



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 043 384 A1** 2006.03.23

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 043 384.4**

(22) Anmeldetag: **08.09.2004**

(43) Offenlegungstag: **23.03.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C23C 16/54** (2006.01)

C23C 16/02 (2006.01)

C23C 14/02 (2006.01)

C23C 14/56 (2006.01)

(71) Anmelder:

SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE

(74) Vertreter:

Blumbach Zinngrebe, 65187 Wiesbaden

(72) Erfinder:

**Bicker, Matthias, Dr., 55126 Mainz, DE; Klein,
Jürgen, Dr., 55127 Mainz, DE; Lüttrinhau-Henkel,
Andreas, 64289 Darmstadt, DE; Arnold, Gregor,
55294 Bodenheim, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 102 42 086 A1

DE 30 39 411 A1

US 58 49 366 A

US 49 13 933 A

WO 03/0 78 136 A2

JP 02166279 A, Pat. Abstr. of Jp.;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Beschichtetes Kunststoffsubstrat und Verfahren zur Herstellung beschichteter Kunststoffsubstrate**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Kunststoffsubstrat sowie Verfahren zur Herstellung beschichteter Kunststoffsubstrate und bezieht sich insbesondere auf PET-Behälter mit Barrierebeschichtungen. Durch Vorkonditionierung in Form einer irreversiblen Vordehnung des Substrates wird die Rissbildung in der Beschichtung verringert.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein beschichtetes Kunststoffsubstrat sowie Verfahren zur Herstellung beschichteter Kunststoffsubstrate, insbesondere zur Herstellung von Kunststoffbehältern mit einer Barrierebeschichtung.

[0002] Dem zunehmenden Einsatz meist blasgeformter Kunststoffbehälter und anderer Kunststoffverpackungen in den unterschiedlichsten Bereichen sind durch die teilweise unzureichenden Sperreigenschaften der eingesetzten Kunststoffe gegen Gase, Dämpfe und/oder organische Flüssigkeiten Grenzen gesetzt.

[0003] Zur Reduktion der Permeation von Gasen, Dämpfen und/oder Flüssigkeiten sowie zum Schutz des Kunststoffmaterials und/oder dessen Inhalt gegen chemische Angriffe oder W-Strahlung ist es bekannt, diese entsprechend zu modifizieren oder mit einer Barrierebeschichtung zu versehen. Durch Barrierebeschichtungen können jedoch mit kostengünstigen Massenkunststoffen wie PET (polyethylene terephthalate) oder PEN (polyethylene naphthalate) die selben Barrierewirkungen wie bei teuren Spezialkunststoffen erreicht werden.

[0004] Die Anwendung und entsprechende Verfahren zum Aufbringen von Barrierebeschichtungen auf ein Kunststoffsubstrat sind seit Jahren bekannt und durch eine Vielzahl von Anwendungen und Veröffentlichungen bekanntgeworden.

[0005] Gerade im Bereich der Getränkeindustrie haben sich PET-Flaschen mit glasähnlichen transparenten innenseitigen Barrierebeschichtungen, beispielsweise mit dünnen SiO_x -Beschichtungen oder -Beschichtungssystemen, die vorzugsweise mittels plasmaunterstützter CVD Verfahren auf polymere Substrate aufgebracht werden; als sehr geeignet erwiesen, da sie die Durchlässigkeit der PET-Flaschen vor allem für Sauerstoff und Wasserdampf reduzieren und insbesondere dabei gleichzeitig die Transparenz des Materials erhalten.

Stand der Technik

[0006] Die plasmaunterstützte CVD Technologie, insbesondere die Plasmapolymersation ermöglicht das Aufbringen sehr dünner Silizium-Oxid enthaltender Schichten, die eine Dicke von ca. 40 bis 60 nm haben. Zur Erzeugung einer solchen Barrierschicht werden heutzutage hauptsächlich HMDSO-Precursor (hexamethyldisiloxane) verwendet. Geeignete Ausführungen werden u.a. in der US 6,001,429 und der WO 01/44538 A1 beschrieben, bei denen aus der Ausgangsverbindung HMDSO und unter Zufuhr von Sauerstoff als Prozessgas eine Barrierebeschichtung auf der Innenfläche eines Kunststoffbehälters er-

zeugt wird.

