

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4383402号
(P4383402)

(45) 発行日 平成21年12月16日(2009.12.16)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int. Cl.	F I
C 2 3 C 16/27 (2006.01)	C 2 3 C 16/27
C 0 8 J 7/06 (2006.01)	C 0 8 J 7/06 C E S Z
B 6 5 D 23/02 (2006.01)	C 0 8 J 7/06 C F D
B 6 5 D 23/08 (2006.01)	B 6 5 D 23/02 Z
B 6 5 D 25/34 (2006.01)	B 6 5 D 23/08 B

請求項の数 6 外国語出願 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-291021 (P2005-291021)	(73) 特許権者	500370481
(22) 出願日	平成17年10月4日(2005.10.4)		シデル
(62) 分割の表示	特願2000-540946 (P2000-540946) の分割		フランス国、エフー76930・オクトウ ビル・シユール・メール、アブニユ・ドウ ・ラ・パトルイユ・ドウ・フランス (番地 なし)
原出願日	平成11年3月25日(1999.3.25)	(74) 代理人	100062007
(65) 公開番号	特開2006-63452 (P2006-63452A)		弁理士 川口 義雄
(43) 公開日	平成18年3月9日(2006.3.9)	(74) 代理人	100114188
審査請求日	平成18年1月19日(2006.1.19)		弁理士 小野 誠
(31) 優先権主張番号	98/03824	(74) 代理人	100119253
(32) 優先日	平成10年3月27日(1998.3.27)		弁理士 金山 賢教
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 バリヤ効果材料を被覆した容器、その製造方法および装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電磁波によって励起されたプラズマを使用して、バリヤ効果を有する材料と、製造する容器の形状に一致した基材を形成するポリマー材料から形成された異なる材料からなる容器を形成する方法であって、基材を形成する前記ポリマー材料が、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料を含むバリヤ効果を有する材料で被覆され、

- 前記基材を形成するポリマー材料からなる容器ブランク(18)をエンクロージャ(2)内に配置するステップであって、エンクロージャ中には真空が作り出される、前記配置するステップと、

- 少なくとも1つの炭素前駆体を、前記ブランクの内側に真空が作り出されるのと同時に、反応チャンバ(18)を構成する容器ブランク(18)内に注入するステップであって、ブランクの内側と外側との間の圧力差を減少させるために、真空が同時にエンクロージャ内へと作り出され、前記炭素前駆体は、10 mbarより低い圧力で気体状態で注入され、炭素前駆体は、アルカン化合物、アルケン化合物、アルキン化合物および芳香族化合物またはそれらの2つ以上の組み合わせからなるグループから選択される、前記注入するステップと、

- ブランクの内側だけにプラズマを発生させるのに十分な比較的低い電力で、UHF帯域のマイクロ波を容器ブランク内で同時に電磁励起するステップであって、プラズマは、ガラス転移温度より低い温度に基材を形成するポリマーを維持しながら、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料を容器ブランクの内側表面に堆積させる温度条件下にある

10

20

、前記電磁励起するステップとを備え、

前記ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料が、 CH^3 、 CH^2 、 CH 結合が、それぞれ25、60および15の比率であり、且つ電子状態 sp^3 、 sp^2 、 sp の比率がそれぞれ53、45および2である材料である、方法。

【請求項2】

前記エンクロージャ(2)の横方向の寸法が、前記容器ブランクと密接に一致するように前記容器ブランク(18)の本体の寸法に近似しているため、前記エンクロージャに真空を作りやすくなる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記気体炭素前駆体が、1mbarよりも低い圧力で注入される、請求項1記載の方法

10

【請求項4】

ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の内側の被覆が形成される前に、自然酸素を発生させるために酸素プラズマが前記容器ブランク(18)内に形成されることによって、前記容器ブランクを清浄する、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の内側の被覆が形成される前に、殺菌剤が前記容器ブランク(18)内で霧状にされ、その後酸素プラズマが形成されることによって、バクテリア汚染を減少させるために高度に還元性の媒質を生成させる、請求項1に記載の方法。

20

【請求項6】

容器が、ボトルまたはフラスコである、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、バリア効果を生ずる材料とポリマー材料から形成された異なる材料からなる構造を有する、ボトルまたはフラスコなどの容器に関する。

【背景技術】

【0002】

PETなどのポリマー材料からなる容器の欠点は、これらの容器が、ある種の気体、特に酸素および二酸化炭素に対して不透過性でない点である。

30

【0003】

このことは、何故、ポリマー物質を通して炭酸飲料の二酸化炭素が空気へと徐々に失われるかの理由である。PETボトルに含まれる炭酸液体の貯蔵寿命が、販売に適した期間という点では数週間以内か、または最長でも少ない月数(例えば、4~6ヶ月間)以内となる。

