



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 29 967 T2 2007.02.01**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 200 204 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 29 967.8**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/02371**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 940 564.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/078469**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.06.2000**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **28.12.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **01.02.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B05D 7/24 (2006.01)**
C08G 65/22 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9914185 **18.06.1999** **GB**

0001514 **25.01.2000** **GB**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:

**The Secretary of State for Defence, Salisbury,
Wiltshire, GB**

(72) Erfinder:

**WILLIS, Robert, Colin, Wiltshire SP4 0JQ, GB;
BADYAL, Pal, Jas, Durham DH1 3LE, GB;
BREWER, Anson, Stuart, Wiltshire SP4 0JQ, GB**

(74) Vertreter:

**BEETZ & PARTNER Patentanwälte, 80538
München**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Funktionalisierung fester Oberflächen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

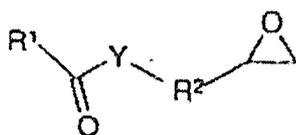
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Beschichtungen, die Epoxy-funktionelle Gruppen enthalten, unter Verwendung gepulster Plasmapolymerisation von Verbindungen wie etwa Glycidylmethacrylat. Solche Oberflächen können nachfolgender Derivatisierung mit anderen funktionellen Gruppen, wie etwa nukleophilen Reagenzien, unterzogen werden, oder sie können verwendet werden, um die Anheftung zu verstärken, sowie als Klebstoffe.

[0002] Die Oberflächenfunktionalisierung fester Objekte ist ein Thema von beträchtlicher technischer Bedeutung, da sie ein kostengünstiges Mittel bietet, die Substratleistung zu verbessern, ohne die allgemeinen Eigenschaften der Hauptmasse zu beeinflussen. Beispielsweise können Epoxygruppen an der Oberfläche für die Immobilisierung nukleophiler Reagenzien Bindungsstellen bereitstellen (Rosowsky, A. In *Heterocyclic Compounds with Three-and Four-Membered Rings*, Weissberger, A. Herausgeber; The Chemistry of Heterocyclic Compounds; Interscience Publishers: New York, 1964; Teil 1), wie etwa von Amininen (Zhang, J. et al., *J. Polym. Sci., Teil A: Polym. Chem.*, 1995, 33, 2629; Mori, M. et al., *J. Polym. Sci., Teil A: Polym. Chem.*, 1994, 32, 1683; Allmer, K. et al., *J. Polym. Sci., Teil A: Polym. Chem.*, 1989, 27, 1641; Allcock, H. R. et al., *Chem. Mater.*, 1994, 6, 516; Lee, W. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 200, 66; Kubota, H. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, 25). Diese Reaktionen finden Verwendung in der Biotechnologie (Lee, W.; Furusaki, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 200, 66; Kubota, H. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1995, 56, 25; Bai, G. et al., *Polym. Bull.*, 1996, 36, 503; Motomura, T. et al., Europäische Patentanmeldung 679436, 1999) und bei der Anheftung (Zhang, J. et al., *J. Polym. Sci., Teil A: Polym. Chem.*, 1995, 33, 2629; Shang, M. C. et al., *Polymer*, 1999, 40, 299; Wu, S. et al., *Macromolecules*, 1999, 32, 186; Yamada, K. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60, 1847; Wang, T. et al., *J. Adhes. Sci. Tech.*, 1997, 11, 679). Bestehende Verfahren zur Anheftung von Epoxiden an feste Oberflächen beinhalten UV (Allmer, K. et al., *Polym. Sci., Teil A: Polym. Chem.*, 1989, 27, 1641; Allcock, H. R. et al., *Chem. Mater.*, 1994, 6, 516; Bai, G. et al., *Polym. Bull.*, 1996, 36, 503; Wu, S. et al., *Macromolecules*, 1999, 32, 186) oder Elektronenstrahlen (Lee, W. et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 1998, 200, 66), die Bestrahlung von Substraten, die eingetaucht sind in einer Lösung, die einen Initiator und ein polymerisierbares Epoxymonomer (z.B. Glycidylmethacrylat) enthält, was zum Polymerwachstum auf der Oberfläche führt. Andere Möglichkeiten umfassen die Plasmaaktivierung eines Substrats, gefolgt von dem Pfropfen eines polymerisierbaren Epoxymonomers in Lösungsphase (Mori, M. et al., *J. Polym. Sci., Teil A: Polym. Chem.*, 1994, 32, 1683; Yamada, K. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1996, 60, 1847), oder das Koppeln von Epoxysilanen an Siliziumscheiden (Luzinov, I. et al., *Langmuir*, 1999, 15, 3029). Alle diese Ansätze leiden unter Nachteilen, wie etwa der Einbeziehung von Mehrstufen-Prozessen und der Erfordernis von Lösungsphase-Chemie. Einige können auch eine Tendenz zur Substratspezifität zeigen.

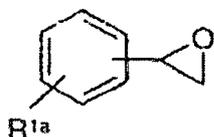
[0003] Plasmapolymere werden im Vergleich zu konventionellen Polymeren oft als strukturell abweichend angesehen, da sie hohe Niveaus an Vernetzung und das Fehlen einer regelmäßigen Wiederholungseinheit aufweisen (Yasuda, H. *Plasma Polymerisation*, Academic Press: New York, 1985). Dies kann der Plasmaumgebung zugeschrieben werden, die eine ganze Bandbreite an reaktiven Zwischenprodukten erzeugt, die zum allgemeinen Fehlen chemischer Selektivität beitragen. Es ist jedoch herausgefunden worden, dass das Pulsen der elektrischen Entladung auf der ms – μ s-Zeitskala die strukturelle Erhaltung der Elternmonomer-Spezies signifikant verbessern kann (Panchalingam, V. et al., *Appl. Polym. Sci.* 1994, 54, 123; Han, L. M. et al., *Chem. Mater.*, 1998, 10, 1422; Timmons et al., US-Patent Nr. US 5,876,753), und in einigen Fällen sind konventionelle lineare Polymere synthetisiert worden (Han, L. M. et al., *J. Polym. Sci., Teil A: Polym. Chem.* 1998, 36, 3121). Unter solchen Bedingungen kontrollieren, wie bekannt ist, wiederholte kurze Plasmaentladungen die Anzahl und Lebensdauer aktiver Spezies, die während der Einschaltzeit gebildet werden, was dann von den konventionellen Reaktionswegen während der Ausschaltzeit (z.B. Polymerisation) abgelöst wird (Savage, C. R. et al., *Chem. Mater.*, 1991, 3, 575).

[0004] Die Anmelder haben herausgefunden, dass die Plasmapolymerisation von Monomeren, die Epoxyfunktionalitäten enthalten, potentiell die Einschränkungen der bestehenden Techniken für die Bildung Epoxyfunktionalisierter Oberflächen überwinden kann.

[0005] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren bereitgestellt, um eine Beschichtung, die eine reaktive Epoxygruppe enthält, auf einem Substrat aufzutragen, dadurch gekennzeichnet, dass es umfasst, das Substrat einer gepulsten Plasmaentladung in Gegenwart einer Verbindung der Formel (I) oder (IA) zu unterziehen:



(I)



(IA)

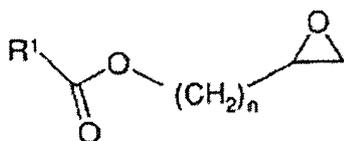
wobei R^1 oder R^{1a} eine optional substituierte Hydrocarbylgruppe oder heterozyklische Gruppe ist; R^2 eine optional substituierte geradkettige oder verzweigte Alkylkette ist; und Y Sauerstoff oder eine Bindung ist, und wobei die durchschnittliche Energie der gepulsten Plasmaentladung weniger als $0,05 \text{ W/cm}^3$ beträgt.

[0006] Wie hier verwendet, beinhaltet der Begriff „Hydrocarbyl“ Alkyl, Alkenyl, Alkynyl, Aryl und Aralkylgruppen. Der Begriff „Aryl“ bezieht sich auf aromatische zyklische Gruppen, wie etwa Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl. Der Begriff „Alkyl“ bezieht sich auf geradkettige oder verzweigte Ketten von Kohlenstoffatomen, geeigneter Weise von 1 bis 20 Kohlenstoffatomen Länge. Die Begriffe „Alkenyl“ und „Alkynyl“ beziehen sich auf gerade oder verzweigte ungesättigte Ketten, die geeigneter Weise 2 bis 20 Kohlenstoffatome besitzen. Diese Gruppen können eine oder mehrere Mehrfachbindungen besitzen. Somit beinhalten Beispiele von Alkenylgruppen Allenyl und Dienyl.

[0007] Geeignete optionale Substituenten für die Hydrocarbylgruppen R^1 und R^{1a} und die Alkylgruppen R^2 sind Gruppen, die während des Verfahrens der Erfindung im Wesentlichen inert sind. Diese können Halogengruppen, wie etwa Fluor, Chlor, Brom und Iod beinhalten. Ein besonders bevorzugter Halogensubstituent ist Fluor.

[0008] Bevorzugt ist Y Sauerstoff.

[0009] Insbesondere ist R^2 eine unsubstituierte Alkylgruppe. Somit ist die Verbindung der Formel (I) bei einer spezifischen Ausführungsform eine Verbindung der Formel (II)

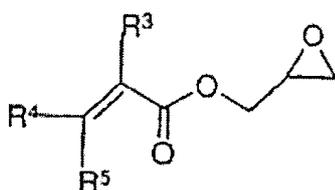


(II)

wobei R^1 so ist, wie oben definiert, und wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist, beispielsweise von 1 bis 3, und bevorzugt 1.

[0010] Geeigneter Weise sind R^1 und R^{1a} ungesättigte Hydrocarbylgruppen, wie etwa Alkenyl oder Alkynyl. Insbesondere ist R^1 oder R^{1a} eine geradkettige oder verzweigte C_{1-6} -Alkenylgruppe. Diese können optional substituiert sein, wie oben definiert.

[0011] Eine besonders bevorzugte Verbindung der Formel (II) sind Acrylate der Formel (III)

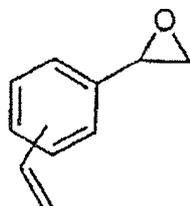


(III)

wobei R^3 , R^4 und R^5 unabhängig ausgewählt sind aus Wasserstoff oder Alkyl, und insbesondere aus Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl, wie etwa Methyl.

[0012] Ein spezifisches Beispiel für eine Verbindung der Formel (III) ist Glycidylmethacrylat, wobei R^3 Methyl ist und R^4 und R^5 beide Wasserstoff sind.

