verstanden sowie die Möglichkeit, das Verfahren nicht nur bei metallischen Oberflächen, sondern beispielsweise auch bei keramischen oder aus Kunststoff bestehenden Oberflächen vorteilhaft einsetzen zu können.

[0006] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einem Verfahren zur Beschichtung eines Substrats mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

[0007] Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass bei Verwendung des im Patentanspruch 1 angegebenen, gegenüber dem Stand der Technik vereinfachten Silans eine Beschichtung mit vorteilhaften Hafteigenschaften für eine anschließende Behandlung bzw. Verbindung des Substrats mit einem Elastomer ermöglicht wird, und zwar auch bei Fällen, bei denen das Substrat nicht aus Metall, sondern beispielsweise aus Keramik oder Kunststoff besteht. Dabei wird das verwendete Substrat in einem Plasma in zwei Schritten behandelt. Nach einer üblichen, in der Regel aber nicht intensiven Vorreinigung wird in einem ersten Schritt die Oberfläche des Substrats aktiviert. Gleichzeitig findet auch eine Reinigung der Substratoberfläche statt. Insbesondere stark verschmutzte Substrate werden jedoch vor dem Einbringen in das Plasma bevorzugt vorgereinigt. Die Vorreinigung kann hier nach dem Stand der Technik bekannten Verfahren erfolgen.

[0008] Als Aktivierungsmittel im ersten Plasmaschritt findet vorzugsweise ein Gas, insbesondere Argon, Sauerstoff oder Wasserstoff Verwendung. Insbesondere entstehen durch einen derartigen Plasmaprozess freie OH-Gruppen an der Oberfläche des Substrats. Im nächsten Plasmaschritt wird dann ein Silanplasma erzeugt. Dieses

Silan kann nun mit den vorhandenen OH-Gruppen auf die Substratoberfläche reagieren.

[0009] Erfindungsgemäß findet dabei im zweiten Plasmaschritt ein Silan der allgemeinen Formel $R_1\text{-Si}(\text{OY})_3$ Verwendung, wobei R_1 eine funktionelle Gruppe darstellt, ausgewählt aus der Gruppe Amino-, Vinyl-, Chlorid-, Hydroxyl-, Methyl-, Cyano-, Epoxid-, Isocyanat- und Thiol-Gruppen und wobei Y einen Alkylrest mit 1 bis 3 Atomen umfasst.

[0010] Die Behandlung im Plasma findet dabei während der beiden Behandlungsschritte entweder unter atmosphärischen Bedingungen, einem sogenannten Atmosphärenplasma, oder im Niederdruckplasma statt. Bei letztgenanntem Niederdruckplasma beträgt der Plasma-Druck erfindungsgemäß zwischen 0,01 Pa und 200Pa, vorzugsweise zwischen 0,05Pa und 50Pa, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 Pa und 30Pa.

[0011] Wie bereits oben erläutert, soll die vorliegende Erfindung nicht nur auf die Verwendung von Metallen als Substrate beschränkt sein. Vielmehr kann sie vorteilhafterweise neben Metallen auch beispielhaft bei keramischen Substraten und bei Substraten, die aus Kunststoff bestehen, verwendet werden.

[0012] Eine derartige Plasmabehandlung bewirkt ein Aufbringen bzw. Entstehen einer Haftbeschichtung auf das Substrat, die erfindungsgemäß eine Schichtdicke zwischen 1 nm und $3\mu\text{m}$, bevorzugt zwischen 10nm und 300nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 100nm und 200nm aufweist. Eine solche Schicht weist somit eine deutlich geringere Dicke auf als übliche Korrosionsschutz- und/oder Haftvermittlerschichten, welche typischerweise eine Schichtdicke im μm -Bereich aufweisen. Somit kann bei der Herstellung von kleinen Dimensionen aufweisenden Bauteilen, beispielsweise Dichtungen, eine hohe Genauigkeit erzielt werden.

