

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

4094-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04. 06. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **11.06.96, 07.03.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9607234, 97/9702728**

(33) Země priority: **FR, FR**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17. 03. 99**
(Věstník č. 3/99)

(86) PCT číslo: **PCT/FR97/00988**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/47563**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 03 C 17/32
C 03 C 17/30

(71) Přihlášovatel:

ELF ATOCHEM VLISSINGEN B. V.,
Vlissingen-Oost, NL;

(72) Původce:

Boumera Jean-Marc, Serres-Sainte-Marie,
FR;

Bourrel Maurice, Pau, FR;

Chabagno Jean-Michel, Pau, FR;

Gijssen Hendrikus Johannes Cornelis,
Oost-Souburg, NL;

Hoekman Leendert Cornelis, Goes, NL;

(74) Zástupce:

Kalenský Petr JUDr., Hálkova 2, Praha 2,
12000;

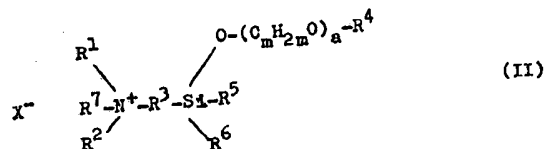
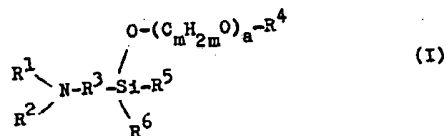
(54) Název přihlášky vynálezu:

**Skleněné předměty s nánosem průhledné
krycí vrstvy, vzdorující oděru, které je
možno polepovat a způsob jejich výroby**

(57) Anotace:

Skleněný předmět má krycí vrstvu získanou nanášením nejméně jednoho monoaminosilanu a nejméně jednoho lepidla, jímž je monoaminosilan nebo monoaminosilany obecného vzorce I nebo jeho kvarternizovaná forma vzorce II, kde každý ze symbolů R^1 a R^2 , které jsou totožné nebo různé, znamená vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, R^3 znamená přímou nebo větvenou alkylenovou skupinu se dvěma až jedenácti atomy uhlíku, zvláště pak se třemi až pěti, oxyalkylenovou nebo polyoxyalkylenovou skupinu se dvěma až čtyřmi atomy uhlíku v alkylenovém řetězci s tím, že taková oxalkylenová nebo polyoxyalkylenová skupina je vázána na křemík uhlíkovým atomem, R^4 znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, každý ze symbolů R^5 a R^6 ,

kteří mohou být totožné nebo různé, znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku nebo také skupinu $-O-/C_nH_{2n}O/b-R^4$, kde R^4 má výše uvedené významy, každý ze symbolů m a n, které mohou být totožné nebo různé znamená celé kladné číslo 2, 3 nebo 4, každý ze symbolů a a b, které mohou být totožné nebo různé, znamená celé kladné číslo nulu, 1 nebo 2, R^7 znamená vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a X^- znamená anion. Způsob spočívá v nanášení na povrch skla v tepelné úpravě současně nebo následně nejméně jednoho monoaminosilanu a nejméně jednoho lepidla, přičemž monoaminosilan či monoaminosilany odpovídají obecnému vzorci I nebo II.



CZ 4094-98 A3

Skleněné předměty s nánosem průhledné krycí vrstvy, vzdorující oděru, které je možno polepovat a způsob jejich výroby

Oblasti techniky

Vynález se týká skleněných předmětů, zvláště pak dutých, na nichž je vrstva, která, charakterizována dobrou odolností v oděru, má dobré vzezření (je homogenní, průsvitná a neviditelná) a umožňuje přilnutí nalepených částí.

Dosavadní stav techniky

Skleněné předměty, zvláště pak duté, mohou při zaobcházení, plnění, balení a při případném mytí před použitím na sebe vzájemně narazit, což může vést k oděru, zvláště pak škrábancům a tím se snižuje jejich mechanická pevnost.

Bylo již popisováno, že lze upravovat povrch skleněných předmětů s úmyslem zlepšit jejich odolnost v oděru, bez zřetele na to, jsou-li takové skleněné předměty suché nebo mokré, například dojde-li k jejich mytí.

Tak US patentový spis 3 438 801 popisuje úpravu skleněných laků s úmyslem zlepšit jejich odolnost v oděru za sucha a to tak, že se v prvním stupni použije za teploty 150° C vodný roztok jednoho z diaminosilanů, tedy 3-(2-aminoethyl)-aminopropyltrimethoxysilanu, látka je zde označována zkratkou DAMO, a ve druhém stupni za teploty 140° C vodný roztok polyethylenu v kombinaci s draselnou solí kyseliny olejové.

Takové skleněné láhve jsou obvykle určeny k polepování, a má v důsledku toho vrstva, vzdorující oděru, nanášená na povrch skla také umožňovat dobré přilnutí polepu za použití běžných adheziv, jako je kasein a dextrin. K dosažení takové dobré přilnavosti, jakož i odpovídající dobré odolnosti v oděru popisuje US patentový spis 3 873 352 úpravu povrchu skla vodnou kompozicí, obsahující polyethyleniminopropyltrimethoxysilan s mol.hmotnosti asi 1400 (nebo směs tohoto silanu s diaminosilanem, DAMO a polyethylenem v kombinaci s draselnou solí kyseliny olejové.

