



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104169183 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 26

(21) 申请号 201380013488. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 11

B65D 25/14 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C23C 16/26 (2006. 01)

10-2012-0025472 2012. 03. 13 KR

C08J 7/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 09. 10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/001924 2013. 03. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/137602 EN 2013. 09. 19

(71) 申请人 CJ 第一制糖株式会社

地址 韩国首尔市

申请人 韩国科学技术研究院

(72) 发明人 李光烈 文明云 金成珍 宋恩景

赵京植 尹泰景

(74) 专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司

公司 11286

代理人 刘灿强 韩明星

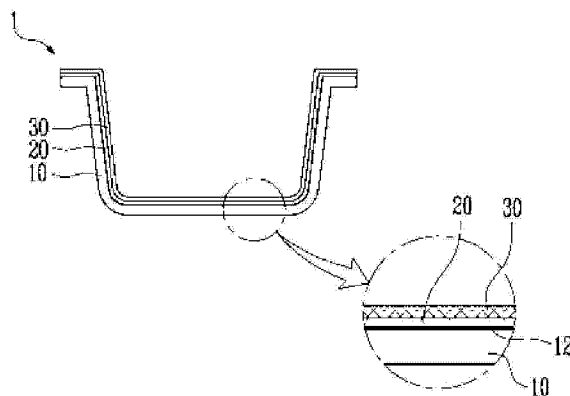
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

具有 Si-DLC 层的食品容器及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供了一种具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器及其制造方法。食品容器包括由塑料材料制成的容器、形成在容器的表面上的中间薄层以及形成在中间薄层上的 Si-DLC 层。因此,能够提供具有 Si-DLC 层的多孔塑料容器及其制造方法,其中,通过在不破坏 Si-DLC 层的情况下将 Si-DLC 层牢固地沉积在表面能较低的食品容器上,能够实现高的氧阻隔性和优异的机械性能。



1. 一种具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器,包括:
容器,由塑料材料制成;
中间薄层,形成在容器的表面上;以及
Si-DLC 层,形成在中间薄层上。
2. 根据权利要求 1 所述的食品容器,其中,对容器的所述表面执行等离子体处理,以改善容器的所述表面与中间薄层之间的粘着力。
3. 根据权利要求 1 所述的食品容器,其中,容器由具有 Si-DLC 涂覆层的聚丙烯 (PP) 形成。
4. 根据权利要求 1 所述的食品容器,其中,中间薄层由硅 (Si) 形成。
5. 一种具有 Si-DLC 层的食品容器的制造方法,所述方法包括以下步骤:
准备由塑料材料制成的容器;
对容器的表面执行等离子体处理;
在容器的表面上沉积中间薄层;以及
在中间薄层上沉积 Si-DLC 层。
6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,在执行等离子体处理的步骤中,利用氩 (Ar) 来执行等离子体处理。
7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,容器由 PP 形成。
8. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,中间薄层由 Si 形成。
9. 根据权利要求 5 所述的方法,其中,通过等离子体化学气相沉积来执行沉积中间薄层的步骤和沉积 Si-DLC 层的步骤。

具有 Si-DLC 层的食品容器及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明的一方面涉及一种具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器及其制造方法。更具体地说,本发明的一方面涉及一种能够在不破坏 Si-DLC 层的情况下通过将 Si-DLC 层牢固地沉积在表面能较低的多孔塑料容器上来实现高的氧阻隔性和优异的机械性能的具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器及其制造方法。