[0013] Nach der soweit beschriebenen Plasmabehandlung wird auf die wenigstens eine vorbehandelte Oberfläche des Substrats ein Elastomer aufgebracht. Das Elastomer kann entweder aufvulkanisiert oder aber durch einen Spritzprozess mit der Oberfläche des Substrats verbunden werden.

[0014] Grundsätzlich kann jedes Elastomer, welches den gewünschten Anforderungen des Endprodukts genügt, eingesetzt werden. Ein entsprechendes Elastomer kann beispielsweise ausgewählt sein aus den Kautschukgruppen Fluorokautschuke (FKM), Ethyl-Acrylat-Kautschuke (AEM), peroxidisch vulkanisierbare Kautschuke, Acrylat-Kautschuke (ACM), Nitrilkautschuke (NBR), hydrierte Nitrilkautschuke (HNBR) und/oder es kann ein thermoplastisches Elastomer verwendet werden.

[0015] Das Elastomer kann beim Aufvulkanisieren bzw. Anspritzen mit der funktionellen Gruppe R_1 des auf die Oberfläche des Substrats aufgetragenen Silans eine Bindung eingehen. Hierdurch haftet das Elastomer nicht nur an der Oberfläche des Substrats. Es kommt vielmehr zur Ausbildung eines Verbundes zwischen dem Substrat und dem Elastomer, vermittelt durch das Silan. Bei einem solchen Verbundwerkstoff ist die Gefahr, dass das Elas-

tomer und das Substrat voneinander getrennt werden, deutlich reduziert.

[0016] Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend anhand der Figur 1 näher erläutert.

[0017] Die Figur 1 zeigt schematisch den Aufbau eines erfindungsgemäßen Verbundbauteils, bestehend aus einem Substrat 1, und einem mit dem Substrat 1 verbundenen Elastomer 2.

[0018] Im dargestellten Ausführungsbeispiel handelt es sich bei dem Substrat 1 um einen quaderförmigen Körper bzw. ein quaderförmiges Bauteil, das vorzugsweise, jedoch nicht einschränkend, aus Metall besteht. Ebenso ist es denkbar, dass das Substrat 1 aus einem keramischen Werkstoff oder aber aus einem Kunststoff besteht.

[0019] Das Substrat 1 weist eine vordere Stirnfläche 4, eine hintere Stirnfläche 5 sowie Seitenflächen 6 auf. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass die vordere Stirnfläche 4 sowie die Seitenflächen 6 mit dem Elastomer 2 verbunden sind. Das Aufbringen des Elastomers 2 auf das Substrat 1 erfolgt mit einem geeigneten Werkzeug, beispielsweise durch Aufvulkanisieren oder aber durch Anspritzen des Elastomers 2 an das Substrat 1. Vor dem Anspritzen bzw. Aufvulkanisieren des Elastomers 2 ist das Substrat 1, zumindest insbesondere die vordere Stirnfläche 4 sowie die Seitenflächen 6, auf erfindungsgemäße Art und Weise durch eine Plasmabehandlung vorbehandelt, um dadurch eine Haftbeschichtung 10 an dem Substrat 1 zu erzeugen, die als Haftvermittler zwischen dem Substrat 1 und dem Elastomer 2 dient.

Bezugszeichen

[0020]

- | | |
|----|---------------------|
| 1 | Substrat |
| 2 | Elastomer |
| 4 | vordere Stirnfläche |
| 5 | hintere Stirnfläche |
| 6 | Seitenfläche |
| 10 | Haftbeschichtung |