[0007] Solche glasähnliche Barriereeinzel-schichten haben zwar ausgezeichnete Barriere-eigenschaften, jedoch den Nachteil, dass sie nicht optimal auf polymeren Substraten, wie beispielsweise Kunststoffen, haften und relativ spröde werden und dadurch unter Dehnbelastung zu Delamination und Rissbildungen neigen. Dieser Aspekt spielt bei flexiblen Substraten wie beispielsweise PET-Behältnissen, eine wichtige Rolle, da diese Kunststoffsubstrate sowohl während des Befüllungsprozesses, als auch während des Gebrauchs zum Teil erheblichen physikalischen Belastungen, die eine Dehnung des Substrates zur Folge haben können, unterliegen.

[0008] Zur Erhöhung der Haftung und Flexibilität von Barrierebeschichtungen ist es beispielsweise aus der WO 01/10725 A1, der DE 198 49 205 A1 und EP 0 997 551 A2 bekannt, sogenannte Haftvermittlerschichten zwischen Substrat und Barrierebeschichtung aufzubringen und/oder, wie beispielsweise in der US 5,849,366 ausgeführt, das Substrat vorzubehandeln, beispielsweise mittels eines Sauerstoffplasmas, um eine Verbesserung der chemischen Bindung zwischen Substratoberfläche und Schicht zu erzielen. Die derartige Herstellungsverfahren sind jedoch noch immer aufwendig.

[0009] Grundsätzlich weisen diese vorgenannten Barrierschichten mit Haftvermittlerschichten und/oder die auf einem mit einem Plasma vorbehandelten Substrat aufgetragenen Beschichtungen eine verbesserte Flexibilität und Haftung auf, haben jedoch noch immer unter Belastungen, bei denen das Substrat zumindest in lokalen Bereichen in Größenordnungen von 3% bis 10% gedehnt und zum Teil auch plastisch verformt wird, beispielsweise bei Druckbelastungen von PET-Flaschen bei ca. 5 bar, Delaminationserscheinungen und Rissbildungen. So steigt beispielsweise bei Lagerung von kohlen-säurehaltigen Getränken bei Temperaturen von mehr als 38°C der Flascheninnendruck enorm an. Abhängig vom Kohlen-säureanteil des Flascheninhaltes und der Temperatur kann ein Innendruck von 5 bar und größer auftreten.

[0010] Eine weitere erhebliche Belastung ist beispielsweise die Heißbefüllung von Heat-Set-Flaschen, welche aus teilkristallinem PET bestehen. Die Heißbefüllung, die beispielsweise eine Pasteuzisierung bewirken soll und bei typischen Temperaturen von ca. 85°C bis 95°C erfolgt, führt zu einer Dehnung (mit anschließender Schrumpfung bei Abkühlung) und weiteren Kristallisation des Behältermaterials, was zum einen ebenfalls zu Rissbildungen in der Beschichtung führt und außerdem eine Aufrauung der Beschichtung zur Folge hat.

Aufgabenstellung

[0011] Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, mit möglichst geringem Aufwand die Rissbildung, Aufrauung, Delamination und sonstige unerwünschte Veränderungen von Beschichtungen auf polymeren Substraten bei gebrauchstüblicher Belastung zu vermeiden.

[0012] Die Lösung der Aufgabe gelingt auf überraschend einfache Weise durch ein Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 23 und mit einem beschichteten Substrat gemäß den Ansprüchen 24 bis 41.

[0013] Erfindungsgemäß erfolgt das Herstellen eines beschichteten Substrates in drei wesentlichen Schritten. Der erste Schritt umfasst das Herstellen des Substrates mittels plastischer Verformung thermoplastischer Kunststoffe. Der zweite Schritt umfasst eine Vorkonditionierung des Substrates, bei der das Substrat noch vor der Beschichtung bei einer Temperatur T_E , die im Erweichungsbereich, insbesondere in der Nähe des Glasübergangsbereichs des thermoplastischen Kunststoffes liegt, durch einen, vorzugsweise gleichmäßig, auf die Fläche des Substrates einwirkenden mechanischen Spannungsimpuls gedehnt wird. Dabei ist die Temperatur so gewählt, dass das Substrat mittels einer mechanischen Belastung nennenswert plastisch verformt werden kann. Dabei kann die Temperatur auch unterhalb der Glasübergangstemperatur T_G liegen. Das Spannungs-Dehnungs-Verhältnis E ist in jedem Fall so eingestellt, dass neben einer elastischen Dehnung zusätzlich auch eine irreversible plastische Verformung auftritt. Der dritte Schritt umfasst das Beschichten des Substrates mit einer dünnen Funktionsschicht mittels eines plasmaunterstützten Beschichtungsverfahrens.