背景技术

[0002] 为了使易腐食品保存很长时间,对食品容器提供氧阻隔性是非常重要的。

[0003] 塑料食品容器具有生产成本低和容易大量生产的优点,但是具有下述缺点:氧阻隔性由于作为塑料的独特特征的多孔结构而显著降低。

[0004] 为了解决这样的缺点,已经研究了使用等离子体方法在塑料食品容器上涂覆薄层的技术。

[0005] 类金刚石碳 (DLC) 层不仅具有高的氧阻隔性还具有优异的机械性能(耐摩擦性和抗磨损性)。因此,关于 DLC 的研究已经进行了很长一段时间。

[0006] 然而, DLC 层的高应力能使得其上涂覆有 DLC 层的材料仅局限于表面能相对高(0.031N/m 至 0.047N/m, Accu 达因笔测试)的塑料,诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。换言之, DLC 层无法牢固地粘着到表面能低(0.023N/m 至 0.038N/m, Accu 达因笔测试)的塑料,诸如聚丙烯 (PP),因此无法获得高的氧阻隔性。

[0007] 从这一点看,知晓的是,比 PET 更为多孔的 PP 的性质也对 DLC 层具有影响[参考文献:N. Inagaki 等, Journal of Applied Polymer Science 78(2000)2389-2397]。

[0008] 因此, PET 的性质是随着沉积在 PET 的表面上的薄层的厚度增大,氧阻隔性增大,而 PP 的性质是尽管沉积在 PP 的表面上的薄层的厚度增大,但氧阻隔性得不到改善[参考文献:D. S. Finch 等, Packaging Technology and Science 9(1996)73-85]。

[0009] 这是因为沉积在 PP 的表面上的薄层由于 PP 的低表面能和多孔结构而没有良好地粘着到 PP 的表面,而是脱落或损坏。

[0010] 由于这个原因,不能生产通过使用等离子体方法在 PP 上涂覆薄层来增加氧阻隔性的产品。然而,与其它塑料材料相比,PP 具有诸如价格竞争力、耐热性和抗内分泌干扰化学物稳定性的优点。因此,当具有氧阻隔性的 PP 应用于食品容器时,预计 PP 将具有极大的经济价值。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 因此,本发明的目的在于提供一种具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器及其制造方法,所述食品容器及其制造方法能够在不破坏 Si-DLC 层的情况下通过将 Si-DLC 层牢固地沉积在具有较低表面能的多孔塑料容器上来实现高的氧阻隔性和优异的机械性能。

[0013] 技术方案

[0014] 根据本发明的一方面,提供了一种具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器,所述食品容器包括由塑料材料制成的容器、形成在容器的表面上的中间薄层和形成在中间薄层上的 Si-DLC 层。

[0015] 可以对容器的所述表面执行等离子体处理,以便改善容器的所述表面与中间薄层之间的粘着力。

[0016] 容器可以由聚丙烯 (PP) 形成。

[0017] 中间薄层可以由硅 (Si) 形成。

[0018] 根据本发明的另一方面,提供了一种具有 Si-DLC 层的食品容器的制造方法,所述方法包括以下步骤:准备由塑料材料制成的容器;对容器的表面执行等离子体处理;在容器的表面上沉积中间薄层;在中间薄层上沉积 Si-DLC 层。

[0019] 在执行等离子体处理的步骤中,可以利用氩 (Ar) 来执行等离子体处理。

[0020] 可以由 PP 形成容器。

[0021] 可以由 Si 形成中间薄层。

[0022] 可以通过等离子体化学气相沉积来执行沉积中间薄层的步骤以及沉积 Si-DLC 层的步骤。

[0023] 本发明的有益效果

[0024] 如上所述,根据本发明,能够提供一种具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器及其制造方法,所述食品容器及其制造方法能够在不破坏 Si-DLC 层的情况下通过将 Si-DLC 层牢固地沉积在表面能较低的多孔塑料容器上来实现高的氧阻隔性和优异的机械性能。

附图说明

[0025] 图 1 是示出根据本发明实施例的食品容器的示图。

[0026] 图 2 是示出根据本发明实施例的食品容器的制造方法的剖视图。

具体实施方式

[0027] 在下文中,将参照附图详细地描述本发明的优选实施例。然而,本发明不限于实施例,而是可以被实施为不同的形式。提供这些实施例仅出于说明性的目的并为了使本领域技术人员充分理解本发明的范围。在全部附图中,相似的标号指示相似的元件。

