



(19)  
**Bundesrepublik Deutschland**  
**Deutsches Patent- und Markenamt**

(10) **DE 101 14 401 B4 2005.03.17**

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **101 14 401.6**  
 (22) Anmeldetag: **23.03.2001**  
 (43) Offenlegungstag: **26.09.2002**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **17.03.2005**

(51) Int Cl.7: **B29C 49/46**  
**B29C 49/24**

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

(71) Patentinhaber:  
**Tetra Laval Holdings & Finance S.A., Pully, CH**

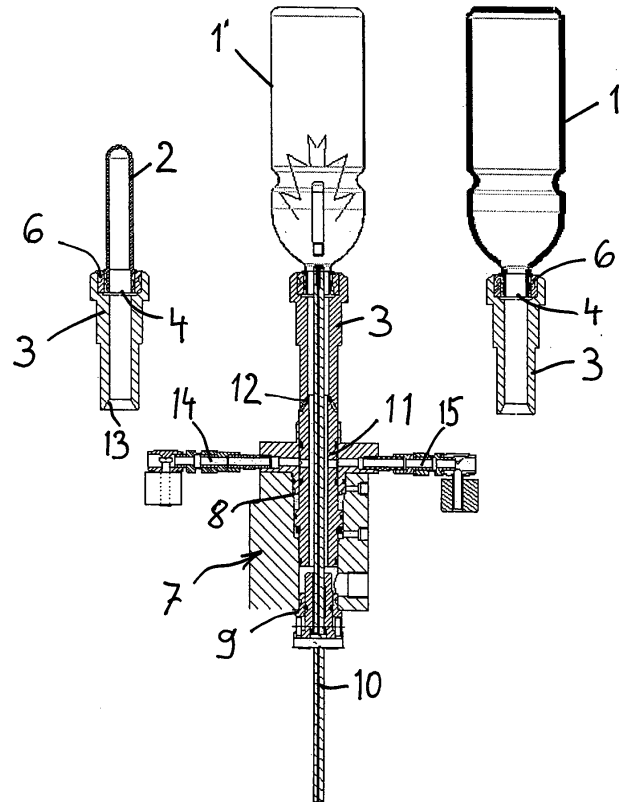
(74) Vertreter:  
**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183  
 Wiesbaden**

(72) Erfinder:  
**Chatard, Dominique, 69121 Heidelberg, DE;**  
**Grünwald, Heinrich, Dr., 61194 Niddatal, DE;**  
**Wilhelm, Lothar, 61184 Karben, DE; Käß, Hanno,  
 Dr., 64287 Darmstadt, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:  
**DE 44 38 359 C2**  
**DE 199 60 333 A1**  
**DE 199 57 744 A1**  
**DE 199 38 724 A1**  
**DE 198 02 506 A1**  
**DE 195 02 103 A1**  
**DE 691 24 959 T2**  
**WO 98 06 559 A1**  
 neue verpackung 1/2000, S.24,25;  
 JP 2000167915 A.,In: Patent Abstracts of Japan;

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Blasformen eines Behälters aus Kunststoff und zum Beschichten des Behälterinneren**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Blasformen eines Behälters (1) aus einem Vorformling (2) aus Kunststoff, der nach Erwärmen durch ein mit Niederdruck von zwischen 2 bar und 15 bar in den Behälter (1, 2) eingeblasenes Gas unter Vergrößerung seines Innenvolumens vorgeformt wird und durch Zünden eines eingeblasenen, brennfähigen Gases durch den bei der Verbrennung entstehenden höheren Blasdruck in seine endgültige Gestalt geformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß dem brennfähigen Gas ein Präkursor-Gas auf Silizium-, Magnesium-, Aluminium-, Titan-, Zink-, Zirkonium- oder Borbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus zugemischt wird, dieses Gemisch gezündet wird und durch die Verbrennung eine Beschichtung auf Siliziumoxid-, Siliziumoxynitrid-, Magnesiumoxid-, Aluminiumoxid-, Titanoxid-, Titanitrid-, Zinkoxid-, Zirkoniumoxid- oder Boroxidbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus auf der inneren Oberfläche des Behälters (1) gebildet wird.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Blasformen eines Behälters aus einem Vorformling aus Kunststoff, der nach Erwärmen durch ein mit Niederdruck von zwischen 2 bar und 15 bar in den Behälter eingeblasenes Gas unter Vergrößerung seines Innenvolumens vorgeformt wird und durch Zünden eines eingeblasenen, brennfähigen Gases durch den bei der Verbrennung entstehenden höheren Gasdruck in seine endgültige Gestalt geformt wird.

**[0002]** Beim Blasformen des endgültigen Behälters geht man von einem Vorformling aus, der beim Material Polyethylenterephthalat spritzgeformt ist. Das Vorformen bei Niederdruck führt zu einem Zwischenformling (vor der ersten Verbrennung). Nach der Verbrennung (zum Beispiel schon der ersten Verbrennung) erhält man den fertigen Behälter (Endformling) in seiner endgültigen Gestalt. Unter „Formling“ wird jeder der drei Formzustände verstanden.

**[0003]** Es ist bekannt, Kunststoffbehälter aus Polyethylen durch Extrudieren des geschmolzenen Kunststoffes in Gestalt eines Schlauches herzustellen, wobei die Endformung durch Einblasen eines Gases in einen Formhohlraum erfolgt (Extrusionsblasformen). Steifere Kunststoffe, wie zum Beispiel PET (Polyethylenterephthalat), werden aus einem vorerwärmten Vorformling unter mechanischem Strecken in einen Formhohlraum geblasen (Streckblasformen). Der Innenraum des Formhohlraumes entspricht dem fertigen Behälter, der zum Beispiel ähnlich einer Flasche ein offenes Ende hat, welches mit einer Aufnahme mit Gaszuführleitungen gehalten ist.

**[0004]** Aus der internationalen Veröffentlichung WO 98/06 559 A1 ist ein Verfahren zum Streckblasformen von PET-Flaschen bekannt. Der vorgeformte Vorformling wird danach auf eine für das Streckblasen geeignete Temperatur von etwa 100 – 120°C erwärmt und in die Werkzeugform eingebracht. Das eingangs erwähnte Verfahren erzeugt den Niederdruck des in die PET-Flasche eingeblasenen Gases, welches bei dem bekannten Verfahren ein explosives Gasgemisch ist, zum Beispiel ein Gemisch aus Knallgas und einem Inertgas. Durch Zünden dieses Gasgemisches entsteht der erwähnte höhere Blasdruck, welcher die Wandung des Zwischenformling bzw. des teilweise vorgeformten Behälters ganz an die Innenwand der Form drückt. Das explosive Gasgemisch, d.h. das eingeblasene, brennfähige Gas, ist ein Gemisch eines Oxidationsmittels beispielsweise Sauerstoff und eines oxidierbaren Bestandteiles, wie zum Beispiel Wasserstoff, Methan oder dergleichen.

**[0005]** Solche bekannten PET-Flaschen werden vielfach für die Verpackung zum Beispiel von Wasser verwendet. Man weiß, daß die Wandungen solcher PET-Flaschen für niedermolekulare Gase durchlässig

sind. Im Falle verpackter flüssiger Lebensmittel, insbesondere von Säften und CO<sub>2</sub>-haltigen Getränken, sind die Haltbarkeitszeiten folglich begrenzt. Um den dafür verantwortlichen Sauerstoff am Eindringen bzw. das Kohlendioxid am Entweichen zu hindern und um damit solche Kunststoffverpackungen für flüssige Lebensmittel besser anwendbar zu machen, ist man bereits dazu übergegangen, Wandungen dieser Kunststoffpackungen innen oder außen zu beschichten. Ein Beispiel für einen solchen bekannten Beschichtungsprozeß zur Verbesserung dieser sogenannten Sperr- oder Barriereeigenschaft von Kunststoffpackungen ist die plasmagestützte chemische Abscheidung aus der Gasphase. Im Falle der Innenbeschichtung wird hierbei ein Gasgemisch in die den Behälter darstellende Packung eingeführt. Elektromagnetische Energie wird eingestrahlt, zündet das Plasma, und im Inneren des Behälters wird bei diesem Behandlungsprozeß zum Beispiel ein glasartiges Siliziumoxid oder eine amorphe Kohlenstoffschicht aufgetragen. Niedermolekulares Gas, zum Beispiel Sauerstoff oder Kohlendioxid, kann durch diese zusätzliche Barriere die Kunststoffwände wesentlich langsamer durchdringen, und es können auch nicht mehr organische Verbindungen in den Kunststoff eindringen mit der Folge, daß im Falle von verpackten flüssigen Lebensmitteln die Getränke dadurch ihren Geschmack, ihr Aroma und ihre Qualität wesentlich länger halten können.

