



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 132 492 A2**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
12.09.2001 Patentblatt 2001/37

(51) Int Cl.7: **C23C 4/12, C23C 4/14**

(21) Anmeldenummer: **01103655.5**

(22) Anmeldetag: **23.02.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **08.03.2000 DE 10011274**

(71) Anmelder: **Wolff Walsrode AG
29655 Walsrode (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kuckertz, Christian, Dr.
29683 Fallingbostal (DE)**

- **Jacobsen, Sven, Dr.
29683 Fallingbostal (DE)**
- **Brandt, Rainer, Dr.
29664 Walsrode (DE)**
- **Landes, Klaus, Prof. Dr.
81479 München (DE)**
- **Hartmann, Ralf, Dr.
Richfield, MN 55423 (US)**

(74) Vertreter: **Kutzenberger, Helga, Dr. et al
Kutzenberger & Wolff,
Theodor-Heuss-Ring 23
50668 Köln (DE)**

(54) **Plasmabehandelte bahnförmige Werkstoffe**

(57) Beschrieben wird ein mit einem atmosphärischen Plasma homogen behandelter bahnförmiger metallischer Werkstoff mit einer Dicke kleiner als 100 µm oder bahnförmiger polymerer Werkstoff, dadurch erhält-

lich, dass man ein durch ein indirektes Plasmatrons erzeugtes atmosphärisches Plasma gegebenenfalls unter Zuführung eines Gases oder Aerosols auf die Oberfläche des Werkstoffes einwirken läßt.

EP 1 132 492 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft bahnförmige Werkstoffe, insbesondere polymere oder metallische Folien, die unter Anwendung eines atmosphärischen Plasmas behandelt sind.

[0002] Viele Veredlungsschritte, wie beispielsweise Bedrucken, Beschichten, Lackieren, Verkleben, etc., sind bei Kunststoff- und Metallfolien nur möglich, wenn eine ausreichende Benetzbarkeit mit lösungsmittel- oder wasserbasierten Druckfarben, Lacken, Primern, Klebstoffen, etc. gegeben ist. Im allgemeinen wird deshalb in- oder offline mit der Folienverarbeitung eine Corona-Behandlung vorgenommen.

[0003] Wie z. B. in den Druckschriften DE-A 4212549, DE-A 3631584, DE-A 4438533, EP-A 497996 und DE-A 3219538 beschrieben, werden dabei die bahnförmigen Materialien einer gleichmäßig verteilten elektrischen Entladung ausgesetzt. Voraussetzung sind zwei Arbeitselektroden, von der eine mit einem dielektrischen Material (Silikon, Keramik) ummantelt ist. Zwischen beiden Elektroden wird eine hohe Wechselfrequenz mit einer Frequenz typischerweise zwischen 10 und 100 kHz gelegt, so wässrige eine gleichmäßige Funkenentladung stattfindet. Das zu behandelnde Material wird zwischen den Elektroden durchgeführt und der Entladung ausgesetzt. Dabei kommt es zu einer "Bombardierung" der Polymeroberfläche mit Elektronen, wobei deren Energie ausreicht, um Bindungen zwischen Kohlenstoff-Wasserstoff und Kohlenstoff-Kohlenstoff aufzubrechen. Die gebildeten Radikale reagieren mit dem Coronagas und bilden dabei neue funktionelle Gruppen aus. Desweiteren findet eine Reinigung der Polymer- bzw. Metalloberfläche statt, da Folienadditive und Walzöle oxidiert und abdestilliert werden.

[0004] Trotz des breiten Anwendungsspektrums und der ständigen Weiterentwicklung hat die Corona-Behandlung deutliche Nachteile. So kommt es insbesondere bei höheren Bahngeschwindigkeiten zu einer parasitären Rückseitencoronaentladung, wenn die bahnförmigen Materialien nicht auf der walzenförmigen Elektrode aufliegen. Weiterhin kommt es durch die Corona-Behandlung zu einer deutlichen elektrostatischen Aufladung der bahnförmigen Materialien, die das Aufwickeln der Materialien erschwert, die nachfolgende Bearbeitungsschritte, wie Lackieren, Bedrucken oder Verkleben behindert und insbesondere bei der Herstellung von Verpackungsfolien dafür verantwortlich ist, dass pulverförmige Materialien wie Kaffee oder Gewürze an der Folie anhaften und im schlimmsten Fall zu undichten Siegelnähten beitragen. Schließlich ist die Corona-Behandlung immer eine Filamententladung, die keinen homogen geschlossenen Oberflächeneffekt erzeugt. Außerdem stellt man mit der Zeit fest, dass ein Verlust der Oberflächeneigenschaften aufgrund der Migration von Folienadditiven auftritt und wässrige eine molekulare Neuordnung, die auf einer Minimierung der Oberflächenenergie beruht, stattfindet.

[0005] Die Corona Behandlung beschränkt sich dabei auf dünne Substrate, wie Kunststofffolien und Papiere. Bei dickeren Materialien ist der Gesamtwiderstand zwischen den Elektroden zu groß, um die Entladung zu Zünden. Es kann dann aber auch zu einzelnen Durchschlägen kommen. Nicht anzuwenden ist die Corona-Entladung bei elektrisch leitfähigen Kunststoffen. Außerdem zeigen dielektrische Elektroden bei metallischen oder metallhaltigen Bahnen oft nur eine begrenzte Wirkung. Die Dielektrika können aufgrund der dauerhaften Beanspruchung leicht durchbrennen. Dies trifft insbesondere bei silikonbeschichteten Elektroden auf. Keramische Elektroden sind gegenüber mechanischen Beanspruchungen sehr empfindlich.

