



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 697 09 728 T3 2005.04.07**

(12) **Übersetzung der geänderten europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 900 250 B2**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **697 09 728.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US97/08430**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **97 923 660.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 97/44379**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.05.1997**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **27.11.1997**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **10.03.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.11.2001**

(97) Veröffentlichungstag

des geänderten Patents beim EPA: **15.09.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **07.04.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C08J 7/06**

(30) Unionspriorität:

**652287                      22.05.1996              US**

(73) Patentinhaber:

**Treofan Germany GmbH & Co.KG, 66539  
Neunkirchen, DE**

(74) Vertreter:

**Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189  
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

**HUBBARD, A., Michael, Somerset, US;  
McCAULLEY, A., James, Clinton, US; BATTITO, P.,  
Frank, West Orange, US; HOLCOMB, R., Douglas,  
South Orange, US**

(54) Bezeichnung: **SCHUTZBESCHICHTUNGEN AUS LITHIUM- UND KALIUMKOPOLYSILIKATES**

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**

## Sachgebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich ganz allgemein auf Sperrschichten auf Silicat-Basis für polymere Folien oder Bahnen.

## Grundlagen der Erfindung

**[0002]** Alkalimetall-Polysilicate sind seit langem als Schutzschichten bekannt, welche die Permeabilität oder die Oberflächeneigenschaften polymerer Folien und anderer Erzeugnisse verändern. Lithium(Li)-, Natrium(Na)- und Kalium(K)-Polysilicate bilden bekanntlich wirksame Schutzschichten für Oberflächen verschiedener Art. So bezieht sich zum Beispiel die am 20. Januar 1995 veröffentlichte, japanische Patentschrift Nr. H7-18202 auf ein wasserunlösliches Beschichtungs- und Bindemittel, das auf Metallen, Kunstharzen, Glas, Holz, Zement usw Verwendung, finden kann und Gemische aus einer wäßrigen Lösung von Natrium- oder Kaliumsilicat und einer wäßrigen Lösung von Lithiumsilicat enthält, wobei das Verhältnis zwischen Natrium- oder Kaliumsilicat und Lithiumsilicat im Bereich von 1–3 liegt.

**[0003]** Als weiteres Beispiel beschreiben Hecht und Iler (kanadisches Patent Nr. 993,738) eine gas- und flüssigkeitsundurchlässige Beschichtung für polymere Träger, die Lithiumpolysilicat enthält, wobei das Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$  ca. 1,6 bis 4,6 ist. Polymere Produkte sind jedoch dafür bekannt, daß sie nach der Aufbringung mancher Polysilicat-Schichten trübe werden. Die Tendenz von Natrium (Na)-Polysilicat-Schichten auszublühen, das heißt die Neigung zur Bildung von Deckschichten aus pulverförmigem, kristallinem Material infolge von Umgebungseinwirkungen, wurde bereits dokumentiert [Weldes und Lange, Ind. Engin. Chem., 61(4): 28–44 (1969)]. Diese Eigenschaft wurde von uns auch bei Lithiumpolysilicat-Schichten beobachtet. Demgegenüber blühen reine Kaliumpolysilicat-Schichten nicht aus. Allerdings verlieren sie bei einer relativen Luftfeuchte über 50% einen Großteil ihrer Barriereigenschaften. Reine Lithiumpolysilicat-Schichten lassen im gleichen Luftfeuchtigkeitsbereich nur einen geringfügigen oder überhaupt keinen Verlust an Sperrwirkung erkennen.

**[0004]** Demnach besteht auf dem Gebiet der Sperrschichten ein Bedarf an Beschichtungszubereitungen und Beschichtungsmethoden, durch die sich diese Mängel überwinden lassen und die als Dampf-, Gas- und/oder Aromasperrungen für polymere Produkte, zum Beispiel für Verpackungsmittel, in breitem Umfang verfügbar sind.

## Zusammenfassende Beschreibung der Erfindung

**[0005]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich einerseits auf ein Verfahren, mit dem einer polymeren Folie oder Bahn verbesserte Dampf-, Gas- und Aroma-Barriereigenschaften bei hoher Luftfeuchte verliehen werden. Bei diesem Verfahren wird die Folie oder Bahn mit einer Sperrschichtlösung beschichtet, die ein Lithium-Kalium-Copolysilicat mit der Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  enthält, wobei x die Molfraktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  in den vereinigten Alkalimetalloxiden ( $\text{M}_2\text{O}$ ) und y das Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  ist. Bei diesem Verfahren liegt x zwischen  $> 0$  und 0,5, während y  $> 4,6$  bis 10 ist oder x ist 0,5 bis  $< 1$  und y 1 bis 10.

**[0006]** Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine neuartige Dampf-, Gas- und/oder Aromasperrschicht-Lösung für polymere Folien oder Bahnen, die ein Copolysilicat mit der obigen Formel enthält und gegen die auf diesem Gebiet vorliegenden Mängel Abhilfe schafft. Die genannte Beschichtungslösung hat ebenfalls die obige allgemeine Formel, allerdings ist x 0,5 bis  $< 1$  und y liegt zwischen 4,6 und 10. Die Beschichtungslösung ist bevorzugt farblos oder transparent und kann ein geeignetes Tensid enthalten.

**[0007]** Ferner bezieht sich die Erfindung auf eine mit der oben beschriebenen Sperrschichtlösung beschichtete polymere Folie oder Bahn. Bei diesem Produkt kann es sich normalerweise um eine polymere Folie handeln, wie sie bei der Verpackung von Lebensmitteln Verwendung finden, oder auch um eine Bahn.

**[0008]** Weitere Aspekte und Vorzüge der Erfindung sind der nachfolgenden genauen Beschreibung und den Ansprüchen zu entnehmen.

## Kurzbeschreibung der Zeichnungen

**[0009]** **Abb. 1** zeigt den Zusammenhang zwischen der Trübungsrate (in absoluten Prozentangaben pro Tag, wobei der Wert 1 zum Beispiel eine Zunahme der Trübung von 5 auf 6% an einem einzigen Tag angibt) und



der Molfraktion  $x$  von  $\text{Li}_2\text{O}$  im Copolysilicat  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ . Damit wird die Abhängigkeit der Trübungsrate vom Lithiumgehalt der Beschichtungszubereitung veranschaulicht.

#### Genaue Beschreibung der Erfindung

**[0010]** Mit der vorliegenden Erfindung lassen sich die beim gegenwärtigen Stand der Technik bestehenden Mängel von Dampfsperrschichten überwinden. Die Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zur Verbesserung von Dampf-, Gas- und/oder Aromabarriereigenschaften polymerer Folien oder Bahnen bei hoher relativer Luftfeuchte, wobei Beschichtungslösungen zur Anwendung kommen, die ein Lithium-Kalium-Copolysilicat enthalten. Gegenstand der Erfindung sind ferner neuartige Beschichtungslösungen für die Folien oder Bahnen. Die erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen verleihen im Vergleich zu reinen Kaliumpolysilicaten ausgezeichnete Dampf-, Gas- und Aromabarriereigenschaften bei hoher relativer Luftfeuchte und weisen im Vergleich zu reinen Lithiumpolysilicaten deutlich geringere Ausblühraten auf.

#### I. Definitionen

**[0011]** Die Bezeichnung „Dampf“ bezieht sich auf eine unter einem Partialdruck stehende Flüssigkeit, zum Beispiel auf Wasserdampf. „Gas“ umfaßt Sauerstoff, Stickstoff, Kohlendioxid und andere Gase. Unter „Aroma“ sind durch einen Wohlgeruch gekennzeichnete Materialien zu verstehen, zum Beispiel Menthol und andere Stoffe. Der Einfachheit halber kann sich die Bezeichnung „Dampfsperre“ in dieser Patentschrift auch auf Sperrschichten gegen Gase und Aromen sowie gegen Dämpfe nach der herkömmlichen Definition beziehen.

**[0012]** In der vorliegenden Patentschrift umfaßt die Bezeichnung „Lösung“ auch kolloidale Dispersionen und Suspensionen. Unter „kolloidaler Dispersion oder Suspension“ sind alle Dispersionen oder Suspensionen von Partikeln in Flüssigkeiten zu verstehen, wobei die Teilchen größer als ein Molekül sein müssen und nicht ausfallen dürfen. Gewöhnlich geht die Teilchengröße in den erfindungsgemäßen Suspensionen oder Dispersionen von 10 bis 50000 Angström.

**[0013]** „Beschichtungslösung“ bedeutet in der vorliegenden Patentschrift eine gelöste oder suspendierte Feststoffe enthaltende Flüssigkeit, wobei diese Feststoffe nicht ausfallen und wobei die Flüssigkeit dazu dient, die genannten Feststoffe auf einen Träger aufzubringen.

