



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **258 796 A5**

4(51) C 03 C 17/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 03 C / 296 956 0
(31) PH3706(22) 02.12.86
(32) 03.12.85(44) 03.08.88
(33) AU

(71) siehe (73)

(72) McInnes, Alan D., AU

(73) Vapocure Technologies Limited, Southampton, GB

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Struktureller Überzug und Verfahren zu seiner Herstellung

(55) Glas-, Keramik-, Porzellanüberzüge, Fertigkeitserhöhung, Verbindung, Isozyanate, Polyisozyanate, Amin, Dampfphase, Katalysator

(57) Verfahren zur Herstellung von strukturellen Überzügen für Produkte aus Glas, Porzellan und Keramik zum Schutz und zur Verstärkung der Produkte, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Überzugsmaterial aus isozyanatgruppenhaltigen Vopolymeren aufgebracht werden, und mit einem in der Dampfphase befindlichen Katalysator wie Ammoniak, Amin oder Alkanolamin oder einer anderen hydratisierbaren Verbindung in Kontakt gebracht wird.

Patentansprüche:

1. Verfahren für die Bildung eines strukturellen Überzugs auf einem Glas-, Keramik- oder Porzellansubstrat, um dadurch das Substrat zu schützen und zu verstärken, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Schritte der Aufbringung eines Überzugsmaterials, das freie Isozyanatgruppen enthält, auf das Substrat und der Behandlung des so überzogenen Substrats mit einem Trocknungsmittel bei Zimmertemperatur, wobei das Trocknungsmittel in der dampfförmigen Phase ist und
 - (a) Ammoniak, ein Amin oder ein Alkanolamin oder
 - (b) ein Mehrkomponentenmittel ist, das aus Wasser und einer weiteren Komponente besteht, die aus Amin, Alkanolamin oder einer anderen hydratisierbaren Verbindung ausgewählt wurde.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Überzugsmaterial ein Einkomponenten-Überzugsmaterial ist, das freie Isozyanatgruppen enthält, und ausgewählt wird aus Toluendiisozyanatvopolymeren und deren Mischungen und Xylendiisozyanatvopolymeren und deren Mischungen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trocknungsmittel ein Mehrkomponentenmittel ist, das aus Wasser und einem Amin besteht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amin aus DMEA, TMEDA und PMT ausgewählt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Amin DMEA ist und die Trocknung bei einer Konzentration von 1 200–1 800 Teilchen/Mill. DMEA bei einer relativen Feuchtigkeit von 45–85% und einer Temperatur von 20–25°C durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Substrat ein Glasbehälter ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Glasbehälter eine Glasflasche ist.
8. Verfahren für die Bildung eines strukturellen Überzugs auf einer Glasflasche, um die Glasflasche dadurch zu schützen und zu verstärken, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Aufbringung eines Einkomponenten-Überzugsmaterials, das freie Isozyanatgruppen enthält, auf die Oberfläche der Glasflasche und die Behandlung der so überzogenen Flasche mit einem Trocknungsmittel bei Zimmertemperatur, wobei das Trocknungsmittel
 - (a) in der dampfförmigen Phase ist und
 - (b) ein Mehrkomponentenmittel aus Wasser und einem Amin ist, vorgenommen wird.
9. Struktureller Überzug, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Überzugsmaterial, das freie Isozyanatgruppen enthält, welches auf ein Glas-, Keramik- oder Porzellansubstrat aufgebracht und darauf bei Zimmertemperatur durch ein Trocknungsmittel in Dampfphase getrocknet wird, wobei das Trocknungsmittel
 - (a) Ammoniak, ein Amin oder ein Alkanolamin oder
 - (b) ein Mehrkomponentenmittel ist, das aus Wasser und einer weiteren Komponente besteht, die ausgewählt wird aus Amin, Alkanolamin oder einer anderen hydratisierbaren Verbindung.
10. Glasflasche, deren Oberfläche durch einen strukturellen Überzug geschützt und verstärkt ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Überzug besteht aus einem Einkomponenten-Überzugsmaterial, das frei Isozyanatgruppen enthält, welches auf die Oberfläche der Flasche aufgebracht und darauf bei Zimmertemperatur durch ein Trocknungsmittel getrocknet wird, wobei das Trocknungsmittel
 - (a) in der dampfförmigen Phase ist und
 - (b) ein Mehrkomponentenmittel ist, das aus Wasser und einem Amin besteht.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft den Aufbau eines strukturellen Überzugs, Films und ähnlichen. Durch die Erfindung wird ein besseres Produkt (und ein Verfahren zu seiner Herstellung) geschaffen, wobei das Produkt in den mit seiner strukturellen Stabilität zusammenhängenden Bereichen ein besseres Leistungsverhalten aufweist. Die Erfindung leitet sich aus der Entdeckung ab, daß ein bestimmtes Substrat — das nach dem nachstehend beschriebenen Verfahren überzogen wird — nicht nur einen Überzug erhält, sondern eine drastische und unerwartete Verbesserung bestimmter funktioneller Eigenschaften erfährt. Die Erfindung findet Anwendung in der strukturellen Verstärkung, Wiederherstellung und/oder Auffrischung von Glasbehältern wie Flaschen aller Konfigurationen, Typen und Größen (für Milch, alkoholfreie Getränke und alkoholische oder andere Getränke), Trinkgefäßen, Krügen, Vasen — faktisch Glasbehältern oder Glasflächen jeder Art und für jeden Zweck. Die Erfindung ist auch für die strukturelle Verstärkung anderer Materialien wie Porzellan- und Keramikerzeugnisse geeignet.