[0013] Ein spezifisches Beispiel für eine Verbindung der Formel (IA) ist ein Divinylbenzolmonoxid der Formel (IV)



(IV)

[0014] Die genauen Bedingungen, unter denen die Plasmaabscheidung der Verbindung der Formel (I) oder (IA) in einer effektiven Weise stattfindet, wird in Abhängigkeit von Faktoren, wie etwa der Natur des Monomers, des Substrats etc. variieren und wird unter Verwendung von Routineverfahren und/oder der hier im Folgenden beschriebenen Techniken bestimmt werden. Im allgemeinen jedoch wird die Polymerisation geeigneter Weise unter Verwendung von Dämpfen der Verbindungen der Formel (I) oder (IA) bei Drücken von 0,01 bis 10 mbar, geeigneter Weise bei etwa 0,2 mbar, durchgeführt.

[0015] Es wird dann eine Glimmentladung gezündet, indem man eine Hochfrequenzspannung anlegt, beispielsweise bei 13,56 MHz.

[0016] Die angelegten Felder sind geeigneter Weise von durchschnittlicher Energie von bis zu 50 W. Die Felder werden geeigneter Weise für eine Zeitspanne angelegt, die hinreichend ist, um die gewünschte Beschichtung zu ergeben. Im allgemeinen wird dies 30 Sekunden bis 20 Minuten betragen, bevorzugt 2 bis 15 Minuten, in Abhängigkeit von der Natur der Verbindung der Formel (I) oder (IA) und dem Substrat, etc.

[0017] Die durchschnittliche Energie der gepulsten Plasmaentladung beträgt weniger als $0,05 \text{ W/cm}^3$, bevorzugt weniger als $0,025 \text{ W/cm}^3$ und am bevorzugtesten weniger als $0,0025 \text{ W/cm}^3$.

[0018] Das Puls-Schema, das derartig niedrige durchschnittliche Energieentladungen zuführen wird, wird in Abhängigkeit von der Natur des Substrats, der Größe und Natur der Entladungskammer etc. variieren. Jedoch können geeignete Puls-Anordnungen in jedem spezifischen Fall durch Routineverfahren bestimmt werden. Eine typische Abfolge ist eine Abfolge, bei der der Strom für $20 \mu\text{s}$ an ist und für 1000 bis $20.000 \mu\text{s}$ aus ist.

[0019] Geeignete Plasmen zur Verwendung im Verfahren der Erfindung beinhalten Nichtgleichgewichtsplasmen, wie etwa diejenigen, die durch Hochfrequenzen (Rf), Mikrowellen oder Gleichstrom (DC) erzeugt werden. Diese können bei Atmosphärendruck oder bei Drücken unterhalb des Atmosphärendrucks arbeiten, wie dies in der Technik bekannt ist.

[0020] Das Plasma kann die monomere Verbindung alleine, in Abwesenheit anderer Gase, oder im Gemisch z.B. mit einem inerten Gas enthalten. Plasmen, die aus einer monomeren Verbindung alleine bestehen, können erreicht werden, wie hier im Folgenden dargestellt, indem man zuerst das Reaktorgefäß soweit wie möglich evakuiert, und das Reaktorgefäß dann mit der organischen Verbindung für eine Zeitspanne spült, die hinreichend ist, um sicherzustellen, dass das Gefäß weitestgehend frei von anderen Gasen ist. Die Temperatur in der Plasmakammer ist geeigneter Weise hoch genug, um es genügend Monomer in der Gasphase zu erlauben, in die Plasmakammer zu gelangen. Diese wird vom Monomer abhängen, und praktischerweise wird Umgebungstemperatur verwendet werden. Jedoch können erhöhte Temperaturen, z.B. von 25 bis 50°C , in einigen Fällen erforderlich sein.

[0021] Die Erfindung stellt weiterhin ein Substrat bereit, das eine Epoxy enthaltende Beschichtung darauf besitzt, erhalten durch ein Verfahren gemäß obiger Beschreibung. Solche Substrate werden jedwedes feste Substrat beinhalten, wie etwa Gewebe/Stoff, Metall, Glas, Keramik, Papier, Holz oder Polymere, wie etwa Polytetrafluorethylen, Polyethen oder Polystyrol. Bei einer spezifischen Ausführungsform umfasst die Oberfläche ein Trägermaterial, wie etwa ein polymeres Material, das bei der biochemischen Analyse verwendet wird.

- [0022]** Wenn die Erfindung im Bereich der Klebstoffe verwendet wird, kann das Substrat ein beliebiges der oben aufgelisteten Substrate sein, ist jedoch wahrscheinlich Glas, Keramik, Metall, Papier, Holz oder Polymer.
- [0023]** Die gepulste Plasmapolymerisation der Erfindung ist daher ein lösungsmittelfreies Verfahren zur Funktionalisierung fester Oberflächen mit Epoxygruppen.
- [0024]** Sobald die Epoxy-funktionelle Beschichtung auf das Substrat aufgebracht worden ist, kann die Epoxygruppe, so wie es erforderlich ist, weiter derivatisiert werden. Insbesondere kann sie mit einer Carbonsäure, wie etwa Trifluoressigsäure, einem Amin, wie etwa Diethylamin, oder mit einer Aminosäure, umgesetzt werden. Die Derivatisierungsreaktion kann in der Gasphase durchgeführt werden, wo die Reagenzien dies erlauben, oder in einem Lösungsmittel, wie etwa einem organischen Lösungsmittel. Beispiele solcher Lösungsmittel beinhalten Alkohole, wie etwa Methanol und Tetrahydrofuran.
- [0025]** Die Derivatisierung kann in der Immobilisierung eines nukleophilen Reagenz auf dieser Oberfläche resultieren.
- [0026]** Epoxid-funktionalisierte Oberflächen, die in Übereinstimmung mit der Erfindung hergestellt wurden, wurden mit einer Vielzahl nukleophiler Reagenzien (z.B. Carbonsäuren und Aminen) derivatisiert. Typischerweise erfolgte die Reaktion an den elektrophilen Epoxidkohlenstoffzentren, was zur Ringöffnung führt. Im Falle der Carbonsäuren und Amine ist der Angriff auf den geringer substituierten Epoxidkohlenstoff bevorzugt, was zur Bildung des sekundären Alkohols führt (Schema I).
- [0027]** Bei einer weiteren Ausführungsform stellt die Erfindung somit ein Verfahren zur Immobilisierung eines nukleophilen Reagenz an einer Oberfläche bereit, wobei dieses Verfahren umfasst, eine reaktive Epoxy-enthaltende Beschichtung durch das oben beschriebene Verfahren auf der Oberfläche zu applizieren und die Oberfläche dann in Kontakt mit einer Lösung des nukleophilen Agens zu bringen, unter Bedingungen, die so sind, dass das nukleophile Agens mit den Epoxygruppen reagiert.
- [0028]** Das Aushärten der Epoxygruppen in der Beschichtung kann im Anhaften der Oberfläche an eine andere Oberfläche resultieren. Somit stellt die Erfindung bei wiederum einem weiteren Aspekt ein Verfahren zum Aneinanderkleben von zwei Oberflächen bereit, wobei das Verfahren das Aufbringen einer reaktiven Beschichtung auf wenigstens eine der Oberflächen durch Plasmaabscheidung unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens und das In-Kontakt-Bringen dieser Oberfläche mit der anderen Oberfläche unter Bedingungen umfasst, bei denen die reaktiven Gruppen in der Beschichtung reagieren werden, um so die beiden Oberflächen aneinander zu befestigen.
- [0029]** Geeigneter Weise enthält die andere Oberfläche selbst reaktive Funktionalitäten, insbesondere nukleophile Gruppen, wie etwa Amin- oder Säuregruppen, die mit den reaktiven Gruppen in der Beschichtung reagieren werden, um so die Oberflächen miteinander zu verbinden. Die reaktiven Gruppen sind bevorzugt Epoxidgruppen. Da, wo solche nukleophilen Gruppen nicht verwendet werden, können Kopplungsmittel verwendet werden.
- [0030]** Bei einer spezifischen Ausführungsform wird eine reaktives Epoxy enthaltende Beschichtung unter Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens auf beide dieser Oberflächen aufgebracht, wobei ein Kopplungsmittel, wie etwa ein Diamin, z.B. Ethylendiamin, zwischen diesen eingeführt wird. Man lässt das Kopplungsmittel dann mit den Epoxygruppen auf jeder Oberfläche reagieren, was in der Anhaftung zwischen den Oberflächen resultiert.
- [0031]** Falls nötig oder erwünscht, kann die Anhaftung verstärkt werden, indem man die Oberfläche zunächst aufraut. Dies kann durch O₂-Plasma-Aufrauung erreicht werden (M. Morra et al., Surf. Interf. Anal. 1990, 16, 412; Ryan et al., Macromolecules 1995, 28, 1377).
- [0032]** Es ist herausgefunden worden, dass gepulste Plasmapolymerisation in Übereinstimmung mit der Erfindung ein wirksames Mittel zum Funktionalisieren fester Substrate mit Epoxidgruppen ist. Die resultierenden funktionalisierten Oberflächen sind konventionellen Epoxid-Derivatisierungs-Chemien zugänglich. Zusätzlich ist herausgefunden worden, dass sie eine hervorragende Anhaftungsleistung bieten.
- [0033]** Es folgt nun eine spezifische Beschreibung der Erfindung mittels Beispiel und unter Bezugnahme auf die begleitenden schematischen Zeichnungen und Reaktionsschemata, von denen:

[0034] **Fig. 1** die C(1s) XPS-Spektren von Glycidylmethacrylat-Plasmapolymeren zeigt, die auf einem flachen Glassubstrat abgelagert wurden: (a) theoretische Kurve; (b) 3 W kontinuierliche Welle; und (c) gepulst (Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit: 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0035] **Fig. 2** Infrarotspektren zeigt von: (a) Glycidylmethacrylat-Monomer; (b) 3 W kontinuierlichem Wellenplasmapolymer; und (c) gepulstem Plasmapolymer (Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit: 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0036] **Fig. 3** die C(1s)-XPS-Spektren von Plasmapolymeren zeigt, die Trifluoressigsäuredampf ausgesetzt wurden: (a) 3 W kontinuierliche Welle; und (b) gepulst (Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit: 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0037] **Fig. 4** die N(1s)- und C(1s)-XPS-Spektren von gepulstem Glycidylmethacrylat-Plasmapolymer, das mit Diethylamin derivatisiert wurde, zeigt (Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit: 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0038] **Fig. 5** die Belastungs-/Spannungskurven zeigt von: (a) Polyethylensubstrat, und (b) einer Einzelüberlappungsverbindung von mit gepulstem Glycidylmethacrylat-Plasmapolymer beschichteten Polyethylenstreifen (Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit = 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0039] **Fig. 6** den Einfluss von 20 W Sauerstoffplasma-Vorbehandlungszeit auf die Stärke der Überlappungsverbindung für PTFE-Substrat zeigt, das nachfolgend mit gepulstem Glycidylmethacrylat-Plasmapolymer beschichtet wurde (Einschaltzeit: 20 μ s, Ausschaltzeit = 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0040] **Fig. 7** die C(1s)-XPS-Spektren von 3 W kontinuierlichem Allylglycidylether-Wellenplasmapolymer zeigt.