**[0006]** Man hat andererseits schon versucht einen Behälter durch Blasformen herzustellen, wobei das zum Blasformen verwendete Gas bereits ein Prozeßgas ist, mit dessen Hilfe der blasgeformte Behälter durch Vakuumbedampfung innen mit einer Sperrschicht versehen wird, die aus einer Siliziumverbindung besteht. Für die Beschichtungsherstellung hat man hier das herkömmliche chemische Plasmadampfabscheiden durchgeführt, wobei das Plasma durch ein elektrisches Mikrowellenfeld gezündet wurde. Hierzu sind umfangreiche Maschinenanlagen erforderlich, und außerdem wurde beim Blasformen zunächst ein hoher Druck in dem Behälter von etwa 40 bar erzeugt, welcher danach mit entsprechendem Zeitaufwand auf Vakuum entspannt werden mußte, um die plasmagestützte Beschichtung durchzuführen. Abgesehen von der Langwierigkeit dieses Verfahrens beim Umschalten vom Hochdruck auf Vakuum und der Verwendung großer Maschineneinrichtungen zeigte sich auch, daß die Ausbeute der verwendeten Gase so gering ist, daß eine industrielle Anwendbarkeit nicht in Frage kommt.

**[0007]** Es besteht daher das Bedürfnis, Beschichtungen mit hoher Sperrwirkung auf der Innenseite von Kunststoffbehältern möglichst gleich nach oder sogar während des Herstellungsprozesses des Behälters anzubringen. Die Innenbeschichtung ist besonders günstig, weil Aromastoffe oder dergleichen sonst in die Behälterwandung eintreten können. Bei

der Herstellung von Behältern aus Kunststoffen, insbesondere PET, HDPE, Polyacrylnitril oder Polycarbonat soll der Blasformprozeß mit dem Beschichtungsprozeß kombiniert werden.

#### Aufgabenstellung

**[0008]** Aufgabe der Erfindung ist daher die Schaffung eines Blasformverfahrens der eingangs genannten Art, mit welchem ein Behälter, zum Beispiel eine PET-Flasche, im Verlaufe des Formgebungsprozesses oder unmittelbar danach auf seiner Innenseite mit einer Sperrschicht versehen wird, die für Gase, Aromastoffe und dergleichen undurchlässig ist, ohne daß man große Maschinen, Vakuumanlagen und dergleichen einsetzen muß.

**[0009]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einer ersten Ausführungsform dadurch gelöst, daß dem brennfähigen Gas ein Präkursor-Gas auf Silizium-, Magnesium-, Aluminium-, Titan-, Zink-, Zirkonium- oder Borbasis oder dergleichen oder auf der Basis eines Gemisches hieraus zugemischt wird, dieses Gemisch gezündet wird und durch die Verbrennung eine Beschichtung auf Siliziumoxid-, Siliziumoxynitrid-, Magnesiumoxid-, Aluminiumoxid-, Titanoxid-, Titantitrid-, Zinkoxid-, Zirkoniumoxid- oder Boroxidbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus auf der inneren Oberfläche des Behälters gebildet wird. Das brennfähige Gasgemisch sollte vorzugsweise im Sauerstoff-Überschuß wirken. Man kann dadurch die Barrierewirkung der Barrierschichten optimieren. Die Schichten werden hierdurch vollständig oxidiert. D.h. ein Maximum von Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen werden hierzu eingebaut. „Im Überschuß“ bedeutet dabei, daß das brennfähige Gas einen höheren Sauerstoffanteil aufweist als zu seiner eigenen Verbrennung erforderlich wäre (oxidierende Betriebsart). Mit Vorteil wird der Sauerstoffanteil so gewählt, daß er ausreichend ist, auch die Präkursorverbindung vollständig zu oxidieren.

**[0010]** Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Behälter durch Blasformen hergestellt, die aus Kunststoff gefertigt sind, wie oben angegeben. Zu diesen Behältern kann man auch Verpackungen rechnen, wobei alle Arten von Behältern in Betracht gezogen werden, die durch Blasformen herstellbar sind, insbesondere einseitig offene Flaschen. Bei den bekannten Blasformverfahren erfolgt spätestens die Endformung in einem Formhohlraum, Behälter können aber auch ohne einen solchen Hohlraum blasgeformt werden. Zum Blasformen werden Vorformlinge verwendet, die im allgemeinen ein kleineres Innenvolumen als das letztlich durch Endformen des Behälters gebildete Innenvolumen haben. Solche Vorformlinge können auch durch Spritzgießen hergestellt sein. Die Vorformlinge können die Gestalt eines länglichen Rohres oder einer Flasche haben. Es gibt aber

auch Vorformlinge aus einem extrudierten Schlauchstück, welches an den gewünschten Enden zusammengedrückt und verschweißt sein kann. Ein solcher Vorformling ist entweder nach dem Herstellungsverfahren noch warm oder wird auf etwa 100°C oder 120°C erwärmt, um blasfähig zu werden.

**[0011]** Das Blasformen gemäß der Erfindung erfolgt zunächst in einem ersten Schritt, bei welchem ein Gas unter Niederdruck im Bereich zwischen 2 und 15 bar in den Vorformling zur Bildung eines Zwischenformlings eingeblasen wird. Das Innenvolumen des Vorformlings wird dadurch vergrößert und der Behälter auf diese Weise vorgeformt.

**[0012]** Sodann erfolgt das Endformen des Behälters in seine endgültige Gestalt in einem zweiten Schritt durch Einblasen eines brennfähigen Gases, welches dann gezündet wird und durch die Verbrennung, insbesondere durch eine explosionsartige Verbrennung, einen höheren Blasdruck entstehen läßt. Nach Aufbringen dieses Blasdruckes ist der Behälter in seine endgültige Gestalt geformt.

**[0013]** Ein nach diesem Verfahren hergestellter Behälter ist auf seiner inneren Oberfläche aber noch nicht beschichtet. Erfindungsgemäß werden nun durch die vorstehenden Merkmale Maßnahmen angegebe, daß die gewünschte Beschichtung als Sperrschicht in Kombination mit den Blasformschritten hergestellt wird, so daß bei einer bevorzugten Ausführungsform die Blasformmaschine sogar mit der Beschichtungsmaschine identisch sein kann.

**[0014]** Gesonderte Beschichtungsmaschinen sind durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen nicht mehr erforderlich. Es wird erfindungsgemäß ein Präkursorgas oder Vorläufergas auf der vorstehend angegebenen Basis, zum Beispiel auf Siliziumbasis, dem brennfähigen Gas zugemischt und durch Zündung der Verbrennung zugeführt, so daß durch die Verbrennung die Beschichtung auf der genannten Basis, zum Beispiel Siliziumoxidbasis, auf der inneren Oberfläche des Behälters gebildet wird.

**[0015]** Erfindungsgemäß wird die potentielle chemische Energie, insbesondere die durch die rasche Verbrennung gewonnene Energie, verwendet, um mit hoher Geschwindigkeit im Inneren des Behälters die angestrebte Beschichtung zu erzeugen. Dieser Verbrennungsschritt erlaubt nicht nur eine billige Beschichtung ohne großen Maschinenaufwand, sondern erzeugt gewünschtenfalls auch eine aseptische Verpackung, wobei der Behälter unmittelbar nach seiner Herstellung aseptisch ist.

**[0016]** Als Präkursor- oder Vorläufermaterial wird für die hier ins Auge gefaßten Ausführungsformen ein Vorläufergas auf Silizium-, Magnesium-, Aluminium-, Titan-, Zink-, Zirkonium- oder Borbasis oder derglei-

chen oder auf der Basis von Gemischen hieraus angegeben, wobei die Verbrennung dieses Gemisches des brennfähigen Gases und des Präkursorgases eine Beschichtung der angegebenen Art gibt, welche aus einer im wesentlichen anorganischen Verbindung besteht, die stabile und dichte Strukturen in der Beschichtung ausbildet.

**[0017]** Die Barrierschicht ist eine überwiegend oder völlig anorganische Verbindung, die typischerweise aus einem Metall- oder Halbmetall- sowie einem nichtmetallischen Anteil, wie Sauerstoff und/oder Stickstoff, besteht. Zusätzlich können auch Anteile von Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten sein. Es handelt sich also typischerweise um Oxide, Nitride oder Oxynitride von Metallen wie: Aluminium, Magnesium, Titan, Zirkonium, Zink und/oder Halbmetallen, wie Silizium oder Bor.

**[0018]** Man kann eine solche, die Barrierschicht bildende anorganische Verbindung noch dichter gestalten, indem man Atome eines weiteren Metalls oder Halbmetalls in einem geringeren Anteil einlagert.

**[0019]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform, nämlich durch Auswählen und geeignetes Reagierenlassen des Vorläufermaterials, kann man der chemischen Zusammensetzung der Beschichtung Kohlenstoff zufügen. Diese oder ähnliche Maßnahmen bewirken, daß die Beschichtungsstruktur nicht völlig steif oder starr ist. Durch die Reaktion bei dieser Ausführungsform (zum Beispiel Zugabe von Kohlenstoff) neigt dann die Beschichtung auch bei mechanischen Einwirkungen, zum Beispiel Strecken oder Biegen, weniger zum Brechen.