[0006] Neben der Corona-Entladung können Oberflächenbehandlungen auch durch Flammen oder Licht durchgeführt werden. Die Flammbehandlung wird üblicherweise bei Temperaturen um 1700 °C und Abständen zwischen 5 und 150 mm durchgeführt. Da sich die Folien dabei kurzfristig auf hohe Temperaturen von etwa 140 °C aufheizen, muß eine effektive Kühlung vorgenommen werden. Zur weiteren Verbesserung der ohnehin guten Behandlungsergebnisse kann der Brenner gegenüber der Kühlwalze auf ein elektrisches Potential gebracht werden, das die Ionen der Flamme auf die zu behandelnde Bahn beschleunigt (polarisierte Flamme). Als nachteilig für die Oberflächenbehandlung von Folien sind insbesondere die genau einzuhaltenden Verfahrensparameter anzusehen. Eine zu geringe Behandlungsintensität führt zu geringfügigen, nicht ausreichenden, Effekten. Zu starke Intensitäten führen zu einem Aufschmelzen der Oberflächen, die funktionellen Gruppen tauchen nach innen ab und sind somit unzugänglich. Ebenfalls als nachteilig sind die hohen Temperaturen und die notwendigen Sicherheitsvorkehrungen zu bewerten. Die geltenden Sicherheitsvorschriften lassen beispielsweise keinen gepulsten Betrieb einer Flammvorbehandlungsanlage zu. Es ist bekannt, dass die Auswahl des Brennergases nur bestimmte reaktive Spezies (Ionen und Radikale) zuläßt und dass die Kosten der Flammbehandlung deutlich höher sind als bei der Corona-Behandlung.

[0007] Der Hauptnachteil der Corona-Behandlung, die lokalisierten Mikroentladungen (Filamente), kann durch die Anwendung eines Niederdruckplasmas umgangen werden. Diese meist "kalten" Plasmen werden mittels Gleich-, Wechsel- oder Hochfrequenzstrom bzw. durch Mikrowellen erzeugt. Bei nur geringer thermischer Belastung des zu behandelnden - meist empfindlichen Materials - werden energiereiche und chemisch aktive Teilchen bereitgestellt. Diese bewirken eine gezielte chemische Reaktion mit der Materialoberfläche, da die Prozesse in der Gasphase bei niedrigem Druck in besonders effektiver Weise verlaufen und sich die Entladung als eine homogene Raumladungswolke darstellt. Mit Mikrowellenanregungen im Giga-Hz-Bereich lassen sich ganze Reaktorgefäße mit Plasmaentladung ausfüllen. Im Vergleich zu naßchemischen Prozessen sind extrem geringe Mengen an Prozeßmitteln notwendig.

[0008] Neben der gezielten Aktivierung (Modifikation) von Oberflächen können in derartigen Prozessen auch Poly-

merisationen (Beschichten) und Pflöpfungen vorgenommen werden. Als Folge der Plasmaeinwirkung können klassische Polymerisationsmonomere, wie Ethylen, Acetylen, Styrole, Acrylate oder Vinylverbindungen als auch solche Ausgangsstoffe zur Vernetzung und damit zur Polymer- bzw. Schichtbildung angeregt werden, die in klassischen chemischen Reaktionen nicht polymerisieren können. Dies sind beispielsweise gesättigte Kohlenwasserstoffe wie Methan, Siliciumverbindungen wie Tetramethylsilan oder Amine. Es entstehen dabei angeregte Moleküle, Radikale und Molekülbruchstücke, die aus der Gasphase auf den zu beschichtenden Materialien aufpolymerisieren. Die Reaktion findet normalerweise in einem inerten Trägergas wie Argon statt. Vorteilhaft können für verschiedene Zwecke gezielt Reaktivgase, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, etc. zugesetzt werden.

[0009] Etablierte physikalische und chemische Plasmabeschichtungsverfahren wie das Kathodenzerstäuben (Sputtern) oder die plasma-aktivierte chemische Abscheidung aus der Gasphase (PACVD) finden in der Regel im Vakuum bei Drucken zwischen 1 und 10^{-5} mbar statt. Deshalb sind die Beschichtungsprozesse mit hohen Investitionskosten für die erforderliche Vakuumkammer und das zugehörige Pumpsystem verbunden. Zudem werden die Prozesse aufgrund der geometrischen Begrenzungen durch die Vakuumkammer und die notwendigen, zum Teil sehr langen Pumpzeiten in der Regel als Batch-Prozesse ausgeführt, so wässrige lange Prozeßzeiten und damit verbunden hohe Stückkosten entstehen.