[0041] **Fig. 8** die Infrarotspektren zeigt von: (a) Allylglycidylethermonomer; (b) 3 W kontinuierlichem Wellenplasmapolymer; und (c) gepulstem Plasmapolymer (Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit = 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0042] **Fig. 9** die Infrarotspektren zeigt von: (a) Butadienmonoxid-Monomer; (b) 3 W kontinuierlichem Wellenplasmapolymer; und (c) gepulstem Plasmapolymer (Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit = 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W).

[0043] Schema 1 die Reaktion zwischen einem Epoxidring und einem nukleophilen Reagenz zeigt, wobei R ein organischer Rest ist und R¹ eine nukleophile Gruppe ist.

[0044] Schema 2 die Reaktion von Poly(Glycidylmethacrylat) mit Trifluoressigsäure zeigt.

[0045] Schema 3 die Reaktion von Poly(Glycidylmethacrylat) mit Diethylamin zeigt.

Beispiel 1

[0046] Die Plasmapolymerisation von Glycidylmethacrylat (Aldrich, +97%, weiter gereinigt unter Verwendung mehrerer Einfrier-Pump-Auftau-Zyklen) wurde in einem zylindrischen Glasreaktor durchgeführt, der mittels einer mechanischen Rotationspumpe über eine auf flüssigem Stickstoff basierende Kältefalle (Basisdruck = 8×10^{-3} Torr und Leckrate = $3,2 \times 10^{-9}$ Mol/s) leergespült wurde. Ein um den Reaktor gewickeltes Kupferkabel wurde über ein LC-Anpassungsnetzwerk mit einer 13,56 MHz Hochfrequenz-Spannungsquelle verbunden. Vor jedem Versuch wurde die Kammer unter Verwendung eines 50 W Luftplasmas bei 0,2 Torr gereinigt. Glycidylmethacrylat-Monomer wurde dann über ein feines Kontrollnadelventil bei einem Druck von 0,2 Torr und einer Fließgeschwindigkeit von $1,2 \times 10^{-7}$ Mol/s eingeführt, gefolgt von Filmablagerung für 15 Minuten. Der Reaktor wurde für 5 Minuten mit Monomerdampf gereinigt, gefolgt von Plasmaabscheidung. Im Fall der gepulsten Plasmapolymerisation wurde ein Signalgenerator verwendet, um die RF-Zufuhr auszulösen, und die Pulsform wurde mit einem Oszilloskop überwacht.

[0047] Die Messungen der Quarzkristall-Ablagerungsgeschwindigkeit wurden während der Plasmapolymerisation unter Verwendung eines Varian 985-7013 Dickmessmonitors durchgeführt.

[0048] Die XPS-Analyse der erhaltenen Glycidylmethacrylat-Plasmapolymer-Beschichtungen bestätigten

das Vorliegen nur von Kohlenstoff und Sauerstoff an der Oberfläche, ohne ein Durchdringen von Si(2p)-Signal aus dem darunter liegenden Glassubstrat. Die C(1s)-Hülle enthielt eine Vielzahl von Kohlenstoff-Funktionalitäten sowohl für die Schicht des kontinuierlichen Wellen-Plasmas als auch für die Schicht des gepulsten Plasmapolymers: CH (285,0 eV), C(CH₃)(C=O)O (285,7 eV), O-CH₂-CO (286,7 eV), Epoxid-Kohlenstoffe (287,2 eV), C=O (287,8 eV) und C(=O)O (289,1 eV), [Fig. 1](#). Mit Ausnahme der Carbonylgruppe bei 287,8 eV (assoziiert mit dem kontinuierlichen Wellenplasmapolymers), werden die verbleibenden Peak-Zuordnungen auf die XPS-Spektren bezogen, die von dem konventionellen, in Lösungsphase polymerisierten Glycidylmethacrylat erhalten wurden. Die gepulste Plasmapolymersation erzeugte eine viel größere Konzentration an Epoxidgruppen im Vergleich zu den kontinuierlichen Wellenbedingungen, [Fig. 1](#) und Tabelle 1.

Tabelle 1: XPS-Analyse von Glycidylmethacrylat-Plasmapolymersen

Bedingungen	C(1s)		Atom (%)	
	% Epoxy	% (C=O)O	% C	% O
kontinuierliche Welle	7,1 ± 0,5	6,5 ± 0,5	77,5 ± 0,5	22,5 ± 0,5
Gepulst	19,1 ± 0,5	10,6 ± 0,3	73 ± 1	27 ± 1
Theoretisch	20,0	10,0	70,0	30,0

[0049] Infrarotspektren von Plasmapolymersfilmen, die auf NaCl-Platten abgelagert worden waren, wurden auf einem Mattson Polaris FTIR-Instrument bei einer Auflösung von 4 cm⁻¹ gemessen und über 100 Messungen gemittelt.

[0050] Es wurde Infrarotspektroskopie verwendet, um die molekulare Struktur der abgelagerten Plasmabeschichtungen zu bestimmen ([Fig. 2](#)). Für das Glycidylmethacrylat-Monomer wurden die folgenden Bandenzuordnungen getroffen: Epoxidring C-H-Dehnung (3063 cm⁻¹), C-H-Dehnung (3000-2900 cm⁻¹), Acrylat-Carbonyl-Dehnung (1720 cm⁻¹), Acrylat C=C Dehnung (1637 cm⁻¹), Epoxidring-Atmung (1253 cm⁻¹), antisymmetrische Epoxidring-Deformation (908 cm⁻¹), und symmetrische Epoxidring-Deformation (842 cm⁻¹). Das schwache Absorptionsmerkmal, das bei 2360 cm⁻¹ vorliegt, stammt aus Hintergrund-CO₂, das im FTIR-Spektrometer vorhanden ist. Die über kontinuierliche Wellen erfolgte Plasmaabscheidung von Glycidylmethacrylat führte zu breiten Infrarot-Absorptionsmerkmalen: Epoxidring C-H-Dehnung (3060 cm⁻¹), C-H-Dehnung (3000-2900 cm⁻¹), gesättigte Ester-C=O Dehnung (1728 cm⁻¹), C=C Dehnung (1630 cm⁻¹), Epoxidring-Atmung (1253 cm⁻¹), antisymmetrische Epoxidring-Deformation (908 cm⁻¹), und symmetrische Epoxidring-Deformation (842 cm⁻¹). Die Merkmale für den Epoxidring und die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung waren viel schwächer im Vergleich zu dem Monomer, wogegen die Region der C-H-Streckung intensiver war. Alle zu dem Glycidylmethacrylat-Monomer gehörenden Banden waren nach der gepulsten Plasmapolymersation klar erkennbar, mit Ausnahme des Acrylat-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungs-Merkmals, das während der Polymerisation verschwunden war. Die intensiveren Infrarot-Absorptionsbanden, die zu dem Epoxidring gehören, bestätigen, dass unter den elektrisch gepulsten Bedingungen eine größere strukturelle Erhaltung stattgefunden hat.

[0051] Die Messungen der Quarzkristallablagerungsgeschwindigkeit ergaben Werte von $19 \pm 3 \times 10^{-9} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ und $2,5 \pm 0,5 \times 10^{-9} \text{ g s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ für die Bedingungen der kontinuierlichen Welle bzw. die gepulsten Bedingungen. Der niedrigere Wert, der für die gepulste Plasmapolymersation erhalten wurde, kann im wesentlichen der geringeren Energiezufuhr zugeschrieben werden. De facto wurde die Abscheidungseffizienz (ausgedrückt als Ablagerungsgeschwindigkeit geteilt durch die Energie) mit 6,3 bzw. $63 \times 10^{-9} \text{ g cm}^{-2} \text{ J}^{-1}$ berechnet.

Beispiel 2

[0052] Die mit Epoxid funktionalisierten Oberflächen wurden dann für 30 min mit Trifluoressigsäuredampf (Fluorochem Limited, +99,5%) umgesetzt, gefolgt von Evakuierung, um alle absorbierten Rückstände zu entfernen. Andere Derivatisierungsreaktionen beinhalten die Exposition gegenüber Ethylendiamin (Aldrich, +99%) und Diethylamin (Sigma, +98%); hier wurden die mit Plasmapolymers beschichteten Glas-Objektträger in einer Lösung des Amins, verdünnt mit Methanol (Fisher, +99,8%), für 24 Stunden eingetaucht und dann in reinem Methanol abgespült. Es wurde Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)-Analyse unter Verwendung eines Kratos ES300-Spektrometers, ausgestattet mit einer Mg K α -Röntgenquelle und einem halbkugelförmigen Analysator, der im festgelegten, retardierten Verhältnis-Modus (22:1) arbeitet, durchgeführt. Die Photoelektronen wurden mit einem Startwinkel von 30° senkrecht zum Substrat gesammelt. Die Elementzusammensetzung wurde berechnet unter Verwendung von Sensitivitätsfaktoren, die von chemischen Standards abge-

leitet sind, C : O : F N entspricht 1,00 : 0,57 : 0,67 : 0,74. Alle Bindungsenergien wurden auf den C(1s)-Kohlenwasserstoff-Peak bei 285,0 eV als Referenz bezogen. Es wurde ein Marquardt Minimierungs-Computerprogramm verwendet, um die Core Level-Hüllen für Gauß'sche Peaks mit festgelegter Breite passend zu machen.