Patentansprüche

- Verfahren zur Beschichtung eines Substrats (1) unter Verwendung eines Plasmas, wobei wenigstens eine Oberfläche (4, 6) des Substrats (1) in einem ersten Schritt mittels des Plasmas aktiviert und in einem zweiten Schritt im Plasma ein Silan auf die Oberfläche (4, 6) des Substrats (1) aufpolymerisiert wird, und wobei anschließend auf die Oberfläche (4, 6) des Substrats (1) ein Elastomer (2) aufgebracht wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein Silan der allgemeinen Formel $R_1\text{-Si}(\text{OY})_3$ verwendet wird,

wobei

R₁ eine funktionelle Gruppe darstellt, ausgewählt aus der Gruppe Amino-, Vinyl-, Chlorid-, Hydroxyl-, Methyl-, Cyano-, Epoxid-, Isocyanat- und Thiol-Gruppen und

5

Y einen Alkylrest mit 1 bis 3 C-Atomen umfasst.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Aktivierung der Oberfläche (4, 6) des Substrats (1) im ersten Schritt ein Gas, insbesondere Argon, Sauerstoff oder Wasserstoff verwendet wird. 10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, 15
dass man Cyanopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 4-(Trimethoxysilyl)butane-1, 2-poxide oder 3-(Triethoxysilyl)propyl isocyanate verwendet. 20

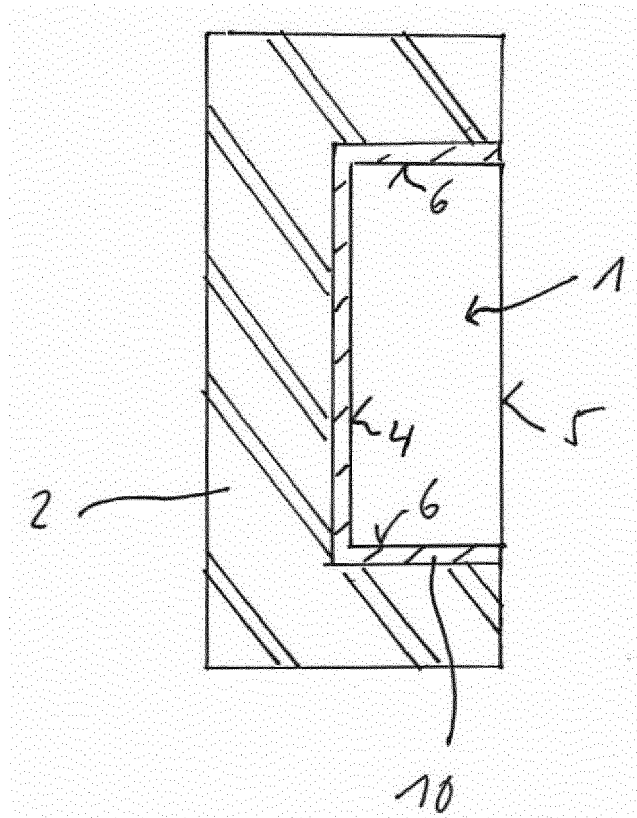
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass man im Atmosphärenplasma oder im Niederdruckplasma bei einem Plasma-Druck von 0,01 Pa bis 200Pa, vorzugsweise zwischen 0,05Pa und 50Pa, ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 Pa und 30Pa arbeitet. 25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, 30
dass als Substrat (1) ein Metall, eine Keramik oder ein Kunststoff verwendet wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, 35
dass das Elastomer (2) auf das Substrat (1) aufvulkanisiert oder an das Substrat (1) angespritzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, 40
dass ein Elastomer (2) aus den Kautschukgruppen Fluorokautschuke (FKM), Ethyl-Acrylat-Kautschuke (AEM), peroxidisch vulkanisierbare Kautschuke, Acrylat-Kautschuke (ACM), Nitrilkautschuke (NBR), hydrierte Nitrilkautschuke (HNBR) und/oder ein thermoplastisches Elastomer (2) verwendet wird. 45

8. Haftbeschichtung (10) für ein Substrat (1), die nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 erzeugt ist, 50
dadurch gekennzeichnet,
dass die Schichtdicke zwischen 1 nm und 3µm, bevorzugt zwischen 10nm und 300nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 100nm und 200nm beträgt. 55



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 102010039939 B4 [0004] [0005]