[0010] Beschichtungsprozesse mittels Corona-Entladung benötigen vorteilhafterweise überhaupt kein Vakuum, sie laufen bei Atmosphärendruck ab. Ein derartiges Verfahren (ALDYNE™) wird in DE 694 07 335 T 2 beschrieben. Im Unterschied zur konventionellen Corona, die mit der Umgebungsluft als Prozeßgas arbeitet, liegt bei der Corona-Beschichtung eine definierte Prozeßgasatmosphäre im Entladungsbereich vor. Durch ausgesuchte Precusoren können Schichtsysteme folgenden Aufbaus erhalten werden: Z.b. Schichten auf SiO_x-Basis aus siliciumorganischen Verbindungen wie Tetramethylsilan (TMS), Tetraethoxysilan (TEOS) oder Hexamethyldisiloxan (HMDSO), polymerähnliche Kohlenwasserstoffschichten aus Kohlenwasserstoffen wie Methan, Acetylen oder Propargylalkohol sowie fluoridierte Kohlenstoffschichten aus fluoridierten Kohlenwasserstoffen wie beispielsweise Tetrafluorethen.

[0011] Ein gravierender Nachteil der bestehenden Verfahren ist jedoch die nicht geschlossene Oberflächenabscheidung, verursacht durch die filamentförmige Entladungscharakteristik der Corona. Dementsprechend ist das Verfahren zur Aufbringung von Barrierebeschichtungen ungeeignet. Für die Oberflächenpolarisierung durch Einführung funktioneller Gruppen im Vergleich zur einfachen Corona-Entladung ist das Verfahren zu teuer.

[0012] Um punktförmige, teilflächige Beschichtungen, wie sie bei der Corona-Beschichtung, auftreten zu vermeiden, können atmosphärische Plasmen auch durch Lichtbogenentladungen in einem Plasmabrenner erzeugt werden. Bei herkömmlichen Brennertypen sind aufgrund der Elektrodengeometrie mit stiftförmiger Kathode und konzentrischer Hohlanode nur nahezu kreisförmige Ansatzflächen des austretenden Plasmastrahls auf der zu bearbeitenden Oberfläche erreichbar. Bei großflächigen Anwendungen benötigt das Verfahren einen enormen Zeitbedarf und liefert wegen des relativ kleinen Ansatzpunktes sehr inhomogene Oberflächenstrukturen.

[0013] In DE 19532412 C2 wird eine Vorrichtung zum Vorbehandeln von Oberflächen mit Hilfe eines Plasmastrahls beschrieben. Durch eine besondere Gestaltung der Plasmadüse wird ein hochreaktiver Plasmastrahl erreicht, der etwa die Gestalt und die Abmessungen einer Kerzenflamme hat und somit auch die Behandlung von Profiltteilen mit verhältnismäßig tiefem Relief gestattet. Aufgrund der hohen Reaktivität des Plasmastrahls genügt eine sehr kurzzeitige Vorbehandlung, so dass das Werkstück mit entsprechend hoher Geschwindigkeit an dem Plasmastrahl vorbeigeführt werden kann. Für eine Behandlung größerer Oberflächen ist in der genannten Veröffentlichung eine Batterie aus mehreren versetzt angeordneten Plasmadüsen vorgeschlagen worden. In diesem Fall ist jedoch ein sehr hoher apparativer Aufwand erforderlich. Da sich die Düsen zum Teil überschneiden, kann es bei der Behandlung bahnförmiger Materialien außerdem zu streifenförmigen Behandlungsmustern kommen.

[0014] In DE 29805999 U1 wird eine Vorrichtung zur Plasmabehandlung von Oberflächen beschrieben, die durch einen Rotationskopf gekennzeichnet ist, der mindestens eine exzentrisch angeordnete Plasmadüse zur Erzeugung eines parallel zur Rotationsachse gerichteten Plasmastrahls trägt. Wenn das Werkstück relativ zu dem mit hoher Drehzahl rotierenden Rotationskopfes bewegt wird, überstreicht der Plasmastrahl eine streifenförmige Oberflächenzone des Werkstücks, deren Breite dem Durchmesser des bei der Rotation von der Plasmadüse beschriebenen Kreises entspricht. Auf diese Weise kann zwar mit einem vergleichsweise geringem apparativem Aufwand eine relativ große Oberfläche rationell vorbehandelt werden. Dennoch entsprechen die Oberflächenabmessungen nicht denen, wie sie üblicherweise bei der Verarbeitung von Folienmaterialien im industriellen Maßstab vorliegen.

[0015] In DE-A 19546930 und DE-A 4325939 sind sogenannte Coronadüsen für die indirekte Behandlung von Werkstückoberflächen beschrieben. In derartigen Coronadüsen tritt zwischen den Elektroden ein oszillierend oder umlaufend geführter Luftstrom aus, so dass man eine flächige Entladungszone erhält, in der die zu behandelnde Oberfläche des Werkstücks mit den Coronaentladungsbüscheln überstrichen werden kann. Als nachteilig stellte sich bei diesem Verfahren heraus, wässrige zur Vergleichmäßigung der elektrischen Entladung ein mechanisch bewegtes Bauteil vorgesehen werden muß, welches einen hohen konstruktiven Aufwand erfordert. In den genannten Schriften wird zudem nicht beschrieben in welchen maximalen Breiten derartige Coronadüsen hergestellt und angewendet werden können.