[0053] Der Trifluoressigsäuredampf machte die Reaktion bei der gepulsten Plasmapolymerschichtung in einem größeren Ausmaß durch (XPS-Messung: $4,1 \pm 0,5\%$ und $16,0 \pm 0,8\%$ Fluor für die kontinuierlichen bzw. für die gepulsten Plasmapolymerschichtungen), Schema 2. Diese Steigerung für die gepulste Plasmapolymerschichtung wurde durch die Identifizierung von CF_3 -Funktionalitäten bei 293,4 eV in der C(1s)-Hülle bestätigt, Fig. 3. Der Anteil der Epoxidgruppen, die eine Monoveresterung durchgemacht hatten, wurde unter Verwendung der F(1s)-Peakfläche wie folgt berechnet:

$$\%[F] = \frac{\frac{3}{2}x[\text{Epoxid}]_0}{[C]_0 + [O]_0 + \frac{7}{2}x[\text{Epoxid}]_0} \times 100 \quad (1)$$

wobei x der Anteil der umgesetzten Epoxide ist, $[\text{Epoxide}]_0$ die Anfangskonzentration der Epoxidgruppen, $[C]_0$ die Anfangskonzentration von Kohlenstoff, $[O]_0$ die Anfangskonzentration von Sauerstoff und $[F]$ der Prozentsatz von Fluor, der an der Oberfläche detektiert wird, ist. Auf dieser Basis hatten 42% bzw. 89% der Oberflächen-Epoxidgruppen mit den kontinuierlichen Wellen- bzw. gepulsten Plasmapolymerschichten reagiert. Daher scheint es so, dass der Anteil an Epoxidgruppenzentren, die aus der C(1s)-Peak-Anpassung berechnet wurden (Fig. 1), bei den kontinuierlichen Wellenbedingungen wahrscheinlich eine Überschätzung ist. Andere Gruppen, wie etwa Ether oder Carbonyle, müssen ebenfalls in der Plasmapolymerschicht vorhanden sein und zu der Komponente bei etwa 287,2 eV im C(1s)-Spektrum beitragen. Überschüssige Trifluoressigsäure könnte potentiell mit den Alkoholgruppen weiterreagieren, die während der Epoxidring-Öffnung gebildet werden, um einen Diester zu produzieren, und dieser könnte zu einer geringen Überschätzung bei der Gesamt-Reaktionsausbeute beitragen.

[0054] Es wurde Diethylamin verwendet, um die Reaktivität der Oberflächen-Epoxidgruppen gegenüber Aminen zu bestimmen. Dieses sekundäre Amin wurde ausgewählt, da es in der Lage ist, nur einmal mit einem Epoxid-Zentrum zu reagieren (Schema 2), was es somit viel einfacher macht, die Anzahl aminierter Epoxide aus den korrespondierenden N(1s)-Peakflächen zu berechnen:

$$\%[N] = \frac{\frac{1}{2}x[\text{Epoxid}]_0}{[C]_0 + [O]_0 + \frac{5}{2}x[\text{Epoxid}]_0} \times 100 \quad (2)$$

4,4% Stickstoff wurde durch die XPS für die gepulste Plasmapolymerschicht detektiert, was 59% der Oberflächen-Epoxidgruppen entspricht, die die gemäß Schema 2 dargestellte Reaktion durchlaufen haben. Die zwei Peaks, die in den N(1s)-Spektren zu sehen sind, können neutralem (399,8 eV) und positiv geladenem Stickstoff (402,1 eV) zugeordnet werden (Fig. 4), wobei letzterer vermutlich eher auf die Protonierung durch die Umgebungsfuchtigkeit zurückzuführen ist als auf die Reaktion des Aminzentrums mit einer benachbarten Epoxidgruppe.

Beispiel 3

[0055] Für die Anhaftungsmessungen wurde ein Tropfen ($\sim 3 \mu\text{l}$) einer Lösung eines Kopplungsmittels (Ethylendiamin, 0,5 M in 1,4-Dioxan (Aldrich, +99%)) zwischen zwei mit Glycidylmethacrylat-Plasmapolymerschichtete Streifen aus Polymerfilm (Polyethylen, PE, ICI, 0,08 mm Dicke oder Polytetrafluorethylen, PTFE, Goodfellow, 0,25 mm Dicke) gebracht und dann über Nacht bei 60°C gehärtet. Nachfolgend wurden Einzelüberlappungs-Anhaftungstests unter Verwendung eines Instron 5543 Tensilometers durchgeführt, das bei einer Kreuzkopf-Geschwindigkeit von 1 mm/min arbeitete.

[0056] Die Ergebnisse der Messungen des Einzelüberlappungs-Anhaftungstests zeigten, dass die Klebebindung stärker war als der Schwellenwert für den Bruch der Wirts-Polyethylenmatrix (Materialbruch trat bei 17 N auf (Fig. 5). In Abwesenheit entweder der Epoxid-Funktionalitäten oder des Härtungsmittels wurde keine Anhaftung zwischen den Polyethylenstreifen beobachtet.

[0057] Im Fall von PTFE war eine O₂-Plasma-Aufräufung des Substrats nötig, bevor die gepulste Plasmaabscheidung von Glycidylmethacrylat erfolgte, um eine gute Anhaftung zu erreichen. Hier versagte schließlich eher die Verbindung als das Substrat, da PTFE wesentlich stärker als PE ist (Materialbruch des PTFE erfolgte bei 45 N). Es wurde herausgefunden, dass die Dauer der Sauerstoffplasma-Vorbehandlung die Stärke der Klebeverbindung beeinflusst (Fig. 6). Übermäßig lange Sauerstoffplasma-Expositionen können zu Polymerketten-spaltung und der Bildung von niedermolekularem Material führen, was einen nachteiligen Effekt auf die Anhaftung haben wird.

Vergleichsbeispiel 4

[0058] Die Methodik aus Beispiel 1 wurde in Versuchen verwendet, Filme aus Allylglycidylether (Struktur V) abzulagern.



[0059] Dieses Material wurde in der US 5,876,753 als geeignet für die Verwendung bei der Plasmaabscheidung zur Erzeugung polymerer Filme bezeichnet. Die Filme wurden unter Verwendung von 3 W kontinuierlichen Wellen- und gepulsten Plasmatechniken hergestellt. Die Filme wurden nachfolgend unter Verwendung von XPS und IR-Spektroskopie analysiert.

[0060] Die Ergebnisse der XPS-Analyse sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Dies zeigt, dass keiner der abgelagerten Filme molekulare Strukturen zeigt, die man von dem polymerisierten Monomer erwarten würde, wenn es die konventionelle Polymerisation über die C=C-Bindung durchmacht. Die theoretischen Werte wurden aus der konventionellen Molekularstruktur des polymerisierten Allylglycidylethers berechnet.

Tabelle 2 – Elementaranalyse von Allylglycidylether-Beschichtungen, wie durch XPS bestimmt

Film	%C	%O	%Si
Theoretisch	75	25	0
A – Kontinuierliche Welle (3W, 30 min)	86	14	0
B – Gepulst 30 min	49	35	16
C – Gepulst 90 min	61	30	9
Glas-Objektträger	23	53	24

[0061] Typische Fehler von $\pm 2\%$ bei den gemessenen Werten.

[0062] Es ist zu beachten, dass die Schlüsselparameter für die gepulste Ablagerung die folgenden sind: Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit = 20 ms, Spitzenlieferleistung = 40 W.

[0063] Die Charakterisierung jedes Films wird nun in größerem Detail diskutiert.

Film A - abgelagert durch ein 3W kontinuierliches Wellenverfahren

[0064] Der durch das kontinuierliche Wellenverfahren abgelagerte Film zeigte im Bezug zum theoretischen Wert eine Erschöpfung des Sauerstoffgehalts. Es wurde kein Si(2p)-Peak von dem Glassubstrat beobachtet, was anzeigt, dass ein Film von angemessener Dicke produziert wurde. Das C(1s)-XPS-Spektrum des Films ist in Fig. 7 dargestellt. Die Spektren sind durch einen starken Kohlenwasserstoff-Peak (285,0 eV) gekennzeichnet, jedoch sind andere Funktionalitäten erkennbar, wie etwa C-O (286,5 eV) und C=O (288,2 eV). Die letztgenannte Funktionalität ist im Monomer nicht vorhanden und könnte auf die Umordnung des Moleküls in der Plasmaumgebung zurückzuführen sein. Das IR-Spektrum (Fig. 8) zeigt die Anwesenheit von C=O-Gruppen (1728 cm^{-1}) an, während eine kleine Menge an Epoxy-Funktionalität erhalten bleibt, angezeigt durch kleine Peaks bei 1259 cm^{-1} und 848 cm^{-1} . Der C=O-Peak überlappt mit dem C=C-Peak, der nicht verschwunden ist.

[0065] Diese Daten zeigen an, dass kontinuierliche Wellenablagerung Filme dazu veranlasst, derart abgelagert zu werden, dass das meiste der Epoxy-Funktionalität entfernt wird. Dies ist nicht erwünscht, um die die Ziele der amtlich vorliegenden Erfindung zu erreichen.

Filme B und C - abgelagert durch das gepulste Verfahren

[0066] Die gepulste Plasmatechnik erbrachte sehr langsame Ablagerungsgeschwindigkeiten, wie durch das Vorkommen von Si-Peaks in den XPS-Spektren beider Filme B und C belegt. Die C(1s)-Hülle zeigte einen funktionalisierten Kohlenstoff mit der Anwesenheit sowohl von C-O- als auch von C=O-Gruppierungen. Dies zeigt an, dass einige der Epoxy-Funktionalitäten verloren gegangen sind. Die IR-Spektren der Filme B und C waren sehr gering (wofür ein Beispiel in [Fig. 8](#) zu sehen ist).

[0067] Diese Arbeit zeigt, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung unerwartete Vorteile gegenüber der Arbeit von Timmons aufweist. Das kontinuierliche Wellenverfahren und das gepulste Verfahren, die den Allylglycidylether verwenden, erzeugen Filme, bei denen eine wesentliche Menge der Epoxy-Funktionalität verloren gegangen ist. Weiterhin ist das Ablagerungsverfahren unter Verwendung der gepulsten Technik inakzeptabel langsam. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung leidet unter keinem der Probleme, an denen ein analoges Verfahren, das Allylglycidylether verwendet, leidet.

Vergleichsbeispiel 5

[0068] Die Methodik aus Beispiel 1 wurde für den Versuch verwendet, Filme aus Butadienmonoxid (Struktur VI) abzulagern.



[0069] Die Ergebnisse der XPS-Analyse sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Dies zeigt, dass keiner der abgelagerten Filme molekulare Strukturen aufweist, die man bei dem polymerisierten Monomer erwarten würde, wenn das Monomer eine konventionelle Polymerisation durchmacht. Die theoretischen Werte wurden aus den konventionellen molekularen Strukturen des polymerisierten Butadien-Monoxids berechnet.

Tabelle 3 – Elementaranalyse von Butadienmonoxid-Beschichtungen, wie durch XPS bestimmt

Film	%C	%O	%Si
Theoretisch	80	20	0
D – Kontinuierliche Welle (3W, 30 min)	89	11	0
E – Gepulst 30 min	54	35	11
Glas-Objektträger	23	53	24

[0070] Typische Fehler von $\pm 2\%$ bei den gemessenen Werten.