[0014] Das erfindungsgemäße beschichtete Substrat umfasst ein Substrat aus einem thermoplastischen Kunststoff mit mindestens einer dünnen, mittels eines plasmaunterstützten Beschichtungsverfahrens aufgetragenen Funktionsschicht, wobei das Substrat durch plastische Dehnung vor der Beschichtung vorkonditioniert ist.

[0015] Die erfindungsgemäßen beschichteten Substrate und erfindungsgemäß hergestellten beschichteten Substrate sind durch die Vorkonditionierung „vorgedehnt“, und haben bei den gebrauchstüblichen Belastungen eine verringerte Tendenz zur irreversiblen Ausdehnung. Damit wird die Rissbildung in der Funktionsschicht in vielen Fällen verhindert oder zumindest deutlich vermindert.

[0016] Thermoplastische Kunststoffe bestehen aus linearen oder verzweigten Kettenmolekülen und werden überwiegend durch Polymerisation gewonnen. Es zählen aber auch sogenannte Konstruktionskunststoffe aus Polymeren, die hauptsächlich durch

reaktive Pressung und mit dem Einsatz von Modifizierungselementen hergestellt werden können zu den thermoplastischen Kunststoffen.

[0017] Beim Erwärmen gehen thermoplastische Kunststoffe, auch Thermoplaste genannt, in einen plastischen Zustand über, in dem sie leicht verformt werden können. Diese Verformung bleibt beim Erkalten bestehen. Der Vorgang ist wiederholbar.

[0018] Thermoplaste besitzen jedoch keinen genauen Schmelzpunkt, sondern einen Erweichungsbereich, in dem der Zugfestigkeitskoeffizient δ stark abnimmt und der Bruchdehnungskoeffizient ϵ_B stark zunimmt, so dass eine plastische Verformung möglich ist. Bei amorphen Thermoplasten umfasst dieser Erweichungsbereich den sogenannten Glasübergangsbereich, in welchem die Glasübergangstemperatur T_G liegt. Bei teilkristallinen Thermoplasten umfasst der Erweichungsbereich ein vom Glasübergangsbereich bis zur Kristallisationstemperatur reichendes Temperaturintervall. Oberhalb des Erweichungsbereiches bekommen die Thermoplasten Schmelzencharakter und verlieren ihre Formgebung. Unterhalb dieses Bereiches haben sie hauptsächlich elastische Eigenschaften und sind im wesentlichen nicht plastisch verformbar. In Abhängigkeit vom verwendeten Substrat ergeben sich unterschiedliche Temperaturintervalle für den Erweichungsbereich, welche jedoch an Hand von Prüfversuchen oder aus Kenndatenblätter ermittelbar sind.

[0019] Die Substrate haben einen temperaturabhängigen charakteristischen Verlauf des Spannungs-Dehnungs-Verhältnisses E . Für eine gewünschte plastische „Vordehnung“, kann für eine vorgegebene Temperatur daraus die Stärke des notwendigen mechanischen Spannungsimpulses ermittelt werden. Es kann aber auch eine Einstellung der notwendigen Parameter an Hand von Versuchen vorgenommen werden.

[0020] Die Herstellung und Formgebung der Substrate aus thermoplastischen Kunststoff erfolgt vorzugsweise mit einem industriell erprobten Extrusions- und/oder Spritzgieß- und/oder Blasformverfahren, wobei diese Verfahren insbesondere zur Herstellung von Körpern geeignet sind.

[0021] Hohlkörpersubstrate, wie Behälter und insbesondere Flaschen werden typischerweise durch extrudieren eines Schlauches und anschließender Blasumformung eines Teilabschnittes dieses Schlauches hergestellt. Bei einem weiteren Herstellungsverfahren, z.B. für PET-Flaschen werden Preforms verwendet, die durch ein Spritzguss-Verfahren hergestellt werden, und durch einen Streckblasprozess in die gewünschte Form gebracht werden. Dabei werden bevorzugt Polyethylenterephthalat (PET) oder Konstruktionswerkstoffe mit PET als thermoplasti-

scher Kunststoff eingesetzt, da diese sich bei der Herstellung von Massenkunststoffen, beispielsweise für die Herstellung von Getränkeflaschen wirtschaftlich einsetzen lassen und recycelbar sind.