Es wurde festgestellt, daß bestimmte Substrate, die nach der Erfindung mit einem Überzug versehen werden, eine drastische Verbesserung bestimmter funktioneller Eigenschaften erfahren. Insbesondere wurde festgestellt, daß so überzogene Glasflaschen nicht nur diese verbesserten Eigenschaften erreichen, sondern das unerwarteterweise auch bei Überzugsstärken, die vorher nicht für möglich gehalten wurden. Eine Glasflasche nach der Erfindung und eine nach dieser überzogene Glasflasche können daher ein höheres Maß der Aufnahme durch den Nutzer erfahren.

Außerdem können die Überzüge, die schnell bei Zimmertemperatur getrocknet werden können, wirksamer und wirtschaftlicher aufgebracht werden, als das bei der Wärmeaufbringung der Fall ist. Weiterhin werden die Überzüge nach der vorliegenden Erfindung als flüssige Überzüge aufgebracht, was beachtliche praktische Vorteile gegenüber Überzügen in Pulverform hat, die bisher vorwiegend bei den bekannten technischen Lösungen angewendet wurden.

Der gegenwärtige Stand des Industriezweigs zur Herstellung von Glasflaschen ist der, daß den Herstellern weltweit im wesentlichen die gleiche Technologie zur Verfügung steht. Es werden die gleichen Verfahren, Prozesse, Rohstoffe, Zwischenprodukte und ähnliches genutzt, um einen ähnlichen Erzeugnistyp herzustellen. Ein dünner, struktureller Schutzüberzug, wie er durch die vorliegende Erfindung geschaffen wird, welcher ein hohes Maß an Abriebbeständigkeit, erhöhte Zugfestigkeit und die Fähigkeit einer ausgezeichneten Haftung an einem breiten Bereich von Glas- oder Keramiksubstraten aufweist, eröffnet enorme Möglichkeiten für die Behälterglasindustrie. Verbindet man damit die Tatsache, daß die hier beschriebenen Überzüge bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten ausgehärtet werden können, wird offensichtlich, daß die Erfindung einen gewaltigen Fortschritt in der Glasflaschenindustrie darstellt — der im großen Maßstab industriell genutzt werden kann.

Sobald der strukturelle Überzug ausgehärtet ist, gibt er einem Glasbehälter erhöhte Bruchfestigkeit, verringert er die Möglichkeit der Oberflächenbeschädigung, und hält er, im Falle eines Bruchs, einen größeren Prozentsatz der Glasscherben in unmittelbarer Nähe der Bruchstelle. Eine Folge davon ist, daß die Flaschen aus dünnerem Glas (und damit von geringerem Gewicht) hergestellt werden können, was wirtschaftliche Vorteile mit sich bringt.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, Glasflaschen mit Überzügen zu versehen. Die bisher bekannten überzogenen Flaschen waren jedoch alle gekennzeichnet durch einen Überzug von beachtlicher Stärke und/oder verlangten Wärme zur Ausführung des Überzugsvorgangs. Die so überzogenen Flaschen waren zwar in ihrer Funktionstüchtigkeit recht zufriedenstellend, aber die unangemessene Stärke des Überzugs, verbunden mit fehlender Standsicherheit, wenn die Lagerungs-, Transport- und Nutzungsbedingungen nicht ideal waren, machten sie unattraktiv für den Verbraucher. Außerdem bestand ein Bedürfnis für Verbesserung bei den Überzugsverfahren.