[0071] Es ist zu beachten, dass die Schlüsselparameter für die gepulste Ablagerung die folgenden sind: Einschaltzeit = 20 μ s, Ausschaltzeit = 20 ms, Spitzenleistung = 40 W.

[0072] Die Charakterisierung jedes Films wird nun in größerem Detail diskutiert.

Film D - abgelagert durch ein 3W kontinuierliches Wellenverfahren

[0073] Der durch das kontinuierliche Wellenverfahren abgelagerte Film zeigte im Bezug zum theoretischen Wert eine Erschöpfung des Sauerstoffgehalts. Es wurde kein Si (2p)-Peak von dem Glassubstrat beobachtet, was anzeigt, dass ein Film von angemessener Dicke produziert wurde. Das IR-Spektrum ([Fig. 9](#)) zeigt die Anwesenheit von C=O-Gruppen (ca. 1730 cm^{-1}) an. Es ist schwer, zu bestimmen, ob eine kleine Menge an Epoxy-Funktionalität erhalten geblieben ist; diese würde durch das Vorliegen von Peaks bei ca. 1259 cm^{-1} und 848

cm⁻¹ angezeigt.

[0074] Diese Daten zeigen, dass kontinuierliche Wellenablagere Filme dazu veranlasst, derart abgelagert zu werden, dass das meiste, wenn nicht alles der Epoxy-Funktionalität entfernt wird. Dies ist unter den gegebenen Zielen der amtlich vorliegenden Erfindung nicht wünschenswert.

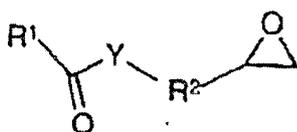
Film E - abgelagert durch das gepulste Verfahren

[0075] Die gepulste Plasmatechnik erbrachte sehr langsame Ablagerungsgeschwindigkeiten, wie durch das Vorkommen von Si-Peaks in den XPS-Spektren von Film E belegt. Das IR-Spektrum von Film E war sehr schwach (siehe [Fig. 9](#)). Dies steht in Übereinstimmung mit dem Vorliegen einer sehr dünnen Beschichtung.

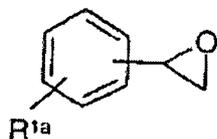
[0076] Diese Arbeit zeigt, dass das Verfahren der vorliegenden Erfindung unerwartete Vorteile gegenüber der Arbeit von Timmons aufweist. Das kontinuierliche Wellenverfahren unter Verwendung des Butadienmonoxids erzeugt Filme, bei denen eine wesentliche Menge der Epoxy-Funktionalität verloren gegangen ist. Weiterhin ist das Ablagerungsverfahren bei Verwendung der gepulsten Technik inakzeptabel langsam. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung leidet unter keinem der Probleme, an denen ein analoges Verfahren, das Butadienmonoxid verwendet, leidet.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Aufbringen einer reaktive Epoxygruppen enthaltenden Beschichtung auf ein Substrat, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses umfasst, das Substrat einer gepulsten Plasmaentladung in Gegenwart einer organischen Verbindung der Formel (I) oder (IA) zu unterziehen



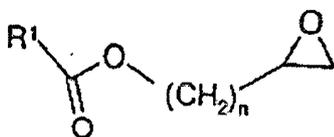
(I)



(IA)

wobei R¹ oder R^{1a} eine optional substituierte Hydrocarbylgruppe oder heterozyklische Gruppe ist; R² eine optional substituierte geradkettige oder verzweigte Alkylkette ist, und Y Sauerstoff oder eine Bindung ist, und wobei die durchschnittliche Energie der gepulsten Plasmaentladung weniger als 0,05 W/cm³ beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Verbindung der Formel (I) eine Verbindung der Formel (II) ist

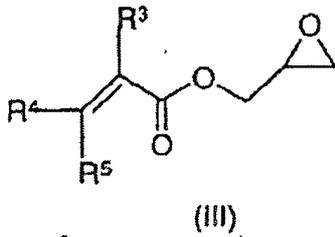


(II)

wobei R¹ so ist, wie in Anspruch 1 definiert und n eine ganze Zahl von 1 bis 20 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei n in der Verbindung der Formel (II) 1 bis 3 ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die Verbindung der Formel (II) eine Verbindung der Formel (III) ist



wobei R^3 , R^4 und R^5 unabhängig ausgewählt sind unter Wasserstoff oder C_{1-6} -Alkyl.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiterhin umfassend den Schritt der Derivatisierung der Epoxygruppen, geeigneter Weise mit einer nukleophilen Gruppe.

6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Derivatisierungsschritt die Reaktion mit einer Carbonsäure oder einem Amin umfasst.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei eine Lösung der Carbonsäure oder des Amins mit der beschichteten Substratoberfläche unter Bedingungen in Kontakt gebracht wird, unter denen die Säure- oder Aminfunktionalität mit den Epoxygruppen reagiert.

8. Verfahren zum Aneinanderheften zweier Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass dieses umfasst, eine reaktives Epoxy enthaltende Beschichtung auf wenigstens eine der Oberflächen durch das Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 aufzubringen und diese wenigstens eine Oberfläche mit der anderen Oberfläche unter Bedingungen in Kontakt zu bringen, unter denen die reaktiven Epoxygruppen in der Beschichtung reagieren, um so die Oberflächen zusammenzuhalten.

9. Verfahren nach Anspruch 8, umfassend das Aufbringen der reaktiven Beschichtung auf beide Oberflächen, das Einführen eines Kopplungsmittels zwischen den Oberflächen und das Reagierenlassen des Kopplungsmittels mit den reaktiven Gruppen an jeder Oberfläche.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei das Kopplungsmittel ein Diamin ist.

11. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die andere Oberfläche nukleophile Gruppen enthält, die in der Lage sind, mit den reaktiven Epoxygruppen zu reagieren, um so Anhaftung zu bewirken.

12. Verfahren nach Anspruch 11, wobei die nukleophilen Gruppen ausgewählt sind unter Aminogruppen oder Carbonsäuregruppen.

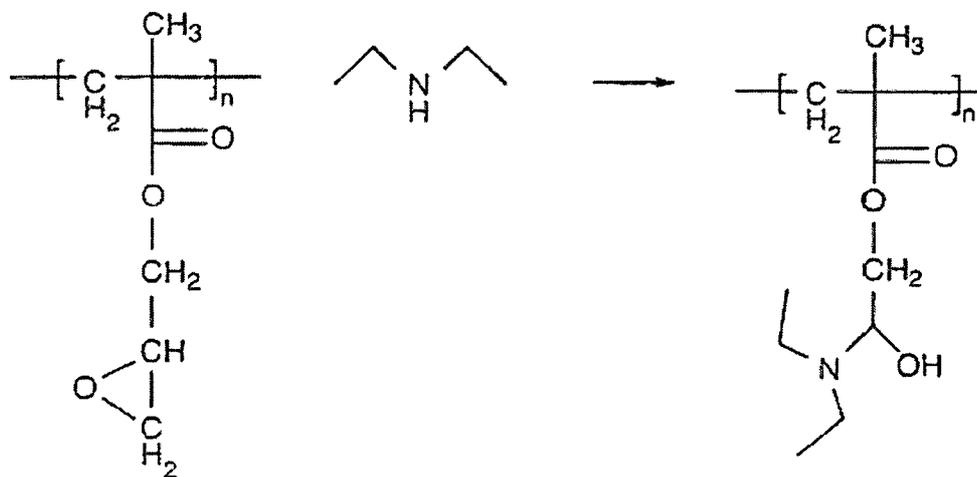
Es folgen 11 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Schema 1



Schema 3



Schema 2

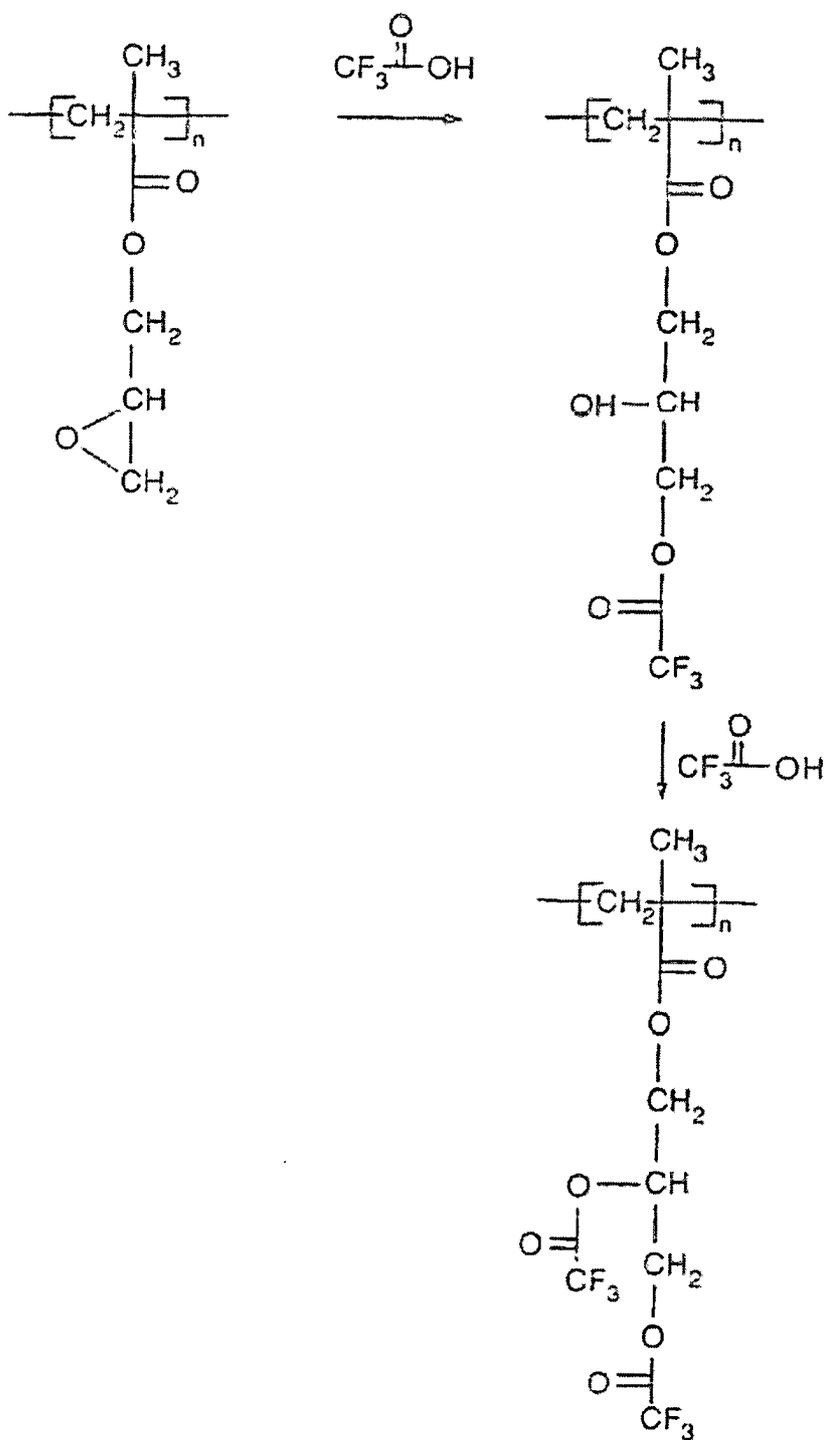


Fig.1.