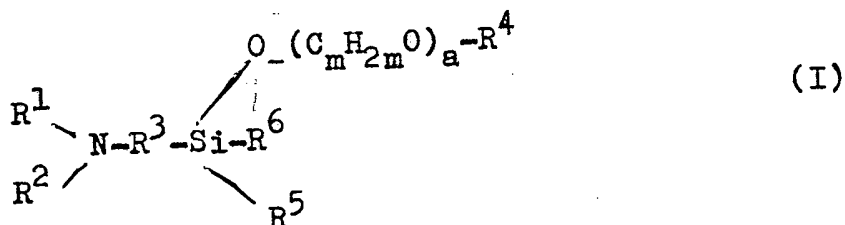
Bylo však zaznamenáno, že takové vrstvy jsou spojeny se zakaleným vzezřením, tím jsou takové skleněné předměty neupotřebitelné, jakož i to, že odolnost v oděru těchto předmětů za vlhka je nedostačující. Navíc některé z těchto vrstev neumožňují, aby polep dobře přilnul.

Byly zaznamenány pokusy formovat na povrchu skla krycí vrstvy, které by měly dobré vzezření, na které by dobře přilnuly polepy s tím, že by se docílila takto dobrá odolnost v oděru za sucha i za vlhka.

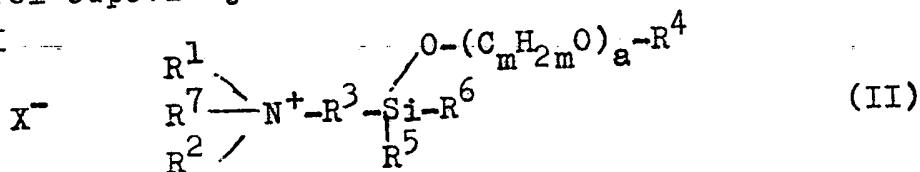
Také byl hledán jednoduchý způsob takové výroby, který by se dal využít v průmyslu, a to jak na produkčních linkách takových skleněných předmětů, tak i při jejich recyklování, třeba při opětovném plnění.

Podstata vynálezu

Skleněné předměty dle tohoto vynálezu, které se vyznačují požadovanými vlastnostmi, mají krycí vrstvu, jež je výsledkem nanášení na skleněný povrch nejméně jednoho monoaminosilanu a nejméně jednoho lepidla s tím, že monoaminosilan či monoaminosilany odpovídají obecnému vzorci I



nebo vzorci odpovídající kvarternizované sloučeniny obecného vzorce II



kde

každý ze symbolů R^1 a R^2 , které jsou totožné nebo různé, znamená vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku,

R^3 znamená přímou nebo větvenou alkylenovou skupinu se dvěma až jedenácti atomy uhlíku, zvláště pak třemi až pěti, nebo oxyalkylenovou či polyoxyalkylenovou skupinu

s obsahem dvou až čtyř uhlíku v alkylenovém řetězci s tím, že takový oxyalkylenová či polyoxyalkylenová skupina je vázána na křemík uhlíkový atomem,

R^4 znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku,

každý ze symbolů R^5 a R^6 , které mohou být totožné či různé, znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, nebo také skupinu vzorce $-O-(C_nH_{2n}O)_b-R^4$, kde R^4 má zde již výše uvedené významy,

každý ze symbolů m a n , které mohou být totožné či různé, znamená celé kladné číslo 2, 3 nebo 4,

každý ze symbolů a a b , které mohou být totožné nebo různé, znamená celé kladné číslo 0, 1 nebo 2,

R^7 znamená vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a

X^- je anion, jako chloridový, bromidový, síranový nebo methylsíranový.

Zvláště pak v krycí vrstvě množství sušiny monoaminosilanu či monoaminosilanů, nanesených na povrch skla, činí mezi 10^{-4} mg/cm² až $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm², s výhodou pak mezi $6 \cdot 10^{-3}$ mg/cm² a $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm² a sušina či sušiny, nanesené na povrch skla, se pohybují v množství mezi $5 \cdot 10^{-4}$ mg/cm² až $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm², a s výhodou mezi $2 \cdot 10^{-3}$ mg/cm² až 10^{-2} mg/cm².

Použitým povrchem se míní povrch skleněného předmětu, který je obvykle vystaven nebezpečí oděru a který musí být právě proto opatřen ochrannou krycí vrstvou.

Ve výše uvedených obecných vzorcích monoaminosilanů mohou mít R^1 a R^2 významy totožné či různé a s výhodou zhamenají vodík nebo methylovou skupinu, R^3 znamená například skupinu propylenovou, butylenovou, isopropylenovou a - s výhodou - propylenovou, nebo oxyetylenovou, oxypropylenovou, oxybutylenovou nebo polyoxyetylenovou, polyoxypropylenovou nebo polyoxybutylenovou, nebo polyoxyalkylenovou skupinu, obsahující počet různých oxyalkylenových jednotek, R^4 znamená s výhodou skupinu methylovou či ethylovou, každý ze symbolů R^5 a R^6 ve významech totožných či různých znamená s výhodou skupinu methylovou či ethylovou nebo také skupinu vzorce $-O-(C_nH_{2n}O)_b-R^4$, m a n znamenají s výhodou 2 nebo 3, a a b znamenají s výhodou nulu nebo 1, R^7 znamená s výhodou

vodík nebo methylovou skupinu a X^- znamená anion chloridový, bromidový, síranový nebí methylsíranový

Jako monoaminosilany, které se zvláště hodí při tomto vynálezu, lze jmenovat například 3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-aminopropyltriethoxysilan, 4-aminobutyltrimethoxysilan, N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan a 3-aminopropyltris(2-methoxyethoxy-ethoxy)-silan.

Lepidla, a, použitelná při postupu dle tohoto vynálezu, mohou být s výhodou: kyselina olejová, sodná či amonná sůl kyseliny stearové, některý z alkylamin-acetátů s dlouhým řetězcem (počet atomů uhlíku je větší než 8 nebo roven 8), jako je lůj nebo kokosový olej, některý polyolefin či směs uvedených produktů. Zvláště pak se hodí, případně oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyolefin.

Oxidovaným nebo částečně oxidovaným polyolefinem může být s výhodou polyethylen, polypropylen nebo polyisobutylen, s výhodou pak polyethylen.

Mimořádně se hodí oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyethylen s poměrně nízkou mol.hmotností, například v rozmezí 1000 až 10 000.

Způsob výroby těchto skleněných předmětů záleží v nanášení silanu či silanů a mazadla či mazadel na povrch skla s tepelnou úpravou současně nebo následně.

Tepelná úprava probíhá s výhodou za teploty v rozmezí 60°C až 160°C , s výhodou pak v rozmezí 80°C až 150°C . Za teplot vyšších než je 180°C nedovolují nanášené vrstvy dobré přilnutí polepu a optická hustota nánosu je nedostačující.

Zvláště pak k dosažení krycích vrstev s vlastnostmi, jak jsou dále uvažovány, dostačuje vyhřát povrch skla na teplotu v rozsahu, jak je uveden zde výše, tj. v rozsahu od 60°C do 160°C , s výhodou od 80°C do 150°C před nanášením nebo po nanášení silanu či silanů a mazadla či mazadel. Teplotu povrchu lze ovládat a kontrolovat jakýmkoli vhodným prostředkem. například použitím infračerveného pyrometru.

Postup nanášení krycích vrstev na povrch skla, popsany zde výše, se může provést v jediném stupni s tím, že silan

či silany a lepidlo či lepidla jsou v téže kompozici. Je však také možno nanést silan či silany v prvním stupni a potom lepidlo či lepidla ve stupni druhém.

Krycí vrstva, jež vzniká na povrchu skla, se docílí například nanesením vodné kompozice monoaminosilanu či monoaminosilanů a mazadla či mazadel.

Zvláště pak, ať již se nanášení provádí v jediném stupni nebo ve dvou stupních mohou kompozice, použité pro takové nanášení, obsahovat od 0,005 % do 2 % hmotn., s výhodou od 0,01% do 1,5% hmotn. monoaminosilanu či monoaminosilanů a od 0,10% do 2% hmotn. s výhodou od 0,15% do 1,5% hmotn. lepidla či lepidel.

Jak je to uvedeno zde již výše, lepidlem je s výhodou oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyolefin, s výhodou pak je ve formě neiontové či iontové vodné emulze.

Nanášení na povrch skla lze provést jakýkoli vhodným postupem, například štětcem nebo postříkem, zvláště upravují-li se povrch skla za vyšší teploty, nebo postříkem či ponořením do vodného roztoku, má-li upravovaný skleněný povrch teplotu nízkou.

Kompozici lze nastříkávat na povrch skla jakýmkoli vhodným způsobem, zvláště pak použitím pneumatického rozstříkovačního zařízení. Také je možno použít ultrazvukové rozstříkovační zařízení.

Pokud se nanášení provádí štětcem, použije se štětec, který je impregnován kompozicí nebo také sraženou získanou srážením složek v kyselém prostředí.

Podle jednoho z provedení tohoto vynálezu se nanáší vodná kompozice monoaminosilanu či monoaminosilanů a lepidla či lepidel v jediném stupni. Taková kompozice se může nanášet přímo na povrch skla za teploty v rozsahu, jak zde byl již uveden, tedy v rozmezí od 60° C do 160° C, s výhodou v rozsahu od 80° C do 150° C. Úprava teplem pak probíhá současně.

Je však také možno nanést kompozici monoaminosilanu či monoaminosilanů a lepidla či lepidel na skleněný povrch za teploty nižší než je 60° C, například za teploty místnosti či ještě nižší. To je zvláště případ, kdy takové předměty,

zvláště pak láhve, jsou určeny k recyklování. Po nanesení na povrch skla se složky upraví teplem vyhřátím nejméně povrchu skla na teplotu v rozsahu, jak zde byl uveden.

Jiné provedení postupu dle tohoto vynálezu záleží v tom, že se nanese na skleněný povrch v prvním stupni vodný roztok monoaminosilanu či monoaminosilanů a ve druhém stupni vodná kompozice lepidla či lepidel. Vodný roztok silanu či silanů se může nanést přímo na povrch skla za teploty v rozsahu 60°C až 160°C , a vodná kompozice mazadla či mazadel se nanese potom za teploty v témže rozmezí. Mezi oběma nanášeními může být nutné vyhřát skleněný povrch, určený k úpravě se zřetelem na to, aby nejméně povrch skla měl teplotu nutnou k nanesení vodné kompozice lepidla či lepidel, tedy na teplotu ve výše uvedeném rozmezí.

Jiný postup záleží v nanášení nejprve vodného roztoku silanu či silanů za teploty pod 60°C , například za teploty místnosti s následným vyhřátím povrchu skla nejméně na teplotu mezi 60°C až 160°C , s výhodou mezi 80°C až 150°C s tím, že se potom nanáší vodná kompozice s obsahem lepidla či lepidel. Při provádění tohoto druhého nanášení se dle tohoto vynálezu musí vyhřát nejméně povrch skla - pokud je to třeba - a to před nebo po nanášení této vodné kompozice s obsahem lepidla či lepidel.

Podle ještě dalšího provedení postupu dle tohoto vynálezu se vodný roztok silanu či silanů a vodná suspenze lepidla či lepidel nanáší následně za teploty pod 60°C a potom se nános tepelně zpracuje a upraví vyhřátím nejméně povrchu skla na teplotu mezi 60°C a 160°C .

Tepelnou úpravu lze provádět jakýmkoli vhodným zařízením, zvláště pak při vývodu z vyhřívací pece, nebo během výroby skleněných předmětů. Lze to rovněž provést ve vyhřívacím prostoru vháněním horkého vzduchu za infračerveného vyhřívání nebo mikrovlnami.

Pokud nanášení složek, tedy silanu či silanů a lepidla či lepidel, proběhne na povrchu skla za teploty vyšší než je 60°C nebo s výhodou nad 80°C , není nutné další zvyšování

teploty při tepelné úpravě; v takovém případě nanesení a úprava teplem proběhnou současně.

Nanášení složek na povrch skleněných předmětů za nízké teploty může být často výhodným, zvláště se zřetelem na případné recyklování u předmětů, určených k dalšímu použití. Takové nanášení se dá provést například po mytí takových předmětů.

V příkladech, které následují a vysvětlují postup, aniž by ho jakkoli omezovaly, se skleněné předměty (láhve) umístí v rotačním zařízení s 75 až 130 otáčkami za minutu a nános se provádí postřikem.

Zpracované a upravené láhve se potom testují, aby se tak stanovila odolnost proti oděru za sucha i za vlhka, vzezření nanesené vrstvy a přilnavost polepu.

Příklady provedení vynálezu

Byly provedeny tyto testy:

1. Odolnost proti oděru

Test záleží v tom, že se umístí dvě láhve, na kterých došlo k téže úpravě, ve vodorovné poloze, jedna na druhé s tím, že tvořící přímky svírají úhel 30° a natlačují se na sebe jedna na druhou s tím, že se ponechají klouzat jedna po druhé. Zvýší-li se tlak, dojde k oděru ve chvíli, kdy je třeba zvýšit použitou sílu, aby obě láhve po sobě klouzaly. Vynaložená síla je omezena hodnotou 400 N, protože výsledkem vyšší síly by bylo prasknutí jedné láhve či obou.

Přijatečná hodnota odolnosti v oděru je závislá na požadavcích, které jsou spojeny s použitím skleněného předmětu. Za minimální hodnoty se pokládají z hlediska oděru 200 N za sucha a 100 N za vlhka. Je třeba obecně říci, že dobré hodnoty odolnosti v oděru se dosáhnou za hodnot vyšších než 300 N za sucha a vyšších než 200 N za vlhka.

Jen pro informaci, v případě lahví bez úpravy se oděr začíná objevovat asi při 20 N.

3. Přilnavost polepu

Použije se papírová nálepka za pomoci běžného lepidla, jako je vodné lepidlo na podkladu kaseinu. Zaschnutí se ponechá proběhnout 3 až 4 hodiny za běžné teploty nebo jinak 20 minut za teploty 60° C.

Pro stanovení přilnavosti nálepky se provede pokus o její odtržení a povrch skleněné nádoby, jak zůstal po nálepce, se prověří.

Zůstane-li z nálepky 100%	vyněkající přilnavost
80%	přijatelná přilnavost
pod 80%	nepřijatelná přilnavost

3. Vzezření vrstvy.

Vrstva musí být homogenní, průhledná a neviditelná.

Testování se provede vizuálně:

vrstva není viditelná, dobré vzezření	hodnota 0
vrstva jako celek není viditelná, ale jsou viditelné malé body, přijatelné vzezření	hodnota 1
vrstva je viditelná, vzezření nepřijatelné	hodnota 2
vzezření zakalené, nepřijatelné	hodnota 3

x x x x x

V následujících příkladech byly použity tyto silany:

3-aminopropyltrimethoxysilan	APTMO
3-aminopropyltriethoxysilan	APTEO
{3-(2-aminoethyl)-aminopropyl}-trimethoxysilan	DAMO
nebo N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan	MAPTMO

Jako polyolefin se použije oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyethylen:

produkt Glasskote SC100 od společnosti Elf Lubricants North America, který je dostupný ve formě vodné emulze s obsahem 25% pevných podílů;

produkt OG⁺25 od společnosti Trüb Emulsion, který je ve formě vodné emulze s obsahem 25% pevných podílů,

produkt AC⁺629 od společnosti Allied Sigbal, který je ve formě vodné emulze s obsahem 25% pevných podílů.

Příklad 1

a) Příprava vodné kompozice

Do baňky objemu 250 ml s magnetickou tyčinkou se vne- se 0,60 g vodné polyethylenové emulze SC100 a 20 g vody, směs se míchá minutu, potom se objem doplní na 100 ml vodou a vše se opět minutu míchá.

b) Způsob nanášení

Skleněné láhve, určené k úpravě, se vyhřívají v pícce hodinu na 140 až 150° C, horké se přemístí do rotačního zařízení a zatím co toto rotuje rychlostí 120 otáček za minutu, kompozice se nastříkává po 5 sekund pomocí pneumatického postřikového zařízení (tlak: 2 bar).

Láhve se potom ponechají vychladnout na teplotu míst- nosti, suché podíly produktů jsou tyto: silan $8,2 \cdot 10^{-3}$ mg/cm², polymer $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/cm².

Nálepka se připevní pomocí vodného lepidla kaseionové- ho typu a láhve se potom sledují použitím výše uvedených testů. Výsledky jsou v tabulce 1.

Příklad 2

Postup je týž, jako v příkladu 1; komponenty (silan a polymer), jejich podíl v % a výsledky testů jsou v tabul- ce 1. Suché podíly produktů jsou tyto: silan $8,2 \cdot 10^{-3}$ mg/cm², polymer $8,2 \cdot 10^{-3}$ mg/cm².

Příklad 3

Postup je týž, jako v příkladu 1, ale použije se vodná emulze s obsahem pevných podílů 25%, a to částečně oxidova- ného polyethylenu (OG⁺25 od společnosti Trüb Emulsion. Suché podíly produktů jsou tyto: silan $8,2 \cdot 10^{-3}$ mg/cm², polymer $4,1 \cdot 10^{-3}$ mg/cm².

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 4

Postupuje se jako v příkladu 1, ale jako monoamino-silan se použije N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan (MAPTMO), Složky (silan a polymer), jejich obsah v % a výsledky testů jsou v tabulce 1. Suché podíly produktů: silan $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$, polymer $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$.

Příklady 5 až 8

Postupy jako v příkladu 1, složky (silan a polymer), jejich obsahy v % a výsledky testů jsou uvedeny v tabulce 1. Suché podíly produktů jsou tyto:

	silan mg/cm^2	polymer mg/cm^2
příklad 5	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
6	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$
7	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
8	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$

Příklad 9 (srovnávací)

Testy, uvedené jak to bylo popsáno zde výše, byly prováděny na láhvích bez nánosů.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 10 (srovnávací)

Byl použit postup dle příkladu 1, ale jako silan byl použit [3-(2-aminoethyl)-aminopropyl]-trimethoxysilan (DMAO). Suché podíly produktů jsou tyto: silan: $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$, polymer: $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 1.

Příklad 11 (srovnávací)

Postup jako v příkladu 1, ale krycí vrstva na láhvích ze skla se vytvoří za použití vodné kompozice s obsahem 0,5 % DAMO (silan) a 1 % produktu AC⁺629 (částečně oxidovaný polyethylen). Suché podíly produktů: silan: $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$,

polymer: $1,6 \cdot 10^{-2}$ mg/cm².

S přihlédnutím k výsledkům v tabulce 1 lze říci, že krycí vrstvy, pořízené za použití kompotice s obsahem ethylendiaminopropyltrimethoxysilanu (DAMO) se vyznačují medostačující odolností v oděru za vlhka a vzezření krycí vrstvy je nepřijatelné.

T a b u l k a 1

Příklad	Silan	Polymer	Jednostupňový postup		Vzezření	Přilnutí polepu
			Odolnost v oděru			
			za sucha	vlhka		
1	APTEO 0,5%	SC100 0,15%	350	250	1	100%
2	APTMO 0,5%	SC100 0,5%	300	250	1	100%
3	APTEO 0,5%	OG25 0,25%	400	400	0	100%
4	MAPTMO 0,5%	OG25 0,25%	400	350	1	100%
5	APTEO 0,25%	OG25 0,125%	400	300	0	100%
6	APTEO 0,3%	OG25 0,15%	400	350	0	100%
7	APTEO 0,25%	OG25 0,25%	400	350	1	100%
8	APTEO 0,15%	OG25 0,25%	400	350	1	100%
9 (srovn)			20	20	0	100%
10 (srovn)	DAMO 0,5%	SC100 0,15%	300	100	2	100%
11 (srovn)	DAMO 0,5%	AC629 1%	400	100	3	100%

Příklad 12

Použitý postup za stejných podmínek jako v příkladu 1, ale skleněné láhve byly vyhřívány v pícce na 80 až 90° C.

Složky (silan a polymer), jejich podíly v % a výsledky testů jsou v tabulce 2. Suché podíly produktů: silan $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$, polymer: $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$.

Příklad 13

Postup jako v příkladu 1, ale skleněné láhve byly vahřívány v pícce na 120 až 130° C . Složky (silan a polymer) jejich podíly v % a výsledky testů jsou uvedeny v tabulce 2. Suché podíly produktů: silan $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$, polymer $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$.

Příklad 14

V tomto příkladu se vodná kompozice silanu a polymeru nanáší na povrch láhví za teploty místnosti.

a) Příprava vodné kompozice

Postup jako v příkladu 1, byly použity složky jak jsou uvedeny v tabulce 2 s obsahy v %.

b) Způsob nanášení

Láhve za teploty místnosti se umístí v rotačním zařízení a za protáčení 120 otáček za minutu se nastříká 5 sekund kompozice pomocí pneumatického postřikového zařízení (tlak 2 bar).

Teplota povrchu láhví se potom zvýší na 80° C použitím infračervené pícky, přívod 18 kW .

Láhve se ponechají vychladnout na teplotu místnosti, suché podíly produktů byly tyto: silan $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$, polymer $4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$: Nálepka byla připevněna pomocí vodného lepidla kaseinového typu a láhve byly potom testovány postupem, jak byl uveden výše. Výsledky jsou zachyceny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Jednostupňový postup

Příklad	Silan	Polymer	Odolnost v oděru		Vzezření	Přilnutí polepu
			za sucha	mokra		
12	APTEO 0,5%	OG25 0,19%	400	400	1	100%
13	APTEO 0,5%	OG25 0,19%	400	400	1	100%
14	APTEO 0,5%	OG25 0,25%	400	400	1	100%

Příklad 15 (dvoustupňový)

Obě dvě složky (silan a polyethylen) se nanášejí ve dvou stupních. Použitým silanem je APTEO ve vodném roztoku o koncentraci 0,5%.

K tvorně polyethylenového nánosu se použije vodná emulze s obsahem 0,15% Glasskote⁺SC100.

Skleněné láhve se vyhřívají v pícce hořinu na teplotu 140 až 150° C, umístí se v rotačním zařízení, které pak rotuje za 120 otáček/min. Vodný roztok silanu se nastříkává po 5 sekund za pomoci pneumatického postřikového zařízení (tlak 2 br) a potom se nastříkává po 5 sekund polyethylenová kompozice. Láhve se ponechají vychladnout a dále se testují, jak to již zde bylo popsáno. Suché podíly produktů: silan $8,2 \cdot 10^{-3}$ g/cm², polymer $2,5 \cdot 10^{-3}$ mg/cm²

Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Příklad 16 (dvoustupňový)

Postup: jako v příkladu 15. Složky (silan a polymer) jejich obsah v % a výsledky testů viz tabulka 3. Suché podíly produktů: silan $1,6 \cdot 10^{-3}$ mg/cm², polymer $4,1 \cdot 10^{-3}$ mg/cm².

Příklad 17 (dvoustupňový)

V tomto příkladu se vodná silanová kompozice nanese na povrch skla za nízké teploty (1°C). Opakuje se pak postup dle příkladu 15 se složkami (silan a polymer) a obsahy v %, jak je to patrné z tabulky 3.

Láhve o teplotě opět 1°C se umístí v rotačním zařízení, které rotuje za 120 otáček/min a 5 minut se nastříkává kompozice s obsahem silanu za pomoci pneumatického postřikového zařízení (tlak 2 bar)

Teplota povrchu lahví se potom zvýší na 80°C použitím infračervené pícky s přívodem 18 kW.

Láhve se ponechají vychladnout na teplotu pod 50°C a stejným postupem se nanese vodná kompozice, obsahující polymer. Teplota povrchu lahví se dále zvýší asi na 80°C použitím infračervené pícky, přívod 18 kW.

Dále se ponechají láhve vychladnout na teplotu místnosti. Suché podíly produktů: silan $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$, polymer $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$.

Polep se upevní použitím vodného lepidla kaseionového typu a lahve se potom testují použitím již zde popsanych testů.

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 3.

Příklad 18, srovnávací (dvou stupňový)

V tomto příkladu se použije [3-(2-aminoethyl)-amino-propyl]-trimethoxysilan (DAMO) ve formě vodného roztoku o koncentraci 0,5% jako silan a produkt AC629 ve formě vodného roztoku o koncentraci 0,15% jako polyethylen, to ve shodě s US patentovým spisem 3 438 801. Podmínky nanášení jako v příkladu 15. Suché podíly produktů: silan $8,2 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$, polymer $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$:

Výsledky viz tabulce 3.

T a b u l k a 3

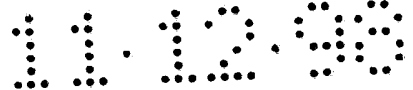
Dvoustupňový postup

Příklad	Stupeň 1	Stupeň 2	Odolnost		Vzezření	Přilnutí polepu
			v oděru za			
	silan	polymer	sucha	mokra		
15	APTEO 0,5%	SC100 0,5%	400	400	1	100%
16	APTEO 0,1%	OG25 0,25%	400	400	1	100%
17	APTEO 0,1 %	OG25 0,125%	400	350	0	100%
18 srovn)	DAMO 0,5%	AC629 0,15%	250	250	2	nevhodné pod 80%

JUDr. Petr KALF
advokát

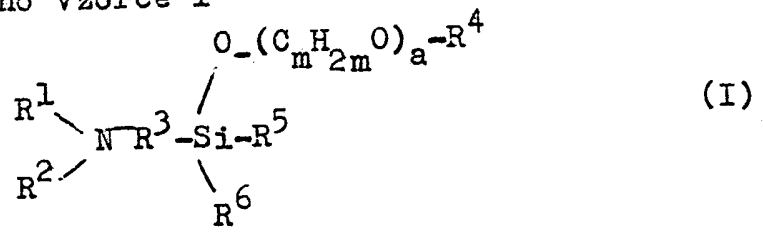


SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika

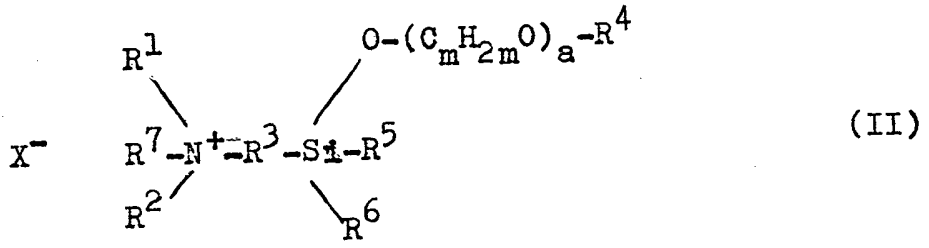


P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Skleněné předměty nasoucí krycí vrstvu, jež je prakticky průhledná, schopná polepu a odolná v oděru, s tím, že se tato krycí vrstva vyznačuje tím, že se na povrch skla nanese nejméně jeden monoaminosilan a nejméně jedno lepidlo, jímž je monoaminosilan nebo minoaminosilany obecného vzorce I



nebo jeho kvarternizovaná forma, vzorce II



kde
 každý ze symbolů R¹ a R², které jsou totožné nebo různé, znamená vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku,
 R³ znamená přímou nebo větvenou alkylenovou skupinu se dvěma až jedenácti atomy uhlíku, zvláště pak se třemi až pěti, oxyalkylenovou nebo polyoxyalkenylovou skupinu se dvěma až čtyřmi atomy uhlíku v alkylenovém řetězci s tím, že taková oxyalkylenová nebo polyoxyalkylenová skupina je vázána na křemík uhlíkovým atomem,

R^4 znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, každý ze symbolů R^5 a R^6 , které mohou být totožné nebo různé, znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku nebo také skupinu $-O-(C_nH_{2n}O)_b-R^4$, kde R^4 má zde výše uvedené významy,

každý ze symbolů m a n , které mohou být totožné nebo různé znamená celé kladné číslo 2, 3 nebo 4

každý ze symbolů a a b , které mohou být totožné nebo různé, znamená celé kladné číslo nulu, 1 nebo 2,

R^7 znamená vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a

X^+ znamená anion.

2. Skleněný předmět podle nároku 1, vyznačující se tím, že monoaminosilan či monoaminosilany odpovídají obecným vzorcům I nebo II, kde symboly R^1 a R^2 , které mohou být totožné či různé, znamenají vodík nebo methylovou skupinu, R^3 znamená skupinu propylenovou, butylenovou nebo isopropylenovou, R^4 znamená skupinu methylovou nebo ethylovou, každý ze symbolů R^5 a R^6 , které mohou být totožné nebo různé, znamená skupinu methylovou, ethylovou nebo také skupinu vzorce $-O-(C_nH_{2n}O)_b-R^4$, m a n znamenají celé kladné číslo 2 nebo 3, a a b znamenají celé kladné číslo nulu, 1 nebo 2, R^7 znamená vodík nebo methylovou skupinu a X^- znamená chloridový, bromidový, síranový nebo methylsíranový anion.

3. Skleněný předmět podle nároku 2, vyznačující se tím, že ^aminoaminosilan nebo monoaminosilany jsou zvoleny ze skupiny, kterou tvoří 3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-aminopropyltriethoxysilan, 4-aminobutyltrimethoxysilan, N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan a 3-aminopropyl-tris-(2-methoxyethoxy)-silan.

4. Skleněný předmět podle nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že lepidlo je zvoleno ze skupiny, kterou tvoří kyselina olejová, sodná nebo amonná sůl kyseliny stearové, octan alkylaminu s dlouhým řetězcem, polyethylenglykol, polyolefin nebo směs takových látek.

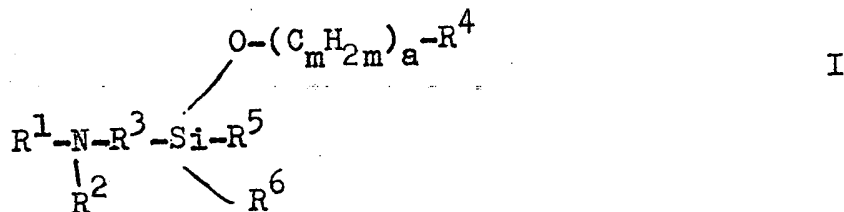
5. Skleněný předmět podle jednoho z nároků 1 až 4, vyznačující se tím, že se jako lepidlo použije případně oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyolefin.

6. Skleněný předmět podle nároku 5, vyznačující se tím, že se jako oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyolefin použije oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyethylen.

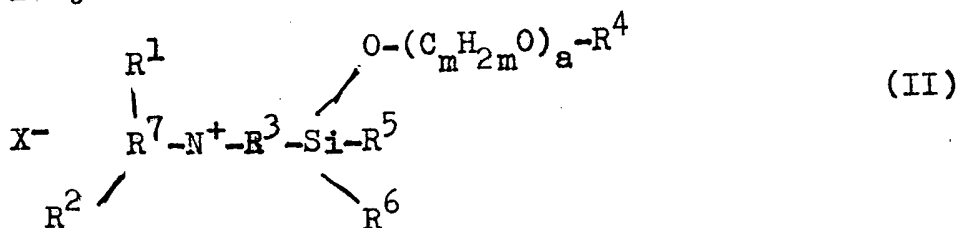
7. Skleněný předmět podle nároku 6, vyznačující se tím, že použitý polyethylen má průměrnou mol.hmotnost mezi 1000 až 15 000.

8. Skleněný předmět podle jednoho z nároků 1 až 7, vyznačující se tím, že množství sušiny monoaminosilanu či monoaminosilanů na využitém povrchu skla činí mezi 10^{-4} mg/cm² až $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm² a s výhodou mezi $6 \cdot 10^{-3}$ mg/cm² až $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm² a množství sušiny lepadla či lepidel na využitém povrchu skla se pohybuje mezi $5 \cdot 10^{-4}$ mg/cm² až $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm² a s výhodou mezi $2 \cdot 10^{-3}$ mg/cm² až 10^{-2} mg/cm².

9. Způsob výroby skleněného předmětu podle nároků 1 až 8, vyznačující se tím, že záleží v nanášení na povrch skla a v tepelné úpravě současně nebo následně nejméně jednoho monoaminosilanu a nejméně jednoho lepidla, přičemž monoaminosilan či monoaminosilany odpovídají obecnému vzorci I



nebo odpovídající kvarternizované formě vzorce II



kde

každý ze symbolů R^1 a R^2 , které mohou být totožné nebo různé, znamená vodík nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku,

R^3 znamená přímou nebo větvenou alkylenovou skupinu se dvěma až jedenácti, zvláště pak třemi až pěti atomy uhlíku, nebo také skupiny oxyalkylenovou nebo polyoxyalkylenovou, obsahující dva až čtyři atomy uhlíku v alkylenovém řetězci, přičemž tato oxyalkylenová nebo polyoxyalkylenová skupina je vázána na křemík uhlíkovým atomem,

R^4 znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, každý ze symbolů R^5 a R^6 , které mohou být totožné či různé, znamená alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, nebo také skupinu vzorce $-O-(C_nH_{2n}O)_b-R^4$, kde R^4 má výše zde již uvedené významy,

každý ze symbolů m a n , tožné či různé, znamená celé kladné číslo 2, 3 anebo 4,

každý ze symbolů a a b , které mohou být totožné či různé, znamená celé kladné číslo nulu, 1 nebo 2

R^7 znamená vodík, nebo alkylovou skupinu s jedním až čtyřmi atomy uhlíku, a

X^- znamená anion.

10. Způsob podle nároku 9, vyznačující se tím, že se tepelná úprava provádí za teploty v rozsahu 60 až 160° C, zvláště pak s výhodou od 80 do 150° C.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že se tepelná úprava provádí vyhřátím nejméně povrchu skleněného předmětu na teplotu od 60 do 160°C, s výhodou mezi 80 až 150° C.

12. Způsob podle jednoho z nároků 9 až 11, vyznačující se tím, že se vodná kompozice s obsahem monoaminosilanu či monoaminosilanů a lepidla či lepidel nanáší na povrch skla v jednom stupni.

13. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že se kompozice nanáší na povrch skla, který je vyhřátý na teplotu v rozsahu 60 až 160° C, s výhodou 80 až 150° C.

14. Způsob podle nároku 12, vyznačující se tím, že

se kompozice nanáší na povrch skla za teploty pod 60°C , a úprava teplem se provede potom vyhřátím povrchu skla na teplotu mezi 60 až 160°C , s výhodou mezi 80 až 150°C .

15. Způsob podle kteréhokoli z nároků 9 až 11, vyznačující se tím, že se v prvním stupni nanese vodný roztok monoaminosilanu nebo monoaminosilanů a ve druhém stupni vodná kompozice s obsahem lepidla či lepidel.

16. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že se vodný roztok monoaminosilanu či monoaminosilanů nanáší na povrch skla, vyhřátého na teplotu mezi 60 až 160°C , s výhodou mezi 80 až 150°C , a potom se nanáší vodný roztok lepidivé látky či lepidivých látek za teploty mezi 60 až 160°C , s výhodou mezi 80 až 150°C .

17. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že se
a) nejprve nanese na povrch skla za teploty pod 60°C monoaminosilan či monoaminosilany,
b) nejméně povrch skla se dále vyhřeje na teplotu mezi 60 až 160°C , s výhodou mezi 80 až 150°C , a
c) nanese se vodný roztok lepidivé látky či lepidivých látek, přičemž nejméně povrch skla je vyhřátý na teplotu v rozmezí 60 až 160°C , s výhodou mezi 80 až 150°C , to před nanášením vodného roztoku lepidivé látky či lepidivých látek.

18. Způsob podle nároku 15, vyznačující se tím, že se vodný roztok monoaminosilanu či monoaminosilanů a vodná kompozice lepidivé látky či lepidivých látek se nanáší následně za teploty pod 60°C a úprava teplem se provede potom vyhřátím povrchu skla nejméně a to na teplotu v rozsahu 60 až 160°C , s výhodou 80 až 150°C .

19. Způsob podle kteréhokoli z návrhů 9 až 18, vyznačující se tím, že se úprava teplem provede použitím pícky, foukáním horkého vzduchu nebo infračerveným ozařováním nebo mikrovlnami.

20. Způsob podle kteréhokoli z nároků 9 až 13, 15 a 16, vyznačující se tím, že^{sc} tepelná úprava provádí v místě vývodu z vyhřívací tunelové píčky.

21. Způsob podle kteréhokoli z nároků 9 až 20, vyznačující se tím, že nejméně jeden z použitých monoaminosilanů odpovídá obecným vzorcům I nebo II, kde R^1 a R^2 ve významech totožných či různých znamenají vodík nebo methylovou skupinu, R^3 znamená skupinu propylenovou, butylenovou nebo isopropylenovou, R^4 znamená methylovou nebo ethylovou skupinu, každý ze symbolů R^5 a R^6 , totožných či různých, znamená methylovou nebo ethylovou skupinu nebo také skupinu vzorce $-O-(C_nH_{2n}O)_b-R^4$, m a n znamenají 2 nebo 3, a a b znamenají nulu, 1, nebo 2, R^7 znamená vodík nebo methylovou skupinu a X^- znamená chloridový, bromidový, síranový nebo methylsíránový anion.

22. Způsob podle nároku 21, vyznačující se tím, že použitý monoaminosilan je ze skupiny, kterou tvoří 3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-aminopropyltriethoxysilan, 4-aminobutyltrimethoxysilan, N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, a 3-aminopropyl-tris-(2-methoxyethoxyethoxy)-silan.

23. Způsob podle nároků 9 až 22, vyznačující se tím, složky monoaminosilan či monoaminosilany a lepidlá či lepidlá jsou obsaženy ve vodné kompozici nebo vodných kompozicích, obsahujících hmotnostně od 0,005 do 2 %, s výhodou od 0,01 do 1,5% monoaminosilanu či monoaminosilanů a hmotnostně od 0,10 do 2 %, s výhodou od 0,15 do 1,5 % lepidlá či lepidlých látek.

24. Způsob podle nároků 9 až 23, vyznačující se tím, že se použije lepidlá ze skupiny, kterou tvoří kyselina olejová, sodná nebo amonná sůl kyseliny stearové, sůl kyseliny octové a alkylaminu s delším řetězcem, polyethylenglykol, polyolefin nebo směs těchto látek.

25. Způsob podle jednoho z nároků 9 až 24, vyznačující se tím, že se jako lepidlá použije případně oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyolefin.


26. Způsob podle nároku 25, vyznačující se tím, že se oxidovaný nebo částečně oxidovaný polyethylen použije jako polyolefin.

27. Způsob podle nároku 26, vyznačující se tím, že se použije polyethylen se střední mol.hmotností mezi 1000 až 15 000.

28. Způsob podle jednoho z nároků 25 až 27, vyznačující se tím, že se použije polyolefin ve formě iontové nebo neiontové vodné emulze.

29. Způsob podle kteréhokoli z nároků 9 až 28, vyznačující se tím, že množství sušiny monoaminosilanu či monoaminosilanů, nanesené na využitý povrch skla, činí mezi 10^{-4} mg/cm² a $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm², s výhodou mezi $6 \cdot 10^{-3}$ mg/cm² až $5 \cdot 10^{-2}$ mg/cm². a množství sušiny lepidivé látky či lepidivých látek, nanesené na využitý povrch skla, činí mezi $5 \cdot 10^{-4}$ mg/cm² až $5 \cdot 10^{-2}$ mc/cm² a s výhodou mezi $2 \cdot 10^{-3}$ mg/cm² až 10^{-2} mg/cm².

JUDr. Petr KALENSKY
advokát


SPOLEČNÁ ADVOKÁTNÍ KANCELÁŘ
VŠETEČKA ZELENÝ ŠVORČÍK KALENSKÝ
A PARTNEŘI
120 00 Praha 2, Hájkova 2
Česká republika