[0016] Für die vorliegende Erfindung bestand die Aufgabe Kunststoff- und Metallfolien zur Verfügung zu stellen, die

im homogen bearbeitet bzw. modifiziert werden, so dass sich anschließende Veredlungsschritte, wie beispielsweise Bedrucken, Beschichten, Lackieren, Verkleben, etc. ohne Benetzungsprobleme und mit guten Hafteigenschaften durchführen lassen.

[0017] Dabei wurde das Ziel verfolgt ein Verfahren zu verwenden, welches die durch Niederdruckplasmen (Batchbetrieb, Kosten), Corona (filamentförmige Entladung, Rückseitenbehandlung, elektrostatische Aufladung, etc.) und Plasmadüsen (streifenförmige Oberflächenbehandlung) gegebenen Nachteile umgeht.

[0018] Erfindungsgemäß gelingt dies durch homogen voll- oder teilflächig behandelte bahnförmige metallische Werkstoffe mit einer Dicke kleiner als 100µm oder bahnförmige polymere Werkstoffe, die dadurch erhalten werden, dass man ein durch ein indirektes Plasmatron erzeugtes atmosphärisches Plasma auf die Oberfläche des Werkstoffes einwirken läßt.

[0019] Ein für das erfindungsgemäße Verfahren geeignetes indirektes Plasmation wird z.B. in der EP-A-851 720 beschrieben (incorporated by reference).

[0020] Der Brenner zeichnet sich durch zwei koaxial in größerem Abstand angeordnete Elektroden aus. Zwischen diesen brennt ein Gleichstrombogen, der durch eine kaskadierte Anordnung frei einstellbarer Länge wandstabilisiert wird. Durch ein Anblasen transversal zur Bogenachse, kann ein seitlich abströmender, bandförmiger Plasmastrahl austreten. Dieser Brenner, auch Plasmabreitstrahlbrenner genannt, ist auch dadurch gekennzeichnet, dass ein Magnetfeld auf den Lichtbogen eine Kraft ausübt, die der durch die Strömung des Plasmagases auf den Lichtbogen ausgeübten Kraft entgegenwirkt. Dem Brenner können zudem verschiedene Arten an Plasmagasen zugeführt werden.

[0021] Diese Werkstoffe sind insbesondere dadurch zu erhalten, dass ein atmosphärisches Plasma aus einem indirekten Plasmatron mit einer länglichen Plasmakammer, die in kaskadiertem Aufbau eine Mehrzahl von elektrisch gegeneinander isolierten Neutroden umfasst, wobei die zur Erzeugung des Plasma-Lichtgas erforderlichen Elektroden koaxial zur Längsachse der Plasmakammer angeordnet sind und die Plasmastrahl-Austrittsöffnung parallel zur Längsachse der Plasmakammer verläuft, verwendet wird.

[0022] Dabei wird insbesondere zumindest eine Neutrode mit einem Permanentmagneten-Paar zur Beeinflussung der Form und der Position des Plasma-Lichtbogens versehen. Durch die Anzahl, Platzierung und Feldstärke der eingesetzten Magnete kann auf Betriebsparameter wie beispielsweise Gasmenge und Gasgeschwindigkeit Rücksicht genommen werden. Weiterhin können zumindest einzelne Neutroden mit einer Möglichkeit zur Zuführung eines Gases in die Plasmakammer, z.B. einem Kanal versehen werden. Dadurch kann dieses Plasmagas dem Lichtbogen besonders gezielt und homogen zugeführt werden. Durch ein Anblasen transversal zur Bogenachse kann ein seitlich abströmender, bandförmiger Plasmafreistrahlaustreten. Durch die Anwendung eines Magnetfeldes wird eine Auslenkung und der daraus resultierende Abriß des Lichtbogens verhindert.

[0023] Die erfindungsgemäß beschriebenen bahnförmigen Werkstoffe lassen sich sowohl im Anschluß an eine Folienfertigung als auch vor der Weiterverarbeitung, d.h. vor dem Bedrucken, Laminieren, Beschichten, etc. von Folien behandeln. Die Dicke der polymeren Folienmaterialien ist im wesentlichen nicht maßgeblich und bewegt sich im Dickenbereich von 0,5 µm und 2 cm, vorzugsweise im Bereich zwischen 10 und 200 µm.

[0024] Bei den erfindungsgemäß beschriebenen Werkstoffen kann es sich um polymere Werkstoffe, jedoch auch um metallische Substrate handeln, insbesondere auch um Kunststoff- und Metallfolien. Insbesondere gehören zu den erfindungsgemäßen Werkstoffen auch polymere bahnförmige Werkstoffe, die gegebenenfalls mit Metall, Metalloxiden oder SiO_x bedampft sind.

[0025] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter Kunststoffolien insbesondere diejenigen verstanden, die aus einem thermoplastischen Material, insbesondere aus Polyolefinen wie Polyethylen (PE) oder Polypropylen (PP), aus Polyester wie Polyethylenterephthalat (PET), Polybutylenterephthalat (PBT) oder flüssigkristallinen Polyestern (LCP), aus Polyamiden wie Nylon 6,6; 4,6; 6; 6,10; 11; 12; aus Polyvinylchlorid (PVC), aus Polyvinylidichlorid (PVDC), aus Polycarbonat (PC), aus Polyvinylalkohol (PVOH), aus Polyethylvinylalkohol (EVOH), aus Polyacrylnitril (PAN), aus Polyacryl-Butadien-Styrol (ABS), aus Polystyrol-Acrylnitril (SAN), aus Polyacrylester-Styrol-Acrylnitril (ASA), aus Polystyrol (PS), aus Polyacrylaten, wie Polymethylmetacrylat (PMMA), aus Zellglas, oder aus Hochleistungsthermoplasten wie Fluorpolymeren, wie Polytetrafluorethylen (PTFE) und Polyvinylidifluorid (PVDF), aus Polysulfonen (PSU), aus Polyethersulfonen (PES), aus Polyphenylsulfiden (PPS), aus Polyimiden (PAI, PEI), aus Polyaryletherketonen (PAE) bestehen,

insbesondere aber auch diejenigen die aus Mischungen oder aus Co- oder Terpolymeren Materialien und diejenigen die durch Coextrusion von Homo-, Co- oder Terpolymeren hergestellt werden.

[0026] Unter Kunststoffolien werden aber auch diejenigen verstanden, die aus einem thermoplastischen Material bestehen und mit einem Metall der 3. Hauptgruppe bzw. der 1. oder 2. Nebengruppe oder mit SiO_x oder einem Metalloxid der 2. oder 3. Hauptgruppe bzw. der 1. oder 2. Nebengruppe bedampft sind.

[0027] Unter Metallfolien werden verstanden Folien, die aus Aluminium, Kupfer, Gold, Silber, Eisen (Stahl) oder aus Legierungen der genannten Metalle bestehen.

[0028] Insbesondere werden unter erfindungsgemäßen bahnförmigen Werkstoffen solche verstanden, die so durch ein atmosphärisches Plasma oberflächenbehandelt werden, dass durch die Wechselwirkung mit dem Plasmagas eine

Erhöhung der Oberflächenspannung der Polymeroberfläche stattfindet. Desweiteren kann durch bestimmte Plasma- gas- und/oder Aerosolarten eine Plasmapfropfung bzw. eine Plasmabeschichtung (Plasmapolymerisation) an bzw. auf der Oberfläche durchgeführt werden. Die äußerst reaktiven Spezies des Plasmagases können darüber hinaus reinigend und sogar entkeimend auf der Oberfläche wirken.

5 **[0029]** Erfindungsgemäße bahnförmige Werkstoffe, die polarisiert werden, erhalten damit eine Erhöhung der Oberflächenspannung. Dadurch wird eine vollständige Benetzung mit polaren Flüssigkeiten wie beispielsweise Alkoholen oder Wasser ermöglicht. Die Polarisation tritt auf, wenn Atome oder Molekülfragmente - angeregt durch das Plasma - mit Oberflächenmolekülen reagieren und infolgedessen in die Oberfläche eingebaut werden. Da dies meist sauerstoff- oder stickstoffhaltige Fragmente sind, spricht auch von einer Oberflächenoxidation.

10 **[0030]** Erfindungsgemäße bahnförmige Werkstoffe sind mit einer Oberflächenpfropfung versehen, wenn durch eine Reaktion ein gezielter Einbau von Molekülen, vorzugsweise an der Polymeroberfläche, stattfindet. So reagiert beispielsweise Kohlendioxid mit Kohlenwasserstoffverbindungen unter Bildung von Carboxylgruppen.

15 **[0031]** Erfindungsgemäße bahnförmige Werkstoffe mit einer Plasmabeschichtung sind dadurch gekennzeichnet, dass ein reaktives Plasmagas durch eine Art Polymerisation auf der Oberfläche mehr oder weniger geschlossen abgeschlossen wird. Dadurch ist es unter anderem möglich Release-, Barriere-, Antifog- oder ganz allgemein Schutzschichten auf den Kunststoff- und Metallfolien herzustellen.

20 **[0032]** Erfindungsgemäße bahnförmige Werkstoffe, die einer Oberflächenreinigung unterzogen werden, sind dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche abgelagerte Verunreinigungen, Additive oder niedermolekulare Bestandteile oxidiert und verdampft werden. Eine Entkeimung tritt auf, wenn die Zahl der Keime in der Art verringert wird, wässrige sie unterhalb der kritischen Keimkonzentration liegt.

25 **[0033]** Das Plasmagas das zur Behandlung der erfindungsgemäßen bahnförmigen Werkstoffe eingesetzt wird, ist dabei dadurch gekennzeichnet, dass dieses aus Mischungen aus reaktiven und inerten Gasen und/oder Aerosolen besteht. Durch die hohe Energie im Lichtbogen kommt es zur Anregung, Ionisation, Fragmentierung oder Radikalbildung des reaktiven Gases und/oder Aerosoles. Aufgrund der Strömungsrichtung des Plasmagases werden die aktiven Spezies aus dem Brennerraum herausgetragen und können gezielt zur Wechselwirkung mit der Oberfläche von Kunststoff- und Metallfolien gebracht werden.

[0034] Das oxidierend wirksame Prozeßgas und /oder Aerosol kann in Konzentrationen von 0 bis 100 %, vorzugsweise zwischen 5 und 95 % zugegen sein.

30 **[0035]** Als oxidierende Plasmagase und/oder Aerosole werden vorzugsweise sauerstoffhaltige Gase und/oder Aerosole wie Sauerstoff (O₂), Kohlendioxid (CO₂), Kohlenmonoxid (CO), Ozon (O₃), Wasserstoffperoxid-Gas (H₂O₂), Wasserdampf (H₂O), verdampftes Methanol (CH₃OH), stickstoffhaltige Gase und/oder Aerosole wie nitrose Gase (NO_x), Distickstoffoxid (N₂O), Stickstoff (N₂), Ammoniak (NH₃), Hydrazin (H₂N₄), schwefelhaltige Gase und/oder Aerosole wie Schwefeldioxid (SO₂), Schwefeltrioxid (SO₃), fluorhaltige Gase und/oder Aerosole wie Terafluorkohlenstoff (CF₄), Schwefelhexafluorid (SF₆), Xenondifluorid (XeF₂), Stickstofftrifluorid (NF₃), Bortrifluorid (BF₃), Siliciumtetrafluorid (SiF₄), Wasserstoff (H₂) oder Mischungen aus diesen Gasen und/oder Aerosolen eingesetzt. Inertgase sind vorzugsweise Edelgase, besonders bevorzugt ist Argon (Ar).

35 **[0036]** Als vernetzbare Plasmagase und/oder Aerosole werden vorzugsweise ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethylen, Propylen, Buten, Acetylen; gesättigte Kohlenwasserstoffe mit der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n+2}, wie Methan, Ethan, Propan, Butan, Pentan, iso-Propan, iso-Butan; Vinylverbindungen wie Vinylacetat, Methylvinylether; Acrylate wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Methacrylsäuremethylester; Silane mit der allgemeinen Zusammensetzung Si_nH_{2n+2}, halogenierte Siliziumhydride wie SiCl₄, SiCl₃H, SiCl₂H₂, SiClH₃, Alkoxysilane wie Teraethoxysilan; Hexamethyldisilazan; Hexamethyldisiloxan eingesetzt.

40 **[0037]** Als pfropfbare Prozeßgase und/oder Aerosole werden vorzugsweise Maleinsäureanhydrid, Acrylsäureverbindungen, Vinylverbindungen, Kohlendioxid (CO₂) eingesetzt.

45 **[0038]** Vorzugsweise wird in einer Vorstufe das aktive und das inerte Gas und/oder Aerosol gemischt und anschließend in die Zone der Bogenentladung eingebracht. Aus Sicherheitsgründen werden bestimmte Gas- und/oder Aerosolmischungen wie beispielsweise Sauerstoff und Silane unmittelbar vor dem Einbringen in die Zone der Bogenentladung gemischt.

50 **[0039]** Derartige zur Behandlung der erfindungsgemäßen bahnförmigen Werkstoffe verwendete Plasmen sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Temperaturen im Bereich des Bogens bei mehreren 10.000 Kelvin liegen. Da das austretende Plasmagas noch Temperaturen im Bereich von 1000 bis 2000 Kelvin aufweist, ist eine ausreichende Kühlung der temperaturempfindlichen polymeren Materialien notwendig. Dies kann im allgemeinen durch eine effektiv arbeitende Kühlwalze erfolgen.

55 **[0040]** Die Kontaktzeit von Plasmagas und Folienmaterial hat eine große Bedeutung. Vorzugsweise sollte diese auf ein Minimum reduziert werden, damit eine thermische Schädigung der Materialien ausbleibt. Eine minimale Kontaktzeit wird stets durch eine erhöhte Bahngeschwindigkeit erreicht. Die Bahngeschwindigkeiten der Folien ist üblicherweise höher als 1 m pro Minute, sie liegt vorzugsweise zwischen 20 und 600 m pro Minute.

[0041] Da die Lebenszeit der aktiven Spezies (Radikale und Ionen) unter Atmosphärendruck eingeschränkt ist, ist

es vorteilhaft die Kunststoff- und Metallfolien in sehr geringem Abstand an der Brenneröffnung (Düse) vorbeizuführen. Vorzugsweise geschieht dies im Abstand von 0 bis 40 mm, besonders bevorzugt im Abstand von 1 bis 15 mm.

[0042] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern: **Beispiele**

[0043] Es gelang erfindungsgemäße Kunststoff- und Metallfolien im atmosphärischen Plasma durch den Einsatz des beschriebenen Plasmabreitstrahlbrenners mit behandelten Oberflächen zu erzeugen. Dies gelang mit einem - verglichen mit anderen Verfahren - nur geringem apparativem Aufwand, bei gleichzeitig niedrigen Prozesskosten. Da im Beispiel jede Neutrode des Plasmabrenners eine Austrittsöffnung für das Plasmagas vorsieht kann dieses dem Lichtbogen gezielt und homogen zugeführt werden. Der seitlich abströmende, bandförmiger Plasmafreistrahle führt deshalb zu einer besonders homogenen Bearbeitung der Oberfläche.

[0044] Überraschenderweise konnten mittels des oben beschriebenen Brenners bei Atmosphärendruck auf verschiedenen Substraten Oberflächenspannungen erreicht werden, die sonst nur im Niederdruckplasma möglich sind.

[0045] Überraschenderweise zeigte sich auch, dass trotz der Anwendung eines durch eine Lichtbogenentladung erzeugten "heißen" Plasmas bei ausreichender Kühlung und angemessener Kontaktzeit keine thermische Schädigung der bearbeiteten Kunststoff- und Metallfolien auftrat.