【0004】

また、このことは、いかにして、空気中の酸素がポリマー材料を貫き、容器内にある液体と接触するかの理由でもあり、その特性の悪化に伴われる酸化の危険性が生じる。PETから形成されビールを充填したボトルの貯蔵寿命が、販売に適した期間という点では数週間(例えば、2~5週間)以内となる。

40

【0005】

この問題に対する既知のアプローチは、より強力なバリア効果を有する材料層のライニングをポリマー壁に施して、容器の形成に使用するポリマー物質がもつ自然のバリア効果を高めることである。

【0006】

したがって、脂肪族ポリアミドおよび/または異なる物質からなる混合物を主成分とする材料など、複数の層で合成材料をこの目的で使用することがこれまで提案されてきた。容器は多層構造からなるプリフォームを用いて形成され、このプリフォームには、バリア効果を有する材料層が、ポリマー材料(例えば、PET)の少なくとも二層間に配置され

50

ている。このようにして形成されたビールボトルの貯蔵寿命は、かなり長いものとなる（例えば、最長12ヶ月）。

【0007】

しかしながら、このような多層構造の容器の一つの主要な欠点は、層同士が互にくっつかずに剥がれる状態になることである。さらに、プリフォームを作ることと、ブロー成形または延伸ブロー成形によりプリフォームから容器を作るとは、非常に複雑なプロセスであり、ある程度の対策を講じなければならないことから、容器のコストが上がることになる。

【0008】

別の提案は、P D V Cまたは熱硬化性樹脂として知られる材料など、適切な材料を外側に被覆してポリマー容器を処理することである。しかしながら、その結果得られるバリア効果の利得は、かなり低いままであり、被覆材料があることで、基のポリマー材料をリサイクルしようとする場合困難となる。

【0009】

さらに、上述したすべての既知の解決策では、ポリマー材料（例えば、P E T）が液体と接触した状態にあり、この接触により生じる欠点に対してなんの保護も設けていない。この欠点とは、例えば、ポリマーからある種の成分が液体へ移る可能性や、ポリマーと液体間で化学反応が起き、アセトアルデヒドが液体に移る可能性などがあり、すべての要因が感覚器官に反応する問題を引き起こす可能性がある。

【0010】

また、硬質炭素などのバリア効果を有する材料層を、P E Tなどのポリマーからなる壁にプラズマを用いて適用することがこれまで提案されてきた（米国特許第5,041,303号）。

【0011】

また、欧州特許第0773166号には、容器の壁の内面上にこのような炭素層を形成する可能性が述べられている。

【0012】

当然のごとく、上記に挙げたすべての欠点がこのように堆積させた炭素層で解決されるであろう。

【0013】

しかしながら、硬質炭素またはダイヤモンド様カーボン（D L C）からなる比較的厚い層が必要となる。したがって、このようにして形成された容器の壁は、硬質炭素D L Cからなる内面が非常に剛性のものであり、P E Tなどのポリマー材料からなる外面が高度に変形可能なものとなる。これらの機械的特性は異なるものでありかつ調和しないものであるため、ポリマーと硬質炭素からなる2つの層は離れるかまたは剥がれることになる。

【0014】

一般的に言えば、上述した技術のうちの1つを実行することによって得られるバリア効果を有するポリマー材料は、異なるプロセス特有の複雑性、低生産性、この種の製造方法にかかる高コストによりあまり広く使用されていない。

【特許文献1】米国特許第5,041,303号明細書

【特許文献2】欧州特許第0773166号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明の目的は、実質的に、バリア効果を高めた既知の容器で生じるような上述した問題をすべて同時に解決し、さらに、許容可能な範囲にある経済的条件下であまり複雑でない手段を用いて、内容物を効果的に保護しながら工業生産的な面からみて製造しやすい容器を提案することである。

【課題を解決するための手段】

【0016】

10

20

30

40

50

このため、第1の態様において、本発明は、バリア効果を有する材料とポリマー材料から形成された異なる材料からなるボトルまたはフラスコなどの容器であって、バリア効果を生ずる材料が、ポリマー材料の基材に適用されるポリマー傾向を有したアモルファス炭素材料からなる容器を提案する。この基材は、容器のブランクであるが、すでに容器の最終形状を有するものである。

【0017】

ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料とは、硬質炭素内に見られるCHおよびCH²結合だけでなく、硬質炭素にはないCH³結合も含有する炭素を意味する(大まかに数字を挙げると、CH³、CH²、CHの比率は、硬質炭素ではそれぞれ、0、40、60であり、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素ではそれぞれ、25、60、15であるのに対して、電子状態がsp³、sp²、spの比率は、硬質炭素ではそれぞれ68、30、2であり、ポリマータイプの炭素では、53、45、2である)。

10

【0018】

ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料を選択することによって、硬質炭素またはDLCの剛性により生じた問題が解消され、実際のところ、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料は、硬質炭素よりも実質的に機械的剛性が低く、この材料からなる層の変形力は、PETなどのポリマーのものに匹敵するほどのものである。したがって、本発明により提案されるように、このようなポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料をPETなどのポリマー材料の基材に固着させることで形成する容器は、これらの2つの層が剥がれることなく、通常のレベルでの変形に耐性なものとすることが可能となる。

20

【0019】

実際、物理的、化学的構造から、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料は、これまで使用されてきた硬質炭素よりも分子透過係数が低いものであり、これらが発生するもののバリア効果も完全なものとは言えないと考えられていた。これが、これらの材料が今まで考慮されず、バリア効果を有する層を提供するために硬質炭素またはDLCが用いられてきた一つの理由である。驚くことに、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料で行ったテストによると、ある動作条件下で得られたバリア効果は、炭酸液体または酸化可能な液体をパッケージする際の使用に概して十分に実用的であるものであることが分かった。

【0020】

また、炭素系のナノ組成物(またはDLN)、すなわち、安定化してランダムな相互に交互に重なり合った二重網を有する組成物を用いることも考えられており、そのうちの1つは、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素網であり(a-c:H、最大50%sp³結合)、もう1つは、酸素で安定化されたシリコン網であり(a-Si:o)、さらに、ナノ組成物は金属原子を組み込んでいるものである。

30

【0021】

ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の被覆部分の厚みが、約3000よりも薄く(それを超えてさらに厚みをもたせると、炭素系被覆の機械的剛性が高くなりすぎて、破裂または剥がれる危険性が生じる)、800~1500のものが好ましい。

【0022】

上述した厚さではまだ透明であるが、ポリマータイプのアモルファス炭素の色が琥珀色であるため、紫外線に対して保護しやすくなることに注目されたい(特に、ピール用の保護として)。ある動作条件下で、この保護により生じる紫外線へのバリア効果の程度は、被覆の厚みに左右されるものであり、興味深いことに、周囲光の強度で急激に増大する(暗闇ではファクターは約8であるが、昼間では約30)ことがこれまで分かっている。

40

【0023】

実用的な応用では、PETやPENなど、ポリオレフィンやポリエステルであるポリマー材料は、炭素層が自然の剛性をもつため、その厚みを薄くして使用してもよい。この点に関して、炭酸液体などの気体状の液体の圧力を受けるときに、炭素系の被覆を用いることによって容器の変形が小さくなることにも注目されたい。したがって、容器は安定した

50

形状を保ち、その内側の容積は一定になる。容器内に含まれる液体の組成にまったく変化を生じない。

【0024】

バリヤ効果を有する被覆は、容器のブランクの外側に設けられてもよいが、それでもこの被覆を容器の内側に被覆して、ポリマー材料と容器内に含まれる液体とを分離するのを助けるように設けた方が好ましい。したがって、バリヤ効果が高められ、液体内へのポリマー成分の移動、ポリマーと液体の物質間の化学反応の発生、さらに液体内へのアセトアルデヒドの移動などの防止を可能にする。

【0025】

この点で、本発明により提案されたように形成された容器の基本となる特徴は、自由な化学結合を有するポリマー基材の表面上の炭素原子と、ポリマーと接触し自由な化学結合を有し、ポリマー基材の表面上の炭素の自由結合と結合しやすい炭素材料の原子との間に化学結合をもたらし得るものであることが強調されるべきである。これらの条件下で、炭素材料の被覆は、化学的な極めて強力な結合によってポリマー基材へ結合され、上述したように、炭素材料もポリマー傾向を有することから、強力な化学結合は、それにもかかわらず炭素被覆の相対的な変形能力を伴う。これらの2つの特徴を共に有することによって、硬質炭素やDLCから形成された既知の容器の欠点（特に、層の剥がれ）をもたない構造を提供する。

【0026】

炭素被覆を堆積させるために、ポリマーの表面上の炭素原子と結合できる自由な化学結合を有する炭素原子のプラズマ堆積プロセスを用いることができる。

【0027】

したがって、本発明の第2の態様は、電磁波によって励起されたプラズマを使用して、バリヤ効果を有する材料と、製造する容器の形状に一致した基材を形成するポリマー材料から形成された異なる材料からなるボトルまたはフラスコなどの容器を形成する方法であって、基材を形成するポリマー材料が、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料を備えるバリヤ効果を有する材料で被覆され、