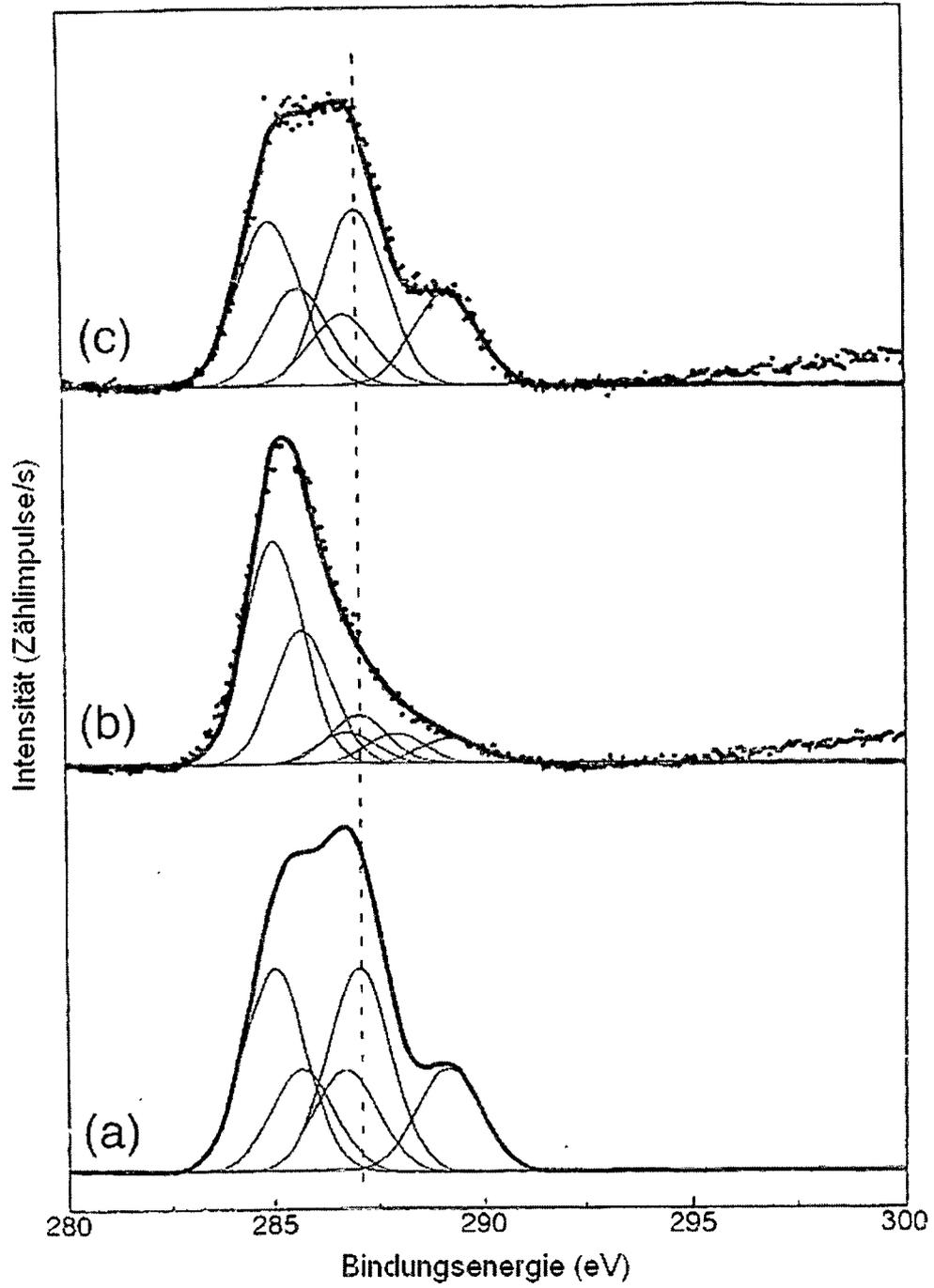


Fig.2.

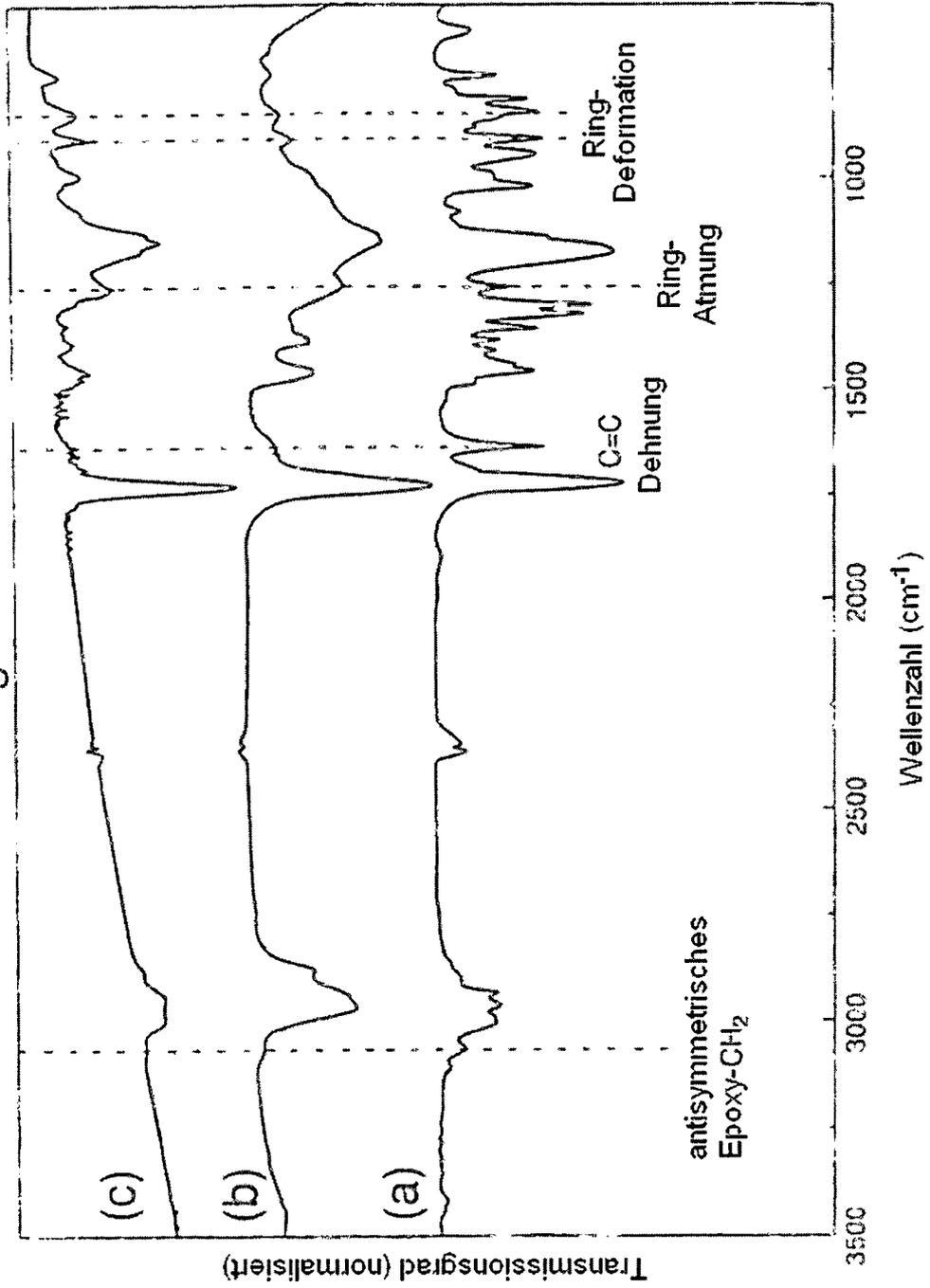


Fig.3.