[0046] Dazu wurden die relevanten Eigenschaften der nachfolgenden Folienmuster wie folgt gemessen. Die thermische Schädigung der Folienabschnitte wurde visuell bzw. durch mikroskopische Untersuchungen beurteilt. Die Bestimmung der Oberflächenspannung erfolgte mit handelsüblichen Testtinten der Fa. Arcotec Oberflächentechnik GmbH nach DIN 53364 bzw. ASTM D 2587. Die Angabe der Oberflächenspannung erfolgte in mN/m. Die Durchführung der Messungen erfolgte unmittelbar nach der Behandlung. Die Meßfehler betragen ± 2 mN/m. Die Bestimmung der Elementverteilung auf der Folienoberfläche erfolgte mittels ESCA-Messungen (Photoelektronen-Spektroskopie). Die Angabe der Elementverteilung erfolgte dabei in Prozent.

[0047] Folgende Folienmaterialien wurden in unterschiedlichen Beispielen unter Anwendung des beschriebenen Verfahrens behandelt und auf ihre Oberflächeneigenschaften hin untersucht:

Beispiel 1

[0048]

PE 1: Einschichtige, 50 μ Dicke, einseitig corona-vorbehandelte, transparente Blasfolie aus einem Ethylen-Buten-Copolymeren (LLDPE, < 10 % Buten) mit einer Dichte von 0,935 g/cm³ und einem Melt-Flow-Index (MFI) von 0,5 g/10 min (DIN ISO 1133 Bed. D).

Beispiel 2

[0049]

PE 2: Einschichtige, 50 μ Dicke, einseitig corona-vorbehandelte, transparente Blasfolie aus einem Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren (3,5 % Vinylacetat) mit ca. 600 ppm Gleitmittel (Erucasäureamid (ESA)) und ca. 1000 ppm Antiblockmittel (SiO₂), mit einer Dichte von 0,93 g/cm³ und einem Melt-Flow-Index (MFI) von 2 g/10 min (DIN ISO 1133 Bed. D).

Beispiel 3

[0050]

BOPP 1: Einschichtige, 20 μ Dicke, einseitig corona-vorbehandelte, transparente, biaxial orientierte Folie aus Polypropylen mit ca. 80 ppm Antiblockmittel (SiO₂), mit einer Dichte von 0,91 g/cm³ und einem Melt-Flow-Index (MFI) von 3 g/10 min bei 230°C.

Beispiel 4

[0051]

BOPP 2: Coextrudierte, dreischichtige, 20 μ Dicke, einseitig corona-vorbehandelte, transparente, biaxial orientierte Folie aus Polypropylen mit ca. 2500 ppm Antiblockmittel (SiO₂ in den Außenschichten), mit einer Dichte von 0,91 g/cm³ und einem Melt-Flow-Index (MFI) von 3 g/10 min bei 230°C.

Beispiel 5

[0052]

5 PET: Handelsübliche, einschichtige, 12 μ Dicke, einseitig corona-vorbehandelte, biaxial orientierte Folie aus Polyethylenterephthalat.

Beispiel 6

10 **[0053]**

PA: Handelsübliche, einschichtige, 15 μ Dicke, einseitig corona-vorbehandelte, biaxial orientierte Folie aus Nylon 6.

15 **[0054]** Der Plasmabehandlung wurden nur die unbehandelten Folienseiten unterzogen. Zum Einsatz kamen die Plasmagase Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxid, jeweils in Verbindung mit Argon als inertem Trägergas. Innerhalb der Versuchsreihen wurde die Gaskonzentration und der Abstand zum Plasmabrenner variiert. Die Folien wurden visuell auf ihre thermische Schädigung hin untersucht. Die Oberflächenspannungen wurden mittels Testtinten, die Elementverteilung an der Oberfläche wurde mittels ESCA-Messung bestimmt. Eine zusammenfassende Übersicht über die Ergebnisse gibt Tabelle 1.

20 **[0055]** Am Beispiel des PE 1 (Nr. 4 bis 7, Tabelle 1) konnte gezeigt werden, dass bis zu einem Abstand (Folie - Brenneröffnung) von 10 mm vergleichbare Vorbehandlungseffekte erzielt werden. Erst oberhalb von 15 mm Abstand fällt das Vorbehandlungsniveau deutlich ab.

25 **[0056]** Die in Tabelle 1 aufgeführten Materialien wurden darüber hinaus auch mittels Corona-Entladung vorbehandelt und unmittelbar nach der Behandlung auf ihre Oberflächenspannung hin mit Testtinten untersucht. Dabei wurden Energiedosen im Bereich von 0,1 bis 10 J/m^2 - wie sie in industriell eingesetzten Coronaanlagen üblich sind - verwendet.

[0057] Die Ergebnisse der Coronaentladung und der Plasmabehandlung sind in Tabelle 2 gegenübergestellt.

[0058] Insbesondere beim Polypropylen wurde eine deutlich höhere Oberflächenspannung bei Anwendung des atmosphärischen Plasmas erzeugt. Aber auch beim PE wurden im Vergleich zur Coronavorbehandlung höhere Werte ermittelt.

30

35

40

45

50

55

Table 1: Oberflächenspannungswerte und Elementverteilungen nach der Plasmapvorbehandlung diverser Folienmaterialien

Nr.	Material	Gasart	Konz [%]	Abstand [mm]	therm. Schädigung	Geschw. [m/min]	σ [mN/m] vorher	nachher	Atom % O	C	N	O/C Verhältnis	C/O Verhältnis
1	PE 1	-	-	-	-	-	32	-	0,8	99,2		0,01	118,62
2	PE 1	O ₂	57	3	nein	265	32	60	13,7	86,3	-	0,16	6,28
3	PE 1	O ₂	89	3	nein	265	32	64	11,2	88,0	0,9	0,13	7,88
4	PE 1	O ₂	71	5	nein	265	32	62 - 64					
5	PE 1	O ₂	71	10	nein	265	32	62 - 64					
6	PE 1	O ₂	71	15	nein	265	32	60					
7	PE 1	O ₂	71	20	nein	265	32	50 - 52	10,5	88,8	0,8	0,12	8,48
8	PE 1	CO ₂	50	3	nein	265	32	62	13,3	86,1	0,6	0,15	6,46
9	PE 1	N ₂	50	3	nein	265	32	62 - 64	10,8	86,5	2,7	0,13	7,99
10	PE 2	O ₂	57	3	nein	265	32	54					
11	PE 2	CO ₂	50	3	nein	265	32	46					
12	BOPP 1	-	-	-	-	-	32	-	0,9	98,9	0,2	0,01	113,33
13	BOPP 1	O ₂	84	3	nein	265	32	50					
14	BOPP	O ₂	89	3	nein	265	32	-	13,2	86,4	0,4	0,15	6,56

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

Nr.	Material	Gasart	Konz [%]	Abstand [mm]	therm. Schädigung	Geschw. [m/min]	σ [mN/m] vorher	nachher	Atom % O C N	O/C Verhältnis	C/O Verhältnis
15	BOPP 1	CO ₂	73	3	nein	265	32	58	16,0 83,4 0,6	0,19	5,21
16	BOPP 1	N ₂	50	3	nein	265	-		2,2 95,6 2,2	0,02	42,76
17	BOPP 2	O ₂	57	3	nein	265	28	48 - 50			
18	BOPP 2	CO ₂	50	3	nein	265	28	52			
19	PET	O ₂	84	3	nein	265	32	64			
20	PET	CO ₂	73	3	nein	265	32	62 - 64			
21	PAB	O ₂	57	3	nein	265	41	60			
22	PAB	CO ₂	50	3	nein	265	41	60 - 62			

σ = Oberflächenspannung

Tab. 2: **Oberflächenspannung nach Coronaentladung gemäß bisherigen
Stand der Technik und Plasmabehandlung**

Nr.	Material	σ [mN/m] nach Corona	σ [mN/m] nach Plasma
1	PE 1	54	62 - 64
2	PE 2	42	54
3	BOPP 1	38	56 - 58
4	BOPP 2	38 - 42	52
5	PET	48 - 50	62 - 64
6	PA	56	60 - 62

Patentansprüche

1. Mit einem atmosphärischen Plasma homogen behandelte bahnförmiger metallischer Werkstoff mit einer Dicke kleiner als 100 μm oder bahnförmiger polymerer Werkstoff, dadurch erhältlich, dass man ein durch ein indirektes Plasmatron erzeugtes atmosphärisches Plasma gegebenenfalls unter Zuführung eines Gases oder Aerosols auf die Oberfläche des Werkstoffes einwirken lässt.
2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch erhältlich, dass man das auf den Werkstoff einwirkende atmosphärische Plasma durch ein Plasmatron, welches mit einer länglichen Plasmakammer, die in kaskadiertem Aufbau eine Mehrzahl von elektrisch gegeneinander isolierten Neutroden umfasst, wobei die zur Erzeugung des Plasma-Lichtgas erforderlichen Elektroden koaxial zur Längsachse der Plasmakammer angeordnet sind und die Plasmastrahl-Austrittsöffnung parallel zur Längsachse der Plasmakammer verläuft, erzeugt.
3. Werkstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch erhältlich, dass man das auf den Werkstoff einwirkende atmosphärische Plasma durch ein indirektes Plasmatron, bei dem zumindest eine Neutrode mit einem Permanentmagneten-Paar zur Beeinflussung der Form und der Position des Plasma-Lichtbogens versehen ist, erzeugt.
4. Werkstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch erhältlich, dass man das auf den Werkstoff einwirkende atmosphärische Plasma durch ein indirektes Plasmatron, bei dem zumindest einzelne Neutroden mit einer Möglichkeit zur Zuführung eines Gases in die Plasmakammer versehen sind, erzeugt.
5. Werkstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch erhältlich, dass man das atmosphärische Plasma unter Zuführung eines Gemisches aus einem Inertgas und einem oxidierend wirkenden Gas und/oder Aerosol, einem vernetzbaren Gas und/oder Aerosol oder einem pfpfaren Gas und/oder Aerosol einwirken lässt.
6. Werkstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch erhältlich, dass man das atmosphärische Plasma in einem Abstand von 1 bis 40 mm auf den Werkstoff einwirken lässt.
7. Werkstoff nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die polymeren Werkstoffe gegebenenfalls mit Metall, Metalloxid oder SiO_x bedampfte Kunststofffolien sind.