Bekannt ist es auch, bestimmte Substrate mit Überzugsvehikeln zu überziehen, welche härtbare Gruppen enthalten, und die Vehikel in der Dampfphase zu trocknen.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, Substrate mit Überzügen zu versehen, die eine erhöhte Gebrauchsfähigkeit dieser Substrate gewährleisten. Es handelt sich um Gegenstände aus Glas, Porzellan und Keramik, die durch Überzüge verbessert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, neue Überzüge für Substrate sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung zu offenbaren, das verbesserte Eigenschaften der Substrate im Hinblick auf Festigkeit, Bruchsicherheit, Abriebfestigkeit usw. erbringt.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren für die Bildung eines strukturellen Überzugs auf einem Glas-, Keramik- oder Porzellansubstrat, um dadurch das Substrat zu schützen und zu festigen. Das Verfahren besteht aus den Schritten der Aufbringung eines Überzugsmaterials mit freien Isozyanatgruppen auf das Substrat und der Behandlung des so überzogenen Substrats mit einem Trocknungsmittel bei Zimmertemperatur, wobei das Trocknungsmittel in der dampfförmigen Phase ist und aus

- (a) Ammoniak, einem Amin oder einem Alkanolamin oder
- (b) einem Mehrkomponentenstoff aus Wasser und einer weiteren Komponente, die aus einem Amin, Alkanolamin oder einer anderen hydratisierbaren Verbindung ausgewählt wird, besteht.

Genauer formuliert, schafft die Erfindung ein Verfahren für die Bildung eines strukturellen Überzugs auf einer Glasflasche, wodurch die Glasflasche geschützt und verstärkt wird, wobei das Verfahren aus den Schritten der Aufbringung eines Einkomponentenüberzugsmaterials mit freien Isozyanatgruppen auf die Oberfläche der Glasflasche und der Behandlung der so überzogenen Flasche mit einem Trocknungsmittel bei Zimmertemperatur, wobei das Trocknungsmittel

- (a) in der dampfförmigen Phase ist und
- (b) ein Mehrkomponentenstoff aus Wasser und einem Amin ist, besteht.

Nach einem weiteren Aspekt sieht die Erfindung einen strukturellen Überzug vor, der aus einem Überzugsmaterial mit freien Isozyanatgruppen besteht, der auf ein Glas-, Keramik- oder Porzellansubstrat aufgebracht und auf diesem bei Zimmertemperatur durch ein Trocknungsmittel in Dampfphase getrocknet wird, wobei das Trocknungsmittel

- (a) Ammoniak, ein Amin oder ein Alkanolamin oder
- (b) ein Mehrkomponentenstoff aus Wasser und einer weiteren Komponente ist, die aus Amin, Alkanolamin oder einer anderen hydratisierbaren Verbindung ausgewählt wird.

Nach einem weiteren Aspekt sieht die Erfindung auch eine Glasflasche vor, deren Oberfläche durch einen strukturellen Überzug (wie er nachstehend definiert wird) geschützt und verstärkt wird, wobei der Überzug aus einem

Einkomponentenüberzugsmaterial mit freien Isozyanatgruppen besteht, das auf die Oberfläche der Flasche aufgebracht wird und darauf bei Zimmertemperatur durch ein Trocknungsmittel getrocknet wird, wobei das Trocknungsmittel

- (a) in dampfförmiger Phase ist und
- (b) ein Mehrkomponentenmittel aus Wasser und einem Amin ist.

In der Beschreibung ist folgendes zu beachten:

1. Im Zusammenhang mit einem strukturellen Überzug, Haftfilm oder ähnlichem, die dem Verfahren der Erfindung unterzogen wurden oder werden sollen, ist der Begriff „Trocknung“ zu verstehen als „Härten“ in sich einschließend und Hinweis darauf, daß der Überzug entweder frei von „Klebrigkeit“, in einem Lösungsmittel unlöslich, ausgestattet mit einem hohen Maß an Integrität oder in der Lage ist, einem angemessenen Abrieb oder Druck ohne Schaden standzuhalten. Es ist außerdem davon auszugehen, daß ein trockener Überzug jede oder alle der vorstehenden Eigenschaften aufweisen kann.
2. Der Ausdruck „Substrat“ bezeichnet einen Artikel oder eine Artikeloberfläche, die durch den strukturellen Überzug der Erfindung strukturell verstärkt und/oder stabilisiert werden können. Das Substrat ist aus Glas, Keramik oder Porzellan.
3. Der Ausdruck „Überzugsmaterial“ bezeichnet ein Material, welches durch Auftragen auf das Substrat und Behandlung mit dem Trocknungsmittel zur Bildung des strukturellen Überzugs der Erfindung beiträgt. Das Material enthält Isozyanatgruppen, kann ein Einkomponentenmaterial sein und kann Lösungsmittel, einen Zusatz (Zusätze) und/oder Oberflächenmittel im erforderlichen Maße einschließen. Es kann klar, durchscheinend oder undurchsichtig sein.
4. Der Begriff „struktureller Überzug“ bezeichnet einen Überzug (beispielsweise einen organischen Überzug), der dazu dient, ein Substrat, auf welches er aufgebracht wird, zu schützen, zu verstärken und aufzunehmen (durch Umhüllung oder anderweitig). Der Überzug wird aus dem oben definierten Überzugsmaterial abgeleitet und wirkt bei geringeren Stärken als bisher bekannten, d. h., Stärken in der Größenordnung von 10–20 µm. Das heißt aber nicht, daß die Erfindung auf Überzüge und überzogene Substrate beschränkt ist, bei denen die Stärke diese Größenordnung hat (sie ist nicht so beschränkt, wie noch gezeigt werden wird). Gesagt werden soll nur, daß der Überzug bereits bei so geringen Stärken wirksam ist. Der Ausdruck „struktureller Überzug“ ist im Zusammenhang dieser Erfindung als Synonym für „Haftfilm“ (oder ähnliches) zu betrachten.
5. Der Ausdruck „Trocknungsmittel“ bezeichnet die chemische(n) Verbindung(en), welche das Härten oder Trocknen des überzogenen Materials bewirkt (bewirken). Es wird im vorliegenden Text gelegentlich alternativ dazu als katalytischer Stoff oder einfach als Katalysator bezeichnet. Das Trocknungsmittel (oder der katalytische Stoff) kann Ammoniak, ein Amin oder ein Alkanolamin sein. Nach einem anderen Ausführungsbeispiel der Erfindung kann es ein Mehrkomponentenstoff (z. B. ein Zweikomponentenstoff) sein, der aus Wasser als der ersten Komponente, zusammen mit wenigstens einer weiteren Komponente besteht, die aus Amin, Alkanolamin oder jeder anderen hydratisierbaren Verbindung ausgewählt wird, welche in Zusammenwirken mit dem Wasser die gewünschte Bahn beschleunigt. Es wird angenommen, daß das Wasser und die weitere(n) Komponente(n) in Wechselwirkung oder Wechselreaktion miteinander treten, um ein Mittel des hydratisierten Komplextyps zu bilden, wodurch dieses Mittel bei der Trocknung des überzogenen Materials mit einer beschleunigten Rate und damit bei der strukturellen Festigung des Substrats wirksam ist, auf welches das Material aufgebracht wurde.

In der vorstehenden Beschreibung wurde die strukturelle Festigung des Substrats erwähnt. Es wird zwar noch einmal unterstrichen, daß die Spezifikation nicht an eine bestimmte Wirkungstheorie gebunden sein soll, trotzdem wird angenommen, daß die Bruchfestigkeit von Glasbehältern, die nach der vorliegenden Erfindung überzogen wurden, auf folgendes zurückzuführen ist:

- (a) das Füllen aller Oberflächenrisse oder anderen Oberflächendefekten durch das flüssige Überzugsmaterial, wodurch beim Aushärten der gesamte Behälter strukturell gefestigt wird, und
- (b) das Wegspülen von Wassermolekülen aus solchen Oberflächenrisse oder Oberflächendefekten durch die reaktiven Gruppen, die im Überzugsmaterial enthalten sind, wodurch eine vollständig anhydrische Oberfläche entsteht, was wiederum die Ausbreitung weiterer Oberflächendefekte unterbindet.

Die Erfindung wird nun unter sequentieller Bezugnahme auf bevorzugte subgenerische Verhaltensmerkmale und spezielle, detaillierte Beispiele beschrieben.

Der Überzug besteht vorzugsweise aus einer Komponente, die freie Isozyanatgruppen enthält. Der Begriff „freie Isozyanatgruppen“ schließt potentiell freie solche Gruppen ein, wobei die Bedeutung eingeschlossen ist, daß das Vorpolymer Isozyanatgruppen hat, die freisetzbar sind oder für die Reaktion mit Wassermolekülen oder jeder anderen Verbindung mit aktiven Wasserstoffstellen (zum Zweck der Polymerausbreitung und/oder Filmbildung) zur Verfügung stehen. Unter Verbindungen mit freien Isozyanatgruppen sind alle derartigen Verbindungen zu verstehen.

Demzufolge sind darunter nicht nur Isozyanate mit Urethanstruktur und Polyisozyanate zu verstehen, sondern auch solche mit Polyisozyanurat-, Biuret-, Allophanat- und Harnstoffstruktur.

Besonders bevorzugte isozyanathaltige Überzugsstoffe sind Toluendiisozyanat- (TDI-) Vorpolymer, Xylendiisozyanat- (XDI-) Vorpolymer (hydrierte oder andere) und Mischungen aus diesen und auf deren Grundlage. Weiter gehören dazu Vorpolymer von 4,4'-Diisozyanatodiphenylmethan (MDI), Trimethylhexamethylendiisozyanat (TMDI), Hexamethylendiisozyanat (HMDI), Isophorondiisozyanat (IPDI) und entsprechende Mischungen daraus.

Vorteilhaft können auch bestimmte Zusätze in normalerweise minimalen Mengen (z. B. Spurenmengen bis zu 2%) in der Rezeptur eingesetzt werden, um ein optimales Maß an Haftung auf dem Substrat zu erreichen oder im erforderlichen Maße die rheologischen Eigenschaften des Überzugs zu modifizieren, um den Aufbringungsmodus zu erleichtern. Die Haftungspromotoren sind im typischen Fall Zusammensetzungen auf Silanbasis, als Beispiel dafür steht γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan. Zu den weiteren Zusätzen können Fließpromotoren/Oberflächenmittel, Wachsemulsionen und Wasserspülmittel gehören, wofür Zusammensetzungen auf Silikonbasis, Polyethylenwachsemulsionen und monofunktionelle Isozyanate bzw. Molekularsiebe als Beispiel stehen. Zu den weiteren Zusätzen können metallorganische Verbindungen und anorganische Salze gehören, wofür als Beispiele genannt werden können Dibutylzinn-dilaurat, Bleiteträthyl, Titanazetylazetonat, Dimethylzinn-dichlorid, Zinn(II)- und Zinkoktoate und Wismutnitrat und Eisen(III)-chlorid.

Wie oben ausgeführt, sind die Überzüge und die überzogenen Substrate der vorliegenden Erfindung bei geringeren Stärken wirksam — mit den genannten daraus resultierenden Vorteilen. Im typischen Fall, was aber nicht wesentlich für die Erfindung ist, kann die Stärke in der Größenordnung von 10–20 µm liegen (z. B. 15 µm). Abhängig von den besonderen Umständen und Erfordernissen können aber auch stärkere Überzüge (z. B. in der Größenordnung von 40 µm) aufgebracht werden. Es sollte auch beachtet werden, daß bereits überzogene Substrate noch einmal auf die gewünschte Stärke überzogen werden können.

Wie angegeben, kann das Trocknungs- (oder Katalysator-)Mittel Ammoniak, ein Amin oder ein Alkanolamin sein. Alternativ dazu kann es ein Mehrkomponentenmittel mit weiteren Komponenten sein, wie das oben ausgeführt wurde. Das Trocknungsmittel bewirkt die Behandlung in der Dampfphase. Wenn es sich um ein Mehrkomponentenmittel handelt, kann die weitere Komponente zuerst mit Wassermolekülen einen Komplex bilden, wie das oben angegeben wurde (um ein Mittel des hydrierten Komplexstyps zu bilden). Der Ausdruck „Dampfphase“ besagt, daß sich das Mittel in Gas-, Dampf- oder einer anderen, luftmitgeführten Form (z. B. Dispersion, Nebel oder Aerosol) befindet, in der es zur Reaktion zur Verfügung steht. Der Trocknungsvorgang bedingt keine Wärmezufuhr, er wird bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Der Ausdruck „Amin“ schließt nicht nur Verbindungen von einfach primärer aliphatischer, monofunktioneller Struktur ein, sondern auch Amine, die gekennzeichnet sind durch (i) Polyfunktionalität und (ii) einen fortgeschritteneren Grad an Wasserstoffsubstitution. Bei tertiären Aminen können diese (a) polyfunktionell, (b) aromatisch, (c) aliphatisch oder zykloliphatisch im Charakter sein.

Für Amine selbst gibt es zahlreiche Beispiele. Typische Beispiele sind u. a. Monoverbindungen, wie Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Isopropylamin und die zahlreichen Isomere von Butylamin und polyfunktionelle Amine wie Hydrazin, Ethylidiamin, Propylendiamin und Diethylentriamin. Weitere Beispiele sind Diethylamin, Triethylamin und Dimethylethanolamin (DMEA) und ditertiäre Amine wie N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und N,N,N',N',2-Pentamethyl-1,2-propandiamin (PMT) — und faktisch jede Kombination dieser Amine, in den erforderlichen Anteilen, wodurch die synergistische Wirkung einer solchen Kombination genutzt werden kann.

Besonders bevorzugte Trocknungsmittel sind Dimethylethanolamin (DMEA), N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) und N,N,N',N',2-Pentamethyl-1,2-propandiamin (PMT).

Der Begriff „Dampfphase“ wurde oben definiert. Wenn das Trocknungsmittel ein Mehrkomponentenmittel ist, wird diese Phase vorteilhaft erreicht durch die Zerstäubung festgelegter Mengen von Wasser und einer ausgewählten der genannten weiteren Komponenten. Die Konzentrationswerte von Wasser und der weiteren Komponente können entsprechend der jeweiligen Situation und deren Anforderungen variiert werden. Beispielsweise kann die Trocknung ausgeführt werden bei einer relativen Feuchtigkeit von 45–85%, beispielsweise von 65%, bei einer Temperatur im Bereich von 20°C–30°C (z. B. 25°C). Die Konzentration des Trocknungsmittels (Katalysator) kann entsprechend der gewählten weiteren Komponente variieren. So liegt für DMEA die Konzentration vorzugsweise im Bereich von 1 200–1 800 Teilchen/Mill., beispielsweise bei 1 400 Teilchen/Mill. Für DMI und TMEDA sind die bevorzugten Bereiche jeweils 700–900 Teilchen/Mill. (vorzugsweise 800) bzw. 800–1 000 Teilchen/Mill. (vorzugsweise 900).

Das Überzugsmaterial kann auf das Substrat durch jedes herkömmliche Mittel (Sprühen, Tauchen, Bürsten) aufgebracht werden, das für die Aufbringung eines Films/Überzugs auf eine Oberfläche in gleichmäßiger Form geeignet ist, und auf spezifische Naßfilmstärken. Nachdem das Überzugsmaterial aufgebracht wurde, kann es nach den vorher dargestellten Prozessen behandelt werden.

Erste Versuche, die mit Glasbehältern durchgeführt wurden, welche nach der Erfindung überzogen wurden, zeigen, daß die Oberfläche eines solchen Behälters einen leicht regulierbaren Reibungskoeffizienten hat. Weitere Versuche zeigen, daß die überzogenen Glasbehälter besser der unsanften Behandlung standhalten können, welcher Glasbehälter bei herkömmlichen Behälterfüll- und ähnlichen Operationen am Fließband ausgesetzt sind. So ist es weniger wahrscheinlich, daß ein überzogener Behälter in einer Fließlinie aus seiner Position „gerissen“ oder durch übermäßige Reibung verklemt wird. Außerdem können aneinanderliegende Flächen von Glasbehältern über eine weit längere Zeitspanne unter größeren Drücken gegeneinander gerieben werden, ohne daß sich nachteilige Wirkungen durch Trübung, Abplatzen, Kratzen oder Einritzen ergeben, wie das gegenwärtig beim Transport solcher Erzeugnisse über größere Entfernungen der Fall ist.