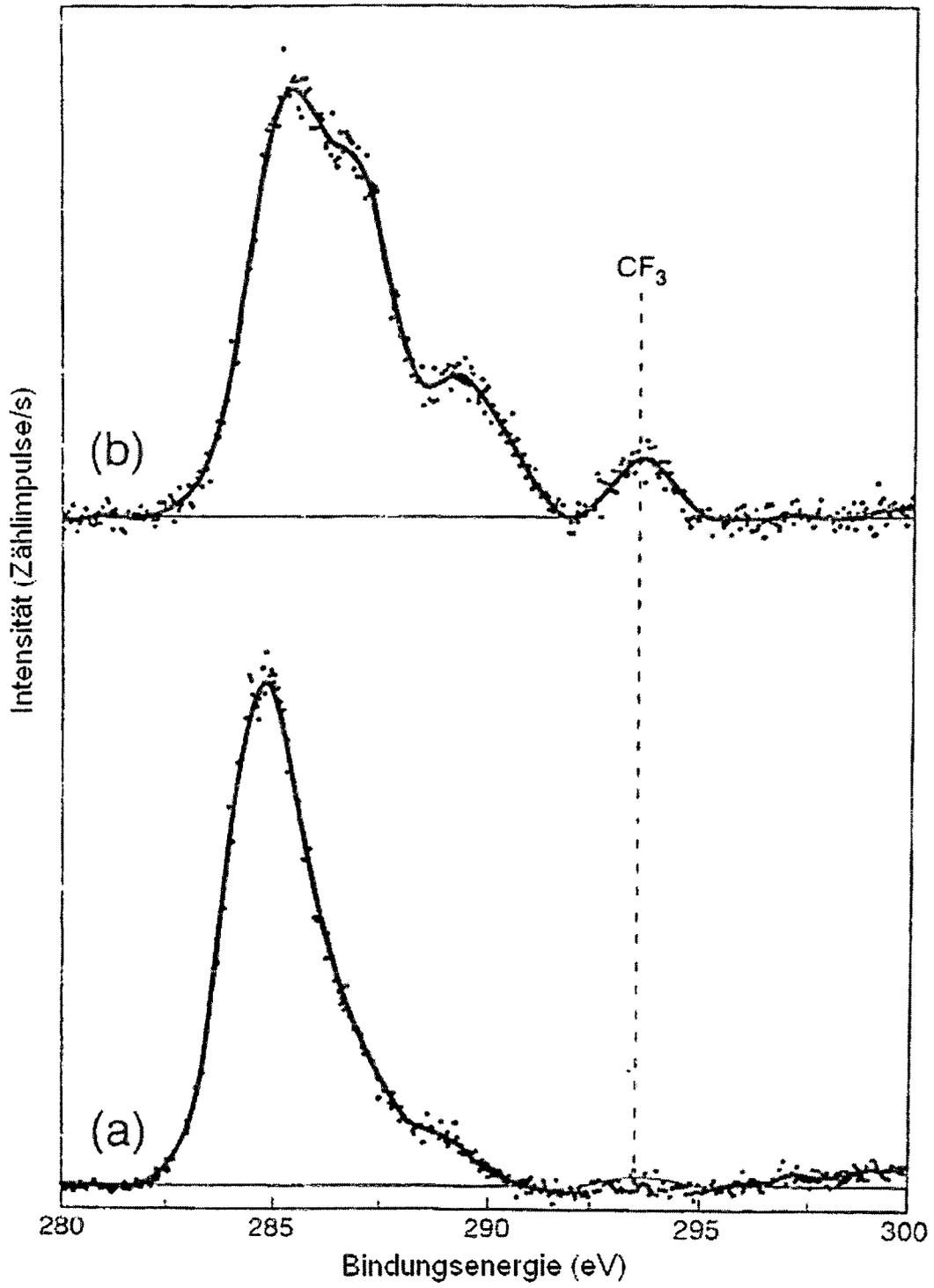


Fig.4.

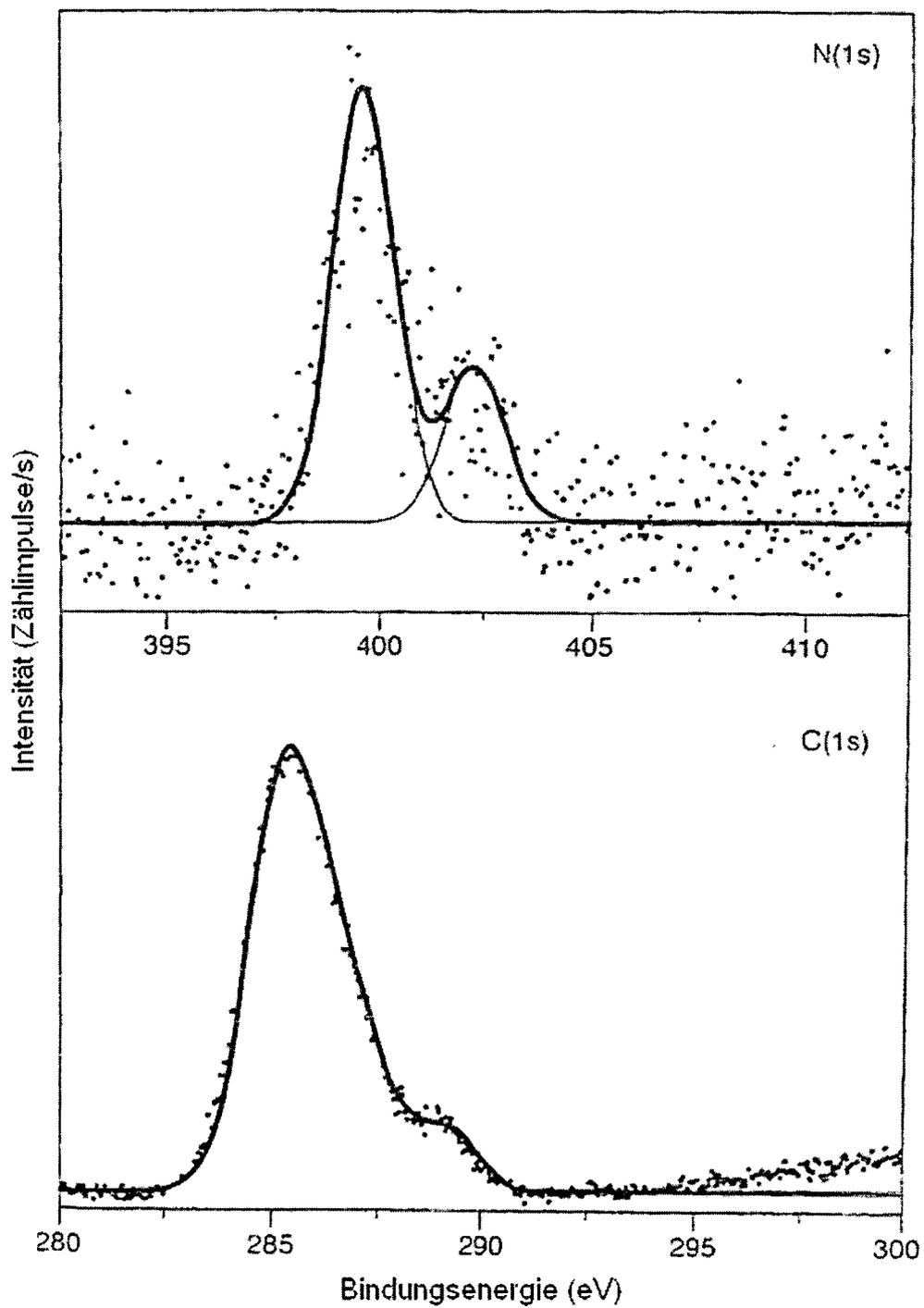


Fig.5.

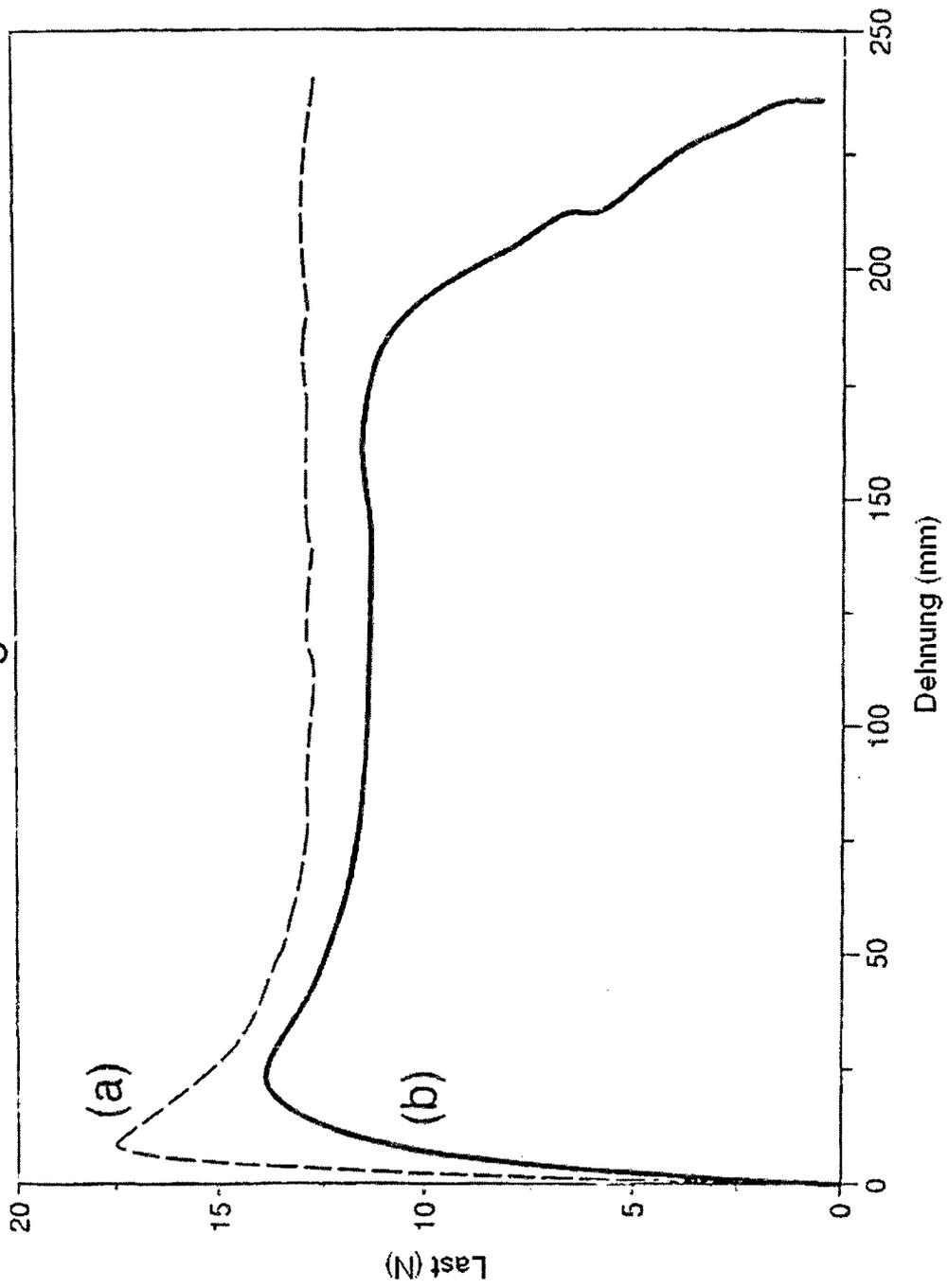


Fig.6.