- 上記の基材を形成するポリマー材料からなる容器のブランクがエンクロージャ内に配置されるステップと、

- 少なくとも1つの炭素前駆体が、10mbrよりも低い非常に低い圧力で気体状態で反応チャンバ内に注入され、アルカン、アルケン、アルキンおよび芳香族化合物またはそれらのいくつかの組み合わせから選択されるステップと、

- ガラス転移温度下の温度でポリマーを維持しながら、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料を堆積させる温度条件下で、プラズマを発生させるのに十分な比較的低い電力で、UHF帯域のマイクロ波が反応チャンバ内で同時に電磁励起されるステップとからなることを特徴とする方法に関する。

【0028】

第1の可能な実行方法では、気体炭素前駆体を後に反応チャンバとなるエンクロージャ内に注入する一方で、ポリマーからなる容器のブランクが閉じられることによって、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料が容器のブランクの外面上に堆積する。

【0029】

第2の可能な実行方法では、気体炭素前駆体を後に反応チャンバとなるポリマー材料からなる容器内に導入しながら、容器のブランクに著しい真空状態を同時に作り出すことによって、ブランクの内部のみにプラズマが形成され、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の被覆が容器のブランクの内面上に堆積する。さらに、真空状態が行き渡ることによる容器の変形を防止するため、エンクロージャ内で真空が同時に発生して、ブランクの内部と外部との圧力差を減少させる。さらに、この場合、エンクロージャの横寸法が容器のブランクの本体のものに近いものであって、容器のブランクに密接に一致するものであることが好ましいため、電力の定格がより低い手段を用いて、真空を発生することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 0 】

本発明により提案される方法の特徴付けるこれらの性質により、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の被覆が、必要な厚さが3000より薄く、特に800~1500の間の厚みで、数秒から長くても約20秒の短い時間で、約0.5~2W/cm³の電力密度を発生するおよそ数百ワット（例えば、約200~600W）のあまり大きくないマイクロ波電力で堆積可能である。その結果、炭素被覆が堆積される（場合により、内側または外側）基材を形成する容器ブランクのポリマー材料の温度が増大する程度を低く保持し、さらにはポリマーのガラス転移温度（PETの場合、約80）より低く保持する。

【 0 0 3 1 】

これらが、低圧（数ミリバールを超えず、実際にはおよそ0.01~0.5mbar）でマイクロ波プラズマを作用させる環境下、すなわち「低温プラズマ」で炭素被覆を形成する条件であり、これらによって、ポリマー傾向を有する、すなわち、上述した利点となる特性を示す過度に水素添加したアモルファス炭素網からなるか、もしくはそれを含むアモルファス炭素構造が形成される。

【 0 0 3 2 】

ポリマー基材に機械的に十分に結合されるバリア特性を有する容器を得ることとは別に、本発明により提案された方法は、無菌パッケージの生産ラインで使用されることがある殺菌した容器を製造しやすくするという顕著な利点をもたらす。

【 0 0 3 3 】

炭素被覆を堆積させるプロセス中に発生させるプラズマは、容器のブランクの内面を所望のように清浄するのに十分なものである。

【 0 0 3 4 】

無菌効果をより強力にするために、霧状にして微小粒とするかまたは、例えば、パルスシステムを用いて真空状態で導入させる殺菌剤（例えば、過酸化水素、燐酸、スチームなど）を予め用いることが考えられ、上述した条件下でプラズマを引き続き発生させて、高度に還元性の媒質を生じさせ（例えば、自然の酸素を発生させることによって）、最初のバクテリア汚染を減少させて滅菌要求を満たすことができる。

【 0 0 3 5 】

上述した方法を実行する際、本発明の第3の態様は、バリア効果を有する材料と、製造する容器の形状を有する基材（容器ブランク）を形成するポリマー材料から形成された異なる材料からなる、ボトルまたはフラスコなどの容器を形成するように電磁波によって励起されたプラズマを用いる装置であり、

気体前駆体を注入する手段と電磁励起手段を取り付けたエンクロージャを有するプラズマ発生装置を備える装置であって、基材を形成するポリマーを、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料からなるバリア効果を有する材料で被覆するために、前駆体を注入する手段は、アルカン、アルケン、アルキンおよび芳香族化合物がまたはそれらのいくつかの組み合わせから選択される気体状態の前駆体を発生する手段に接続され、基材を形成するポリマー材料をポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料からなるバリア効果を有する材料で被覆するために、注入手段は、エンクロージャに開いたもので、10mbarよりも低い非常に低い圧力で気体前駆体を送出するように設計され、電磁励起手段は、UHF帯域のマイクロ波を発生させる十分な定格のものであることを特徴とする装置である。

【 0 0 3 6 】

第1の実施形態では、エンクロージャの寸法が処理する容器のブランクの寸法よりも実質的に大きく、注入手段が容器のブランクの外側にあるエンクロージャ内に開いていることによって、容器のブランクが閉じているため、装置は、容器のブランクの外側にプラズマを発生させ、容器のブランクの外面上にポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の被覆が堆積される。

【 0 0 3 7 】

第2の実施形態では、気体前駆体を注入するための手段がエンクロージャ内に配置され

10

20

30

40

50

た容器のブランクの内部に開いており、ポンプ手段が容器のブランク内に開いて設けられその中に著しい真空状態を発生させることが可能であることによって、容器のブランク内にプラズマが発生し、容器のブランクの内面上にポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の被覆が堆積される。内部に真空が広がることによる容器の変形を防止するため、エンクロージャ内で真空が実質的に発生して、ブランクの内部と外部との圧力差を減少させる。この場合、有利には、気体前駆体用のインジェクタとポンプ手段の吸気オリフィスを支持するための、密封状態を発生する取外し可能なカバーがエンクロージャに設けられており、このカバーはまた、その首部で容器のブランクを支持するための支持手段を有し、このカバーの内面に対して容器のブランクの縁部を当てて、この吸気およびインジェクタオリフィスを囲む。また、容器のブランクをカバーの内面に対して当てて、被覆を堆積する前にこの吸気およびインジェクタオリフィスに蓋をするか、または被覆が堆積すると完成した容器を除去するために、支持手段の軸方向の変位が可能であることが望ましい。

10

【0038】

ポンプ手段を使用しやすくし、必要より高い能力をもつ手段を使用しなくてもよいように、エンクロージャの横方向の寸法が、容器のブランクの本体のものに近いものであることが好ましい。

【0039】

本発明により提案された特徴により、特に、処理時間が削減されることで、工業的規模のバリヤ効果を有する容器を製造する方法をとることが可能となり、この方法により、容器を液体をパッケージするための現在の要求に適合した速度で生産することが可能となる。

20

【0040】

本発明は、例示的目的のみのものであり、いかなる点でも制限的なものでないいくつかの実施形態の以下の詳細な記載から容易に理解されよう。以下の記載において、添付の図面を参照する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0041】**

最初に図1を参照すると、装置は、例えば、金属からなる導電壁を有するキャビティを備え、この寸法は、処理する対象物と必要な結合方式に従って選択されるものであり、例えば、石英など、電磁マイクロ波を透過する材料からなる壁3で画定されるエンクロージャ2を囲むものである。

30

【0042】

例えば、エンクロージャ2は、取外し可能なカバー4により上部で閉じられることによって、処理する対象物をエンクロージャ内に配置して処理後に取り出すことができる。

【0043】

真空を発生させることができるように、エンクロージャ2は、少なくとも1つのコネクタにより外部ポンプ手段(図示せず)に接続されており、図1では、底部とカバー4に2つのコネクタ5がそれぞれ設けられている(矢印6の記号で示されている方向にポンプされる)。

【0044】

少なくとも1つの気体前駆体をエンクロージャ2内に注入するために、1mbarを下回る圧力で、タンク、ミキサまたはパルスシステムなどの、気体または液体前駆体の少なくとも1つの発生器(図示せず)に接続させて、少なくとも1つのインジェクタ7が設けられることが好ましい。インジェクタ7は、装着されるカバーを通りぬけて、例えば、ポンプ手段のコネクタ5内に同軸方向に延びる。

40

【0045】

キャビティ1は、キャビティ1の側壁に対して半径方向に伸びる導波管8により電磁マイクロ波発生器(図示せず)に接続される。この導波管には、例えば、プランジャスクリュー12などの調節手段が設けられており、それによりキャビティを調整することができる。反対側の端部には(実際の応用の場合のように、キャビティが円筒状に示されていれ

50

ば、直径方向に反対側)、横方向の短絡装置を構成する軸方向に変位可能な調整プランジャ10を装着させた導波管9の一部がある。

【0046】

最後に、キャビティ1の上部と底部にそれぞれ配置されているものは、エンクロージャ2を取り囲んでマイクロ波の縦向きの短絡を構成する2つの環状板11である。

【0047】

ポリマー材料の基材上、すなわち、ポリマー材料からなる容器ブランクの壁上に炭素を堆積させたい場合、気体前駆体は、アルカン(例えば、メタンなど)、アルケン、アルキン(例えば、アセチレンなど)および芳香族化合物から選択されてもよい。

【0048】

反応チャンバ(以下に説明するように、エンクロージャまたは容器ブランクのいずれかにより構成される)内の圧力は、低いものでなければならず、好ましくは約10mbarよりも低く、実際はおよそ0.01~0.5mbarのものである。

【0049】

さらに、基材のポリマー材料を加熱する温度は、ポリマーのガラス転移温度に確実に達しない低い温度(例えば、PETの場合、およそ80)を保つことが重要である。したがって、堆積反応には非常に低いマイクロ波電力、例えば、UHF帯域(例えば、およそ2.45GHz)内で最大でも数百ワットの電力を用いる必要がある。

【0050】

堆積条件、特に、炭素を堆積する温度が低いという条件により、CHおよびCH²ラジカルだけでなく、注目に値する量のCH³ラジカルを含む高度に水素添加したアモルファル炭素が発生する。したがって、発生した炭素は、ポリマー傾向を有するもの、または「軟質」炭素であり、硬質炭素またはDLCよりも剛性が少ない。このように、ポリマー傾向を有するこの炭素層は、変形可能なものであることから、あまり重要ではないこともあるが、基板を形成するポリマーの変形力と同等のものとするのが可能となる。これによって、ポリマー基材と炭素との機械的結合が高まり、剥がれる危険性がほとんどなくなるか、まったくなくなることもある。

【0051】

しかしながら、硬質炭素またはDLCよりも剛性は小さいが、ポリマー傾向を有する炭素、もしくは「軟質」炭素はまた、いずれにせよ基材を形成するポリマーよりもかなり高いものである著しい剛性を持ったままであることに注目すべきである。このように、完成した容器に幾分かの固有の剛性を与える手段として、機能的目的から炭素層を使用することが想定されている。その結果、ポリマー基材は、容器内に機械的強度の機能のある程度まで与える必要がなくなる。ポリマー基材の厚みを十分に減少させることができ、したがって、各容器を製造するために使用されるポリマーの量もそれに応じて減少させることができる。

【0052】

さらに、炭素層を設けるということは、容器の機械的強度を高めるということであり、その結果、高炭酸液体で満たした容器の変形量を減少させるか、さらにはなくすことになり、容器の形状、つまり容器の量を安定に保つことによって、ガスの一部が液体から放出されることを防ぐ。

【0053】

明らかに、これまで簡潔に述べてきた利点は、主として求められている基本的な利点に追加したものであって、この基本的な利点とは、特に、容器に含まれる液体と周囲の大気間での気体のやりとりに対してバリヤ効果を生じさせることである。

【0054】

最後に、本発明により提案された特徴を実行することにより、堆積プロセスが数百オングストローム/秒の速度で動作可能であるため、処理時間をおよそ数秒にすることができ、この処理時間は工業製造プロセスに完全に適合するものであろう。

【0055】

10

20

30

40

50

明らかに、本発明の文脈から、ポリマー傾向を有するアモルファス炭素材料の層を堆積させるために必要なプラズマを発生させる手段として、他の装置の実施形態も想定できる。

【0056】

例えば、図2に示された実施形態は、キャビティ1とエンクロージャ2のデザインは同じままであるが(図1に示されているものと同じ要素を示すため、同じ参照番号が使用されている)、この場合のマイクロ波は、キャビティ1をその側壁の半径方向に貫通し、同軸コンダクタ14により横方向に向いた形態で導波管に接続されたアンテナ13により励起される。

【0057】

図3は、キャビティ1の底部をほぼ横切る形でエンクロージャ2とほとんど同軸に、キャビティ1の底部に載置されたアンテナ13を有する軸方向のマイクロ波キャビティを用いる別の実施形態を示す図である。この場合、縦方向の短絡が環状板11の上部でのみ達成されており、単一のポンプオリフィス5がエンクロージャ2に設けられている。

【0058】

上述した装置の種々の実施形態により、ポリマー材料からなる容器ブランクの外面上に炭素材料を堆積することが可能となる。この場合、エンクロージャ2の容積は、プラズマを発生させることができるように、容器ブランクの容積よりもかなり大きいものであり、容器ブランクは、内部上でのいかなる堆積も防ぐように塞がれる。

【0059】

しかしながら、上述したように、炭素材料を外部に被覆するだけでは部分的なバリヤ効果しか発生せず、これでは基材のポリマーと内容物、一般には液体との相互作用を防ぐことができない。

【0060】

したがって、バリヤ効果を有する被覆が容器の内側の基材に適用される場合のみ完全なバリヤ効果が得られる。このように内側を被覆するためには、処理装置を修正する必要がある。

【0061】

図4は、炭素の内層を堆積するためのもので、図1に示した装置の実施形態を示す図である。エンクロージャ2の形状は、その横方向または直径方向の寸法を処理する容器ブランクの寸法よりも僅かに大きくして、以下に記載するように、真空下にエンクロージャを置くプロセスを容易にするものが好ましい。内部に広がる真空が原因でブランクが変形しないように、エンクロージャ内部で真空が同時に作り出されて、ブランクの内部と外部の圧力差を減少させるか、もしくはなくす。

【0062】

容器ブランクを配置させ、処理されたブランクを取り出せるように垂直方向に可動(両方向矢印16)であるカバー4は、それを通る容器ブランク18用の垂直方向の支持アーム17を有し、このアームは、垂直方向に可動(両方向矢印19)であり、任意に、回転する場合もある。

【0063】

カバー4は、軸流通路21が備えられた内部パッキン20を有し、この通路内かまたはそれに面して、気体前駆体のインジェクタ7が開いている。その底端部での軸流通路21の形状は、容器ブランクを正確に軸方向に配置させるために、容器ブランク18の首部の縁部23を受け、しっかりと密封するためのシート22を形成するものである。また、パッキン20は、環状開口部を有しており、この開口部を支持アーム17が通り、中央通路22と連通する。この開口部は、ポンプ手段の方向に吸気オリフィスを形成して、真空を作り出す。プラズマを作り出すための条件が確実に容器ブランク内でのみ生じるように、エンクロージャで補償真空が作り出されるのと同時に、著しい真空がブランク内で作り出される。

【0064】

このレイアウトにより、容器ブランク内部にプラズマが作り出されることが可能となり、したがって、このブランクが実際の反応チャンバとして作用して、炭素材料を内側に堆積させることが可能となる。

【0065】

例えば、図4に示す装置は、気体前駆体としてアセチレンを用いて、80 s c c mの流速と0.25 m b a rの圧力で、直径が4 mmのインジェクタにより容器ブランクの首部内に導入して動作された。ブランク内の残留圧力は、およそ0.2 m b a rであり、エンクロージャ内の残留圧力が50 m b a rであると、これらの条件下でいかなるブランクの変形も十分に防止できることが分かった。周波数2.45 G H zのU H F帯域のマイクロ波が励起された(真空下で少なくとも波長 = 12)。ここでのマイクロ波出力はおよそ180 Wである。これらの条件下で、およそ250 / sの成長速度で炭素を堆積堆積させることができ、すなわち、約6秒の時間で1500の厚みの被覆を得られることが分かった。

10

【0066】

第2の例では、図4に示されたタイプの装置の一部が、約160 s c c mの流速と約0.1 m b a rの圧力でアセチレンを容器のブランク内に注入するために使用された。この場合、500ミリリットルのボトルでは約350 Wで、1リットルのボトルでは約500 Wのマイクロ波出力を用いて、約2~3秒の時間で効果的なバリヤ被覆が形成された。

【0067】

処理条件(特に、持続時間)によるが、容器の製造プロセスでプラズマを使用することによって、無菌環境における容器の製造、充填、密封ラインを取り扱う設備において、容器の内側を清浄または殺菌(滅菌)する単純な手段が得られる。

20

【0068】

炭素層を堆積させながら、プラズマを発生させることによって、最初の段階でブランクの内面を十分に清浄できることもある。

【0069】

より強力に処理するためには、準安定種などの反応種、例えば、原子または分子酸素から作り出された単純な酸素プラズマが用いられてもよく、これらの反応種により、健康面での基準に十分見合う程度で初期のバクテリアを減少させることができる。

【0070】

これらの処理は、10秒よりも短い時間で実行され、これは工業生産用装置に適合するものである。

30

【0071】

高度に滅菌を行うためには、過酸化水素 H_2O_2 などの殺菌剤を用いる必要があり、ブランクと所定時間接触させた後、この殺菌剤に酸素プラズマを作用させて、過酸化水素と酸素の混合物にプラズマにより発生する物理的・化学的現象により、他の種と共に上述した反応種が生成され、これらの種はかなり還元性で強力な抗菌作用を有する。

【0072】

プラズマ処理はまた、還元剤である燐酸など、殺菌剤を除去する手段として考えられてもよい。

40

【0073】

この点で、殺菌剤としての機能とは別に、過酸化水素はまた、基材の表面にあるポリマーの炭素原子中に遊離基を作り出し、その結果、表面上に堆積した炭素原子を受けやすいポリマー表面で遊離基の数が増えることによって、ポリマーとその表面上に堆積した炭素間の化学結合を強めることになる。従って、プラズマ雰囲気下で炭素被覆を堆積させる前に、基材表面を過酸化水素で吹き付けた後に、酸素プラズマに当てることで、炭素被覆とポリマーの密着性を高める。

【図面の簡単な説明】

【0074】

【図1】図1は、本発明により提案されるように、バリヤ効果を有する材料層をもつ容器

50

を生産可能である装置の実施形態の略図的断面図である。

【図2】図2は、本発明により提案されるように、バリヤ効果を有する材料層をもつ容器を生産可能である装置の実施形態の略図的断面図である。

【図3】図3は、本発明により提案されるように、バリヤ効果を有する材料層をもつ容器を生産可能である装置の実施形態の略図的断面図である。

【図4】図4は、容器の内部にバリヤ効果を有する材料層を形成するために組み立てられた図1に示す装置の好適な実施形態の断面図である。

【図1】

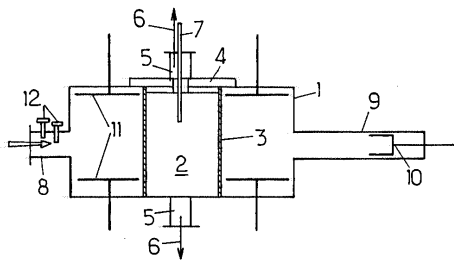


FIG.1.

【図2】

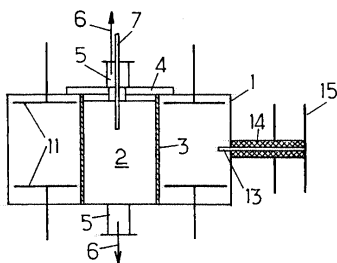


FIG.2.

【図3】

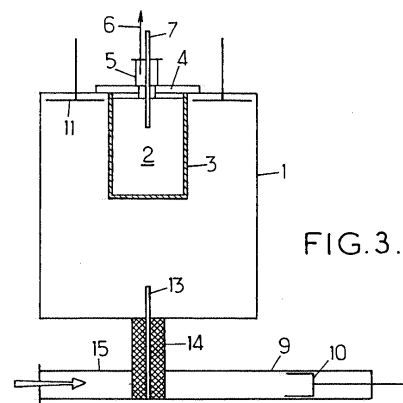


FIG.3.

【 図 4 】

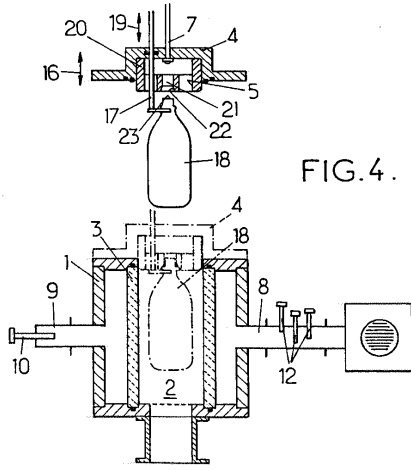


FIG.4.

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 6 5 D 25/34 C

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 ダビド・ダラス

フランス国、エフ - 7 6 6 0 0 ・ル・アール、リュ・クレマン・マリカル、5 6

(72)発明者 ジャン - ミシエル・リュ

フランス国、エフ - 7 6 1 3 3 ・マネグリーズ、リュ・ドユ・ジエネラル・ドウ・ゴール、2 3

(72)発明者 パトリック・シヨレ

フランス国、エフ - 2 2 3 0 0 ・ラニヨン、アンパス・ドユ・パンケ、5

(72)発明者 ナイマ・ブトロフ

フランス国、エフ - 2 2 5 6 0 ・ブルムール - ボドウ、シユマン・ドウ・ブランビレ、7

(72)発明者 ナセ・ベルデイ

フランス国、エフ - 2 2 7 0 0 ・ペロ - ギレック、ブルマナシュ、リュ・サン - ギレック、1 1 5

(72)発明者 ファブリス・オジユ

フランス国、エフ - 2 2 3 0 0 ・ラニヨン、リュ・アルベール・シユベトゼ、7

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開平08 - 053116 (JP, A)

特表平06 - 510234 (JP, A)

独国特許発明第03632748 (DE, C2)

Robert E. Clausing, Linda L.Horton, John C. Angus, Peter Koidl, Diamond and Diamond-like Films and Coatings, 1991年, p.258

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 2 3 C 1 6 / 0 0 - 1 6 / 5 6

B 6 5 D 2 3 / 0 0 - 3 5 / 5 6

J S T P l u s (J D r e a m I I)