[0022] Die Dehnung und damit Vorkonditionierung von PET-Behältern vor einer Beschichtung erfolgt, vorzugsweise bei einer Temperatur T_E mit $40^\circ\text{C} \leq T_E \leq 70^\circ\text{C}$, mit einem gleichmäßig auf die gesamte Innenfläche des Hohlkörpers einwirkenden Druckstoß mit einem Druck p_E von $1 \text{ bar} \leq p_E \leq 20 \text{ bar}$, wobei das Spannungs-Dehnungs-Verhältnis E so eingestellt ist, dass die Dehnung zumindest in einem lokalen Bereich plastisch und damit irreversibel ist und eine plastische Dehnung des Hohlkörpers um 1 bis 15 % erfolgt.

[0023] Vorzugsweise sollten die Substrate entsprechend einer zu erwartenden Belastung vorgedehnt werden. Für PET-Flaschen, die mit einem kohlen-säurehaltigem Getränk zu befüllen sind, ist dazu vorzugsweise zumindest in einem lokalen Bereich eine plastische Dehnung von 3% bis 8% anzustreben. Diese erfolgt in einer bevorzugten Ausführungsform, wie vor angegeben, bei einer Temperatur $40^\circ\text{C} \leq T_E \leq 60^\circ\text{C}$, vorzugsweise bei $T_E = 50^\circ\text{C}$ und einem, Druckstoß von $4 \text{ bar} \leq p_E \leq 10 \text{ bar}$, vorzugsweise $p_E = 6 \text{ bar}$.

[0024] Die Vorkonditionierung durch plastische Dehnung des Substrates kann unmittelbar an den Formgebungsprozess oder unmittelbar an den Beschichtungsprozess gekoppelt sein, aber auch als gesonderter Prozess erfolgen.

[0025] Ist die Dehnung an den Formgebungsprozess gekoppelt, kann der Behälter unmittelbar nach dem Formgebungsprozess in der Abkühlungsphase in einem geeigneten Temperaturbereich, vorzugsweise in der Nähe des Glasübergangsbereichs des Kunststoffs, mit einem Druckstoß plastisch gedehnt werden, anschließend abkühlen und dem Beschichtungsprozess zugeführt werden.

[0026] Ist die Dehnung an den Beschichtungsprozess gekoppelt, kann beispielsweise der Behälter in der Beschichtungsanlage auf eine geeignete Temperatur, die vorzugsweise in der Nähe des Glasübergangsbereichs liegt, erwärmt werden und mit einem Druckstoß plastisch gedehnt werden. Es kann sofort der Beschichtungsprozess oder weitere Vorbehandlungsschritte mit anschließender Beschichtung erfolgen.

[0027] Die geformten und plastisch gedehnten Hohlkörpersubstrate können von innen, von außen oder von innen und außen beschichtet werden.

[0028] Geeignete Verfahren dafür sind plasmaunterstützte PVD-Verfahren (PVD = physical vapor de-

position), vorzugsweise Sputter-Verfahren und plasmaunterstützte CVD-Verfahren (CVD = chemical vapor deposition), vorzugsweise PICVD-Verfahren (PICVD = plasma impuls chemical vapor deposition).

[0029] Die Auswahl des Verfahrens richtet sich dabei nach dem Material und der Form des Substrates und nach der Art der Beschichtung. Weiterhin ist es zur Herstellung von Oxid- oder Oxinitridschichten notwendig, dem Plasma zusätzlich Prozessgas, vorzugsweise N_2 und/oder O_2 , zuzuführen.

[0030] Um einen besseren Verbund zwischen Substrat und Funktionsschicht zu erzielen umfasst das Beschichten des Substrates vorzugsweise eine Aktivierung der zu beschichtenden Substratoberfläche durch Vorbehandlung mit einem Sauerstoffplasma.

[0031] Da die meisten Kunststoffsubstrate unzureichende Sperreigenschaften gegen Gase und Dämpfe haben, ist es vorteilhaft, wenn die durch Beschichten auf das Substrat aufgebraachte Funktionsschicht zumindest eine Barrierschicht umfasst. In vielen Anwendungsfällen ist es außerdem von Vorteil, wenn die Funktionsschicht eine Haftvermittlerschicht umfasst.

[0032] In vielen Anwendungsfällen erweisen sich glasähnliche, transparente Schichten, sowohl als Einzel- als auch als Multi-Layer-Schicht, aus einem Metalloxid, insbesondere aus SiO_x und/oder Al_xO_y und/oder TiO_x als Schichten mit guten Barriereigenschaften. Die als nachteilig geltende Sprödigkeit solcher Beschichtungen wirkt sich bei vorkonditionierten Substraten weniger nachteilig aus und macht den Einsatz derartiger Schichten wieder vorteilhaft möglich.

[0033] Weitere vorteilhafte Barrierebeschichtungen umfassen Schichten aus einem siliziumorganischen Polymer, sequentiell angeordnete organische Polymerschichten und anorganische Oxidschichten, amorphen Kohlenstoff enthaltende Schichten bzw. „Diamant like Carbons“, Schichten (DLC), die vorzugsweise aus einem Kohlenwasserstoff hergestellt werden. Auch für die Herstellung der amorphen Kohlenstoffschichten ist eine Bemischung der Gase Sauerstoff und/oder Stickstoff in vielen Fällen sinnvoll, um optimale Schichteigenschaften, wie z.B. Haftung, Dehnbarkeit zu erreichen.

[0034] Die Erfindung ist nicht auf Behälter beschränkt, sondern umfasst ebenso ebene Kunststoffe in Form von Platten, Bändern oder Folien, die vorzugsweise mit Extrusions-, und/oder Kalandierverfahren hergestellt sind. Eine Vordehnung derartiger Substrate kann dann beispielsweise durch eine geeignete Zugspannung erfolgen, ansonsten sind die oben ausgeführten vorteilhaften Ausgestaltungen hier analog anwendbar.

Ausführungsbeispiel

[0035] Die Erfindung wird anhand eines Ausführungsbeispiels weiter erläutert, wobei diese nicht auf diese Ausführung beschränkt ist.

[0036] Die mittels Streckblasen aus einer Preform hergestellten 0,5l PET-Flaschen werden nach dem Herstellungsprozess vorkonditioniert.

[0037] PET (Polyethylenterephthalat) besitzt eine Glasübergangstemperatur im Bereich von 60°C–70°C, der Erweichungsbereich T_E liegt etwa im Bereich von 40°C–90°C.

[0038] Zur Vorkonditionierung wird der Innenraum der Flasche bei einer Temperatur von 50°C einem Druckimpuls von 5 bar ausgesetzt. Dabei wird die Flasche um 6% irreversibel gedehnt, d.h. plastisch verformt.

[0039] Die Barrierebeschichtung erfolgt mit einem PICVD-Verfahren ohne weitere Vorbehandlung. Es wird ein 2-Schichtverbund aus einem Haftvermittler aus HMDSO/O₂ und einer Barrierschicht aus HMDSN/O₂ hergestellt.

[0040] Zum Vergleich werden nicht vorgedehnte Flaschen mit dem gleichen Verfahren beschichtet. Anschließend werden die Flaschen in einem Creep-Test mit karbonisierter Flüssigkeit mit 4 Vol.-% CO₂ befüllt, 24 Stunden bei Raumtemperatur und anschließend 24 Stunden bei 38°C gelagert.

[0041] Eine anschließende vergleichende Messung der Sauerstoff-Permeation ergibt, dass die erfindungsgemäße, vorgedehnte beschichtete Flasche eine deutlich geringere O₂-Permeation nach dem Belastungstest aufweist als eine nicht vorgedehnte beschichtete Flasche. Somit wird die Barrierewirkung der vorgedehnten beschichteten Flasche unter Belastung deutlich verbessert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen beschichteter Kunststoffsubstrate umfassend die Schritte

- Herstellen des Substrates mittels plastischer Verformung thermoplastischer Kunststoffe und
- Beschichten des Substrates mit einer dünnen Funktionsschicht mittels eines plasmaunterstützten Beschichtungsverfahrens

dadurch gekennzeichnet, dass

- das Substrat vor der Beschichtung bei einer Temperatur T_E , die im Erweichungsbereich des thermoplastischen Kunststoffes liegt, durch einen auf die Fläche des Substrates einwirkenden Spannungsimpuls gedehnt wird, wobei das Spannungs-Dehnungs-Verhältnis E

so eingestellt ist, dass zumindest ein Teil der Dehnung plastisch und damit irreversibel ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Herstellen des Substrates Extrusions- und/oder Spritzgieß- und/oder Blasformverfahren umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrat ein Hohlkörper, vorzugsweise ein Behälter hergestellt wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrat ein Hohlkörper aus zumindest Polyethylenterephthalat (PET) hergestellt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass als Substrat eine PET-Flasche hergestellt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat vor der Beschichtung bei einer Temperatur T_E mit $40^\circ\text{C} \leq T_E \leq 70^\circ\text{C}$ durch einen gleichmäßig auf die gesamte Innenfläche des Hohlkörpers einwirkenden Druckstoß mit einem Druck p_E von $1 \text{ bar} \leq p_E \leq 20 \text{ bar}$ gedehnt wird, wobei das Spannungs-Dehnungs-Verhältnis E so eingestellt ist, dass die Dehnung zumindest in einem lokalen Bereich plastisch und damit irreversibel ist und eine plastische Dehnung des Hohlkörpers um 1 bis 15 erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur $40^\circ\text{C} \leq T_E \leq 60^\circ\text{C}$, vorzugsweise $T_E = 50^\circ\text{C}$ beträgt und der Druck $4 \text{ bar} \leq p_E \leq 10 \text{ bar}$, vorzugsweise $p_E = 6 \text{ bar}$ beträgt und zumindest in einem lokalen Bereich eine plastische Dehnung des Hohlkörpers um 3% bis 8%, vorzugsweise um 5% erfolgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper innen und/oder außen beschichtet wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates ein plasmaunterstütztes PVD-Verfahren (PVD = physical vapor deposition), vorzugsweise Sputtern, umfasst.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates ein plasmaunterstütztes CVD-Verfahren (CVD = chemical vapor deposition), vorzugsweise ein PICVD-Verfahren (PICVD = plasma impuls chemical vapor deposition) umfasst.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis

10, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Aktivierung der zu beschichtenden Substratoberfläche durch Vorbehandlung mit einem Sauerstoffplasma umfasst.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht umfasst.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht aus mehreren Einzelschichten umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Haftvermittlerschicht umfasst.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht aus einem Metalloxid umfasst.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht aus SiO_x , und/oder Al_xO_y und/oder TiO_x umfasst.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht aus einem siliziumorganischen Polymer umfasst.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht aus sequentiell angeordneten organischen Polymer-schichten und anorganischen Oxidschichten umfasst.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht aus amorphem Kohlenstoff umfasst.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichten des Substrates mit einer Funktionsschicht eine Beschichtung mit zumindest einer Barrierschicht aus

diamantartigen Kohlenstoff (DLC) umfasst.

21. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass während des Beschichtens des Substrates mit einer Funktionsschicht mittels eines plasmaunterstützten Beschichtungsverfahrens dem Plasma zusätzlich Prozessgas, vorzugsweise N_2 oder O_2 , zugeführt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Herstellen des Substrates Streckblas- und/oder Extrusions- und/oder Kalandrierverfahren umfasst.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das als Substrat ein Band oder eine Folie hergestellt wird.

24. Beschichtetes Substrat, umfassend ein Substrat aus einem thermoplastischen Kunststoff und mindestens eine dünne, mittels eines plasmaunterstützten Beschichtungsverfahrens aufgebraute Funktionsschicht, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat durch plastische Dehnung vor der Beschichtung vorkonditioniert ist.

25. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Hohlkörper, vorzugsweise ein Behälter ist.

26. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Hohlkörper aus Polyethylenterephthalat (PET) ist.

27. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat eine PET-Flasche ist.

28. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper zumindest in einem lokalen Bereich durch plastische Dehnung um 1 bis 15 %, vorzugsweise um 5% vorkonditioniert ist.

29. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 25 bis 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat innen und/oder außen beschichtet ist.

30. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 24 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht zumindest eine Barrierschicht umfasst.

31. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht mehrere Schichten umfasst.

32. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 30 oder 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Funktionsschicht eine Haftvermittlerschicht aufweist.

33. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht zumindest eine Schicht aus einem Metalloxid umfasst.

34. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht zumindest eine Schicht aus SiO_x und/oder Al_xO_y und/oder TiO_x umfasst.

35. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht zumindest eine Schicht aus einem siliziumorganischen Polymer umfasst.

36. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht sequentiell angeordnete organischen Polymerschichten und anorganischen Oxidschichten umfasst.

37. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht amorphen Kohlenstoff umfasst.

38. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 30 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht diamantartigen Kohlenstoff (DLC) umfasst.

39. Beschichtetes Substrat nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Band oder eine Folie ist.

40. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 24 bis 39, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit einem Verfahren gemäß einer der Ansprüche 1 bis 23 herstellbar ist.

41. Beschichtetes Substrat nach einem der Ansprüche 24 bis 38 oder 40, gekennzeichnet durch seine Verwendung als Flasche für Kohlensäure enthaltende Getränke.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen