



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 017 236 A1** 2005.10.20

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 017 236.6**

(22) Anmeldetag: **05.04.2004**

(43) Offenlegungstag: **20.10.2005**

(51) Int Cl.7: **C23C 16/511**
B32B 27/06

(71) Anmelder:

SCHOTT AG, 55122 Mainz, DE

(74) Vertreter:

Blumbach Zinngrebe, 65187 Wiesbaden

(72) Erfinder:

**Behle, Stephan, Dr., 55278 Hahnheim, DE; Bicker,
Matthias, Dr., 55126 Mainz, DE**

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

DE 102 58 681 A1

DE 102 58 680 A1

DE 102 58 678 A1

DE 44 38 359 A1

US2003/02 15 652 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verbundmaterial mit verbesserter chemischer Beständigkeit**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial mit einem Substrat, einer organischen Haftvermittlerschicht, einer anorganischen Barrierschicht und einer organischen Schutzschicht mit chemischer Barrierewirkung sowie ein Verfahren zur Herstellung des Verbundmaterials.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verbundmaterial bestehend aus einem Substrat und einem, zumindest auf einer Seite des Substratmaterials aufgebracht, Barrierschichtsystem mit verbesserter chemischer Beständigkeit sowie ein Verfahren zum Herstellen des Verbundmaterials.

Stand der Technik

Beschreibung

[0002] Kostengünstigen Massenkunststoffen können die selben Eigenschaften wie teure Spezialkunststoffe oder andere aufwendige Verpackungsmaterialien wie beispielsweise Glas erreichen, wenn deren Durchlässigkeit für Gase und Flüssigkeiten herabgesetzt werden kann und diese vor chemischen Angriffen oder W-Strahlung geschützt werden können.

[0003] Es sind daher vielfältigste Versuche unternommen worden, die Diffusionssperwirkung von Kunststoffen durch entsprechende Barrierebeschichtungen zu verbessern. Dazu ist seit langem das Abscheiden dünner SiO_x -Beschichtungen oder SiO_x -Beschichtungssysteme auf Polymersubstraten interessant, um deren Durchlässigkeit vor allem für Sauerstoff und Wasserdampf zu reduzieren und insbesondere dabei gleichzeitig die Transparenz des Materials zu erhalten.

[0004] 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 Plasma unterstützter CVD Verfahren (Chemical Vapor Deposition) auf das polymere Substrat aufgebracht werden, als sehr geeignet erwiesen.

[0005] Die Plasma unterstützte CVD Technologie, insbesondere die Plasmapolymerisation, 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 siliziumorganische Precursor wie HMDSO-Precursor (hexamethyldisiloxane) oder HMDSN-Precursor (hexamethyldisilazan) 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 unter Zufuhr von Sauerstoff als Prozessgas eine Barrierebeschichtung auf der Innenfläche eines Kunststoffbehälters erzeugt wird.

[0006] Solche glasähnliche Barriereeinzel-schichten haben zwar gute Barriereigenschaften, jedoch den Nachteil, dass sie nicht optimal auf polymeren Subst-

raten, wie beispielsweise Kunststoffen, haften und relativ spröde werden.

[0007] Zur Erhöhung der Haftung von Barrierebeschichtungen ist es beispielsweise aus der WO 01/10725 A1, der DE 198 49 205 A1, EP 0 997 551 A2, der WO 03/100120, DE 102 58 681 A1 und JP(B2) 2526766 bekannt, sogenannte Haftvermittlerschichten zwischen Substrat und Barrierschicht aufzubringen. Die JP(B2) 2526766 und WO 03/100120 beschreiben beispielsweise eine organische Haftvermittlerschicht aus einem Polymer aus Silizium, Sauerstoff und Kohlenstoff und einer anorganischen Siliziumoxid-Barrierschicht. Die siliziumorganische Haftvermittlerschicht bewirkt dabei die gute Haftung zwischen einem organischem Substrat und der glasartigen Barrierschicht. Die DE 102 58 681 A1 und WO 03/100120 beschreiben geeignete Plasma unterstützte CVD-Verfahren zur Herstellung eines solchen Schichtsystems.

[0008] Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass solche glasartigen Barrierschichten nur eine zeitlich begrenzte chemische Beständigkeit besitzen, wobei deren hydrolytische, alkalische als auch, im gewissen pH-Bereich, saure Beständigkeit eingeschränkt ist. Allgemein ist von Glas bekannt, dass alkalische und auch neutrale Lösungen die Oberfläche "anätzen", d.h. die alkalische und hydrolytische Beständigkeit ist eingeschränkt. Dieses kommt bei dünnen Schichten noch stärker zum tragen, weil diese mehr "Defekte" aufweisen. Beispielsweise wird, bei längerer Lagerdauer (mehrere Wochen) einer Flüssigkeiten mit einem pH-Bereich zwischen 5 und 8 in einem Kunststoffbehälter mit einer herkömmlichen Barrierebeschichtung, die Beschichtung auf dem Kunststoffbehälter flächenhaft chemisch angegriffen. Damit verbunden wurde ein Nachlassen der Barrierewirkung der Beschichtung beobachtet.

Aufgabenstellung

[0009] Es ist nunmehr Aufgabe der Erfindung, ein Verbundmaterial sowie ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundmaterials bereitzustellen, das sich durch eine gute Haftung und Barrierewirkung sowie eine verbesserte chemische Beständigkeit der Beschichtung auszeichnet.

[0010] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verbundmaterial gemäß Anspruch 1 sowie ein Verfahren gemäß Anspruch 22 gelöst.

[0011] Das erfindungsgemäße Verbundmaterial umfasst ein Substrat, eine auf dem Substrat befindliche organische Haftvermittlerschicht aus einer Kohlenstoff enthaltenden Metallverbindung, eine auf der Haftvermittlerschicht befindliche anorganischen Barrierschicht und eine auf der Barrierschicht befindliche organische Schutzschicht aus einer mindesten

10% Kohlenstoff enthaltenden Verbindung.

[0012] Die Schutzschicht ist eine Schicht mit Barriere Wirkung gegen chemische Angriffe von Substanzen und weist vorzugsweise hydrophobe Eigenschaften auf.

[0013] Die Lagerbeständigkeit und Temperaturbeständigkeit des Substrates gegenüber Lösungsmitteln, insbesondere wässrigen Lösungen wird insbesondere durch die organische Schutzschicht deutlich verbessert, insbesondere für Substrate aus Kunststoff, welche in Kontakt mit Lebensmitteln, Chemikalien oder pharmazeutischen Produkten stehen.

[0014] Das erfindungsgemäßen Verbundmaterial weist eine verbesserte hydrolytische und/oder basische und/oder saure Beständigkeit, vorzugsweise im pH-Bereich 2–10, besonders bevorzugt pH-Bereich 5–8 auf.

[0015] Derartige Substrate umfassen vorzugsweise eines oder mehrere der nachfolgenden Materialien: polycyclische Kohlenwasserstoffe, Polycarbonate, Polyester, Polyethylenterphthalate, Polystyrol, Polyethylen, insbesondere HDPE, Polypropylen, Polyolefin, Polymethylmetacrylat und/oder PES.

[0016] Das Verbundmaterial ist in einer vorteilhaften Ausführungsform ein Hohlkörper, insbesondere ein Behältnis zur Aufbewahrung flüssiger Substanzen. Um insbesondere vor chemischen Angriffen der flüssigen Substanzen einen Schutz zu gewährleisten, ist der Hohlkörper von innen beschichtet.

[0017] Die Schutzschicht umfasst in einer bevorzugten Ausführungsform eine amorphe Kohlenwasserstoffverbindung.

[0018] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die organische Schutzschicht eine Metallverbindung.

[0019] Die Haftvermittlerschicht und/oder die Barrierschicht und/oder die Schutzschicht umfassen in bevorzugten Ausführungsformen Metalloxydverbindungen, insbesondere Metalloxydverbindungen aus Silizium, Aluminium oder Titanium, welche als transparente Schichten abgeschieden werden können. Dies ist insbesondere für Beschichtungen von Verpackungen oder Behältnissen in der Lebensmittelindustrie erwünscht.

[0020] Es sind aber auch ebenso Metallnitrid- oder

Metalloxydnitridverbindungen, insbesondere aus Silizium möglich.

[0021] Für einen effektiven Verfahrensablauf in einem Plasma unterstützten CVD-Verfahren ist es von besonderem Vorteil, wenn die Haftvermittlerschicht und die Schutzschicht Metall- und/oder Metalloxydverbindungen aufweisen, welche die gleichen Metalle umfassen. Außerdem kann die Barrierschicht ebenfalls Metall- und/oder Metalloxydverbindungen umfassen, welche die gleichen Metalle aufweisen wie die Haftvermittlerschicht und die Schutzschicht.

[0022] Insbesondere organische Haftvermittler- und Schutzschichten aus Siliziumoxyd und dazwischen liegende anorganische Barrierschichten aus Siliziumoxyd bieten eine optimale Haftung auf Kunststoffsubstraten und sehr gute und langfristige, chemisch resistente Barriere Wirkungen. Die organische Haftvermittlerschicht besteht dazu aus SiO_xC_y mit $1,0 \leq x \leq 2,8$ und $0,1 \leq y \leq 2,8$; die Barrierschicht aus SiO_x mit $1,0 \leq x \leq 2,8$ und die Schutzschicht aus SiO_xC_y mit $1,0 \leq x \leq 2,8$ und $0,1 \leq y \leq 2,8$.

[0023] Als besonders optimal haben sich Verbundmaterialien aus Kunststoff mit einer Haftvermittlerschicht aus SiO_xC_y mit $1,1 \leq x \leq 2,0$ und $0,5 \leq y \leq 2,0$; mit einer Barrierschicht aus SiO_x mit $1,5 \leq x \leq 2,5$ vorzugsweise mit $1,7 \leq x \leq 2,4$ und mit einer Schutzschicht aus SiO_xC_y mit $1,1 \leq x \leq 2,0$ und $0,5 \leq y \leq 2,0$ erwiesen.

[0024] Die Haftvermittlerschicht weist eine Dicke von 0,5 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 5 bis 50 nm auf, die Barrierschicht eine Dicke von 0,5 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 5 bis 50 nm auf und die Schutzschicht eine Dicke von wenigstens einer molekularen Monolage, vorzugsweise von von 0,5 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 5 bis 50 nm auf.

[0025] Für eine ausreichende Barriere Wirkung und Schutzfunktion gegen chemische Angriffe sollte die Gesamtschichtdicke 50 bis 100 nm betragen. Derartige Beschichtungen weisen neben guten Barriere- und Schutz Eigenschaften auch eine hohe Flexibilität auf. Des weiteren können bei derartig dünnen Schichten insbesondere auch intrinsische Spannungen, die zu einem Abplatzen der Schichten führen können, vermieden werden.

[0026] Für einen optimalen Schichtverbund kann von der Haftvermittler- zur Barrierschicht ein Übergangsbereich ausgebildet sein, in welchem der Kohlenstoffanteil graduell abnimmt und/oder von der Barrierschicht zur Schutzschicht ein Übergangsbereich ausgebildet sein, in welchem der Kohlenstoffanteil graduell zunimmt.

[0027] Das erfindungsgemäße Verbundsubstrat ist

mit einem Plasma unterstütztem CVD-Verfahren herstellbar. Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung des Verbundsubstrates umfasst die nachfolgenden Schritte:

- zumindest ein Substrat wird in eine Vakuumkammer eingebracht,
- die Vakuumkammer und/oder das Substrat werden evakuiert,
- in die Vakuumkammer wird ein erstes Prozessgas, welches zumindest ein Metall und Kohlenstoff umfasst, und ein erstes Reaktionsgas eingeleitet und mittels Einleitung elektromagnetischer Energie ein Plasma erzeugt, wodurch auf dem Substrat eine organische Haftvermittlerschicht aus einer Kohlenstoff enthaltenden Metallverbindung abgeschieden wird,
- in die Vakuumkammer wird ein zweites Prozessgas, welches zumindest ein Metall umfasst, und ein zweites Reaktionsgas eingeleitet und mittels Einleitung elektromagnetischer Energie ein Plasma erzeugt, wodurch auf dem Substrat eine anorganische Barrierschicht aus einer Metallverbindung abgeschieden wird,
- in die Vakuumkammer wird ein drittes Prozessgas, welches zumindest Kohlenstoff umfasst, und ein drittes Reaktionsgas eingeleitet und mittels Einleitung elektromagnetischer Energie ein Plasma erzeugt, wodurch auf dem Substrat eine Schutzschicht aus einer mindestens 10% Kohlenstoff enthaltenden Verbindung abgeschieden wird,
- die Vakuumkammer wird belüftet und
- das Verbundmaterial wird entnommen.

[0028] Die Einleitung elektromagnetischer Energie erfolgt bevorzugt durch Einkoppeln von Mikrowellenenergie, insbesondere durch Einkoppeln von gepulster Mikrowellenenergie. Die gepulste Prozessführung erlaubt eine schnelle und präzise Prozessführung, ermöglicht das Abscheiden sehr dünner, gleichmäßiger Schichten und das Einstellen exakter Mengenverhältnisse in den Schichten.

[0029] In bevorzugten Ausführungsformen werden durch die Mikrowellenpulse Moden, insbesondere TE oder TEM-Moden im Plasma angeregt, wobei Substrate beliebiger Geometrien gleichmäßig beschichtet werden können. Typische Pulsdauern liegen zwischen 0,4 und 5 ms, die Pulspausen im Bereich von 10 bis 300 ms.

[0030] Die Vorteile der erfindungsgemäßen Beschichtung mit Hilfe von Pulsen liegt in der geringen Wärmebelastung des Kunststoffsubstrats. Des Weiteren kann innerhalb der Pulspausen ein vollständiger Gasaustausch durchgeführt werden, so dass zu Beginn des nächsten Mikrowellenpulses stets eine ideale Gaszusammensetzung vorliegt.

[0031] Ein weiterer Vorteil der Plasmaanregung mit

Hilfe von Mikrowellen, d.h. einer Frequenz von 300–400 MHz, insbesondere 90–3000 MHz, gegenüber einer Anregung mit Hochfrequenz (HF), ist insbesondere, die bei Anregung mit Mikrowellen dünnere Randschicht. In einer dünnen Randschicht können die Ionen des Plasmas nur wenig Energie aufnehmen, so dass diese nur mit geringer kinetischer Energie auf das zu beschichtende Substrat treffen und dort nur geringe Zerstörungen, beispielsweise aufgrund von Hitzeeintrag oder Aufladung, auslösen können. Aufgrund dieser Vorteile kann das Plasma bei Mikrowellen mit wesentlich höheren Leistungen und höheren Drücken betrieben werden, wodurch sich beispielsweise Vorteile in der Abscheiderate ergeben.

[0032] Durch geeignete Wahl von Pulsdauer und Pulspause kann die Erwärmung der Proben während der Beschichtung gezielt beeinflusst werden. Es können bei 1000 W Mikrowellenleistung, bei Pulsdauern von 0,5 ms und Pulspausen von 200 ms Heizraten von kleiner als 0,3°C/s erzielt werden. Gerade für die Beschichtung von Kunststoffen ist dieses von Vorteil, weil viele Kunststoffe, wie zum Beispiel PET, schon bei Temperaturen oberhalb von 80°C sich verformen und kristallisieren, wodurch Rißbildung in der Schicht entstehen kann oder die Schicht vom Kunststoffsubstrat abplatzen kann.

[0033] Die Einkopplung der Mikrowellenenergie erfolgt beispielsweise über Antennen, Schlitze oder dielektrische Fenster.

[0034] Zur Erzeugung der organischen Haftvermittlerschicht auf dem Substrat wird vorzugsweise ein erstes Prozessgas aus einer siliziumorganischen Verbindung, insbesondere HMDSO (Hexamethyldisiloxan) oder HMDSN (Hexamethyldisilazan) und Sauerstoff eingeleitet.

[0035] Zur Erzeugung der anorganischen Barrierschicht auf der Haftvermittlerschicht wird vorzugsweise ein zweites Prozessgas aus einer Silizium umfassende Verbindung, insbesondere HMDSO (Hexamethyldisiloxan) oder HMDSN (Hexamethyldisilazan) und Sauerstoff eingeleitet.

[0036] Zur Erzeugung der organischen Schutzschicht auf der Barrierschicht wird vorzugsweise ein drittes Prozessgas aus einer siliziumorganischen Verbindung, insbesondere HMDSO (Hexamethyldisiloxan) oder HMDSN (Hexamethyldisilazan) und Sauerstoff, eingeleitet.

[0037] Die Erzeugung der organischen Schutzschicht ist in einer weiteren vorteilhaften Ausführung ebenfalls mit einem Prozessgas aus einer Kohlenwasserstoff-Verbindung, insbesondere Acetylen umfassend möglich.

[0038] Die Mengenverhältnisse von Silizium:Sauerstoff:Kohlenstoff der Haftvermittler- und Schutzschicht und das Mengenverhältnis von Silizium:Sauerstoff der Barrierschicht, wie diese beispielsweise in der oben beschriebenen Ausführungsform eines Verbundsubstrates beschrieben sind, und weitere Schichteigenschaften, die beispielsweise die Morphologie der Schichten betreffen, können vorzugsweise über die Einstellung von Prozessparametern, insbesondere durch Einstellung der Parameter der elektromagnetischen Energie und/oder Strömungsparameter eingestellt werden.

[0039] Diese umfassen bevorzugt bei Anregung mit ungeladener Mikrowellenenergie die mittlere Leistung der Mikrowellenenergie und bei gepulster Anregung die Einstellung von Pulsleistung, Pulsdauer und Pulspause der Mikrowellenenergie.

[0040] Ein flexible, genaue und effektive Prozessführung und Einstellung von Prozessparametern zur Herstellung des Verbundsubstrates ist beispielsweise mit Verfahren auf Rundläuferanlagen gemäß den Patentanmeldungen WO 03/100120 A2, WO 03/100121 A2, WO 03/100122 und WO 03/100129 möglich, deren Offenbarungsgehalt vollumfänglich mit aufgenommen wird.

[0041] Alternativ zur Beschichtung von Hohlkörpern ist gemäß der Erfindung auch die Beschichtung von flächenförmigen Substraten, beispielsweise von Folien möglich.

Ausführungsbeispiel

[0042] Nachfolgend soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden:

a) Beschichtung einer PET-Flasche mit Haftvermittler-, Barriere- und Schutzschicht:

Eine Flasche aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einem Füllvolumen von 0,28 l wird in eine Vakuumkammer eingebracht und außenseitig auf einen Druck von 50 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,1 mbar abgepumpt.

[0043] Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,45 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und HMDSO mit einer HMDSO-Konzentration von 30% geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 9 kW, einer Pulsdauer von 0,3 ms, Pulspausen von 20 ms und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet.

[0044] Während einer Zeit von 1,3 Sekunden wird der Behälter innenseitig mit einer Haftvermittlerschicht von 20 nm $\text{SiO}_{1,5}\text{C}_{1,3}$ beschichtet.

[0045] Anschließend wird in den Innenraum der Fla-

sche bei einem Druck von 0,45 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und HMDSN mit einer HMDSN-Konzentration von 1,4% geleitet. Der Precursorwechsel erfolgt in einer Gaswechsepause, es wird weiterhin gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 0,9 kW, einer Pulsdauer von 0,2 ms, einer Pulspause von 50 ms und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet. Während einer Zeit von 3,5 Sekunden wird der Behälter innenseitig mit einer anorganischen Barrierschicht mit einer Dicke von 15 nm $\text{SiO}_{2,1}$ beschichtet.

[0046] Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,5 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und HMDSO mit einer HMDSO-Konzentration von 40% geleitet. Der Precursorwechsel erfolgt wieder in einer Gaswechsepause und es wird weiterhin gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 0,9 kW, einer Pulsdauer von 0,2 ms, einer Pulspause von 25 ms und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet.

[0047] Während einer Zeit von 2 Sekunden wird der Behälter innenseitig mit einer organischen Schutzschicht 50 nm $\text{SiO}_{1,2}\text{C}_{1,6}$ beschichtet.

[0048] Unmittelbar darauf wird die Flasche begast und ausgebaut.

b) Beschichtung einer PET-Flasche mit Haftvermittler- und Barrierschicht:

Eine Flasche aus Polyethylenterephthalat (PET) mit einem Füllvolumen von 0,28 l wird in eine Vakuumkammer eingebracht und außenseitig auf einen Druck von 50 mbar evakuiert und innenseitig zunächst auf einen Basisdruck niedriger als 0,1 mbar abgepumpt.

[0049] Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,45 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und HMDSO mit einer HMDSO-Konzentration von 30% geleitet. Dann wird gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 9 kW, einer Pulsdauer von 0,3 ms, Pulspausen von 20 ms und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet.

[0050] Während einer Zeit von 1,3 Sekunden wird der Behälter innenseitig mit einer Haftvermittlerschicht von 20 nm $\text{SiO}_{1,5}\text{C}_{1,3}$ beschichtet.

[0051] Anschließend wird in den Innenraum der Flasche bei einem Druck von 0,45 mbar ein Gemisch aus Sauerstoff und HMDSN mit einer HMDSN-Konzentration von 1,4% geleitet. Der Precursorwechsel erfolgt in einer Gaswechsepause, es wird weiterhin gepulste Mikrowellenenergie mit einer Pulsleistung von 0,9 kW, einer Pulsdauer von 0,2 ms, einer Pulspause von 50 ms und einer Frequenz von 2,45 GHz eingekoppelt und ein Plasma im Behälter gezündet.

[0052] Während einer Zeit von 3,5 Sekunden wird der Behälter innenseitig mit einer anorganischen Barrierschicht mit einer Dicke von 15 nm $\text{SiO}_{2,1}$ beschichtet.

[0053] Unmittelbar darauf wird die Flasche begast und ausgebaut.

Vergleich der Flaschen a) und b):

[0054] In einem Lagertest werden die beschichteten Flaschen a) und b) mit Wasser, pH-Wert 6,4 befüllt. Nach einer Lagerung von 1 Woche bei einer Temperatur von 60°C werden die Flaschen entleert und die O_2 -Permeation wird gemessen.

[0055] Flaschen der Variante b) weisen eine Sauerstoff-Permeation von 0,10 $\text{cm}^3/\text{Pckg d bar auf}$, was fast gleich der Permeation von unbeschichteten Flaschen von 0,111 $\text{cm}^3/\text{Pckg d bar}$ entspricht.

[0056] Dagegen weisen Flaschen der Variante a) nach gleicher Lagerung eine Sauerstoff-Permeation von 0,018 $\text{cm}^3/\text{Pckg d bar auf}$, was einem Sauerstoff-Barriere-Verbesserungsfaktor von 6,3 entspricht.

[0057] Da beide Varianten a) und b) direkt nach Beschichtung eine hohe Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff aufweisen, ergibt sich, dass Variante b) nicht lagerbeständig bei pH 6,4 ist, während Variante a) aufgrund der zusätzlichen, organischen und chemisch beständigeren Schutzschicht bei Befüllung mit Flüssigkeiten mit einem pH-Wert von 6,4 lagerbeständig ist.

Patentansprüche

1. Verbundmaterial umfassend ein Substrat, eine auf dem Substrat befindliche organische Haftvermittlerschicht aus einer Kohlenstoff enthaltenden Metallverbindung, eine auf der Haftvermittlerschicht befindliche anorganischen Barrierschicht aus einer Metallverbindung und eine auf der Barrierschicht befindliche organische Schutzschicht mit chemischer Barrierewirkung aus einer mindestens 10% Kohlenstoff enthaltenden Verbindung.

2. Verbundmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat einen Kunststoff umfasst.

3. Verbundmaterial nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Kunststoff eines oder mehrere der nachfolgenden Materialien:

polycyclische Kohlenwasserstoffe
Polycarbonate
Polyester
Polyethylenterphthalate
Polystyrol

Polyethylen, insbesondere HDPE
Polypropylen
Polyolefin
Polymethylmetacrylat und/oder
PES umfasst.

4. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ein Hohlkörper ist.

5. Verbundmaterial nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlkörper von innen beschichtet ist.

6. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht eine amorphe Kohlenwasserstoffverbindung umfasst.

7. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht eine Metallverbindung, insbesondere eine Metalloxidverbindung umfasst.

8. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftvermittlerschicht und/oder die Barrierschicht Metalloxidverbindungen umfassen.

9. Verbundmaterial nach Anspruch 7 und 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftvermittlerschicht und die Schutzschicht Metalloxidverbindungen aufweisen, welche die gleichen Metalle umfassen.

10. Verbundmaterial nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht Metalloxidverbindungen umfasst, welche die gleichen Metalle aufweisen wie die Haftvermittlerschicht und die Schutzschicht.

11. Verbundmaterial nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftvermittlerschicht SiO_xC_y mit $1,0 \leq x \leq 2,8$ und $0,1 \leq y \leq 2,8$; die Barrierschicht SiO_x mit $1,0 \leq x \leq 2,8$ und die Schutzschicht SiO_xC_y mit $1,0 \leq x \leq 2,8$ und $0,1 \leq y \leq 2,8$ umfasst.

12. Verbundmaterial nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftvermittlerschicht SiO_xC_y mit $1,1 \leq x \leq 2,0$ und $0,5 \leq y \leq 2,0$; die Barrierschicht SiO_x mit $1,5 \leq x \leq 2,5$ vorzugsweise mit $1,7 \leq x \leq 2,4$ und die Schutzschicht SiO_xC_y mit $1,1 \leq x \leq 2,0$ und $0,5 \leq y \leq 2,0$ umfasst.

13. Verbundmaterial nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstoffgehalt der Schutzschicht größer oder gleich dem Kohlen-

stoffgehalt der Haftvermittlerschicht ist.

14. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Haftvermittlerschicht eine Dicke von 0,5 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 5 bis 50 nm aufweist.

15. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Barrierschicht eine Dicke von 0,5 bis 500 nm, besonders bevorzugt von 5 bis 50 nm aufweist.

16. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht eine Dicke von wenigstens einer monomolekularen Lage, vorzugsweise von 0,5 nm bis 500 nm, insbesondere von 2 nm bis 100 nm aufweist.

17. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht eine chemische Beständigkeit, insbesondere eine hydrolytische und/oder basische und/oder saure Beständigkeit aufweist.

18. Verbundmaterial nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht eine chemische Beständigkeit im pH-Bereich von 2 bis 10, insbesondere im ph-Bereich von 5 bis 8 aufweist.

19. Verbundmaterial nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht hydrophobe Eigenschaften aufweist.

20. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass von der Haftvermittler- zur Barrierschicht ein Übergangsbereich ausgebildet ist, in welchem der Kohlenstoffanteil graduell abnimmt.

21. Verbundmaterial nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass von der Barrierschicht zur Schutzschicht ein Übergangsbereich ausgebildet ist, in welchem der Kohlenstoffanteil graduell zunimmt.

22. Verfahren zum Herstellen eines Verbundmaterials gemäß der Ansprüche 1 bis 21 mit nachfolgenden Schritten:

- zumindest ein Substrat wird in eine Vakuumkammer eingebracht,
- die Vakuumkammer und/oder das Substrat werden evakuiert,
- in die Vakuumkammer wird ein erstes Prozessgas, welches zumindest ein Metall und Kohlenstoff umfasst, und ein erstes Reaktionsgas eingeleitet und mittels Einleitung elektromagnetischer Energie ein Plasma erzeugt, wodurch auf dem Substrat eine organische Haftvermittlerschicht aus einer Kohlenstoff enthaltenden Metallverbindung abgeschieden wird,

- in die Vakuumkammer wird ein zweites Prozessgas, welches zumindest ein Metall umfasst, und ein zweites Reaktionsgas eingeleitet und mittels Einleitung elektromagnetischer Energie ein Plasma erzeugt, wodurch auf dem Substrat eine Barrierschicht aus einer Metallverbindung abgeschieden wird,

- in die Vakuumkammer wird ein drittes Prozessgas, welches zumindest Kohlenstoff umfasst, und ein drittes Reaktionsgas eingeleitet und mittels Einleitung elektromagnetischer Energie ein Plasma erzeugt, wodurch auf dem Substrat eine Schutzschicht aus einer mindestens 10% Kohlenstoff enthaltenden Verbindung abgeschieden wird,
- die Vakuumkammer wird belüftet und
- das Verbundmaterial wird entnommen.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Einleitung elektromagnetischer Energie das Einkoppeln von Mikrowellenenergie umfasst.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Einleitung elektromagnetischer Energie das Einkoppeln von gepulster Mikrowellenenergie umfasst.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenpulse im Frequenzbereich von 900 bis 3000 MHz, insbesondere von 300 bis 400 MHz, liegen.

26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Mikrowellenpulse Moden, insbesondere TE oder TEM-Moden im Plasma angeregt werden.

27. Verfahren nach Anspruch 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikrowellenenergie über Antennen, Schlitze oder dielektrische Fenster eingekoppelt wird.

28. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 22 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass als erstes Prozessgas zumindest eine siliziumorganische Verbindung eingeleitet wird.

29. Verfahren nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass als erstes Prozessgas Hexamethyldisiloxan oder Hexamethyldisilazan, vorzugsweise als Gemisch mit Sauerstoff eingeleitet wird.

30. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 22 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass als zweites Prozessgas zumindest eine siliziumorganische Verbindung eingeleitet wird.

31. Verfahren nach Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass als zweites Prozessgas Hexamethyldisiloxan oder Hexamethyldisilazan, vorzugsweise

se als Gemisch mit Sauerstoff eingeleitet wird.

32. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 22 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass als drittes Prozessgas zumindest eine siliziumorganische Verbindung eingeleitet wird.

33. Verfahren nach Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass als drittes Prozessgas Hexamethyldisiloxan oder Hexamethyldisilazan, vorzugsweise als Gemisch mit Sauerstoff eingeleitet wird.

34. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 22 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass als drittes Prozessgas eine Kohlenwasserstoff-Verbindung eingeleitet wird.

35. Verfahren nach Anspruch 34, dadurch gekennzeichnet, dass als drittes Prozessgas ein Acetylen aufweisendes Gas eingeleitet wird.

36. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 22 bis 35, dadurch gekennzeichnet, dass als Reaktionsgas O_2 , N_2 oder $N_2 + NH_3$ eingeleitet wird.

37. Verfahren nach Anspruch 29, 31, 33 und 36, dadurch gekennzeichnet, dass als erstes, zweites und drittes Reaktionsgas O_2 eingeleitet wird.

38. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 28 bis 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Mengenverhältnisse von Silizium:Sauerstoff:Kohlenstoff der Haftvermittler- und/oder Schutzschicht und das Mengenverhältnis von Silizium:Sauerstoff der Barrierschicht über die Einstellung von Prozessparametern eingestellt werden.

39. Verfahren nach Anspruch 38, dass die Mengenverhältnisse durch Einstellung der Parameter der elektromagnetischen Energie und/oder Strömungsparameter eingestellt werden.

40. Verfahren nach Anspruch 39, dass die Mengenverhältnisse bei ungepulster Mikrowellenenergie durch Einstellung der mittlere Leistung der Mikrowellenenergie eingestellt werden.

41. Verfahren nach Anspruch 39, dass die Mengenverhältnisse bei gepulster Mikrowellenenergie durch Einstellung von Pulsleistung, Pulsdauer, Puls-pause der Mikrowellenenergie eingestellt werden.

42. Verbundmaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 21, gekennzeichnet durch seine Verwendung als Verpackungsmaterial mit chemischer Beständigkeit für Flüssigkeiten im pH-Bereich 2 bis 10, insbesondere im pH-Bereich 5 bis 8.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen