



发明专利证书

Certificate of Invention Patent

中华人民共和国国家知识产权局

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

证书号第 2310613 号



发明专利证书

发明名称：具有改善的氧阻隔性质的食品容器及其制造方法

发明人：李光烈；文明云；金成珍；宋恩景；赵京植；尹泰景

专利号：ZL 2013 8 0010654.6

专利申请日：2013 年 02 月 28 日

专利权人：CJ 第一制糖株式会社；韩国科学技术研究院

授权公告日：2016 年 12 月 14 日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 02 月 28 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长
申长雨

申长雨





(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104136345 B

(45)授权公告日 2016.12.14

(21)申请号 201380010654.6

赵京植 尹泰景

(22)申请日 2013.02.28

(74)专利代理机构 北京铭硕知识产权代理有限公司 11286

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104136345 A

代理人 韩芳 薛义丹

(43)申请公布日 2014.11.05

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

B65D 81/24(2006.01)

10-2012-0020243 2012.02.28 KR

B65D 25/24(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.22

C08J 7/04(2006.01)

G23C 16/44(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/001618 2013.02.28

(56)对比文件

CN 101511583 A, 2009.08.19,

CN 101511583 A, 2009.08.19,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/129856 EN 2013.09.06

CN 101568490 A, 2009.10.28,

JP 2005271959 A, 2005.10.06,

(73)专利权人 CJ第一制糖株式会社

地址 韩国首尔市

专利权人 韩国科学技术研究院

CN 1430627 A, 2003.07.16,

CN 101357519 A, 2009.02.04,

JP 2009190747 A, 2009.08.27,

(72)发明人 李光烈 文明云 金成珍 宋恩景

审查员 熊雅茜

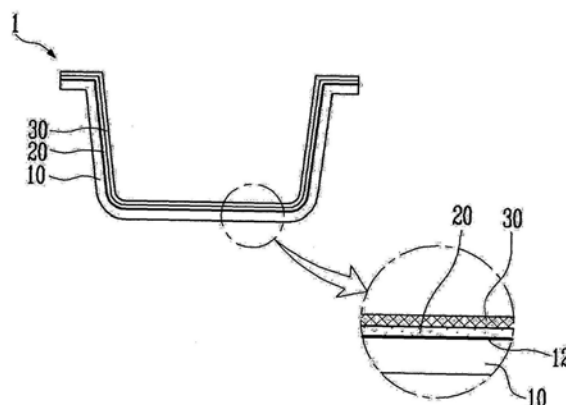
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54)发明名称

具有改善的氧阻隔性质的食品容器及其制造方法

(57)摘要

提供了一种具有改善的氧阻隔性质的食品容器及其制造方法。所述食品容器包括：容器，由塑料材料制成；缓冲薄层，形成在容器的表面上，并且具有5nm至30nm的厚度；以及氧阻隔薄层，形成在缓冲薄层上。因此，可以提供一种食品容器及其制造方法，所述食品容器及其制造方法可以通过使用等离子体法在具有低表面能的多孔塑料容器上沉积氧阻隔薄层而不破坏氧阻隔薄层来显著地改善氧阻隔性质。



1. 一种具有改善的氧阻隔性质的食品容器,包括:
容器,由塑料材料制成;
缓冲薄层,由六甲基二硅醚形成且形成在容器的表面上,并且具有5nm至30nm的厚度;
氧阻隔薄层,由氧化硅形成且形成在缓冲薄层上;以及
功能薄层,由六甲基二硅醚形成且形成在氧阻隔薄层上,
其中,对容器的表面执行等离子体预处理,以改善容器的表面和缓冲薄层之间的粘着力。
2. 根据权利要求1所述的食品容器,其中,氧阻隔薄层的厚度为25nm至50nm。
3. 根据权利要求1所述的食品容器,其中,容器由聚丙烯形成。
4. 一种具有氧阻隔性质的食品容器的制造方法,所述方法包括以下步骤:
 - (a)准备由塑料材料制成的容器;
 - (b)对容器的表面执行氧等离子体处理;
 - (c)在容器的表面上沉积具有5nm至30nm的厚度的缓冲薄层,其中,缓冲薄层由六甲基二硅醚形成;
 - (d)在缓冲薄层上沉积氧阻隔薄层,其中,氧阻隔薄层由氧化硅形成;以及
 - (e)在氧阻隔薄层上沉积功能薄层,其中,功能薄层由六甲基二硅醚形成,其中,通过所述氧等离子体处理来改善容器的表面和缓冲薄层之间的粘着力。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中,氧阻隔薄层的厚度为25nm至50nm。
6. 根据权利要求4所述的方法,其中,容器由聚丙烯形成。
7. 根据权利要求4所述的方法,其中,通过等离子体化学气相沉积来执行步骤(c)和(d)。

具有改善的氧阻隔性质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食品容器及其制造方法,更具体地讲,涉及一种可以通过使用等离子体法在具有低表面能的多孔塑料容器上沉积氧阻隔薄层而不破坏氧阻隔薄层来显著地改善氧阻隔性质的食品容器及其制造方法。

背景技术

[0002] 为了长时期地保存易腐烂的食品,为食品容器提供氧阻隔性能是非常重要的。

[0003] 塑料食品容器具有生产成本低和容易大规模生产的优点,但是具有氧阻隔性质被多孔结构(塑料的独有特征)显著降低的缺点。

[0004] 为了解决这样的缺点,已经进行了对于使用等离子体法在塑料食品容器上涂覆薄层的技术的研究。

[0005] 然而,这样的研究结果仅局限于诸如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的具有相对高表面能(0.031至0.047N/m,达因测试精度(Accu dyne test))的塑料,但是对于诸如聚丙烯(PP)的具有低表面能(0.023to0.038N/m,达因测试精度)的塑料无法实现期望的效果。

[0006] 已知的是,这是由于PP的性质比PET更多孔而引起的[参考文献:N.Inagaki等,Journal of Applied Polymer Science78(2000)2389-2397]。

[0007] 因此,虽然PET具有随着沉积在PET表面上的薄层的厚度增大而氧阻隔性质增大的性质,但是PP具有尽管沉积在PP表面上的薄层的厚度增大但无法改善氧阻挡性质的性质[参考文献:D.S.Finch等,Packaging Technology and Science(封装技术和科学)9(1996)73-85]。

[0008] 这是因为沉积在PP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接到PP的表面,而是脱落或破损。

[0009] 由于这个原因,不能生产通过使用等离子体法在PP上涂覆薄层来增加氧阻隔性质的产品。然而,与其他塑料材料相比,PP具有诸如价格竞争力、耐热和对内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals)稳定的优点。因此,当具有氧阻隔性质的PP应用到食品容器时,预计PP将具有极大的经济价值。

发明内容

[0010] 【技术问题】

[0011] 因此,本发明的一方面提供一种食品容器及其制造方法,所述食品容器及其制造方法可以通过使用等离子体法在具有低表面能的多孔塑料容器上沉积氧阻隔薄层而不破坏氧阻隔薄层来显著地改善氧阻隔性质。

[0012] 【技术方案】

[0013] 根据本发明的一方面,提供一种具有改善的氧阻隔性质的食品容器,所述食品容器包括:容器,由塑料材料制成;缓冲薄层,形成在容器的表面上,并且具有5nm至30nm的厚度;以及氧阻隔薄层,形成在缓冲薄层上。

- [0014] 氧阻隔薄层的厚度为25nm至50nm。
- [0015] 可以对容器的表面执行等离子体预处理,以改善容器的表面和缓冲薄层之间的粘着力。
- [0016] 容器可以由聚丙烯(PP)形成。
- [0017] 缓冲薄层可以由六甲基二硅醚(HMDSO)或硅(Si)形成。
- [0018] 氧阻隔薄层可以由氧化硅形成。
- [0019] 所述食品容器还可以包括形成在氧阻隔薄层上的功能薄层。
- [0020] 功能薄层可以由HMDSO或氟化金刚石类碳(F-DLC)形成。
- [0021] 根据本发明的另一方面,提供一种具有改善的氧阻隔性质的食品容器的制造方法,所述方法包括以下步骤:(a)准备由塑料材料制成的食品容器;(b)对容器的表面执行氧等离子体处理;(c)在容器的表面上沉积具有5nm至30nm的厚度的缓冲薄层;以及(d)在缓冲薄层上沉积氧阻隔薄层。
- [0022] 氧阻隔薄层的厚度为25nm至50nm。
- [0023] 容器可以由PP形成。
- [0024] 可以通过等离子体化学气相沉积来执行步骤(c)和(d)。
- [0025] 缓冲薄层可以由HMDSO或Si形成。
- [0026] 氧阻隔薄层可以由氧化硅形成。
- [0027] 所述方法还可以包括在氧阻隔薄层上沉积功能薄层的步骤(e)。
- [0028] 功能薄层可以由HMDSO或F-DLC形成。
- [0029] **【有益效果】**
- [0030] 如上所述,根据本发明,可以提供一种食品容器及其制造方法,所述食品容器及其制造方法能够通过使用等离子体法在具有低表面能的多孔塑料容器上沉积氧阻隔薄层而不破坏氧阻隔薄层来显著地改善氧阻隔性质。

附图说明

- [0031] 图1是示出根据本发明的第一实施例的食品容器的剖视图。
- [0032] 图2是示出在图1中示出的食品容器的制造方法的剖视图。
- [0033] 图3是将其没有执行等离子体预处理的样品和对其执行了等离子体处理的样品的氧阻隔性质进行比较的曲线图。
- [0034] 图4是示出随着缓冲薄层和氧阻隔薄层的厚度改变而改变的氧阻隔性质的曲线图。
- [0035] 图5是示出食品容器的表面的结构的扫描电子显微镜(SEM)照片,当图4的实验结果中的氧阻隔薄层的厚度为30nm时,该照片随着缓冲薄层的厚度增大而改变。
- [0036] 图6是示出根据本发明的第二实施例的食品容器的剖视图。
- [0037] 图7是示出在图6中示出的食品容器的制造方法的剖视图。

具体实施方式

- [0038] 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,而是可以以不同的形式来实施。提供这些实施例仅为了说明性的目的和使本领域技术

人员充分理解本发明的范围。整个附图中,同样的参考标号指示同样的元件。

[0039] 在下文中,将参照附图描述根据本发明的实施例的具有改善了的氧阻隔性质的食品容器及其制造方法。

[0040] 图1是示出根据本发明的第一实施例的食品容器的剖视图。

[0041] 参照图1,根据本发明的第一实施例的具有改善了的氧阻隔性质的食品容器1(在下文中,称作“食品容器”)包括容器10、缓冲薄层20和氧阻隔薄层30。

[0042] 容器10可以具有食品容纳于其中的预定的容纳空间,并且由塑料材料形成。

[0043] 容器10优选地由诸如具有低表面能并多孔的聚丙烯(PP)的材料形成,但是可以由具有比PP更低的表面能并更多孔的另一种塑料材料形成。容器10还可以由诸如具有高表面能的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的塑料材料形成。

[0044] 缓冲薄层20形成在容器10的表面12上,并且优选地具有5nm至30nm的厚度,以实现最优的氧阻隔性质。

[0045] 缓冲薄层20优选地由六甲基二硅醚(HMDSO)形成,但是可以由硅(Si)形成。

[0046] 在这种情况下,优选地对容器10的其上形成有缓冲薄层20的表面12执行等离子体预处理,以改善容器10的表面12和缓冲薄层20之间的粘着力。

[0047] 氧阻隔薄层30形成在缓冲薄层20上,并且优选地具有25nm至50nm的厚度,以实现最优的氧阻隔性质。

[0048] 氧阻隔薄层30优选地由氧化硅(SiO_x)形成。

[0049] 图2是示出在图1中示出的食品容器的制造方法的剖视图。

[0050] 参照图2,根据本发明的第一实施例的食品容器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);缓冲薄层沉积步骤(S300)和氧阻隔薄层沉积步骤(S400)。

[0051] 在容器准备步骤(S100)中,准备由塑料材料制成的容器10。

[0052] 在这种情况下,容器10优选地由具有低的表面能和大的孔隙率的PP形成。然而,难以将薄层粘结到PP。

[0053] 因此,在等离子体预处理步骤(S200)中,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执行氧等离子体处理。

[0054] 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置于无线电频率-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。

[0055] 然后,以一定流率将氧气注入到室中,通过向室施加RF-功率来形成等离子体态,从而执行等离子体预处理工艺。

[0056] 由于形成等离子体态,在室中产生了自偏压(self-bias voltage),因此,具有能量的氧颗粒与容器10的表面12反应。

[0057] 通过氧和容器10的表面12之间的化学反应增大了容器10的表面能。

[0058] 因此,可以增大容器10和将在随后的缓冲薄层沉积步骤(S300)中形成的缓冲薄层20之间的粘着力,也可以增大氧阻隔性质。

[0059] 参照图3,其中,对其没有执行等离子体预处理的样品(HMDSO(100nm)/ SiO_x (50nm))和对其执行了等离子体预处理的样品(O_2 /HMDSO(100nm)/ SiO_x (50nm))的氧阻隔性质,可以看出,对其执行了等离子体预处理的样品的氧阻隔性质高于对其没有执行等离子

体预处理的样品的氧阻隔性质(对其执行了等离子体预处理的样品的氧透过率(OTR)低于对其没有执行等离子体预处理的样品的氧透过率)。

[0060] 这是因为当没有对容器10的表面12执行等离子体预处理时,薄层无法良好地沉积在容器10的表面12上。因此,薄层的性质劣化,氧阻隔性质降低。

[0061] 在缓冲薄层沉积步骤(S300)中,在已经对其执行了等离子体预处理的容器10的表面12上沉积缓冲薄层20。

[0062] 缓冲薄层20不把容器10的机械变形直接提供到将要沉积在缓冲薄层20上的氧阻隔薄层30,而是吸收容器10的机械变形。

[0063] 缓冲薄层20是由于它的低的杨氏模量(Young's modulus)而被相对良好地变形的薄层,并且可以由诸如HMDSO或硅的材料形成。

[0064] 具体地,将描述缓冲薄层沉积步骤(S300)。在执行等离子体预处理步骤(S200)之后,通过将HMDSO气体注入到RF-CVD设备的室中来形成等离子体态。

[0065] 可以借助于等离子体和HMDSO气体之间的反应,在容器10的表面12上形成由等离子体聚合的HMDSO(pp-HMDSO)制成的缓冲薄层20。

[0066] 图4是示出随着缓冲薄层和氧阻隔薄层的厚度改变而改变的氧阻隔性质的曲线图,其中,为了获得优异的氧阻隔性质,存在缓冲薄层20和氧阻隔薄层30的“最优厚度”。

[0067] 具体地,图4的曲线图示出通过使用由pp-HMDSO材料制成的缓冲薄层20和由SiO_x材料制成的氧阻隔薄层30来执行实验而获得的结果。

[0068] 参照图4,缓冲薄层20优选地具有5nm至30nm的厚度。

[0069] 如果缓冲薄层20的厚度太薄,则缓冲薄层20无法充分地执行缓冲功能。如果缓冲薄层20的厚度太厚,则由缓冲薄层20的压缩能而引起氧阻隔薄层30的损坏,因此,氧阻隔性质会降低。

[0070] 如图4所示,可以看出,当缓冲薄层20形成为5nm至30nm的厚度时,氧阻隔性质优于当缓冲薄层20形成为其他厚度时的氧阻隔性质。

[0071] 具体地,当由SiO_x材料制成的氧阻隔薄层30形成为30nm的厚度时,如果缓冲薄层20形成为大约8nm至10nm的厚度,则缓冲薄层20具有相当低的0.03cc/pkg的OTR,因此可以实现高的氧阻隔性质。

[0072] 当由SiO_x材料制成的氧阻隔薄层30形成为50nm的厚度时,如果缓冲薄层20形成为大约8nm至10nm的厚度,则缓冲薄层20也具有相当低的0.07cc/pkg的OTR,因此可以实现高的氧阻隔性质。

[0073] 图5是示出食品容器的表面的结构的扫描电子显微镜(SEM)照片,当图4的实验结果中的氧阻隔薄层的厚度为30nm时,该照片随着缓冲薄层的厚度增大而改变。

[0074] 参照图5,当由pp-HMDSO材料制成的缓冲薄层20具有8nm至10nm的厚度时,氧阻隔薄层30的破裂最小化,从而氧阻隔薄层30具有最优的氧阻隔性质。当缓冲薄层20的厚度增大到30nm时,在氧阻隔薄层30中产生了微小的破裂,因此,氧阻隔性质轻微地降低。

[0075] 然而,当缓冲薄层20的厚度增大到50nm时,氧阻隔薄层30的破裂由于缓冲薄层20的压缩能而变得严重,因此,氧阻隔性质快速地劣化。

[0076] 在氧阻隔薄层沉积步骤(S400)中,在缓冲薄层20上沉积氧阻隔薄层30。

[0077] 氧阻隔薄层30是具有高密度的薄层,并且不允许氧分子进入到食品容器1中。

[0078] 通常,已知的是,随着沉积在诸如PET的塑料材料上的氧阻隔薄层30的厚度增大,氧阻隔性质得到改善。然而,随着沉积在诸如PP的塑料材料上的氧阻隔薄层30的厚度增大,氧阻隔性质得不到改善。

[0079] 原因是,如果沉积在PP上的氧阻隔薄层30的厚度太厚,则氧阻隔薄层30和PP之间的粘着力不优异,因此,破坏了氧阻隔薄层30。

[0080] 如图4中可以看到,为了满足上面描述的条件,优选地将氧阻隔薄层30的厚度设置为25nm至50nm。

[0081] 即,当将氧阻隔薄层30的厚度设置为25nm至50nm时,可以获得0.1cc/pkg或更小的OTR。0.1cc/pkg或更小的OTR比PP的OTR低十倍,这表明氧阻隔性质能够使容器10中容纳的食物长时期地保存。

[0082] 具体地,如图4中可以看到,可以将氧阻隔薄层30的厚度设置为大约30nm,优选地,25nm至35nm。

[0083] 优选地将SiO_x用作氧阻隔薄层30的材料。

[0084] 具体地,将描述氧阻隔薄层沉积步骤(S400)。在执行缓冲薄层沉积步骤(S300)之后,可以通过将小量的氧气和大量的HMDSO气体注入到RF-CVD设备的室中然后执行等离子体反应来在缓冲薄层20上形成由SiO_x材料制成的氧阻隔薄层30。

[0085] 传统地,使用如下方法:通过允许高价格的乙烯乙二醇(EVOH)与PP混合或被粘附到PP来改善氧阻隔性质。然而,在本发明中,不使用EVOH,使得制造成本可以降低,从而确保价格竞争力。

[0086] 在使用EVOH的方法中,食品容器中包含除PP之外的大量的物质,因此,难以循环利用食品容器。然而,在使用等离子体法的本发明中,可以容易地循环利用食品容器。

[0087] 图6是示出根据本发明的第二实施例的食品容器的剖视图。

[0088] 参照图6,与根据本发明的第一实施例的食品容器1相比,根据本发明的第二实施例的食品容器1'还包括功能薄层40。

[0089] 功能薄层40用于在氧阻隔薄层30上增加期望的表面性质,并且可以形成在氧阻隔薄层30上。

[0090] 这里,功能薄层40可以具有诸如疏水和低摩擦力性质的表面性质。因为功能薄层40也具有压缩能,所以功能薄层40优选地形成为具有最优的厚度。

[0091] HMDSO或氟化金刚石类碳(F-DLC)等可以用作具有疏水性质的功能薄层40。

[0092] 图7是示出在图6中示出的食品容器的制造方法的剖视图。

[0093] 参照图7,与根据本发明的第一实施例的食品容器1的制造方法相比,根据本发明的第二实施例的食品容器1'的制造方法还包括功能薄层沉积步骤(S500)。

[0094] 在执行氧阻隔薄层沉积步骤(S400)之后,执行功能薄层沉积步骤(S500)。在功能薄层沉积步骤(S500)中,在氧阻隔薄层30上沉积功能薄层40。

[0095] 与缓冲薄层沉积步骤(S300)和氧阻隔薄层沉积步骤(S400)类似,可以使用等离子体CVD来执行功能薄层沉积步骤(S500)。

[0096] 因此,当通过将HMDSO气体注入到RF-CVD设备的室中来形成等离子体态时,可以在氧阻隔薄层30上形成由pp-HMDSO制成的功能薄层40。

[0097] 虽然已经结合特定示例性实施例描述了本发明,但是将理解的是,本发明不限于

所公开的实施例,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修改和等同布置。

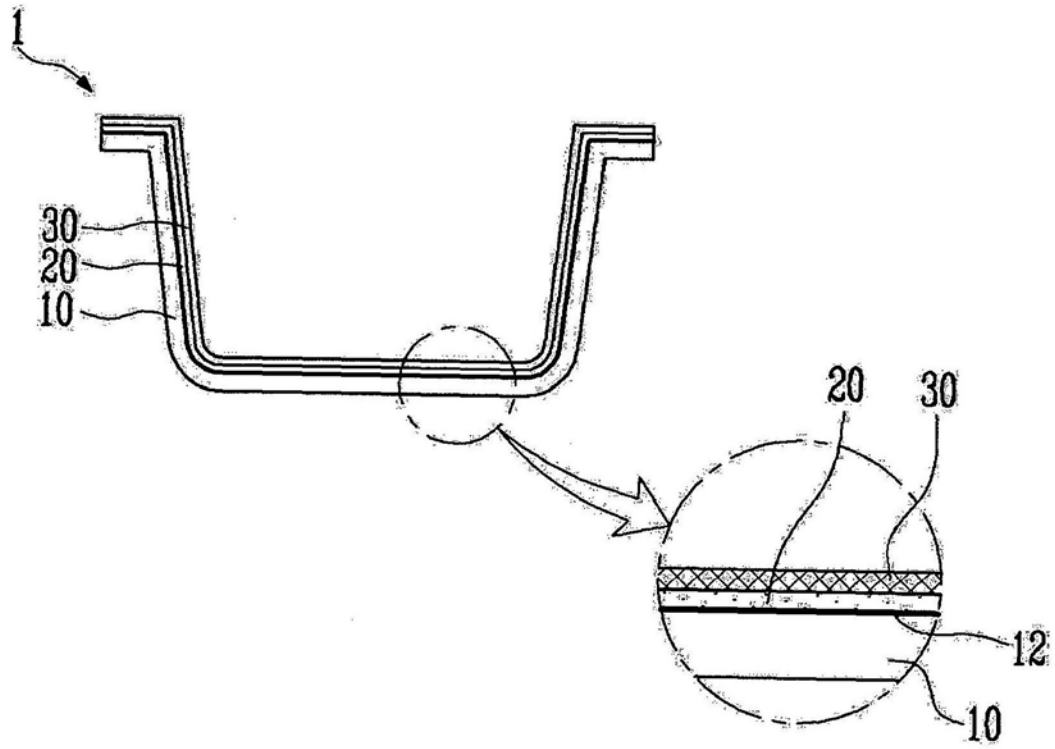


图1

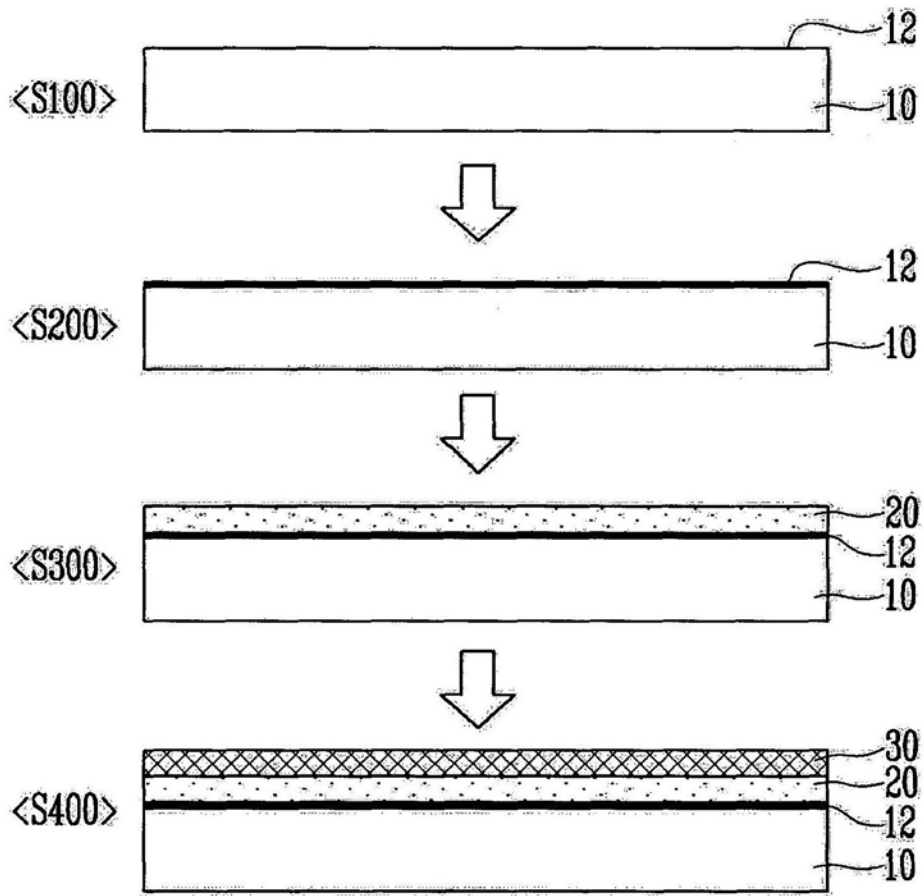


图2

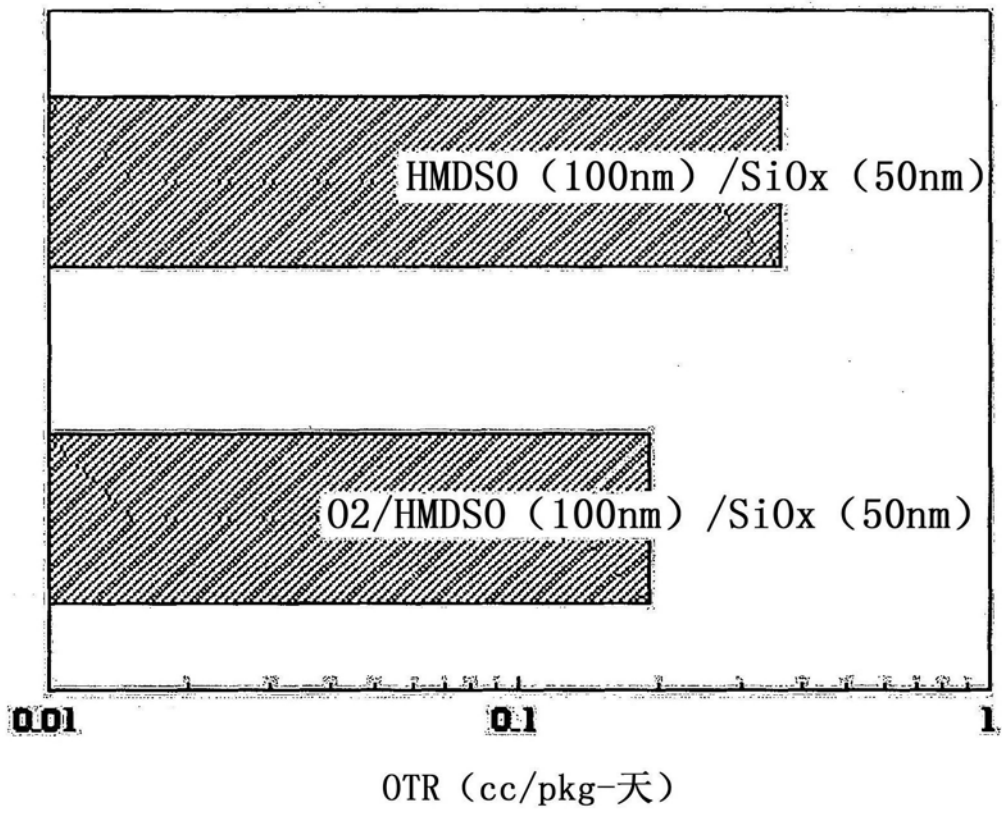


图3

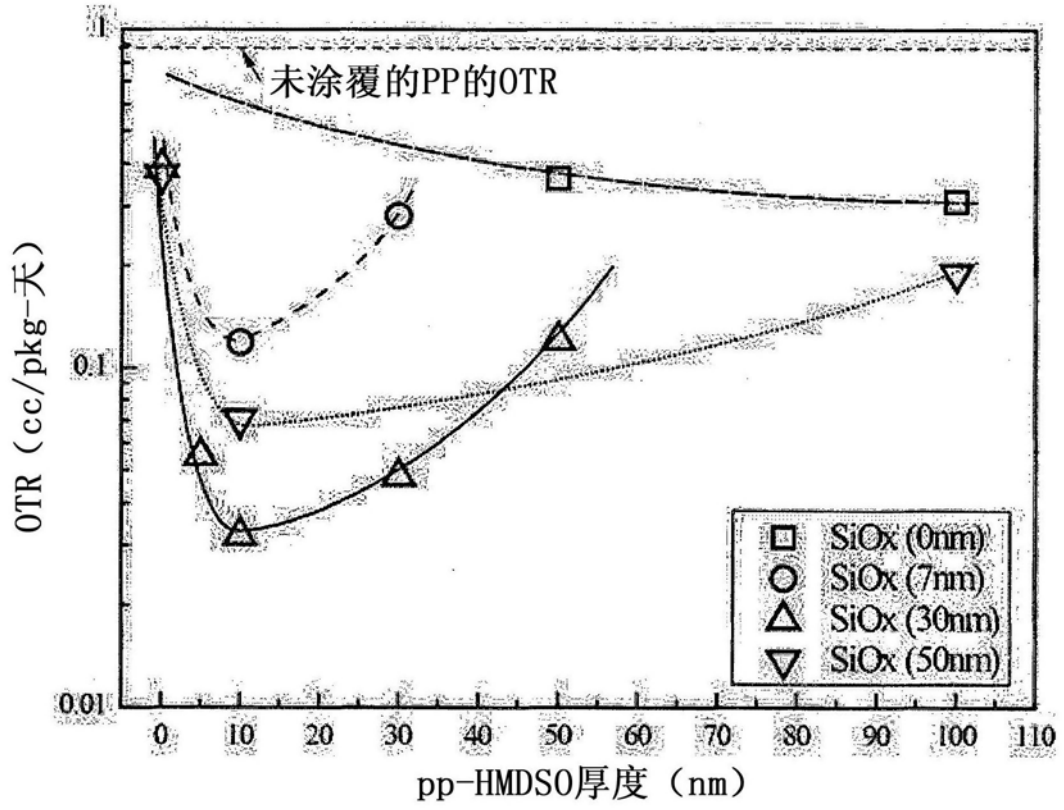


图4

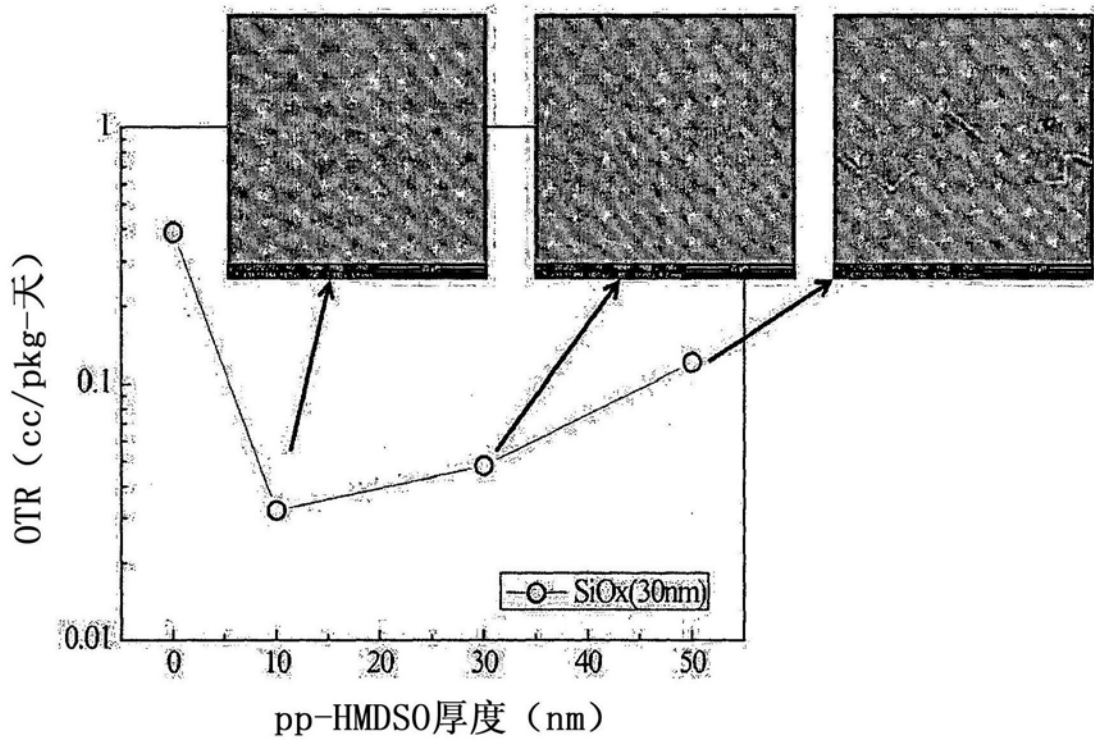


图5

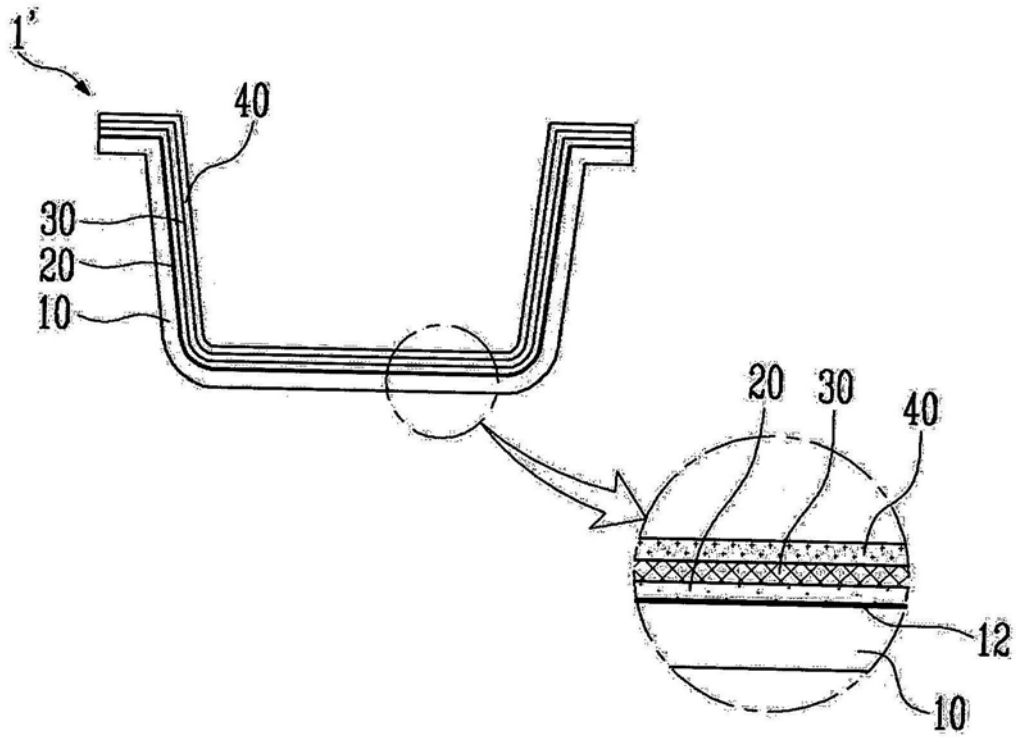


图6

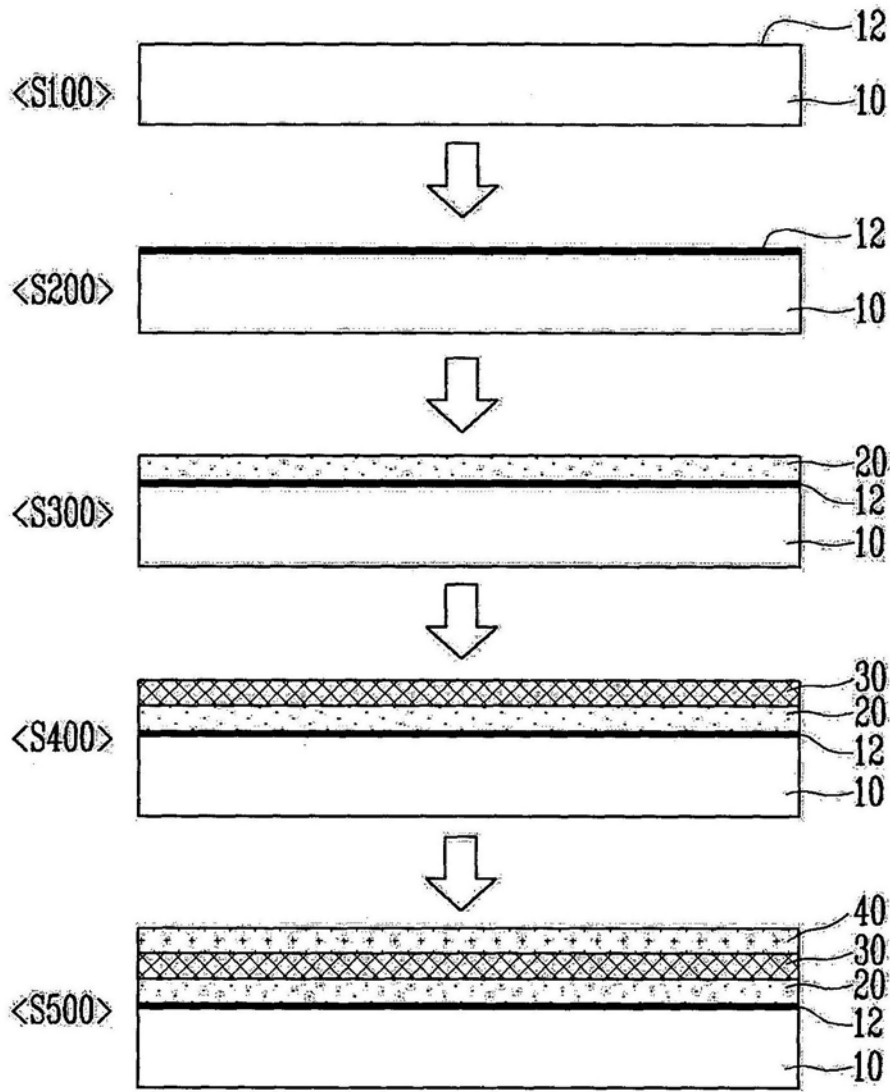


图7