[0028] 在下文中,将参照附图来描述根据本发明的实施例的具有掺硅类金刚石碳 (Si-DLC) 层的食品容器及其制造方法。

[0029] 图 1 是示出根据本发明实施例的食品容器的示图。具体地,为便于描述,图 1 示出了食品容器的剖视图。

[0030] 参照图 1,根据本发明的实施例的具有 Si-DLC 的食品容器 1(在下文中称作“食品容器”)包括容器 10、中间薄层 20 和 Si-DLC 层 30。

[0031] 容器 10 可以具有在其中容纳食品的预定的容纳空间,并且由塑料材料形成。

[0032] 容器 10 优选地由表面能低且多孔的材料(诸如聚丙烯 (PP))形成,但可以由表面能比 PP 的表面能低且比 PP 更为多孔的另一种塑料材料形成。容器 10 也可以由表面能高

的塑料材料（诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET））形成。

[0033] 中间薄层 20 形成在容器 10 的表面上，使得 Si-DLC 层 30 牢固地粘着到容器 10 的表面 12。因此，中间薄层 20 可以介于容器 10 与 Si-DLC 层 30 之间。

[0034] 为了实现优异的氧阻隔性，Si-DLC 层 30 直接地形成在由诸如 PP 的材料制成的容器 10 上是不可取的。这是因为由于 PP 的低表面能和多孔结构而导致 Si-DLC 层 30 无法牢固地粘着到容器 10，因此出现损坏掉落现象等。

[0035] 优选地，中间薄层 20 由良好地粘着到 PP 且具有与 Si-DLC 的优异的化学相容性的硅（Si）形成。

[0036] 在中间薄层 20 由诸如等离子体聚合的六甲基二硅醚（HMDSO）（pp-HMDSO）的另一种材料形成的情况下，中间薄层 20 与 Si-DLC 层 30 的化学相容性降低，因此，Si-DLC 薄层 30 会很容易脱落或损坏。因此，会降低氧阻隔性。

[0037] 优选地，容器 10 的表面 12 发生化学改变，使得由 Si 制成的中间薄层 20 牢固地形成在由 PP 制成的容器 10 上。

[0038] Si-DLC 薄层 30 形成在中间薄层 20 上。Si-DLC 薄层 30 由具有高的氧阻隔性和强的机械性能（诸如摩擦磨损性能）的 Si-DLC 形成。

[0039] 在这种情况下，Si 的含量很重要，使得 Si-DLC 薄层 30 具有高的氧阻隔性能。

[0040] 当 Si 的含量适当时，Si 起到连接 Si-DLC 层 30 中的碳（C）的作用，从而形成致密的薄层。然而，当 Si 的含量太高时，并不出现这样的效果，因此，无法获得高的氧阻隔性。

[0041] 当仅利用不含 Si 的 DLC 时，薄层会由于 DLC 的高应力能而容易脱落。

[0042] 图 2 是示出根据本发明实施例的食品容器的制造方法的剖视图。

[0043] 参照图 2，根据本发明的食品容器 1 的制造方法包括容器准备步骤（S100）、等离子体预处理步骤（S200）、中间薄层沉积步骤（S300）和 Si-DLC 层沉积步骤（S400）。

[0044] 在容器准备步骤（S100）中，准备由塑料材料制成的容器 10。

[0045] 在这种情况下，容器 10 优选地由具有低表面能和大孔隙率的 PP 形成。然而，薄层难以粘着到 PP。

[0046] 因此，在等离子体预处理步骤（S200）中，可以在将缓冲薄层 20 沉积在容器 10 的表面 12 上之前，对容器 10 的表面 12 执行等离子体处理。

[0047] 具体地，将描述等离子体预处理步骤（S200）。首先，将由 PP 材料制成的容器 10 置于射频-化学气相沉积（RF-CVD）设备（未示出）的室中，通过泵等在室中形成真空状态。

[0048] 然后，以特定的流率将氩（Ar）气注入到室中，通过向室施加 RF-功率形成等离子体态，从而执行等离子体预处理工艺。

[0049] 随着等离子体态的形成，在室中产生了自偏电压（self-bias voltage），因此，具有能量的 Ar 颗粒与容器 10 的表面 12 反应。因此，Ar 颗粒的高动能被转移到容器 10 的表面 12。

[0050] 由于容器 10 的表面 12 处于容器 10 的表面 12 的能量高于平衡能量的状态，因此容器 10 的表面 12 与另一种材料结合，以处于容器 10 的表面 12 趋于使其能量降低的状态（处于反应性增加的状态）。

[0051] 在等离子体预处理步骤（S200）中，在塑料表面预处理中使用的 Ar 气优选被注入到 RF-CVD 设备的室中。

[0052] 优选地,在容器 10 的表面 12 上形成由与 Si-DLC 层 30 具有优异的化学相容性的 Si 材料制成的中间薄层 20。这是因为与对其执行 O₂ 等离子体处理相比,对其执行 Ar 等离子体处理的由 Si 材料制成的中间薄层 20 更牢固地粘着到容器 10 的表面 12。

[0053] 因此,当对由 PP 材料制成的容器 10 的表面 12 执行 Ar 等离子体处理时,容器 10 的表面 12 具有高的氧阻隔性。另一方面,当对由 PP 材料制成的容器 10 的表面 12 执行 O₂ 等离子体处理时,中间薄层 20 容易脱落或损坏,因此,容器 10 的表面 12 具有低的氧阻隔性。

[0054] 在中间薄层沉积步骤 (S300) 中,可以在容器 10 的进行了等离子体处理的表面 12 上沉积中间薄层 20。

[0055] 中间薄层 20 不把容器 10 的机械变形直接提供到将要沉积在中间薄层 20 上的 Si-DLC 层 30,而是吸收容器 10 的机械变形。

[0056] 中间薄层 20 由于其杨氏模量低而相对良好地变形。优选地,中间薄层 20 由具有与将要沉积在中间薄层 20 上的 Si-DLC 层 30 的高的化学相容性的 Si 形成。

[0057] 当中间薄层 20 由诸如 pp-HMDSO 的另一种材料形成时,中间薄层 20 与 Si-DLC 层 30 的化学相容性降低,因此,Si-DLC 层 30 会很容易脱落或损坏。因此,中间薄层 20 的氧阻隔性降低。

[0058] 具体地,将描述中间薄层沉积步骤 (S300)。在执行了等离子体预处理步骤 (S200) 之后,通过将反应气体(例如, SiH₄ 等)注入到 RF-CVD 设备的室中来形成等离子体态。

[0059] 可以借助于等离子体与诸如 SiH₄ 的反应气体之间的反应而在容器 10 的表面 12 上形成由 Si 制成的中间薄层 20。

[0060] 在 Si-DLC 层沉积步骤 (S400) 中,可以在中间薄层沉积步骤 (S300) 中形成的中间薄层 20 上沉积执行氧阻挡功能的 Si-DLC 层 30。

[0061] 具体地,将描述 Si-DLC 层沉积步骤 (S400)。可以通过将 C₆H₆ 和 SiH₄ 的混合气体按照适当的流速注入到 RF-CVD 设备的室中然后执行等离子体反应而在中间薄层 20 上形成执行氧阻挡功能的 Si-DLC 层 30。

[0062] 这里, C₆H₆ 和 SiH₄ 的混合气体用作反应气体的示例。然而,将清楚的是,可以使用能够形成 Si-DLC 的其它反应气体。

[0063] 在这种情况下, Si 的含量对于 Si-DLC 层 30 具有高的氧阻隔性是重要的。

[0064] 当薄层中一点也不含 Si 时,薄层会由于 DLC 的高应力能而易于脱落。当薄层中含有过量 Si 时,薄层的密度减小,因此,薄层无法具有高的氧阻隔性。

[0065] 因此,通过上述步骤,难以涂覆在由 PP 材料制成的容器 10 上的由 DLC 制成的薄层能够牢固地涂覆在容器 10 上,而不发生由 DLC 材料制成的薄层脱落或损坏的现象。因此,能够实现高的氧阻隔性。

[0066] 另外,由于 Si-DLC 是这样一种已知的材料,即 Si-DLC 具有非常优异的诸如摩擦和磨损的机械性能,所以可以预期的是食品容器 1 的机械稳定性将得到改善。

[0067] 传统上,使用的方法是通过使价格高的乙烯-乙烯醇 (EVOH) 与 PP 混合或粘着到 PP 来改善氧阻隔性。然而,在本发明中,没有使用 EVOH,从而能够降低制造成本,由此确保价格竞争力。

[0068] 在使用 EVOH 的方法中,除了 PP 之外,在食品容器中还包含大量的物质,因此难以使食品容器循环利用。然而,在使用等离子体方法的本发明中,食品容器能够易于循环利

用。

[0069] 虽然已经结合某些示例性实施例描述了本发明,但应理解的是本发明不限于公开的实施例,而是相反,本发明意图覆盖包括在权利要求及其等同物的精神和范围内的各种变形和等同布置。

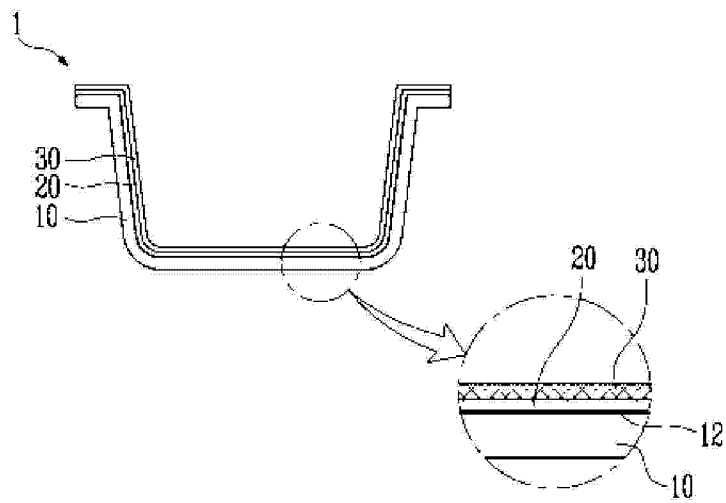


图 1

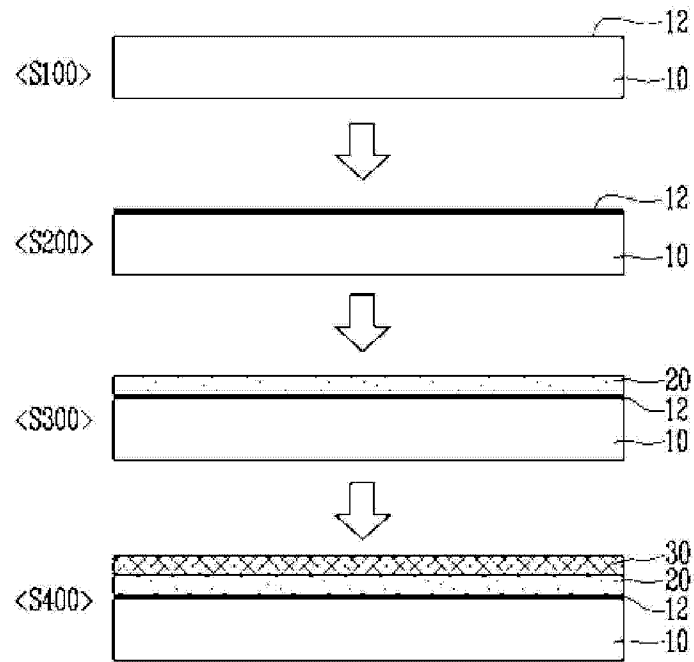


图 2