#### II. Erfindung

**[0014]** Gegenstand des erfindungsgemäßen Verfahrens ist insbesondere die Beschichtung einer polymeren Folie oder Bahn mit einer Lithium- und Kalium-Copolysilicat enthaltenden Sperrschichtlösung. Die Beschichtungslösung enthält ein Copolysilicat, also ein Gemisch aus zwei verschiedenen Alkalimetall-Polysilicaten, und entsteht speziell aus der Mischung von Lithium- und Kalium-Polysilicaten. Solche Beschichtungslösungen sind durch ein Copolysilicat mit der allgemeinen Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  gekennzeichnet, in der  $x$  die Molfraktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  und  $y$  das Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  ist. Bei den für das erfindungsgemäße Verfahren geeigneten Beschichtungslösungen liegt  $y$  in der obigen Formel zwischen 1 und 10, wenn  $x$  0,5 bis  $< 1$  ist, oder  $y$  ist  $> 4,6$  bis 10, wenn  $x$  zwischen  $> 0$  und 0,5 liegt.

**[0015]** Manche neuartige Beschichtungslösungen, die bei dem oben beschriebenen Verfahren Verwendung finden können, besitzen auch die obige Formel, wobei  $x$  0,5 bis 1 und  $y > 4,6$  bis 10 ist.

**[0016]** Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Beschichtungslösungen wie auch die neuartigen Beschichtungslösungen dieser Erfindung können zur Verringerung der Oberflächenspannung auch ein geeignetes Tensid enthalten. Die Tenside können anionisch, kationisch und nichtionisch sein. Im Handel sind viele Tenside aller Art erhältlich. Das für das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäßen Lösungen geeignete Tensid ist bevorzugt nichtionisch. Ein für die Beimengung zu solchen Zubereitungen geeignetes Tensid besitzt eine kritische Mizellenkonzentration, die so gering ist, daß die Beschichtung nach dem Trocknen durch keine Tensidreste belastet ist. Am meisten bevorzugt wird das Tensid aus einer Gruppe von Substanzen gewählt, die aus Acetylglycolen (zum Beispiel aus den von Air Products angebotenen Erzeugnissen) und Alkylethoxylaten (zum Beispiel aus den von Hoechst Celanese und vielen anderen Firmen angebotenen Produkten) besteht. Wieviel Tensid der Beschichtungslösung oder Beschichtungszubereitung beizumengen ist, hängt davon ab, welches Tensid gewählt wird. Es ist jedoch mindestens die für das Benetzen der polymeren Folie oder Bahn erforderliche Menge zuzusetzen, ohne daß der Nutzeffekt der getrockneten Schicht dadurch beeinträchtigt wird. So können zum Beispiel typische Tensidmengen  $\leq 0,1$  Gewichtsprozent eines Acetylglycols oder eines Alkylethoxylats betragen.



**[0017]** Eine typische erfindungsgemäße Beschichtungslösung ist bevorzugt farblos und transparent. Eine erfindungsgemäße Beschichtungslösung kann aus handelsüblichen Lithiumpolysilicat- und Kaliumpolysilicat-Lösungen hergestellt werden. Zum Beispiel kann eine im Handel erhältliche kolloidale Suspension von Lithiumpolysilicat mit einer handelsüblichen kolloidalen Suspension von Kaliumpolysilicat zur Herstellung erfindungsgemäßer Beschichtungen vermischt werden. In diesem Zusammenhang ist zu bemerken, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungslösungen auch mit den zur Herstellung der im Handel befindlichen Polysilicate verwendeten „Stammprodukten“ hergestellt werden können. Dieser Vorgang ist jedoch allgemein bekannt und überflüssig, weil die Lithium- und Kaliumpolysilicat-Lösungen im Handel erhältlich sind.

**[0018]** Wie aus dem nachfolgenden Beispiel 1 zu ersehen ist, handelt es sich zum Beispiel bei dem unter dem Warenzeichen Inobond<sup>®</sup> Li 2043 von van Baerle & Cie AG vertriebenen Produkt um eine wäßrige, kolloidale Suspension von Lithiumpolysilicat, die ca. 24,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid und ca. 3,0 Gewichtsprozent Lithiumoxid enthält. Ein weiteres geeignetes Produkt trägt das Warenzeichen K-4009 (Bezugsquelle: van Baerle & Cie AG) und ist eine wäßrige, kolloidale Suspension, die ca. 26,8 Gewichtsprozent Siliciumdioxid und ca. 13 Gewichtsprozent Kaliumoxid enthält. Diese Produkte werden dann zum Erreichen des gewünschten Feststoffgehalts mit Wasser gemischt.

**[0019]** Das mit  $y$  bezeichnete Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  der getrockneten Beschichtungen läßt sich durch die Molverhältnisse  $\text{SiO}_2 : \text{Li}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O}$  in den als Ausgangsmaterial verwendeten Alkalimetall-Polysilicaten bestimmen. Eine Veränderung des gesamten Molverhältnisses  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  in der Copolysilicatbeschichtung kann jedoch wünschenswert erscheinen. Dies kann durch Zugabe wäßriger Suspensionen von kolloidalem Siliciumdioxid zur Beschichtungslösung geschehen. Wie im nachfolgenden Beispiel 4 beschrieben, handelt es sich zum Beispiel bei dem von DuPont Specialty Chemicals unter dem Warenzeichen Ludox<sup>®</sup> AS-30 vertriebenen Produkt um eine wäßrige, kolloidale Suspension von Siliciumdioxid mit 30 Gewichtsprozent Feststoffgehalt. Solche kolloidale Dispersionen sind unter den verschiedensten Warenzeichen erhältlich (zum Beispiel Ludox<sup>®</sup> von DuPont Specialty Chemicals und Klebosol<sup>®</sup> von Société Française Hoechst).

**[0020]** Ein typischer, geeigneter Feststoffgehalt erfindungsgemäßer Beschichtungslösungen beträgt bis zu 25 Gewichtsprozent. Der gewünschte Feststoffgehalt hängt jedoch ganz vom verwendeten Beschichtungsverfahren ab und kann mit den in Fachkreisen allgemein bekannten Methoden ohne weiteres so verändert werden, daß auf der gewählten Folie oder Bahn nach dem Trocknen die gewünschte Schichtdicke entsteht. Beim Beschichten von dünnen Folien oder Bahnen soll die Schichtdicke nach dem Trocknen zum Beispiel zwischen 200 und 500 nm liegen und mehr bevorzugt 300 nm betragen. Die Einstellung der Schichtdicke ist nach dem heutigen Stand der Technik ohne weiteres möglich [siehe zum Beispiel das kanadische Patent Nr. 993,738].

**[0021]** Die Dampfsperrschichtgemische werden dann gerührt und wahlweise filtriert. In dieser Phase kann zur Verringerung der Oberflächenspannung der Beschichtungslösung wahlweise ein Tensid zugesetzt werden. In Betracht kommen zum Beispiel das handelsübliche Genapol<sup>®</sup> 26-L-60N, ein nichtionisches Tensid von Hoechst Celanese oder andere Tenside wie zum Beispiel Genapol<sup>®</sup> UD050 (Hoechst) und Dynol 604<sup>®</sup>. Die Dampfsperrschicht-Lösung kann dann auf eine polymere Fläche oder einen polymeren Träger aufgebracht werden.

**[0022]** Die erfindungsgemäßen Lithium-Kalium-Copolysilicat-Beschichtungen sind für eine ganze Reihe polymerer Folien- oder Bahnoberflächen geeignet und dienen der Verbesserung (das heißt der Verringerung) der Durchlässigkeit dieser Produkte gegenüber Dämpfen wie Sauerstoff, Kohlendioxid, Stickstoff und dergleichen. Zu den typischen organischen Aromen und Dämpfen gehören unter anderem d-Limonen, Zimtaldehyd, Vanillin, Menthol, Benzin und Duftstoffe. Diese Beschichtungen sind besonders vorteilhaft, wenn die zur Herstellung der jeweiligen Folie oder Bahn verwendeten polymeren Materialien für die vorgesehene Anwendung nicht genügend undurchlässig gegenüber Dampf, Gas oder Aroma sind.

**[0023]** Geeignete Folien oder Bahnen, auf welche die oben beschriebenen Beschichtungslösungen aufgebracht werden können, sind unter anderem Folien oder Bahnen aus Polymeren wie Polyester (zum Beispiel Polyethylenterephthalat [PET]), Polyolefinen, insbesondere Polypropylen, Polystyrol, Polyethylen, und Cycloolefinen (COC) wie ein Copolymer von Ethylen und Norbornen [US-Patent Nr. 5,087,677] und Polyamiden wie Nylon. Zu den besonders bevorzugten Folien oder Bahnen für die erfindungsgemäße Beschichtung gehören mit den genannten Polymeren hergestellte Polypropylenfolien, PET-Folien, Nylonfolien, zum Abdecken von Lebensmitteln (zum Beispiel von Fleisch und Geflügel) verwendete Folien.

**[0024]** Die mit den erfindungsgemäßen Zubereitungen zu beschichtenden polymeren Folien oder Bahnen können unvorbehandelt sein. Wie dem nachfolgenden Beispiel 1 zu entnehmen ist, kann die polymere Folie oder Bahn zum besseren Benetzen mit der Sperrschicht und für eine stärkere Haftung dieser Schicht wahlwei-



se vorher mit einem Plasma behandelt werden. Alternativ kommt auch eine Coronabehandlung mit einer in der Industrie allgemein bekannten Coronaentladungsmethode in Betracht. Wenn die Coronabehandlung des Polymer nicht zu einer ausreichenden Benetzung der Schicht auf dem Polymer führt, kann vorher ein geeigneter Primer auf die polymere Folie oder Bahn aufgetragen werden. Bei Polypropylen kann zum Beispiel eine Primerlösung aus Polyvinylalkohol oder Polyhydroxystyrol Verwendung finden, um die Benetzung der Sperrschichtlösungen auf dem Polymer zu verbessern.

**[0025]** Das Polymer kann vor dem Auftragen der erfindungsgemäßen Beschichtungslösung auch beflammt oder chemisch geätzt und oxidiert werden.

**[0026]** Der Träger kann eine Folie sein, die mindestens auf einer Seite eine Heißsiegelschicht besitzt. Solche Heißsiegelschichten können aus einem Ethylen-Propylen-Copolymer oder einem Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymer bestehen. Die Beschichtungslösung wird dann auf die Oberfläche der Heißsiegelschicht aufgebracht. Wenn eine Folie auf einer Seite eine Heißsiegelschicht besitzt, kann die erfindungsgemäße Beschichtungslösung alternativ auch auf die der Heißsiegelschicht gegenüberliegende Seite der Folie aufgetragen werden. Die polymere Folie oder Bahn kann auch mit einer oberen Schutzschicht versehen sein. Die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind dann auf diese obere Schicht aufzubringen.

**[0027]** Die erfindungsgemäßen Beschichtungen können mit den herkömmlichen, in Fachkreisen bekannten Methoden auf die gewählte Folie oder Bahn aufgebracht werden. Zu diesen Methoden gehören unter anderem das Walzenauftragen, das Sprühbeschichten und die Tauchbeschichtung. Beim Walzenauftragen kommen unter anderem Rakelbeschichtung, Umkehr-Walzenbeschichtung, Direkt-Walzenbeschichtung, Beschichten mit der Luftmesser-Streichmaschine, Walzenrakelstreichmaschine und Glättschaberstreichanlage, das Gravurstreichverfahren und Beschichten mit der Breitschlitzdüse in Betracht. Allgemeine Beschreibungen dieser Beschichtungsverfahren finden sich in der Literatur, zum Beispiel in *Modern Coating and Drying Techniques* (Herausgeber E. Cohen und E. Guttoff; VCH Publishers, New York 1992) und *Web Processing and Converting Technology and Equipment* (Herausgeber D. Satas, Van Nostrand Reinhold, New York 1984). Die vorliegende Erfindung ist nicht auf bestimmte Beschichtungsverfahren beschränkt. Die jeweilige Methode kann unter den genannten und unter anderen in Fachkreisen bekannten Verfahren ausgewählt werden.

**[0028]** Nach dem Beschichten muß die beschichtete Folie oder Bahn bei einer gewählten Temperatur getrocknet werden (Raumtemperatur oder höhere Temperatur). Die Wahl dieser Temperatur hängt von der gewünschten Trocknungsdauer ab. Kürzere Trocknungszeiten lassen sich mit hohen Temperaturen erreichen, auf die verzichtet werden kann, wenn eine längere Trocknungsdauer in Frage kommt. In Fachkreisen bereitet die Einstellung der gewünschten Temperatur des Trockenapparats und der Trocknungsdauer kein Problem. Im Bereich von 25 bis 200°C hat die Trocknungstemperatur keinen Einfluß auf den Nutzeffekt der getrockneten Dampfsperrschicht. Der Umstand, daß der Trocknungsprozeß bei niedrigen Temperaturen (< 100°C) mit der Verarbeitung von Folien aus biaxial orientiertem Polypropylen (BOPP) vereinbar ist, stellt einen wesentlichen Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtungen und des erfindungsgemäßen Verfahrens dar.

**[0029]** Die folgenden Beispiele dienen der Veranschaulichung der erfindungsgemäßen Zubereitungen und Verfahren, schränken jedoch den Anwendungsbereich der Erfindung nicht ein.

#### BEISPIEL 1: VERÄNDERUNG DER LITHIUMOXID-MOLFRAKTION IN COPOLYSILICAT-BESCHICHTUNGEN AUF BIAXIAL ORIENTIERTEN PET-FOLIEN

##### A. Herstellung von Beschichtungslösungen

**[0030]** Entsprechend den Angaben in Tabelle 1 wurden sieben erfindungsgemäße Sperrschichtlösungen aus Lithium-Kalium-Copolysilicat hergestellt. Die Zusammensetzung dieser erfindungsgemäßen Polysilicat-Beschichtungen ist als Molfraktion  $x$  von  $\text{Li}_2\text{O}$  im Copolysilicat  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  ausgedrückt, wobei  $x$  Werte von 0 bis 1 annehmen kann. Unter dauerndem Rühren wurde eine 3,0 Gewichtsprozent  $\text{Li}_2\text{O}$  und 24,5 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$  enthaltende Lithiumpolysilicat-Lösung Inobond® Li 2043 (van Baerle & Cie AG) mit Wasser gemischt. Eine 13,0 Gewichtsprozent  $\text{K}_2\text{O}$  und 26,85 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$  enthaltende Kaliumpolysilicat-Lösung K-4009 (van Baerle & Cie AG) wurde der Lithiumpolysilicat-Lösung zugesetzt. Danach wurde zur Verbesserung der Benetzung des Polyethylenterephthalat (PET)-Trägers das nichtionische Tensid Genapol® 26-L-60N (Hoechst Celanese) als 1gewichtsprozentige Lösung in Wasser zugegeben. Alle in Tabelle 1 angegebenen Beschichtungsgemische wurden über Nacht gerührt und dann durch Kieselgur filtriert. Die auf diese Weise entstehenden Beschichtungslösungen enthielten 15% Feststoffe und 0,01% Tensid. Das als  $y$  bezeichnete Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  betrug 3,24 bei  $x = 0$  bis 4,05 bei  $x = 1,0$ .

Tabelle 1

Rezepturen zur Herstellung einer Reihe von  
Lithium-Kalium-Copolysilicaten für Sperrschichten

Lösung Nr.	Masse Inobond® Li 2043 (g)	Masse K-4009 (g)	Masse H <sub>2</sub> O (g)	Masse 1,0 % Genapol® 26-L-60N (g)	Li <sub>2</sub> O-Mol- fraktion (x)	Mol- verhältnis SiO <sub>2</sub> : M <sub>2</sub> O
1 (Vergleichslösung)	0	75,3	122,7	2,0	0,00	3,24
2 (Vergleichslösung)	17,7	63,0	117,3	2,0	0,17	3,38
3 (Vergleichslösung)	35,7	50,6	111,7	2,0	0,34	3,51
4	53,1	38,8	106,1	2,0	0,50	3,64
5	70,6	26,5	100,9	2,0	0,66	3,77
6	89,6	13,4	95,0	2,0	0,83	3,91
7 (Vergleichslösung)	109,1	0	88,9	2,0	1,00	4,05



## B. Herstellung beschichteter Folien

[0031] Mit einem Skalpell wurden aus einer PET-Folie (Hoechst Diafoil, Hostaphan® 2400, Dicke; 12,5 µm) Scheibchen mit 4 Zoll Durchmesser ausgeschnitten. Die Scheibchen wurden mit einem Strahl reiner, gefilterter Luft von Staub gereinigt. Zur Verbesserung der Benetzung mit Copolysilicat-Beschichtungslösungen und der Haftung der getrockneten Copolysilicat-Beschichtungen wurden die Proben mit Plasma behandelt. Zur Plasmaabehandlung wurde ein Mikrowellenreaktor Plasma Preen verwendet. Das Gerät wurde bei 50% Leistung mit 2 Torr Sauerstoff betrieben. Die Behandlung dauerte 5 Sekunden. Ca. 10 g Beschichtungslösung wurden auf die PET-Folie aufgetragen. Anschließend wurde 10 Sekunden lang bei 2000 U/min geschleudert. Die beschichteten Folien wurden ca. 30 Sekunden lang bei 50°C in einem Trockenapparat getrocknet.

[0032] Mit allen in Tabelle 1 angegebenen Beschichtungslösungen wurden mehrere beschichtete Folienproben hergestellt. Zur Messung der beschleunigten Alterung/Trübung und der Sauerstoffdurchlässigkeit (oxygen transmission rate, OTR) in Abhängigkeit von der relativen Luftfeuchte wurden eigene Proben ausgewählt.

## C. Messung der Trübungsbildung

[0033] Die optische Trübung wurde mit einem Spektrophotometer (MacBeth Color-Eye 7000) gemäß ASTM D 1003-61 gemessen. Die Proben wurden kurz nach der Schleuderbeschichtung gekennzeichnet und dann in eine auf 80°C und 85% relativer Luftfeuchte eingestellte Umweltkammer (Tenney TH Jr.) gebracht. Zur Trübungsmessung wurden die Proben zwei Wochen lang regelmäßig aus der Kammer genommen.

[0034] Der anfänglich lineare Verlauf der Trübungsbildung durch Ausblühen wurde in einer Graphik für die prozentuale Trübung im Zeitverlauf mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Auf längere Sicht zeigt die Kurve einen waagerechten Abschnitt, dessen Wert proportional zum Lithiumgehalt der Copolysilicatbeschichtung ist. **Abb. 1** zeigt den Zusammenhang zwischen der anfänglichen Geschwindigkeit der Trübungsbildung und der Zusammensetzung der Beschichtung. Die Geschwindigkeit der Trübungsbildung nimmt mit ansteigendem Lithiumgehalt linear zu.

## D. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

[0035] Die Sperrwirkung der beschichteten Folienproben wurde durch Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit ermittelt. Diese Messungen wurden mit einem Mocon Oxtran 2000 durchgeführt. Tabelle 2 zeigt die bei 30°C gemessene Sauerstoffdurchlässigkeit einer Reihe von  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ -Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 12,5 µm dicken PET-Folie als Funktion der relativen Luftfeuchte (OTR-Einheit:  $\text{cm}^3/[\text{m}^2 \text{ atm Tag}]$ ).

Tabelle 2

Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit ( $\text{cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$ ) von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 12,5 µm dicken PET-Folie von der Zusammensetzung und der relativen Luftfeuchte

Li <sub>2</sub> O-Mol- fraktion (x)	Relative Luftfeuchte					
	Trocken	40 %	60 %	70 %	80 %	90 %
0,00 (Vergl.)	13,1	9,5	75,4	115,8	132,1	131,6
0,17 (Vergl.)	4,5	4,5	5,9	33,1	87,2	128,4
0,34 (Vergl.)	3,1	3,1	3,0	1,8	42,0	101,1
0,50	3,7	3,2	3,1	2,7	14,3	17,7
0,66	7,7	4,9	4,2	3,0	3,1	15,5
0,83	15,5	6,5	5,8	5,4	2,2	12,7
1,00 (Vergl.)	14,8	8,8	7,9	7,5	5,4	13,5

[0036] Bei hoher Luftfeuchte nimmt die Sperrwirkung von Copolysilicat-Beschichtungen mit einem geringen

Lithiumgehalt ( $x \leq 0,34$ ) stark ab. Copolysilicat-Beschichtungen mit einem Lithiumgehalt von  $0,5 \leq x \leq 1$  besitzen auf der PET-Folie auch bei hoher Luftfeuchte eine gute Sperrwirkung und neigen im Vergleich zu einer Lithiumpolysilicat-Beschichtung weit weniger zum Ausblühen, wie aus **Abb. 1** zu ersehen ist.

## BEISPIEL 2: VERÄNDERUNG DER LITHIUMOXID-MOLFRAKTION IN COPOLYSILICAT-BESCHICHTUNGEN AUF BIAXIAL ORIENTIERTER PET-FOLIE

### A. Herstellung der Lösungen

**[0037]** Unter Verwendung der in Tabelle 3 angegebenen Rezepturen und Mengen wurden drei Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösungen hergestellt. Wie in Beispiel 1 bezieht sich  $x$  auf die Molfraktion von  $\text{Li}_2\text{O}$  im Copolysilicat  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ . Unter dauerndem Rühren wurde Inobond<sup>®</sup> Li 2043 mit destilliertem Wasser gemischt. Die Kaliumpolysilicat-Lösung K-4009 wurde der Lithiumpolysilicat-Lösung unter Rühren zugesetzt. Die auf diese Weise entstehenden Beschichtungslösungen hatten einen Gesamtfeststoffgehalt von 10%. Das als  $y$  bezeichnete Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  betrug 3,51 bei  $x = 0,33$  bis 3,78 bei  $x = 0,67$ . Als Vergleichsproben wurden entsprechende Lösungen der einzelnen Alkalimetall-Polysilicate mit 10% Feststoffgehalt hergestellt.

### B. Herstellung beschichteter Folien

**[0038]** Mit einem Skalpell wurden aus einer biaxial orientierten PET-Folie (Hoechst Diafoil, Hostaphan<sup>®</sup> 2400, Dicke: 12,5  $\mu\text{m}$ ) Scheibchen mit 4 Zoll Durchmesser ausgeschnitten. Die Scheibchen wurden mit einem Strahl reiner, gefilterter Luft von Staub gereinigt. Die Proben wurden dann mit einem Mikrowellenreaktor Plasma Preen einer Plasmabehandlung unterzogen. Das Gerät wurde bei 50% Leistung mit 2 Torr Sauerstoff betrieben. Die Behandlung dauerte 5 Sekunden. Ca. 10 g Beschichtungslösung wurden auf die Polymerfolie aufgetragen. Zunächst wurde die Lösung 2 Sekunden lang bei 350 U/min auf der Folie verteilt und anschließend 10 Sekunden lang bei 2000 U/min aufgeschleudert. Die beschichteten Folien wurden ca. 30 Sekunden lang bei 50°C in einem Trockenapparat getrocknet. Mit jeder der in Tabelle 3 angegebenen Beschichtungslösungen wurden mehrere beschichtete Folienproben hergestellt.



Tabelle 3

Rezepturen für die Herstellung von  
Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten

Lösung Nr.	Li <sub>2</sub> O-Mol- fraktion (x)	Mol- verhältnis SiO <sub>2</sub> : M <sub>2</sub> O	Masse Inobond® Li 2043 (g)	Masse K-4009 (g)	Masse Wasser (g)
1 (Vergleichslösung)	0,00	3,24	-	125,5	374,5
2 (Vergleichslösung)	0,33	3,51	57,8	85,6	356,6
3	0,50	3,64	88,4	64,5	347,1
4	0,67	3,78	119,6	43,0	337,5
5 (Vergleichslösung)	1,00	4,05	181,8	-	318,2

Tabelle 3

Rezepturen für die Herstellung von  
Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten

Lösung Nr.	Li <sub>2</sub> O-Mol- fraktion (x)	Mol- verhältnis SiO <sub>2</sub> : M <sub>2</sub> O	Masse Inobond® Li 2043 (g)	Masse K-4009 (g)	Masse Wasser (g)
1 (Vergleichslösung)	0,00	3,24	-	125,5	374,5
2 (Vergleichslösung)	0,33	3,51	57,8	85,6	356,6
3	0,50	3,64	88,4	64,5	347,1
4	0,67	3,78	119,6	43,0	337,5
5 (Vergleichslösung)	1,00	4,05	181,8	-	318,2

## C. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

**[0039]** Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde mit einem Mocon Oxtran 2000 gemessen. Tabelle 4 zeigt die Sauerstoffdurchlässigkeit der mit Copolysilicat beschichteten PET-Folie als Funktion der relativen Luftfeuchte. Als Vergleichswert wurde die Sauerstoffdurchlässigkeit von unbeschichteter Hostaphan® 2400 PET-Folie (Dicke: 12,5 µm) bei 30°C und 0% relativer Luftfeuchte mit ca. 170 cm<sup>3</sup>/[m<sup>2</sup> Tag atm] bestimmt. Die Verringerung der Sauerstoffdurchlässigkeit fällt in diesem Beispiel wesentlich deutlicher aus als in Beispiel 1.



Tabelle 4

Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 12,5 µm dicken PET-Folie von der Zusammensetzung und der relativen Luftfeuchte

Li <sub>2</sub> O-Molfraktion (x)	Relative Luftfeuchte (%)	Sauerstoffdurchlässigkeit (cm <sup>3</sup> /[m <sup>2</sup> Tag atm] bei 30° C)
0,00 (Vergleichslösung)	0	3,72
1,00 (Vergleichslösung)	0	0,41
0,00 (Vergleichslösung)	90	126
1,00 (Vergleichslösung)	90	2,75
0,00 (Vergleichslösung)	60	38
1,00 (Vergleichslösung)	30	0,43
0,33 (Vergleichslösung)	0	1,29
0,67	0	0,11
0,50	45	1,04
0,50	45	0,02

### BEISPIEL 3: VERÄNDERUNG DER LITHIUMOXID-MOLFRAKTION IN COPOLYSILICAT-BESCHICHTUNGEN AUF BIAXIAL ORIENTIERTER POLYPROPYLEN-FOLIE

#### A. Herstellung der Lösungen

**[0040]** Drei Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösungen wurden gemäß den Angaben in Beispiel 2 hergestellt. Entsprechende Lösungen der einzelnen Alkalimetall-Polysilicate mit 10% Feststoffgehalt wurden als Vergleichsproben hergestellt. Zusätzlich wurde eine Primerlösung aus Poly(p-hydroxystyrol) in wäßriger Grundlage zubereitet. Dazu wurden unter Rühren 4,19 g Lithiumhydroxidmonohydrat und 1,00 g Poly(p-hydroxystyrol) (Polymerqualität) in dieser Reihenfolge in destilliertem Wasser ad 100,0 ml gelöst. Die auf diese Weise entstehende Lösung enthielt 1 Gewichtsprozent Poly(p-hydroxystyrol) in wäßrigem 0,1-N Lithiumhydroxid.

#### B. Herstellung beschichteter Folien

**[0041]** Mit einem Skalpell wurden aus einer biaxial orientierten Polypropylen-Folie (Trespaphan® FND 30, Dicke: 30 µm) Scheibchen mit 4 Zoll Durchmesser ausgeschnitten. Die Scheibchen wurden mit einem Strahl reiner, gefilterter Luft von Staub gereinigt. Die Proben wurden dann mit einem Mikrowellenreaktor Plasma Preen einer Plasmabehandlung unterzogen. Das Gerät wurde bei 50% Leistung mit 2 Torr Sauerstoff betrieben. Die Behandlung dauerte 5 Sekunden. Ca. 10 g Poly(p-hydroxystyrol)-Primerlösung wurden auf die Polymerfolie aufgetragen. Zunächst wurde die Lösung 2 Sekunden lang bei 350 U/min auf der Folie verteilt und anschließend 10 Sekunden lang bei 2000 U/min aufgeschleudert. Die auf diese Weise vorbehandelten Folien wurden in einem Trockenapparat ca. 30 Sekunden lang bei 50°C getrocknet. Danach wurden ca. 10 g Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösung auf die mit dem Primer vorbehandelte Polymerfolie aufgebracht. Zunächst wurde die Lösung 2 Sekunden lang bei 350 U/min auf der Folie verteilt und anschließend 10 Sekunden lang bei 2000 U/min aufgeschleudert. Die beschichteten Folien wurden ca. 30 Sekunden lang bei 50°C in einem Trockenapparat getrocknet.

**[0042]** Mit jeder der in Tabelle 3 angegebenen Beschichtungslösungen wurden mehrere beschichtete Folienproben hergestellt. Als Vergleichsproben wurden Folien ohne Beschichtung mit dem Copolysilicat hergestellt.

## C. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

**[0043]** Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde mit einem Mocon Oxtran 2000 gemessen. Tabelle 5 zeigt die mit einer Copolysilicat-beschichteten, biaxial orientierten, 30 µm dicken Polypropylen-Folie erzielten Ergebnisse als Funktion der relativen Luftfeuchte. Als Vergleichswert wurde die Sauerstoffdurchlässigkeit von unbeschichteter Polypropylen-Folie FND 30 bei 30°C und 0% relativer Luftfeuchte mit ca. 1700 cm<sup>3</sup>/[m<sup>2</sup> Tag atm] ermittelt. Wie aus Tabelle 5 zu ersehen ist, liegt dieser Wert in der Größenordnung der Sauerstoffdurchlässigkeit von vorbehandelter, aber unbeschichteter Folie.

Tabelle 5

Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 30 µm dicken BOPP-Folie von der Zusammensetzung und der relativen Luftfeuchte

Li <sub>2</sub> O-Molfraktion (x)	Relative Luftfeuchte (%)	Sauerstoffdurchlässigkeit (cm <sup>3</sup> /[m <sup>2</sup> Tag atm] bei 30° C)
0,00 (Vergleichslösung)	0	401
1,00 (Vergleichslösung)	90	44
0,00 (Vergleichslösung)	90	1597
1,00 (Vergleichslösung)	30	711
0,00 (Vergleichslösung)	60	157
1,00 (Vergleichslösung)	0	1217
0,67	0	1190
0,33 (Vergleichslösung)	90	400
0,50	45	45
Vorbehandelte Folie ohne Copolysilicat-Beschichtung (Vergleichslösung)	0	1661

#### BEISPIEL 4: VERÄNDERUNG DES MOLVERHÄLTNISSES SILICIUMDIOXID: METALLOXID IN COPOLYSILICAT-BESCHICHTUNGEN MIT ÄQUIMOLAREN MENGEN VON LITHIUM- UND KALIUMOXID

**[0044]** Wie in Beispiel 1 dargestellt, kann die Geschwindigkeit der durch Ausblühen entstehenden Trübung von Lithiumpolysilicat-Sperrschichten durch den Zusatz von Kaliumsilicat herabgesetzt werden. Andererseits wird die hervorragende Sperrwirkung von Lithiumsilicat-Schichten gegen Sauerstoff bei hoher Luftfeuchte durch die Zugabe von Kaliumsilicat beeinträchtigt. Mit ungefähr äquimolaren Lithium-Kalium-Copolysilicat-Gemischen läßt sich bei hoher Luftfeuchte eine niedrige Ausblührate und eine zufriedenstellende Sperrwirkung erreichen.

**[0045]** Eine aus K-4009 (SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O = 3,24) und Li 2043 (SiO<sub>2</sub> : Li<sub>2</sub>O = 4,06) hergestellte Copolysilicat-Sperrschicht mit dem Molverhältnis Lithium-Kalium = 1 ergibt ein Molverhältnis SiO<sub>2</sub> : M<sub>2</sub>O von y = 3,64. Bei diesem Experiment wurde y entweder durch (1) Verwendung von Kaliumpolysilicat mit einem höheren SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O-Molverhältnis oder (2) durch Zugabe von kolloidalem Siliciumdioxid erhöht. Bei (1) wird der y-Wert der Copolysilicat-Beschichtungen von 3,64 auf 4,0 heraufgesetzt. Die obere Grenze dieses Werts ist durch das SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O-Molverhältnis handelsüblicher Kaliumpolysilicat-Beschichtungslösungen festgelegt. Mit dem zweiten Ansatz, der Zugabe von kolloidalem SiO<sub>2</sub>, lassen sich auch Lösungen mit einem noch höheren y-Wert herstellen.



## A. Herstellung der Beschichtungslösungen

**[0046]** Bei diesem Beispiel wurde Inobond<sup>®</sup> Li 2043 als Lithiumpolysilicat-Quelle verwendet. Kaliumpolysilicat stammte aus K-4009- oder aus KASIL<sup>®</sup> #1-Kaliumpolysilicat-Lösung (PQ Corporation) mit 8,30 Gewichtsprozent K<sub>2</sub>O und 20,8 Gewichtsprozent SiO<sub>2</sub>. Kolloidales Siliciumdioxid wurde aus einer Liste von kolloidalen Siliciumdioxid-Suspensionen mit dem Warenzeichen Ludox<sup>®</sup> gewählt (Bezugsquelle: DuPont Specialty Chemicals) (siehe Tabelle 6). Das von DuPont bezogene Siliciumdioxid Ludox<sup>®</sup> CL-X ist in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingebettet. Gleichwertige Produkte werden unter dem Warenzeichen Klebasol<sup>®</sup> von der Société Française Hoechst angeboten.

Tabelle 6

Beschreibung der kolloidalen Siliciumdioxide mit dem Warenzeichen Ludox<sup>®</sup> (Dupont Specialty Chemicals)

Kolloidales Siliciumdioxid (Typ)	Gegenion	Feststoffgehalt (%)	Teilchengröße (nm)
Ludox <sup>®</sup> HS-40	Natrium	40,0	12
Ludox <sup>®</sup> AS-30	Ammonium	30,0	22
Ludox <sup>®</sup> CL-X	Natrium (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	45,0	22

**[0047]** Entsprechend den Mengenangaben in Tabelle 7 wurde eine Reihe von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösungen mit einer Li<sub>2</sub>O-Molfraktion  $x = 0,5$  und mit unterschiedlichem SiO<sub>2</sub> : M<sub>2</sub>O-Molverhältnis  $y$  hergestellt. Bei einem Experiment fand eine Kaliumsilicat-Lösung mit dem SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O-Molverhältnis 4 Verwendung (KASIL<sup>®</sup> #1). Unter dauerndem Rühren wurden destilliertes Wasser, Kaliumpolysilicat-Lösung, Lithiumpolysilicat-Lösung und das kolloidale Siliciumdioxid Ludox<sup>®</sup> (in dieser Reihenfolge) gemischt. Die auf diese Weise entstehenden Beschichtungslösungen hatten einen Gesamtfeststoffgehalt von 10% und ein SiO<sub>2</sub> : M<sub>2</sub>O-Molverhältnis  $y$  zwischen 3,64 und 10,0. Entsprechende Lösungen der Alkalimetall-Polysilicate mit 10% Feststoffanteilen ohne Zugabe von kolloidalem Siliciumdioxid wurden als Vergleichsproben hergestellt.

Tabelle 7

Rezepturen für die Herstellung von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten  
mit unterschiedlichem  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ - Molverhältnis  $y$  und einem äquimolaren Verhältnis von Lithium- und Kaliumoxid

Mol- verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ ( $y$ )	Quelle für kolloidales Siliciumdioxid (Ludox®)	Masse kolloidales Siliciumdioxid (g)	Quelle für Kalium- polysilicat	Masse Kalium- polysilicat (g)	Masse Inobond® Li 2043 (g)	Masse destilliertes Wasser (g)
3,64	-	-	K-4009	12,89	7,66	69,37
3,99	-	-	KASIL® #1	18,84	16,50	64,74
3,99	HS-40	1,73	K-4009	12,02	16,50	69,79
5,00	HS-40	5,60	K-4009	10,00	13,68	70,63
5,00	AS-30	7,47	K-4009	10,00	13,70	68,80
5,00	CL-X	4,98	K-4009	10,01	13,73	71,30
7,00	HS-40	10,44	K-4009	7,52	10,34	71,75
7,00	AS-30	13,90	K-4009	7,49	10,28	68,22
7,00	CL-X	9,27	K-4009	7,52	10,31	72,91
10,00	HS-40	14,45	K-4009	5,45	7,50	72,64

B. Herstellung beschichteter Folienproben

[0048] Mit einem Skalpell wurden aus einer biaxial orientierten PET-Folie (Hoechst Diafoil, Hostaphan® 2400,



Dicke: 12,5 µm) Scheibchen mit 4 Zoll Durchmesser ausgeschnitten. Die Scheibchen wurden mit einem Strahl reiner, gefilterter Luft von Staub gereinigt. Zur Verbesserung der Benetzung mit den Sperrschichtlösungen und der Haftung der getrockneten Sperrschichten wurden die Folienproben mit Plasma behandelt. Zur Plasmabehandlung wurde ein Mikrowellenreaktor Plasma Preen verwendet. Das Gerät wurde bei 50% Leistung mit 2 Torr Sauerstoff betrieben. Die Behandlung dauerte ca. 7 Sekunden.

**[0049]** Ca. 10 g Beschichtungslösung wurden auf die Polymerfolie aufgetragen. Zunächst wurde die Lösung 2 Sekunden lang bei 350 U/min auf der Folie verteilt und anschließend 10 Sekunden lang bei 2000 U/min aufgeschleudert. Die beschichteten Folien wurden ca. 30 Sekunden lang bei 50°C in einem Trockenapparat getrocknet.

#### C. Sperrwirkung gegen Sauerstoff

**[0050]** Die Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit erfolgte mit einem Mocon Oxtran 2000. Die Proben wurden bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte geprüft. Tabelle 8 zeigt die Sauerstoffdurchlässigkeit als Funktion des Molverhältnisses  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}(y)$  bei einer Reihe von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten mit einer Lithiumoxid-Molfraktion  $x = 0,5$  in der Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ . Als Vergleichswert wurde die Sauerstoffdurchlässigkeit einer 0,5 Mil dicken, unbeschichteten PET-Folie bei 23°C und 50% relativer Feuchte mit ca.  $115 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$  ermittelt. Diese Ergebnisse lassen erkennen, daß sogar mit einem  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ -Molverhältnis von 10 in Copolysilicat-Sperrschichten eine gute Sperrwirkung erzielt werden kann. Allerdings hängt der  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ -Bereich, in dem eine angemessene Sperrwirkung zu beobachten ist, davon ab, aus welcher Quelle das kolloidale Siliciumdioxid stammt.

Tabelle 8

Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 0,5 Mil dicken PET-Folie vom Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$

Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 0,5 Mil dicken PET-Folie vom Verhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$

Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$	Quelle für kolloidales Siliciumdioxid	Quelle für Kalium- polysilicat	Sauerstoffdurchlässigkeit ( $\text{cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$ bei 23° C und 50 % relativer Luftfeuchte)
3,64	-	K-4009	0,83
“	“	“	0,28
3,99	-	KASIL® #1	0,34
“	“	“	0,17
3,99	HS-40	K-4009	0,52
“	“	“	0,39
5,00	HS-40	K-4009	0,35
“	“	“	0,33
5,00	AS-30	K-4009	1,06
“	“	“	0,23
5,00	CL-X	K-4009	0,23
“	“	“	0,29
7,00	HS-40	K-4009	0,93
“	“	“	0,48
7,00	AS-30	K-4009	0,65
“	“	“	0,55
7,00	CL-X	K-4009	11,80
“	“	“	12,84
10,00	HS-40	K-4009	1,89
“	“	“	1,40

BEISPIEL 5: GLEICHZEITIGE VERÄNDERUNG DES  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ -MOLVERHÄLTNISSES Y UND DER  $\text{Li}_2\text{O}$ -MOLFRAKTION X IN  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$ -COPOLYSILICAT-BESCHICHTUNGEN AUF BIAXIAL ORIENTIERTER PET-FOLIE

#### A. Herstellung der Beschichtungslösungen

[0051] Entsprechend den Mengenangaben in Tabelle 9 wurde eine Reihe von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösungen hergestellt. Unter dauerndem Rühren wurden destilliertes Wasser, die Kaliumpolysilicat-Lösung K-4009, die Lithiumpolysilicat-Lösung Inobond® Li 2043 und die kolloidale Siliciumdioxid-Suspension Ludox® AS-30 mit 30% Feststoffgehalt (DuPont Specialty Chemicals) in dieser Reihenfolge gemischt.



Die auf diese Weise entstehenden Beschichtungslösungen hatten einen Gesamtfeststoffgehalt von 10% und ein  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ -Molverhältnis  $y$  zwischen 3,51 und 13. Entsprechende Lösungen der einzelnen Alkalimetall-Polysilicate mit 10% Feststoffanteilen wurden als Vergleichsproben hergestellt.

B. Herstellung beschichteter Folienproben

**[0052]** Mit einem Skalpell wurden aus einer biaxial orientierten PET-Folie (Hoechst Diafoil, Hostaphan<sup>®</sup> 2400, Dicke: 12,5  $\mu\text{m}$ ) Scheibchen mit 4 Zoll Durchmesser ausgeschnitten. Die Scheibchen wurden mit einem Strahl reiner, gefilterter Luft von Staub gereinigt. Die Proben wurden dann einer Plasmabehandlung mit dem Mikrowellenreaktor Plasma Preen unterzogen. Das Gerät wurde bei 50% Leistung mit 2 Torr Sauerstoff betrieben. Die Behandlung dauerte 5 Sekunden. Ca. 10 g Beschichtungslösung wurden auf die Polymerfolie aufgetragen. Zunächst wurde die Lösung 2 Sekunden lang bei 50 U/min auf der Folie verteilt und anschließend 10 Sekunden lang bei 2000 U/min aufgeschleudert. Die beschichteten Folien wurden ca. 30 Sekunden lang bei 50°C in einem Trockenapparat getrocknet. Mit jeder der in Tabelle 9 aufgeführten Beschichtungslösungen wurden mehrere beschichtete Folienproben hergestellt.

Tabelle 9

Rezepturen für die Herstellung von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten  
mit unterschiedlichem  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ - Molverhältnis und verschiedenen  $\text{Li}_2\text{O}$ -Molfractionen

Lösung Nr.	$\text{Li}_2\text{O}$ -Mol- fraktion (x)	Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ (y)	Masse K-4009 (g)	Masse Inobond® Li 2043 (g)	Masse Ludox® AS-30 (g)	Masse destilliertes Wasser (g)
1 (Vergleichslösung)	0,00	4,05	42,94	0,00	9,63	147,43
2 (Vergleichslösung)	0,00	7,67	26,12	0,00	1,97	141,91
3 (Vergleichslösung)	0,00	15,0	14,57	0,00	47,31	138,12
4 (Vergleichslösung)	0,33	4,05	30,57	20,95	6,85	141,62
5	0,50	9,5	11,46	15,71	37,05	135,79
6	0,50	9,5	11,46	15,71	37,05	135,79
7	0,50	15	7,53	10,32	47,21	134,95
8	0,67	4,05	16,40	44,96	3,68	134,97
9 (Vergleichslösung)	1,00	4,05	0,00	72,73	0,00	127,27
10 (Vergleichslösung)	1,00	11,33	0,00	27,98	41,02	131,00
11 (Vergleichslösung)	1,00	15,0	0,00	21,35	47,09	131,55



## C. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

**[0053]** Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde mit einem Mocon Oxtran 2000 gemessen. Tabelle 10 zeigt die mit Copolysilicat-beschichteter, 12,5 µm dicker, biaxial orientierter PET-Folie erzielten Ergebnisse als Funktion der relativen Luftfeuchte. Die Copolysilicat-Sperrschichten waren durch ein unterschiedliches  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ -Molverhältnis  $y$  und verschiedene  $\text{Li}_2\text{O}$ -Molfaktionen  $x$  in der Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  gekennzeichnet. Als Vergleichswert wurde die Sauerstoffdurchlässigkeit einer 0,5 Mil dicken, unbeschichteten PET-Folie (Hostaphan® 2400) bei 23°C und 0% relativer Luftfeuchte mit ca.  $115 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$  ermittelt.

Tabelle 10

Abhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 12,5 µm dicken PET-Folie vom Molverhältnis  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  und der  $\text{Li}_2\text{O}$ -Molfaktion

Molverhältnis $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$ (y)	$\text{Li}_2\text{O}$ - Molfaktion (x)	Relative Luftfeuchte (%)	Sauerstoffdurchlässigkeit ( $\text{cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$ ) bei 23° C
15,0	0,00 (Vergleichslösung)	90	93
7,67	0,00 (Vergleichslösung)	0	30
11,3	1,00 (Vergleichslösung)	90	68
15,0	1,00 (Vergleichslösung)	90	91
9,5	0,50	45	46
4,05	0,00 (Vergleichslösung)	30	9,75
4,05	1,00 (Vergleichslösung)	60	11
7,67	0,00 (Vergleichslösung)	90	98
15,0	0,00 (Vergleichslösung)	0	128
4,05	0,67	0	0,7
15,0	1,00 (Vergleichslösung)	0	125
4,05	0,33 (Vergleichslösung)	90	80
4,05	0,67	90	24
11,3	1,00 (Vergleichslösung)	0	56
15,0	0,50	45	107
4,05	1,00 (Vergleichslösung)	30	0,39
4,05	0,33 (Vergleichslösung)	0	2,15
4,05	0,00 (Vergleichslösung)	60	4,38

BEISPIEL 6: WALZENAUFTRAGEN VON LITHIUM-KALIUM-COPOLYSILICAT-SPERRSCHICHTEN AUF  
EINE BIAXIAL ORIENTIERTE PET-FOLIE

A. Herstellung der Beschichtungslösungen

**[0054]** Unter dauerndem Rühren wurden 4,513 g Kaliumpolysilicat-Lösung KASIL® #1 (8,30 Gewichtsprozent  $\text{K}_2\text{O}$  und 20,8 Gewichtsprozent  $\text{SiO}_2$ ) (PQ Corporation) mit 11,535 g destilliertem Wasser gemischt. Unter Rühren wurden der Kaliumpolysilicat-Lösung 3,951 g Lithiumpolysilicat-Lösung Inobond® Li-2043 zugesetzt. Die auf diese Weise entstehende Beschichtungslösung hatte einen Gesamtfeststoffgehalt von 12%. Der x- und

y-Wert von  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  war 0,5 bzw. 4,0.

#### B. Herstellung beschichteter Folien

**[0055]** Biaxial orientierte PET-Folie (Hoechst Diafoil, Hostaphan<sup>®</sup> 2400, Dicke: 12,5 µm) wurde durch Walzenbeschichtung (200 Fuß/min) mit der oben beschriebenen Copolysilicat-Lösung beschichtet. Unmittelbar vor dem Aufbringen dieser Schicht wurde die Folie zur Erhöhung der Oberflächenenergie der Folienoberfläche einer Coronaentladung unterzogen. Das Aufbringen der Schicht erfolgte mittels einer Gravurwalze in einer Umkehrgravurkonfiguration mit einer Stützwalze aus Hartgummi. Die keramikbeschichtete Gravurwalze war mit einer lasergravierten Zellstruktur versehen, wobei pro Zoll 220 Linien in einem 60°-Winkel zur Walzenachse angeordnet waren. Das theoretische Zellvolumen betrug 10 Milliarden µm<sup>3</sup> pro Quadratzoll.

#### C. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

**[0056]** Die Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit erfolgte mit einem Mocon Oxtran 2000. Die mittlere Sauerstoffdurchlässigkeit von 12 aus der beschichteten Folie gewählten, repräsentativen Proben war bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte  $0,77 \pm 0,38 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$ . Als Vergleichswert wurde die Sauerstoffdurchlässigkeit von unbeschichteter, 12,5 µm dicker PET-Folie (Hostaphan<sup>®</sup> 2400) bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte mit ca.  $115 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$  ermittelt.

### BEISPIEL 7: MIT COPOLYSILICAT BESCHICHTETE DICKE PET-FOLIE

#### A. Herstellung der Beschichtungslösungen

**[0057]** Zur Herstellung einer Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösung mit  $x = 0,5$  und  $y = 3,64$  in der Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  wurden 176,8 g Lithiumpolysilicat (Inobond<sup>®</sup> Li 2043) und 129,0 g Kaliumpolysilicat (K-4009) unter dauerndem Rühren in 694,2 g destilliertes Wasser eingebracht.

#### B. Herstellung beschichteter Folienproben

**[0058]** Mit einem Locheisen und einer Schere wurden aus einer biaxial orientierten PET-Folie (Hoechst Diafoil, Hostaphan<sup>®</sup> 4000, Dicke: 162,5 µm) Scheibchen mit 4 Zoll Durchmesser ausgeschnitten. Die Scheibchen wurden mit einem Strahl reiner, gefilterter Luft von Staub gereinigt. Zur Verbesserung der Benetzung durch Sperrschichtlösungen und der Haftung der getrockneten Sperrschichten wurden die Folienproben einer Coronabehandlung unterzogen. Diese Behandlung erfolgte mit einer keramischen Handwalzenelektrode unter Verwendung des Tantec Lab Systems II und dauerte etwa 20 Sekunden. Zur Schleuderbeschichtung der Folien wurden ca. 10 g Beschichtungslösung auf die Polymerfolie aufgebracht. Zunächst wurde die Lösung 2 Sekunden lang bei 350 U/min auf der Folie verteilt und anschließend 10 Sekunden lang bei 2000 U/min aufgeschleudert. Die beschichteten Folien wurden ca. 30 Sekunden lang bei 50°C in einem Trockenapparat getrocknet.

#### C. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

**[0059]** Die Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit erfolgte mit einem Mocon Oxtran 2000. Die Proben wurden bei 23°C und bei 0% oder 48% relativer Luftfeuchte geprüft. Tabelle 11 zeigt die mit einer biaxial orientierten, 162,5 µm dicken, unbeschichteten bzw. mit Copolysilicat beschichteten Polyethylenterephthalat-Folie erzielten Ergebnisse. Man beachte, daß die Sauerstoffdurchlässigkeit von unbeschichteter PET-Folie in einem umgekehrten Verhältnis zur Foliendicke steht: Bei 23°C wurden bei einer 6,5 Mil dicken Folie ca.  $8 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$ , bei einer 0,5 Mil dicken Folie hingegen ca.  $115 \text{ cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$  gemessen (siehe Beispiel 5). Demgegenüber ist die Sauerstoffdurchlässigkeit einer mit Copolysilicat beschichteten, biaxial orientierten PET-Folie von der Dicke des Trägers unabhängig. Demnach läßt sich die Sperrwirkung bei dicken Trägern nicht so deutlich verbessern wie bei dünnen.



Tabelle 11

Sauerstoffdurchlässigkeit von Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichten auf einer 6,5 Mil dicken PET-Folie

Probe	Relative Luftfeuchte (%)	Sauerstoffdurchlässigkeit (cm <sup>3</sup> /[m <sup>2</sup> Tag atm] bei 23° C)
Unbeschichtet	0	7,25
“	0	8,06
“	0	7,72
Mittel	0	7,68 ± 0,33
Beschichtet	0	0,54
“	48	0,40
“	48	0,22
Mittel	48	0,31 ± 0,09

BEISPIEL 8: SPERRWIRKUNG BIAXIAL ORIENTIERTER MIT COPOLYSILICAT BESCHICHTETER PET-FOLIEN GEGEN KOHLENDIOXID

**[0060]** Die in Beispiel 6 beschriebenen Proben von biaxial orientierter, mit Lithium-Kalium-Copolysilicat beschichteter Polyethylenterephthalat-Folie wurden auf Durchlässigkeit für Kohlendioxid geprüft. Die für 4 von den beschichteten Folien ausgewählten repräsentativen Proben ermittelte Kohlendioxiddurchlässigkeit betrug bei 23°C und 0% relativer Luftfeuchte  $16 \pm 11$  cm<sup>3</sup>/[m<sup>2</sup> Tag atm]. Als Vergleichswert wurde die Kohlendioxiddurchlässigkeit einer unbeschichteten, 12,5 µm dicken Polyethylenterephthalat-Folie (Hostaphan<sup>®</sup> 2400) bei 23°C und 0% relativer Luftfeuchte mit ca. 440 cm<sup>3</sup>/[m<sup>2</sup> Tag atm] bestimmt.

BEISPIEL 9: WIRKSAMKEIT DER AROMASPERRE EINER BIAXIAL ORIENTIERTEN MIT COPOLYSILICAT BESCHICHTETEN POLYPROPYLEN-FOLIE

A. Herstellung der Beschichtungslösung

**[0061]** Eine Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösung mit  $x = 0,5$  und  $y = 3,64$  in der Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  wurde unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Methode mit Lithiumpolysilicat (Inobond<sup>®</sup> Li 2043), Kaliumpolysilicat (K-4009) und Wasser hergestellt. Die auf diese Weise entstehende Lösung hatte einen Gesamtfeststoffgehalt von 12 Gewichtsprozent.

B. Herstellung beschichteter Folienproben

**[0062]** Eine biaxial orientierte Polypropylen-Folie (Trespaphan<sup>®</sup> FND 20, Dicke: 20 µm) wurde einer Corona-behandlung unterzogen und dann mittels der Umkehrgravurbeschichtung mit einer Polyvinylalkohol-Lösung vorbehandelt. Unter Verwendung des Walzenauftragverfahrens (200 Fuß pro Minute) wurde die vorbehandelte

Folie mit der in diesem Beispiel beschriebenen Copolysilicat-Lösung beschichtet. Das Aufbringen der Schicht erfolgte mittels einer Gravurwalze in einer Umkehrgravurkonfiguration mit einer Stützwalze aus Hartgummi. Die keramikbeschichtete Gravurwalze war mit einer lasergravierten Zellstruktur versehen, wobei pro Zoll 220 Linien in einem 60°-Winkel zur Walzenachse angeordnet waren. Das theoretische Zellvolumen betrug 10 Milliarden  $\mu\text{m}^3$  pro Quadratzoll.

### C. Messung der Aromasperre

**[0063]** Kriterium für die Wirksamkeit der Aromasperre war die Durchlässigkeit gegenüber Zimtaldehyd. Die Zimtaldehyddurchlässigkeit von unbeschichteter und mit Copolysilicat beschichteter Folie betrug bei 23°C 0,095 bzw. 0,022 g/(m<sup>2</sup> Tag). Die Messungen wurden mit flüssigem Zimtaldehyd durchgeführt, der mit der unbeschichteten Folienseite in Berührung gebracht wurde.

## BEISPIEL 10: MIT COPOLYSILICAT BESCHICHTETE CYCLOOLEFINCOPOLYMERFOLIE

### A. Herstellung der Lösungen

**[0064]** Eine Lithium-Kalium-Copolysilicat-Sperrschichtlösung mit  $x = 0,5$  und  $y = 3,64$  in der Formel  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}(\text{SiO}_2)_y$  wurde unter Verwendung der in Beispiel 1 beschriebenen Methode mit Lithiumpolysilicat (Inobond<sup>®</sup> Li 2043), Kaliumpolysilicat (K-4009) und Wasser hergestellt. Die auf diese Weise entstehende Lösung hatte einen Gesamtfeststoffgehalt von 10 Gewichtsprozent.

### B. Herstellung von beschichteten Folien

**[0065]** Von einer coronabehandelten, biaxial orientierten Folie aus einem Cycloolefincopolymer (einem 20  $\mu\text{m}$  dicken Copolymer aus Ethylen und Norbornen) wurden mit einem Skalpell Scheibchen mit 4 Zoll Durchmesser ausgeschnitten. Die Scheibchen wurden mit einem reinen, gefilterten Luftstrom von Staub gereinigt. Ca. 10 g Beschichtungslösung wurde auf die Polymerfolie aufgebracht und 10 Sekunden lang bei 2000 U/min aufgeschleudert. Die beschichteten Folien wurden 30 Sekunden lang bei 50°C im Trockenapparat getrocknet.

### C. Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit

**[0066]** Die Sauerstoffdurchlässigkeit wurde bei 30°C und 0% relativer Luftfeuchte mit einem Mocon Oxtran 2000 gemessen. Die Sauerstoffdurchlässigkeit der mit dem Polysilicat beschichteten Folie wurde mit 28  $\text{cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$  bestimmt, während sie unter den gleichen Bedingungen bei der unbeschichteten Folie 2819  $\text{cm}^3/[\text{m}^2 \text{ Tag atm}]$  betrug.

**[0067]** Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens und Verwendung der hier beschriebenen, verbesserten Beschichtungszubereitungen kommt es bei hoher relativer Luftfeuchte zu einer weit weniger starken Verringerung der Sperrwirkung als bei reinen Kaliumpolysilicaten und zu einem etwa halb so raschen Fortschreiten der Trübung (bei  $x$  ca. 0,5) wie bei reinen Lithiumpolysilicaten. Konkret kann festgestellt werden, daß die erfindungsgemäßen Lithium-Kalium-Copolysilicat-Beschichtungen die Ausblührrate von reinen Lithium-Polysilicaten herabsetzen, ohne daß dadurch die Barrierereigenschaften der Lithiumpolysilicat-Beschichtungen verlorengehen. Die erfindungsgemäßen Lithium-Kalium-Polysilicat-Beschichtungen bieten also bessere Barrierereigenschaften bei geringeren ungünstigen Nebenwirkungen infolge von Ausblühungen.

**[0068]** Alle oben angeführten Quellen und Patente werden durch Bezugnahme in diese Patentschrift aufgenommen. Die obige Beschreibung enthält zahlreiche Veränderungen und Abänderungen der vorliegenden Erfindung, die für sachkundige Leser selbstverständlich sein dürften. Diese Veränderungen und Abänderungen der erfindungsgemäßen Zubereitungen und Verfahren sollten vom Schutzzumfang der nachstehenden Patentansprüche abgedeckt sein.

### Patentansprüche

1. Polymere Folie oder Bahn mit einer Lithium-Kalium-Copolysilicat-Beschichtung, wobei die genannte Beschichtung ein Copolysilicat mit der Formel  $(\text{M}_2\text{O})(\text{SiO}_2)_y$  enthält, wobei  $\text{M}_2\text{O}$  für  $(\text{Li}_2\text{O})_x(\text{K}_2\text{O})_{1-x}$  steht und wobei
  - (i)  $x$  zwischen  $> 0$  und  $0,5$  liegt und  $y > 4,6$  bis  $10$  ist, oder
  - (ii)  $x$   $0,5$  bis  $< 1$  und  $y$   $1$  bis  $10$  ist.
2. Produkt gemäß Anspruch 1, wobei  $x$   $0,5$  bis  $< 1$  ist und  $y$  zwischen  $4,6$  und  $10$  liegt.



3. Produkt gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das genannte Polymer aus einer Gruppe gewählt wird, die aus einem Polyester, einem Polyolefin, einem Polystyrol und einem Polyamid besteht.
4. Produkt gemäß Anspruch 3, wobei das genannte Polyolefin aus Polyethylen, Polypropylen, einem Cycloolefincopolymer und deren Copolymeren gewählt wird.
5. Produkt gemäß Anspruch 3, wobei der genannte Polyester Polyethylenterephthalat ist.
6. Produkt gemäß Anspruch 5, wobei das genannte Cycloolefincopolymer ein Copolymer von Ethylen und Norbornen ist.
7. Produkt gemäß Anspruch 4, wobei das genannte Polyamid Nylon ist.
8. Produkt gemäß Anspruch 7, wobei der genannte Träger eine Folie ist, die zumindest auf einer Seite eine Heißsiegelschicht besitzt.
9. Produkt gemäß Anspruch 8 wobei die genannte Heißsiegelschicht aus einem Ethylen-Propylen-Copolymer oder einem Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymer besteht.
10. Produkt gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei der genannte Träger einer Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung oder einer chemischen Ätzung/Oxidation unterzogen wird.
11. Produkt gemäß Anspruch 1 oder 2, das zusätzlich eine obere Schutzschicht besitzt.
12. Sperrschichtlösung für polymere Träger, umfassend ein Lithium-Kalium-Copolysilicat mit der Formel  $(M_2O)(SiO_2)_y$ , wobei  $M_2O$  für  $(Li_2O)_x(K_2O)_{1-x}$  steht und wobei (ii)  $x$  0,5 bis  $< 1$  und  $y$   $> 4,6$  bis  $10$  ist.
13. Beschichtungslösung gemäß Anspruch 12, die zusätzlich ein geeignetes Tensid enthält.
14. Beschichtungslösung gemäß Anspruch 12, wobei das Tensid nichtionisch ist.
15. Beschichtungslösung gemäß Anspruch 14, wobei das Tensid aus einer Gruppe gewählt wird, die aus Acetylglycolen und Alkylethoxylaten besteht.
16. Verfahren, mit dem einer polymeren Folie oder Bahn Barriereigenschaften verliehen werden, wobei die genannte Folie oder Bahn mit einer Sperrschichtlösung beschichtet wird, die ein Lithium-Kalium-Copolysilicat mit der Formel  $(M_2O)(SiO_2)_y$  enthält, wobei  $M_2O$  für  $(Li_2O)_x(K_2O)_{1-x}$  steht und wobei  $x$  und  $y$  den Definitionen in Anspruch 1 entsprechen.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei  $x$  0,5 bis  $< 1$  ist und  $y$  zwischen 4,6 und 10 liegt.
18. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei das genannte Polymer aus einer Gruppe gewählt wird, die aus einem Polyester, einem Polyolefin, einem Polystyrol und einem Polyamid besteht.
19. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das genannte Polyolefin aus Polyethylen, Polypropylen, einem Cycloolefincopolymer und deren Copolymeren gewählt wird.
20. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei der genannte Polyester Polyethylenterephthalat ist.
21. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei das genannte Cycloolefincopolymer ein Copolymer von Ethylen und Norbornen ist.
22. Verfahren gemäß Anspruch 18, wobei das genannte Polyamid Nylon ist.
23. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die genannte Folie zumindest auf einer Seite eine Heißsiegelschicht besitzt.
24. Verfahren gemäß Anspruch 23, wobei die genannte Heißsiegelschicht aus einem Ethylen-Propylen-Copolymer oder einem Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymer besteht.

25. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die genannte Folie oder Bahn vor dem Aufbringen der genannten Beschichtung einer Plasmabehandlung, Coronabehandlung, Beflammung oder einer chemischen Ätzung/Oxidation unterzogen wird.

26. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei die genannte Folie oder Bahn zusätzlich eine obere Schutzschicht besitzt.

27. Folie oder Bahn gemäß Anspruch 1, bei der ein geeigneter Primer auf die polymere Folie oder Bahn aufgebracht ist.

28. Folie oder Bahn gemäß Anspruch 1, wobei die Folie oder Bahn aus Polypropylen besteht mit einer Primerlösung aus Polyvinylalkohol versehen ist.

29. Folie oder Bahn gemäß Anspruch 1, wobei die Folie oder Bahn aus Polypropylen besteht mit einer Primerlösung aus Polyhydroxystyrol versehen ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen



Abb. 1