**[0020]** Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, daß das Zumischen des Präkursorgases vor dem Vorformen erfolgt und die Beschichtung beim Endformen gebildet wird. Dies bedeutet, daß man den Vorformling nach Erwärmen bereits mit dem ins Auge gefaßten Gasgemisch vorformt. Dieses Gasgemisch ist das brennfähige Gas, gemischt mit dem Vorläufergas. Beispielsweise handelt es sich um Knallgas, gemischt mit Tetramethylsilan als Vorläufergas. Diese auch mit TMS abgekürzte, brennbare, flüchtige Flüssigkeit ist auch als Gas bekannt. Dieses Gasgemisch von zum Beispiel Knallgas plus TMS wird also zum Vorformen bei Niederdruck verwendet und im nächsten Schritt wie beim Blasformen gezündet, so daß der Behälter damit seine endgültige Gestalt erhält. Gleichzeitig damit werden die Innenwände des Behälters mit der gewünschten Beschichtung versehen, die im Falle des Vorläufermaterials TMS eine Siliziumoxidbasis hat. Diese Beschichtung hat hervorragende Sperreigenschaften.

**[0021]** Man kann anstelle des Tetramethylsilans

auch andere Vorläufergase zumischen, zum Beispiel ein Aluminiumalkyl.

**[0022]** Eine zweite bevorzugte Ausführungsform ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß das Präkursorgas nach dem Endformen in den Behälter eingeführt wird und durch das Zünden eine zweite Verbrennung zur Bildung der Beschichtung auf der inneren Oberfläche des Behälters ausgelöst wird.

**[0023]** Das Vorformen auf Niederdruck, d.h. im Bereich zwischen 2 und 15 bar und vorzugsweise bei etwa 10 bar kann mit Luft oder auch einem brennfähigen Gas durchgeführt werden. Das Endformen auf dem höheren Blasdruck erfolgt wie bei dem bekannten Blasformverfahren in einem Druckbereich zwischen 20 bar und 600 bar, vorzugsweise bei etwa 40 bar. Es ist praktisch bereits Knallgas als brennfähiges Gas eingesetzt worden, welches zum Beispiel mit einer Zündkerze oder mit Laserlicht von außen gezündet wurde. Erst nach diesem Endformen wird dann bei dieser zweiten Ausführungsform das Vorläufergas in den Behälter eingeführt, um nach Zünden eine zweite schnelle Verbrennung zu erreichen. Das Verbrennen des Präkursorgases führt zur Bildung der Beschichtung, die sich auf der inneren Oberfläche des Behälters in der gewünschten Weise ablagert.

**[0024]** Wenn die Beschichtungsreaktion unter ungünstigen Randbedingungen und unter hohem Druck erfolgt, ist die Reaktion nicht immer leicht zu kontrollieren, es kann zur Staub-, Flockenbildung oder Sandbildung kommen. Die Reaktanden bilden dann nicht die gewünschte dichte Beschichtung, sondern bilden den Abfall Sand bzw. Staub. Man kann die Reaktanden allerdings ebenso wie die Prozessparameter beeinflussen und richtig auswählen, um diese Staubbildung zu vermeiden.

**[0025]** So hat man beispielsweise Silane verwendet, die sich mit Sauerstoff selbst entzünden und explodieren. Diese Reaktion kann so schnell sein, daß die nachteilige Sandbildung festgestellt wird zu Lasten einer kompakten Beschichtung. Erfindungsgemäß hat man nun aber gefunden, daß man die Reaktion durch Verdünnen des Silans mit einem inerten Gas verlangsamen kann. Hierfür kann man Stickstoff, Argon, Helium oder ein Gemisch aus denselben verwenden. Durch diese wird die zur Staubbildung führende Gasphasenreaktion unterdrückt.

**[0026]** Die Reaktion kann durch die Substitution der Wasserstoffatome der Silanmoleküle durch weniger reaktive Strukturelemente verlangsamt werden, wie zum Beispiel Alkylgruppen oder Alkoxygruppen. Auch können Siloxane anstelle von Silanen verwendet werden. Unter Vermeidung der angesprochenen Sandbildung können Präkursorkombinationen und Gase verwendet werden, so daß immer eine anorganische Sperrschicht bei der Verbrennung erzeugt

wird.

**[0027]** Bei diesen Ausführungsformen wird die Sperrschicht in einem letzten Verbrennungsschritt auf dem Behälterinneren abgelagert, nachdem der Behälter in seine Endform gebracht worden ist, zum Beispiel durch einen Explosionsprozeß.

**[0028]** Bei einem praktischen Beispiel wurde ein Vorformling aus PET mit Luft bei einem Druck von 8 bar vorgeformt und dann durch Explosion eines Knallgasgemisches in seine Endgestalt einer Flasche gebracht. Nach dem Entspannen (nach dieser Explosion) wurde ein Gemisch aus TMS und Luft in den Behälter eingeführt und einer zweiten und letzten Verbrennung zugeführt, so daß eine Sperrschicht für Sauerstoff entstand.

**[0029]** Die vorstehend beschriebenen Ausführungsformen des Blasform- und Beschichtungsverfahrens nach der Erfindung, bei denen die Beschichtung bei hohem Druck erfolgte, tragen unter gewissen Prozeßbedingungen die Gefahr der Sandbildung in sich. Diese kann völlig ausgeschaltet werden, wenn man eine andere bevorzugte Ausführungsform vorsieht, die erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Präkursormaterial auf Silizium-, Magnesium-, Aluminium-, Titan-, Zink-, Zirkonium- oder Borbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus in Form eines Gases, Dampfes, Nebels oder duktilen Feststoffes als Vorschicht auf die innere Oberfläche eines Formlings aufgebracht wird, dann ein sauerstoffhaltiges, entflammbares Gasgemisch in den Formling eingeführt und gezündet wird und durch diese Verbrennung die Beschichtung auf Siliziumoxid-, Siliziumoxynitrid-, Magnesiumoxid-, Aluminiumoxid-, Titanoxid-, Titanitrid-, Zinkoxid-, Zirkoniumoxid oder Boroxidbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus auf der inneren Oberfläche des Formlings gebildet wird. In den Formling wird nach dieser dritten Ausführungsform eine Vorschicht auf die innere Oberfläche des Formlings aufgebracht. Man läßt diese dann in dem nachfolgenden Prozeßschritt zu der gewünschten Sperrschicht reagieren. Diese Vorschicht kann ein weiches Vormaterial sein, es muß nur an der Innenwand des Formlings haften und bei der Reaktion und Umwandlung zur Sperrschicht die Innenwand vollständig überdecken. Eine Staub- bzw. Sandbildung wie bei dem oben beschriebenen Hochdruckverfahren braucht hier nicht befürchtet zu werden. Die Vorschicht kann man auf die innere Oberfläche des Vorformlings, des Zwischenformlings oder auch des fertigen Behälters, des Endformlings, aufbringen.

**[0030]** Das auf den Vor- oder Zwischenformling aufgebrachte Präkursormaterial sollte vorzugsweise einen Siedepunkt haben, der über der Innenwandtemperatur des Formlings liegt. Beim Aufbringen auf den Endformling genügt ein Siedepunkt  $>20^{\circ}\text{C}$ , weil der

Endformling gekühlt wird.

**[0031]** Die Vorschicht kann durch Aufsprühen, Aufkondensieren oder Aufpolymerisieren auf die innere Oberfläche des Formlings aufgebracht werden. Alternativ kann sie mit Hilfe einer Verbrennung aufgebracht werden, wobei die Verbrennung so zu führen ist, daß Staubbildung vermieden wird. Hierzu wird ein Unterschuß an oxidierenden Gasen eingesetzt. Dies bewirkt, daß die abgeschiedene Schicht nicht die Eigenschaft einer Barrierschicht hat, sondern vielmehr diese Barriereigenschaften durch nachträgliche Reaktion der abgeschiedenen Schicht herbeigeführt werden.

**[0032]** Für das Überführen der Vorschicht in die Barrierschicht wird die Vorschicht einem Oxidationsprozeß unter Beteiligung von Sauerstoff oder Ozon unterzogen. Die Aktivierungsenergie hierfür wird durch einen Verbrennungsprozeß oder durch UV-Strahlung geliefert. So kann man als sauerstoffhaltiges, entflammbares Gasgemisch zum Beispiel Wasserstoff oder Ammoniak zusammen mit einem Überschuß an Sauerstoff verwenden, das in den Formling eingeführt und gezündet wird. Durch die rasche Verbrennung wird unter chemischer Umwandlung der Vorschicht die gewünschte Sperrschicht gebildet.

**[0033]** Vorzugsweise ist das Knallgasgemisch so zusammengesetzt, daß der Sauerstoffanteil bezüglich der Verbrennung der Vorschicht im Überschuß vorliegt; d.h. der Sauerstoffanteil höher als für die gesamte Verbrennung der Vorschicht in zum Beispiel Siliziumoxid erforderlich ist, welches die Sperrschicht bildet. In diesem Falle spricht man von der oxidierenden Betriebsart. Diese ist dann zweckmäßig, weil der Sauerstoff nicht nur für die Explosion oder Verbrennung, sondern auch zum Ausreagieren des Präkursormaterials zur Sperrschicht benötigt wird. Diese zweite bzw. letzte Verbrennung oder Explosion dieses Gasgemisches läßt die Vorschicht zu einer festen, dichten Sperrschicht weiterreagieren, die im Falle eines Präkursormaterials auf Siliziumbasis eine Beschichtung auf Siliziumoxidbasis ist.

**[0034]** Die Bildung der Sperrschicht gelingt auch einwandfrei, wenn man als sauerstoffhaltiges, oxidierendes Gas zum Beispiel Distickstoffoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) verwendet.

**[0035]** Die Sperrschicht kann sowohl Stickstoff als auch oder Kohlenstoff enthalten.

**[0036]** Vorteilhaft ist es gemäß der Erfindung, wenn bei einer vierten Ausführungsform das sauerstoffhaltige, für die zweite Verbrennung entflammbare Gasgemisch Ozon enthält. Dieses Gas wird wieder nach der Ablagerung der Vorschicht auf der inneren Oberfläche des Behälters eingeführt und ist stark oxidierend. Die Einführung als Gas hat den Vorteil, daß alle

Teile der inneren Oberfläche des Behälters mit diesem Gas in Kontakt kommen. Ozon hat außerdem den Vorteil, daß es kommerziell preiswert und in großer Menge durch zur Verfügung stehende Generatoren herstellbar ist. Durch die Verwendung von Ozon wird die Vorschicht und jegliches verbleibendes Präkursormaterial, welches noch nicht reagiert hat, unmittelbar oxidiert, wobei die Barrierschicht gebildet wird. Gemäß dieser Ausführungsform bleibt kein Präkursormaterial in dem Behälter zurück. Dies ist insbesondere günstig in Fällen, wo eine Migration des Präkursormaterials in das Verpackungsgut vermieden werden soll, welches schließlich in den fertigen Behälter eingefüllt wird.

**[0037]** Die Verwendung von Ozon, welches bekanntlich ein wirksames und lebensmittelverträgliches Sterilisierungsmittel ist, hat außerdem den gewünschten Nebeneffekt, das Sterilitätsniveau innerhalb des Behälters zu erhöhen.

**[0038]** Das vorstehende Blasformverfahren mit der Vorschicht ist weiter vorteilhaft dadurch ausgestaltet, daß bei einer fünften Ausführungsform zur Erzeugung der Sperrschicht eine Teilverbrennung des Präkursormaterials, vorzugsweise einer flüchtigen Siliziumverbindung, durch eine oxidierende Verbindung im Unterschluß in reduzierender Betriebsart/Reaktion erfolgt und daß danach ein weiteres sauerstoffhaltiges Gas in den Behälter eingeführt und mit mindestens einem entflammaren Gas vermischt wird, das Gemisch zu einer endgültigen dritten Verbrennung gezündet wird, wobei das Gasgemisch einen Überschuß oxidierender Gase für die Verbrennung der Vorschicht hat und die Erzeugung der Sperrschichtung in oxidierender Betriebsart/-Reaktion erfolgt. Bei dieser fünften Ausführungsform kann die Bildung der Vorschicht durch die erwähnte Teilverbrennung eines Präkursormaterials erfolgen, zum Beispiel einer flüchtigen, vorzugsweise auch entflammaren Siliziumverbindung, durch eine oxidierende Verbindung, wie zum Beispiel Sauerstoff oder Distickstoffoxid. Diese Verbrennung soll unter bestimmter Bedingung erfolgen, nämlich derjenigen, daß das Verhältnis der oxidierenden Verbindung zu dem Vorläufermaterial nicht für eine Gesamtoxidation des Vorläufermaterials ausreicht. Dies ist eine sauerstoffarme oder reduzierende Betriebsart/Reaktion. Nach dieser Teilverbrennung wird dann bei dieser fünften Ausführungsform in einem nachfolgenden Schritt die Vorbeschichtung durch eine andere Verbrennung oder Explosion eines Gasgemisches in eine Sperrschicht überführt, wie im folgenden beschrieben wird, und zwar in oxidierender Betriebsart. Diese Verbrennung des Gasgemisches erfolgt wieder so, wie oben schon beschrieben wurde. Gezündet wird ein Gemisch aus mindestens einem oxidierenden Gas (zum Beispiel Sauerstoff oder Distickstoffoxid ( $N_2O$ )) und mindestens einem entflammaren Gas (zum Beispiel Wasserstoff oder Ammoniak),

vorzugsweise ein Knallgasgemisch. Dabei ist das Knallgasgemisch so aufgebaut, daß der Anteil an Sauerstoff im Überschuß reagiert, d.h. höher ist als für die gesamte Verbrennung der Vorschicht zur Sperrschicht erforderlich ist (Sperrschicht = zum Beispiel Siliziumoxid). Dies ist die oxidierende Betriebsart/Reaktion. Der Sauerstoffüberschuß wird für das Ausreagieren der Vorschicht zur Sperrschicht benötigt.

**[0039]** Bei einer sechsten Ausführungsform wird die Teilverbrennung des Präkursormaterials erfindungsgemäß mit der endgültigen dritten Verbrennung zur Sperrschicht zusammengefaßt, und diese Verbrennung beginnt in reduzierender Betriebsart/Reaktion und endet in oxidierender Betriebsart/Reaktion. Die beiden Verbrennungsschritte der zuvor beschriebenen fünften Ausführungsform werden bei dieser sechsten Ausführungsform nicht voneinander getrennt. Es wird nur der Anteil der oxidierenden Verbindungen so variiert, daß das Verfahren reduzierend beginnt und oxidierend endet. Man hat festgestellt, daß diese Reaktionen schneller erfolgen und daß die Qualität der Sperrschicht überraschenderweise noch besser ist.

**[0040]** Eine weitere siebte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Blasformverfahrens mit der Vorschicht ist dadurch gekennzeichnet, daß direkt nach dem Endformen des Behälters, also nach dem Zünden des Knallgases oder ähnlichem in dem Behälter, gasförmige oder flüssige Vorläufermaterialien mit funktionellen Gruppen in das Behälterinnere eingefüllt werden, die in der Lage sind, mit den vom Verbrennungsprozeß hinterlassenen Radikalstellen zu reagieren. Funktionelle Gruppen in diesem Sinne sind zum Beispiel Vinylgruppen. Die Bildung der Radikalstellen wird begünstigt durch Unterschluß an Sauerstoff (reduzierende Betriebsart) und/oder durch Zugabe von Stickstoff zu dem brennbaren Gasgemisch.

**[0041]** Bevorzugt ist auch eine Ausführungsform des Verfahrens, bei welcher Stickstoff dem entflammaren Gasgemisch zugegeben wird, um eine gut haftende Beschichtung auf der inneren Oberfläche des Vorformlings zu bilden.

**[0042]** Diese Radikalstellen werden besonders günstig durch die Zugabe von Stickstoff zu dem brennbaren Gasgemisch gebildet. Das Präkursormaterial, welches unmittelbar nach der Verbrennung (Explosion) zugeführt wird, reagiert unmittelbar mit diesen Radikalstellen. Dadurch wird eine aufgepfropfte und sehr gut haftende dünne Schicht auf der inneren Oberfläche des Formlings gebildet.

**[0043]** Es ist ferner zweckmäßig, wenn erfindungsgemäß das sauerstoffhaltige Gasgemisch unter Einwirkung von UV-Strahlung einer Lampe, vorzugswei-

se einer Exzimer-Lampe mit der Vorschicht zur Bildung der Sperrschicht reagiert. Es gibt solche UV-Lampen mit einer Strahlung mit einem hohen Anteil kurzer Wellenlänge. Besonders günstig ist eine Exzimer-Lampe. Diese kann nach dem Einbringen der Vorschicht in den Behälter eingeführt werden.

**[0044]** Besonders günstig ist es dabei, wenn man eine Explosion bzw. Verbrennung zur Erzeugung der UV-Strahlung verwendet. Die UV-Strahlung gibt die notwendige Energie für die Umwandlung des abgeschiedenen Vorläufermaterials zu der gewünschten Sperrschicht. Verwendet man die Verbrennung zur Erzeugung der UV-Strahlung, dann braucht man mit weiterem Vorteil nicht eine sperrige UV-Lampe oder dergleichen in den Behälter einzuführen. Es hat sich auch als günstig herausgestellt, die UV-Strahlungserzeugung von außen zu vermeiden, weil dadurch das Behältermaterial nicht so leicht beschädigt werden kann.

**[0045]** Günstig kann es in diesem Zusammenhang sein, wenn erfindungsgemäß dem sauerstoffhaltigen, entflammaren Gasgemisch Stickstoff oder Xenon zugemischt wird, welches dann für die zweite Verbrennung gezündet wird und UV-Strahlung emittiert. Man kann auf diese Weise die UV-Strahlung durch die Verbrennung (Explosion) selbst erzeugen. Dies kann beispielsweise über die Bildung von angeregten Verbindungen („Exzimeren“) geschehen. Diese Exzimer zerfallen dann unter Emission von UV-Strahlung.

**[0046]** Die Exzimer-Strahlung kann bemerkenswert hohe Quantenenergien haben. Deshalb ist die Verwendung von Xenon gemäß der vorstehenden Ausführungsform günstig. Xenon hat den Vorteil, daß es Exzimer in homogener Phase bilden kann ohne die Notwendigkeit, eine zweite Gaskomponente einzuführen. Das erregte Xenon ( $\text{Xe}_2^*$ )-Exzimer hat einen Strahlungserfall mit einer Emissionswellenlänge von 172 nm (Quantenenergie: 7,2 eV). Durch Xenon kann auch die Oberfläche sterilisiert werden. Da Xenon ein Edelgas ist und somit nicht an die fertig bearbeitete Sperrschicht gebunden ist, kann man mit weiterem Vorteil Xenon, welches den Verbrennungsstoffen zugemischt worden war, dann mit Standardmethoden nach dem Beschichtungsprozeß wieder aufbereiten.

**[0047]** Es kann erfindungsgemäß auch vorgesehen werden, ein Präkursormaterial auf der Basis von Silizium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zirkonium, Zink, Bor oder dergleichen in Form einer Flüssigkeit oder eines duktilen Feststoffes als Vorschicht auf die innere Oberfläche des Vorformlings vor der Vorformung des Behälters mit Niederdruck aufzubringen, wobei nach dem Vorformen sauerstoffhaltiges, entflammbares Gasgemisch in den Vorformling eingeführt und gezündet wird, wodurch der Vorformling durch den

bei der Verbrennung entstehenden höheren Blasdruck in seine endgültige Gestalt geformt wird und gleichzeitig die Beschichtung auf der Basis von Siliziumoxid, Siliziumoxynitrid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Titanitrid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid oder Boroxid oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus auf der inneren Oberfläche des Behälters gebildet wird. Das Aufbringen der Vorschicht auf die innere Oberfläche des Vorformlings kann sowohl innerhalb (wie oben beschrieben) als auch außerhalb der Blasformmaschine geschehen. Zum Auftragen außerhalb der Blasformmaschine wird beispielsweise ein Coinjektionsprozeß verwendet.

**[0048]** Siliziumverbindungen oder andere geeignete Verbindungen (Vorläufermaterialien) mit einem niedrigen Dampfdruck werden vor dem Endformen in den Vor- oder Zwischenformling eingeführt, wobei dies vorzugsweise in einem Temperaturbereich der Innenwand zwischen 80°C und 120°C erfolgt; und werden nach dem Endformen in den endgeformten Behälter (Endformling) eingeführt, wobei diese vorzugsweise in einem Temperaturbereich der Innenwand zwischen 20°C und 40°C erfolgt. Auf den inneren Oberflächen des Behälters bildet sich damit die Vorschicht.

**[0049]** Alle die erfindungsgemäßen Verfahren mit der Vorschicht haben außerdem die weiteren folgenden Vorteile: Weil die Vorschicht zu der Sperrschicht von der Oberfläche ausgehend in die Tiefe der Wandung hinein umgewandelt wird, hat die Vorschicht in den meisten Fällen einen Dichte- und Starrheitsgradienten in Richtung senkrecht zur Behälterwand. Die Sperrschicht ist nahe der Grenzfläche zu dem Kunststoff, aus welchem der Behälter hergestellt wird, vergleichsweise weich und offen zur Diffusion. Andererseits ist die Sperrschicht nahe ihrer Oberfläche, welche zur Innenseite des Behälters gerichtet ist, starr und dicht. Dies ist sehr günstig bezüglich des Widerstandes der Sperrbeschichtung gegen Platzen, was sonst durch Biegen, Strecken, Stöße oder Temperaturveränderungen hervorgerufen werden könnte.

**[0050]** Mit weiterem Vorteil ist die Oxidation und damit die Verdichtung der gegebenen Vorschicht der letzte Schritt in der Folge von Explosions- und/oder Verbrennungsprozessen. Hierdurch kann erreicht werden, daß die oxidierte, starre Schicht nicht überbeansprucht wird, weil nahezu das gesamte Blasen in die Endgestalt durch vorhergehende Explosions- und/oder Verbrennungsprozesse abgeschlossen ist. Der Vorteil ist eine bemerkenswert reduzierte Neigung zum Reißen der Sperrschicht.

#### Ausführungsbeispiel

**[0051]** Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung er-

geben sich aus der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen in Verbindung mit den anliegenden Zeichnungen. Von diesen zeigen:

**[0052]** Fig. 1 schematisch drei verschiedene Betriebszustände des Blasverfahrens mit dem Vorformling links, dem gerade aufgeblasenen Formling in der Mitte und dem fertig abgeführten Behälter rechts, wobei der Vorformling bzw. der Behälter jeweils in einer Aufnahme sitzt,

**[0053]** Fig. 2 ein Diagramm des Druckverlaufes über die Zeit bei einer ersten Ausführungsform,

**[0054]** Fig. 3 der gleiche Druckverlauf bei einer zweiten Ausführungsform,

**[0055]** Fig. 4 eine ähnliche Ansicht wie Fig. 1, jedoch bei einer weiteren anderen Ausführungsform und

**[0056]** Fig. 5 eine ähnliche Ansicht wie Fig. 1, wobei jedoch dargestellt sein soll, wie der links von der Aufnahme gehaltene Vorformling mit der Vorsicht versehen und danach das andere Verfahren durchgeführt wird.

**[0057]** Während der endgeformte Behälter 1 als PET-Flasche mit den üblichen Abmaßen dargestellt ist, ist der Vorformling jeweils in der linken Position gezeigt und mit 2 bezeichnet. Dieser Vorformling 2 wird ebenso wie der Zwischenformling 1' und die fertigen Behälter 1 von einer Aufnahme 3 gehalten. Von der gesamten Herstellungseinheit sind nur die für die Erfindung wichtigen Teile gezeigt, während an sich bekannte und für die Erfindung unwichtige Teile des Werkzeuges weggelassen sind, so zum Beispiel die Blasform, der Forminnenraum, welcher dem fertigen Behälter 1 entspricht und andere übliche Maschinenteile. Es fehlen in den Darstellungen daher auch die Halterungen und Schienen für den Transport der Werkstücke, die in den Fig. 1, 4 und 5 von links nach rechts nacheinander bearbeitet werden.

**[0058]** Am oberen Ende der Aufnahme 3 wird ein Serviceraum 4 gebildet, in welchem eine Zentrierung 6 eingesetzt ist. Der herzustellende Behälter 1 in Form einer PET-Flasche ist mit seinem offenen Ende kopfüber nach unten in der Zentrierung 6 abgestützt und dichtend in der Aufnahme 3 gehalten.

**[0059]** Ein mit 7 bezeichneter Verteilerblock befindet sich ortsfest an der Maschine und hat eine durchgehende vertikale Bohrung 8. In dieser sitzt unten eine dichtende Durchführung 9, durch welche ein Streckstempel 10 konzentrisch und dichtend geführt und in dem Verteilerblock 7 oszillierend nach unten und oben bewegbar ist. In geringem Abstand über der dichtenden Durchführung 9 im Inneren des Verteilerblockes 7 befindet sich ein Hohlkolben 11, der

relativ zu dem ortsfesten Verteilerblock 7 axial in der erwähnten Bohrung 8 und damit parallel zu der mittleren Längsachse bewegbar angetrieben ist. Der Streckstempel 10 verläuft im wesentlichen in dieser Längsmittelachse. Der bewegliche Streckstempel 10 ist axial in Flucht mit der Aufnahme 3 in letztere und auch in den von dieser gehaltenen Vorformling 2, Zwischenformling 1' oder Behälter 1 eindringend angeordnet.

**[0060]** Der Hohlkolben 11 hat an seinem oberen, nämlich dem äußeren Ende, welches der Aufnahme 3 zugewandt ist, eine zu letzterer passende, ringförmige Gegendichtfläche 12. Die hohle Aufnahme 3 weist an ihrem dem Behälter 1 bzw. dem Vorformling 2 abgewandten Ende (unten) eine ringförmige Dichtfläche 13 auf. Diese paßt zu der Gegendichtfläche 12 des Hohlkolbens 11 in solcher Weise, daß bei einer Bewegung des Hohlkolbens 11 nach unten die Aufnahme 3 von dem ganzen unteren Anschlußgebilde frei wird und horizontal seitlich verschoben werden kann. Gase, wie zum Beispiel Sauerstoff und Wasserstoff, können seitlich durch Leitungen 14 und 15 durch den Hohlkolben 11 und die Aufnahme 3 nach oben in den Innenraum des Vorformlings 2, Zwischenformlings 1' oder des Behälters 1 geführt werden.

**[0061]** Das Verfahren mit dem Zünden des explosiven Gemisches läßt sich gut anhand der Fig. 2 und 3 erklären, welche jeweils ein Druckdiagramm darstellen. In beiden ist über der Zeit  $t$  (in Millisekunden) der Druck  $p$  (in bar) im Inneren des Formlings 1, 1', 2 aufgetragen.

**[0062]** Der jeweils fertige Behälter 1 mit der Aufnahme 3, d.h. die rechte Station in Fig. 1, sind horizontal nach rechts fortbewegt zu denken. Es wird zunächst die Aufnahme 3 mit dem Vorformling 2 aus der linken Position in die Mitte auf den Hohlkolben 11 aufgesetzt und über die Dichtungen 12 und 13 dichtend mit dem Verteilerblock 7 verbunden.

**[0063]** Nun wird zur Zeit  $t = 0$  bei dem Verfahren nach Fig. 2 ein brennfähiges Gas mit einem Präkursorgas, zum Beispiel TMS (Tetramethylsilan), zum Vergrößern des Innenvolumens des Vorformlings 2 auf einen Druck von etwa 12 bar gebracht und nach etwa 300 ms gezündet. Es entsteht ein kurzzeitiger Druckanstieg auf etwa 37 bar. Bei dieser Druckspitze 16 ist die Endformung erreicht, und auf der inneren Oberfläche des Behälters ist durch Reaktion des Präkursorgases TMS mit Sauerstoff eine Beschichtung gebildet, die aus Siliziumoxid besteht. Zum Abkühlen des frisch geblasenen Behälters 1 wird ein Druck von etwa 15 bar bis zur Zeit  $t = 1500$  ms aufrechterhalten. Dann wird entlüftet, und der Behälter 1 gelangt in die in Fig. 1 rechte Position, in welcher das Innere des Behälters auf Atmosphärendruck entlüftet werden kann.

**[0064]** Bei einem anderen Verfahren gemäß dem Druckdiagramm der **Fig. 3** erfolgt die Vorformung unter Druckerhöhung eines Knallgases bis zur Zündung desselben wie bei der Ausführungsform der **Fig. 2**. Die Endformung ist wieder bei der Druckspitze **16** erreicht. Im Unterschied zur **Fig. 2** erfolgte die Endformung hier jedoch nur durch ein brennfähiges Gas, zum Beispiel Knallgas. Zur Zeit  $t = 1000$  ms wird nun ein brennfähiges Gas, zum Beispiel Wasserstoff und Sauerstoff zusammen mit einem Präkursorgas, zum Beispiel TMS, durch Zünden zur Explosion gebracht. Durch diese Explosion entsteht eine zweite Druckspitze **17**, bei welcher das beschichtungsfähige Medium oxidiert und zur Bildung der gewünschten Endbeschichtung der Innenwand des Behälters ausreagiert wird. Danach erfolgt wieder eine Abkühlzeit bis  $t = 1500$  ms. Danach wird das Behälterinnere entspannt und gegebenenfalls entlüftet.

**[0065]** **Fig. 4** zeigt oben vier verschiedene Positionen. In der am weitesten links gelegenen Position befindet sich noch der Vorformling **2** auf der Aufnahme **3**. Der Vorformling wird in die zweite Position nach rechts über den Verteilerblock **7** gefahren und dort dichtend angeschlossen. Es erfolgt hier die Einleitung und Zündung von Knallgas zur Endformung des noch nicht beschichteten Endformlings **1'**. Nach diesem Schritt erfolgt die Aufbringung der Vorschicht gemäß der dritten Position in **Fig. 4** von links. Nach dem Endformen wird ein Präkursormaterial auf Siliziumbasis bei einer Atmosphäre Normaldruck flüssig auf die Innenwandung des endgeformten Zwischenformlings **1'** aufgespritzt, oder es wird aufkondensiert. Diese dritte Position in **Fig. 4** zeigt das auf der Innenwand des Zwischenformlings **1'** bereits aufgebrauchte, weiche Vormaterial, die weiche Vorschicht.

**[0066]** Sodann wird gemäß der vierten, am weitesten rechts in **Fig. 4** gelegenen Position ein sauerstoffhaltiges, entflammbares Gasgemisch, zum Beispiel Knallgas, eingeführt und zu einer letzten Verbrennung gezündet. Diese Verbrennung bewirkt das Ausreagieren der Vorschicht in die gewünschte Beschichtung auf – in diesem speziellen Falle – Siliziumoxidbasis.

**[0067]** **Fig. 5** zeigt einen ähnlichen Aufbau wie **Fig. 1**. Der Unterschied besteht hier aber darin, daß durch Kondensieren oder Aufpolymerisieren eine Vorschicht auf die innere Oberfläche des Vorformlings **2** aufgebracht worden ist. Dann erst erfolgt die Vorformung mit Niederdruck und dann schließlich die endgültige Verbrennung zur Endformung und zum Ausreagieren der Vorschicht zu der gewünschten Beschichtung auf der Basis von – in diesem speziellen Falle – Siliziumoxid.

## Bezugszeichenliste

<b>1</b>	Behälter
<b>1'</b>	Zwischenformling
<b>2</b>	Vorformling
<b>3</b>	Aufnahme
<b>4</b>	Serviceraum
<b>6</b>	Zentrierung
<b>7</b>	Verteilerblock
<b>8</b>	vertikale Bohrung
<b>9</b>	dichtende Durchführung
<b>10</b>	Streckstempel
<b>11</b>	Hohlkolben
<b>12</b>	Gegendichtfläche
<b>13</b>	ringförmige Dichtfläche
<b>14</b>	Gasleitung
<b>15</b>	Gasleitung
<b>16</b>	Druckspitze
<b>17</b>	Druckspitze

## Patentansprüche

1. Verfahren zum Blasformen eines Behälters (**1**) aus einem Vorformling (**2**) aus Kunststoff, der nach Erwärmen durch ein mit Niederdruck von zwischen 2 bar und 15 bar in den Behälter (**1, 2**) eingeblasenes Gas unter Vergrößerung seines Innenvolumens vorgeformt wird und durch Zünden eines eingeblasenen, brennfähigen Gases durch den bei der Verbrennung entstehenden höheren Blasdruck in seine endgültige Gestalt geformt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem brennfähigen Gas ein Präkursor-Gas auf Silizium-, Magnesium-, Aluminium-, Titan-, Zink-, Zirkonium- oder Bonbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus zugemischt wird, dieses Gemisch gezündet wird und durch die Verbrennung eine Beschichtung auf Siliziumoxid-, Siliziumoxynitrid-, Magnesiumoxid-, Aluminiumoxid-, Titanoxid-, Tittannitrid-, Zinkoxid-, Zirkoniumoxid- oder Boroxidbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus auf der inneren Oberfläche des Behälters (**1**) gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Zumischen des Präkursorgases vor dem Vorformen erfolgt und die Beschichtung beim Endformen gebildet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Präkursorgas nach dem Endformen in den Behälter (**1**) eingeführt wird und durch das Zünden eine zweite Verbrennung zur Bildung der Beschichtung auf der inneren Oberfläche des Behälters (**1**) ausgelöst wird.

4. Verfahren zum Blasformen eines Behälters (**1**) aus einem Vorformling (**2**) aus Kunststoff, der nach Erwärmen durch ein mit Niederdruck von zwischen 6 bar und 15 bar in den Behälter (**1, 2**) eingeblasenes Gas unter Vergrößerung seines Innenvolumens vor-

geformt wird und durch Zünden eines eingeblasenen, brennfähigen Gases durch den bei der Verbrennung entstehenden höheren Blasdruck in seine endgültige Gestalt geformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Präkursormaterial auf Silizium-, Magnesium-, Aluminium-, Titan-, Zink-, Zirkonium- oder Boroxidbasis oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus in Form eines Gases, Dampfes oder Nebels als Vorschicht auf die innere Oberfläche eines Formlings (1, 1') aufgebracht wird, dann ein sauerstoffhaltiges, entflammbares Gasgemisch in den Formling (1, 1') eingeführt und gezündet wird und durch diese Verbrennung die Beschichtung auf Siliziumoxid-, Siliziumoxynitrid-, Magnesiumoxid-, Aluminiumoxid-, Titanoxid-, Titanitrid-, Zinkoxid, Zirkoniumoxid oder Boroxidbasis oder auf der Basis von Gemischen hieraus auf der inneren Oberfläche des Behälters gebildet wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffhaltige, für die zweite Verbrennung entflammbare Gasgemisch Ozon enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß eine Teilverbrennung des Präkursormaterials, vorzugsweise einer flüchtigen Siliziumverbindung, durch eine oxidierende Verbindung im Unterschuß zur Oxidation des Präkursormaterials in reduzierender Betriebsart/Reaktion erfolgt und daß danach ein weiteres sauerstoffhaltiges Gas in den Behälter (1) eingeführt und mit mindestens einem entflammbaren Gas vermischt wird, das Gemisch zu einer endgültigen dritten Verbrennung gezündet wird, wobei das Gasgemisch einen Überschuß für die Verbrennung der Vorschicht hat und die Erzeugung der Innenbeschichtung in oxidierender Betriebsart/Reaktion erfolgt.

7. Verfahren nach Anspruch 4 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilverbrennung des Präkursormaterials zur Vorschicht mit der endgültigen dritten Verbrennung zur Sperrschicht zusammengefaßt wird und diese Verbrennung in reduzierender Betriebsart/Reaktion beginnt und in oxidierender Betriebsart/Reaktion endet.

8. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß direkt nach dem Endformen des Behälters (1), also nach dem Zünden des Knallgases oder ähnlichem in dem Behälter (1), gasförmige oder flüssige Vorläufermaterialien mit funktionellen Gruppen in das Behälterinnere eingeführt werden, die in der Lage sind, mit den vom Verbrennungsprozeß hinterlassenen Radikalstellen zu reagieren.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß Stickstoff dem entflammbaren Gasgemisch zugegeben wird, um eine gut haftende Beschichtung auf der inneren Oberfläche des Vorform-

lings zu bilden.

10. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das sauerstoffhaltige Gasgemisch unter Einwirkung von UV-Strahlung einer Lampe, vorzugsweise einer Exzimer-Lampe, mit der Vorschicht zur Bildung der Sperrschicht reagiert.

11. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem sauerstoffhaltigen, entflammbaren Gasgemisch Stickstoff oder Xenon zugemischt wird, welches dann für die zweite Verbrennung gezündet wird und UV-Strahlung emittiert.

12. Verfahren zum Blasformen eines Behälters (1) aus einem Vorformling (2) aus Kunststoff, der nach Erwärmen durch ein mit Niederdruck von zwischen 2 bar und 15 bar in den Behälter (1, 2) eingeblasenes Gas unter Vergrößerung seines Innenvolumens vorgeformt wird und durch Zünden eines eingeblasenen, brennfähigen Gases durch den bei der Verbrennung entstehenden höheren Blasdruck in seine endgültige Gestalt geformt wird, dadurch gekennzeichnet, daß ein Präkursormaterial auf der Basis von Silizium, Magnesium, Aluminium, Titan, Zink, Zirkonium oder Bor oder dergleichen oder auf der Basis von Gemischen hieraus in Form eines Gases, Dampfes, Nebels oder eines duktilen Feststoffes als Vorschicht auf die innere Oberfläche des Vorformlings (2) vor der Vorformung des Behälters (1) mit Niederdruck aufgebracht wird, dann sauerstoffhaltiges, entflammbares Gasgemisch in den Vorformling (2) eingeführt und gezündet wird, wodurch der Formling (2) durch den bei der Verbrennung entstehenden höheren Blasdruck in seine endgültige Gestalt geformt wird und gleichzeitig die Beschichtung auf der Basis von Siliziumoxid, Siliziumoxynitrid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Titanoxid, Titanitrid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid oder Boroxid oder auf der Basis von Gemischen hieraus auf der inneren Oberfläche des Behälters gebildet wird.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

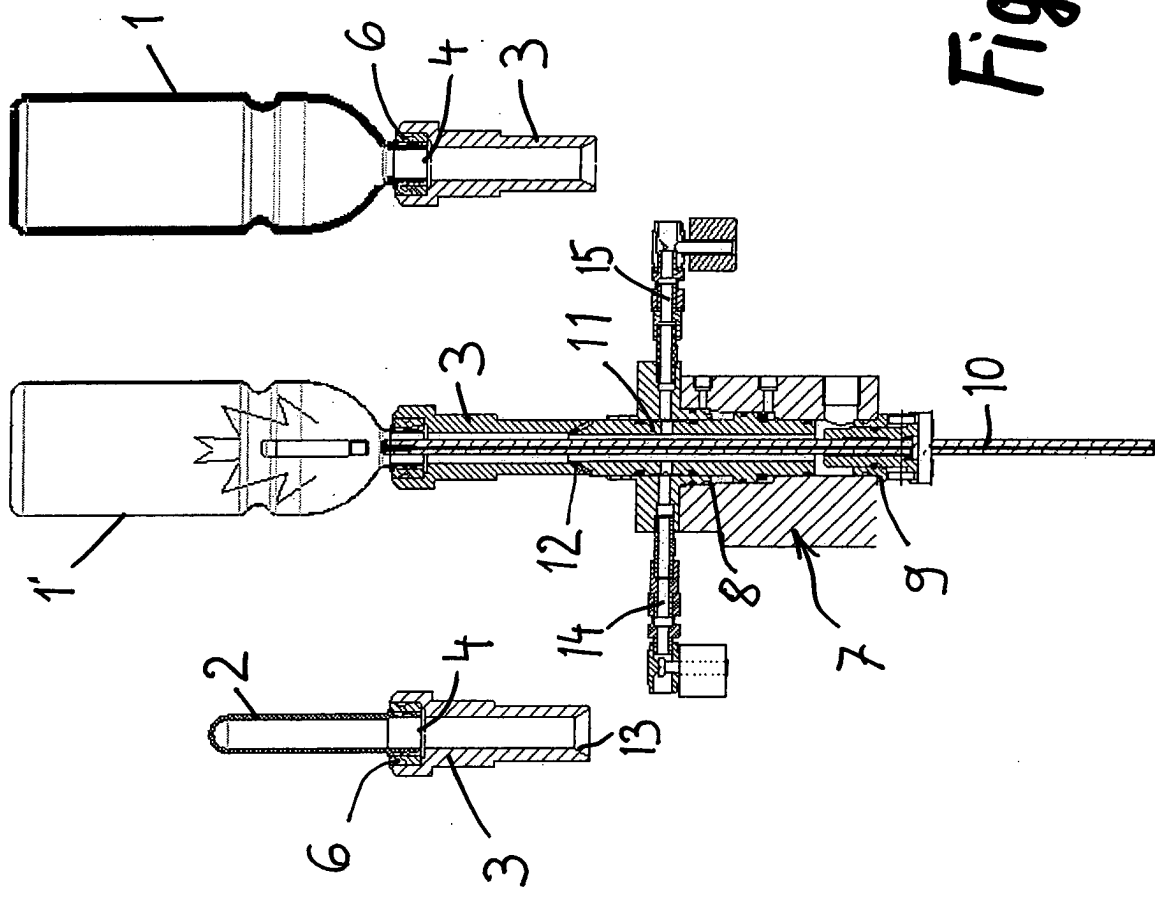
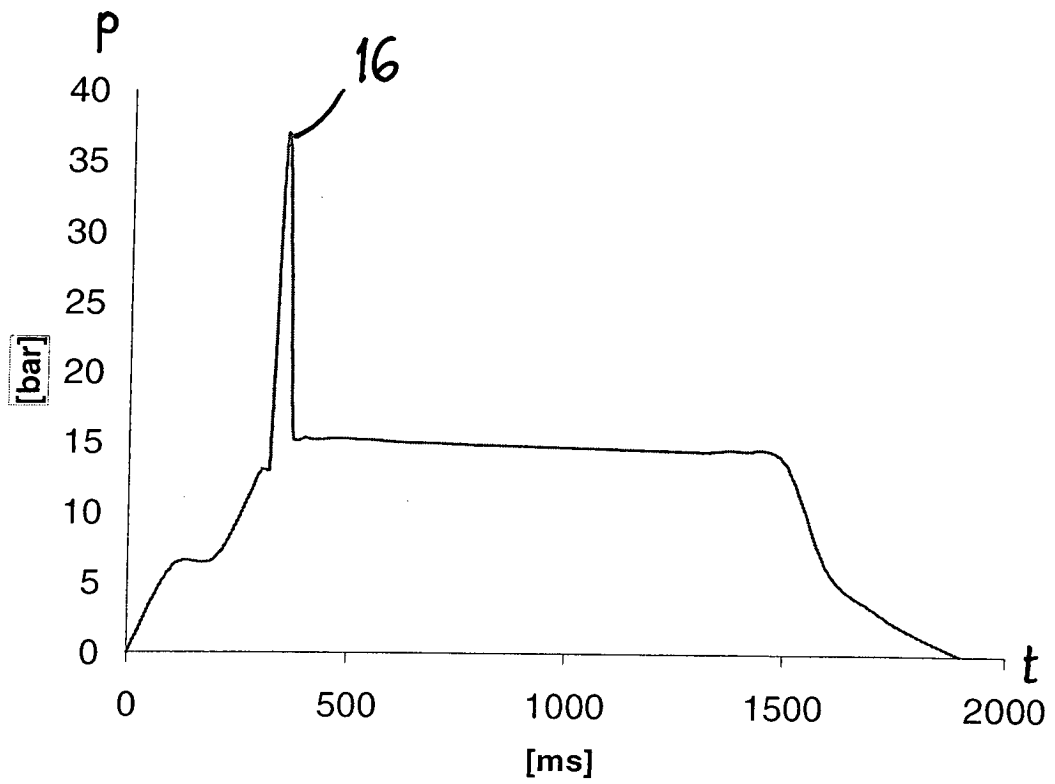
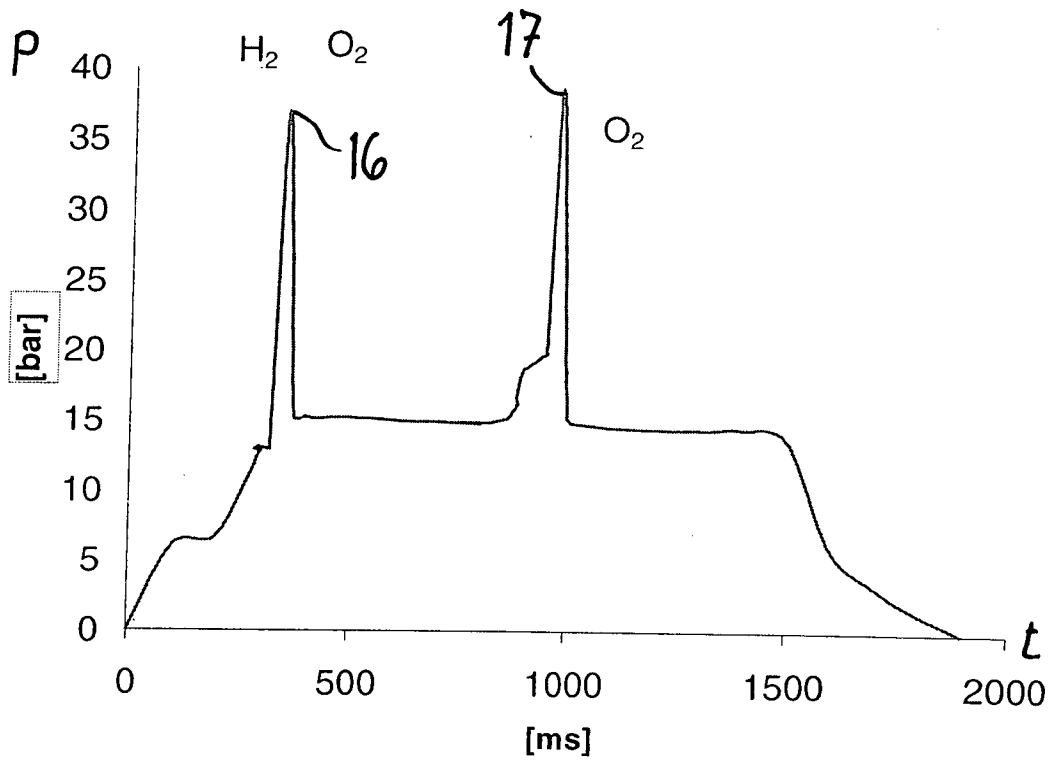


Fig. 1

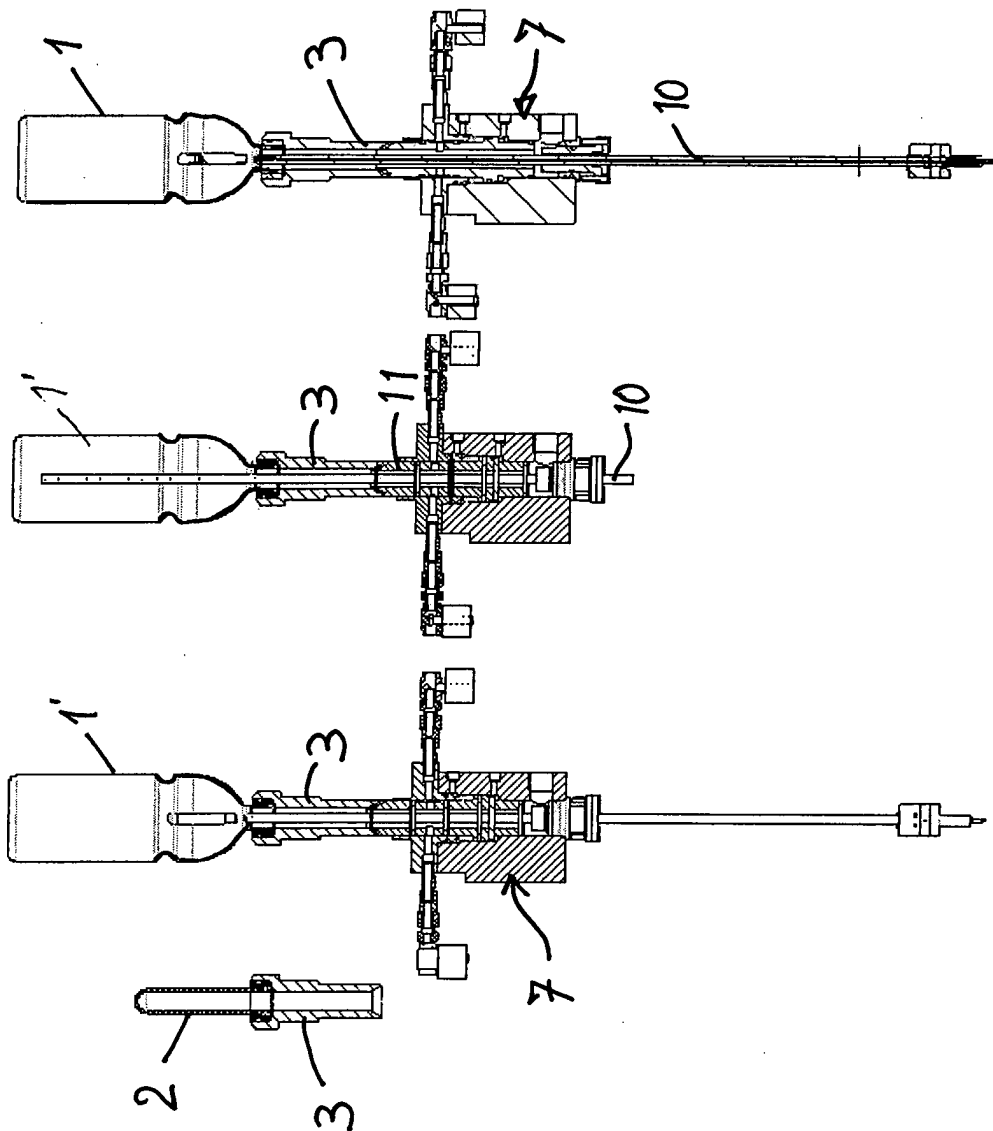


*Fig. 2*



*Fig. 3*

Fig. 4



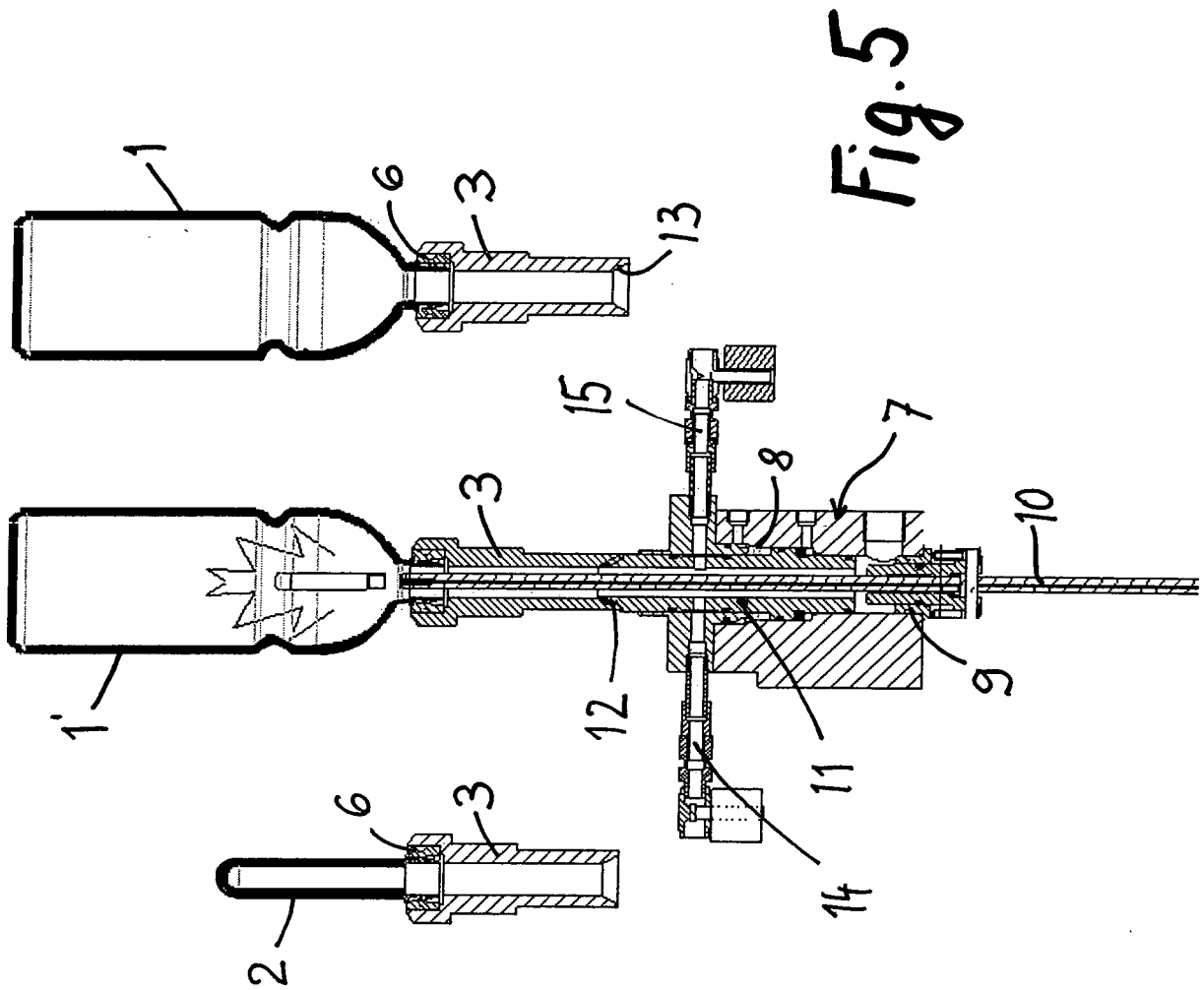


Fig. 5