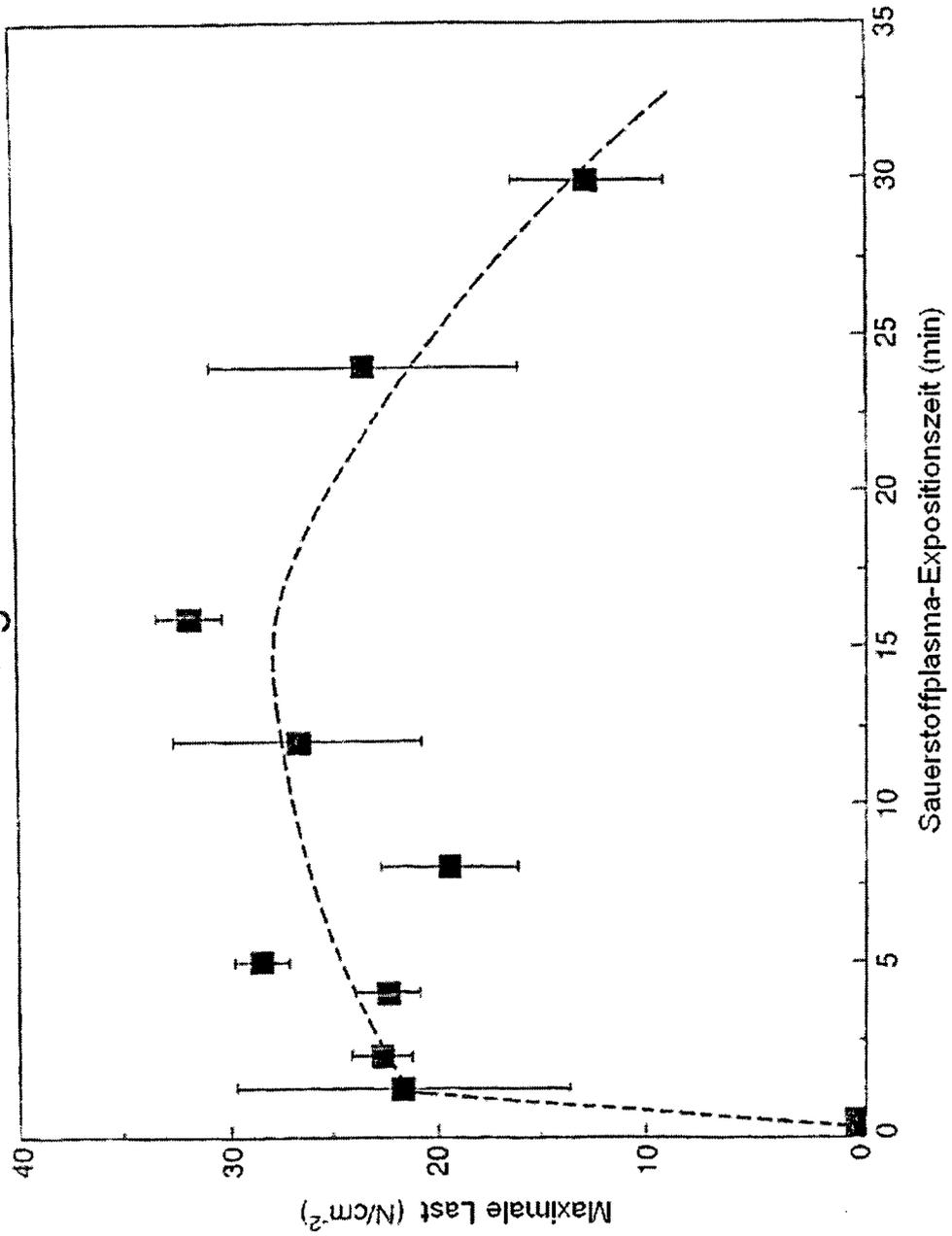


Fig.7.

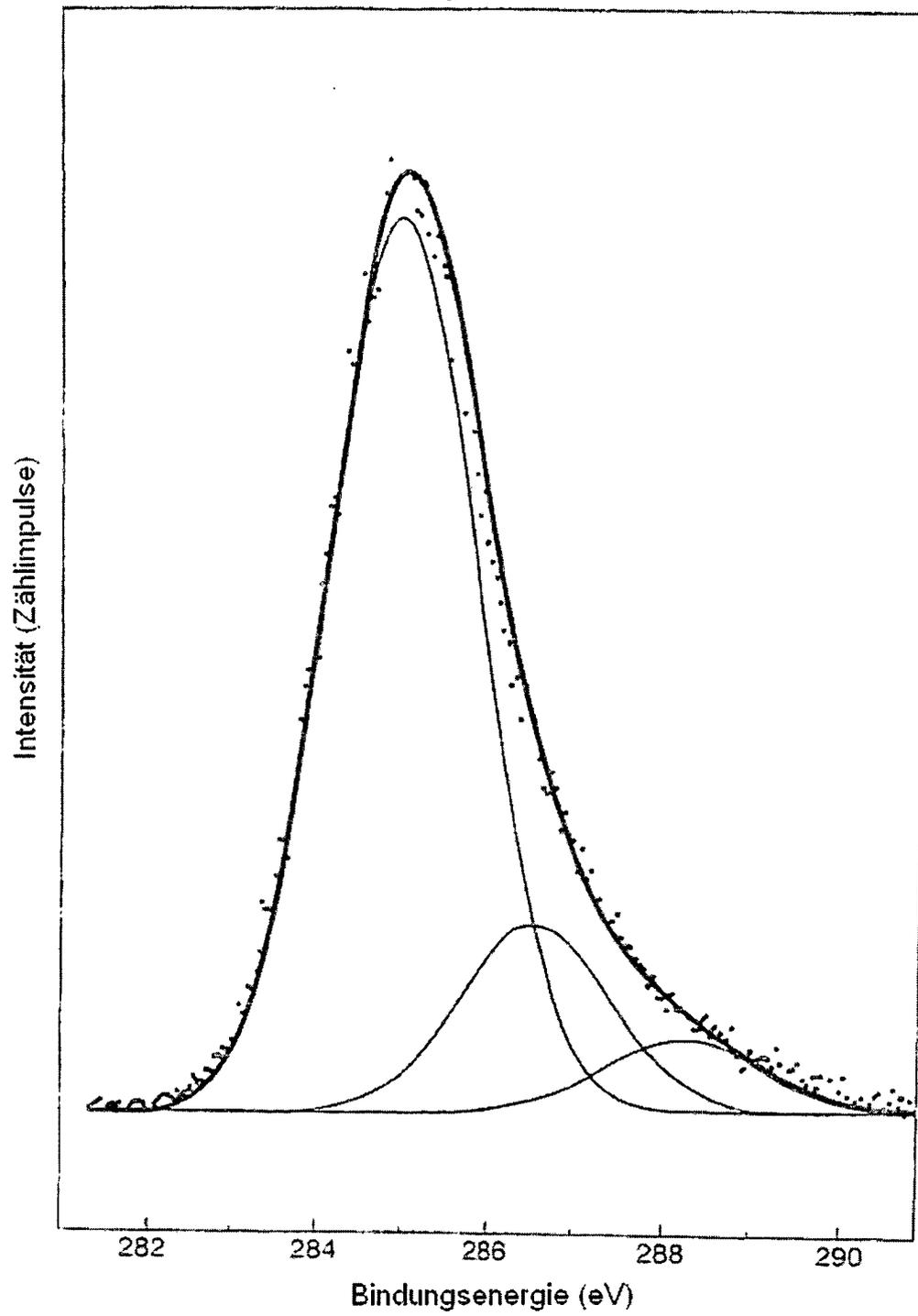


Fig.8.

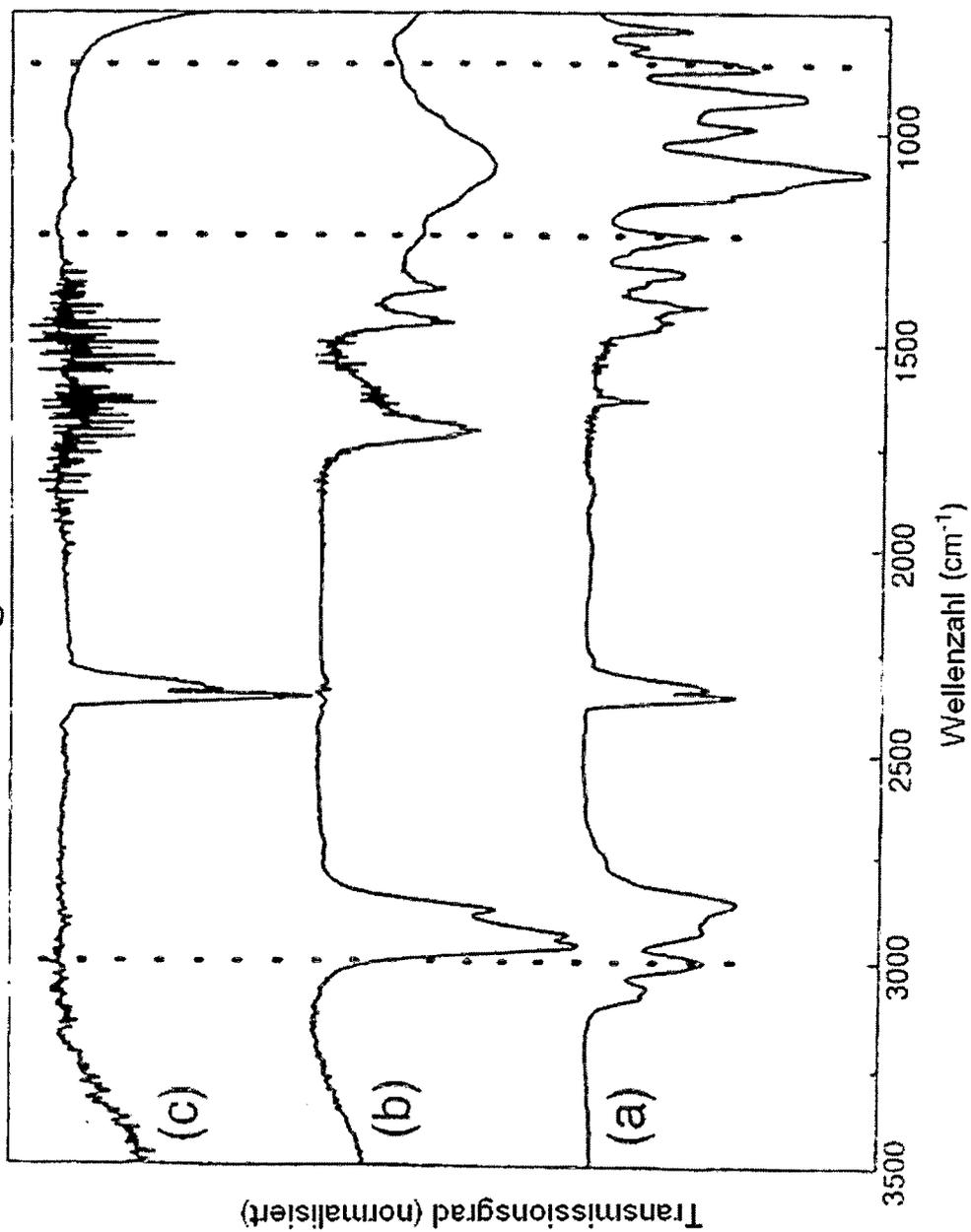


Fig.9.