Bei einem weiteren Versuch wurde festgestellt, daß eine 1-l-Flasche, die mit einem strukturellen Überzug nach der vorliegenden Erfindung versehen war, ein stark verbessertes Maß der Zurückhaltung der Splitter aufwies, wenn man die Flasche aus einer Höhe von 1 m auf einen harten Boden fallen ließ. Alle diese Versuche werden später ausgeführt und erklärt.

Die Überzüge nach der Erfindung weisen eine bemerkenswerte gute Integrität unter vielfältigen Einwirkungsbedingungen auf. Sie sind vollkommen inert, lösungsmittelbeständig und weisen auch nach kräftiger Reinigung (z. B. 20 Zyklen in einem kommerziellen Geschirrspülautomaten) keine Änderungen in ihren Eigenschaften auf. Auch die Fähigkeit eines überzogenen Glasbehälters, einer kräftigen Reinigung standzuhalten, wird nachstehend demonstriert.

Ein weiterer Vorteil erweist sich, wenn ein entsprechend der Erfindung überzogener Glasbehälter rückgeführt wird. Da der Überzug flüchtig gemacht werden kann (z. B. in einem Schmelzofen), steht erneut unkontaminiertes Glas zur Verarbeitung zur Verfügung. Folglich tritt durch die Erfindung kein Verlust bei rückführbarem Glas ein. Außerdem ist es nicht notwendig, klares Glas von gefärbtem Glas zu trennen.

Es werden nun spezielle, detaillierte Beispiele gegeben, welche sowohl die Bildung des Strukturschutzüberzuges auf dem Substrat als auch die Prüfung dieses geschützten und verstärkten Substrats veranschaulichen. Wenn Abkürzungen verwendet werden, die einer möglichen Erklärung bedürfen, wird diese Erklärung gegeben. Wenn Bestandteil(e) allgemein unter dem (den) Markennamen bekannt sind, unter dem sie allgemein kommerziell erhältlich sind, werden die Markennamen gegeben. Andernfalls wird die Standardterminologie des Fachgebietes verwendet.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1:

Ein durchsichtiges Material zum Überziehen von Glasflaschen wurde folgendermaßen zusammengestellt:

Komponente	Gewichtsteile
Toluendiisozyanatvopolymer	56,5
Aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel (ein aromatisches Naphtha, kommerziell erhältlich unter dem Markennamen „Solvesso 100“)	40,0

Komponente	Gewichtsteile
Fließpromotor auf Silikonbasis (kommerziell als „BYK 300“ bekanntes Produkt)	2,0
Haftungspromotor auf Silanbasis (kommerziell als „Silane A 187“ bekanntes Produkt)	1,0
Wachsemulsion (Polyethylenwachs)	0,5

Das Überzugsmaterial wurde mit einer herkömmlichen Siphonspritzpistole mit einer Aufbringungsviskosität von 18s FORD-Behälter.Nr. 4 auf eine Pristin-Glasflasche (d. h., eine neu hergestellte) aufgebracht, die auf einem Drehtisch in einer herkömmlichen Spritzkabine rotierte. Der Überzug wurde auf die Außenfläche der Flasche aufgebracht und ergab eine Stärke, die gleich einem Trockenfilm von etwa 15µm ist.

Dann wurde die Flasche in eine Trocknungskammer gegeben und einem schwach turbulenten Luftstrom ausgesetzt (Luftbewegung 1,5m/s), der eine Konzentration von DMEA von 1400 Teilchen/Min. bei einer Temperatur von 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 65% aufwies. Nach einer Einwirkungszeit dieser Behandlung von einer Minute wurde die Kammer luftleer gemacht, und es wurde Frischluft zirkuliert für eine Nachhärtungsperiode von drei Minuten.

Die so überzogene Flasche wies alle vorstehend genannten verbesserten Eigenschaften auf. Das wird in folgenden Beispielen demonstriert.

Beispiel 2:

Ein undurchsichtiges, weißes Überzugsmaterial zum Überziehen von Glasflaschen wurde folgendermaßen hergestellt:

Komponente	Gewichtsteile
Xylendiisozyanatvopolymere	50,0
Titandioxid (Pigment)	20,0
Träges Schleifharz für das Pigment („Durasol 310“)	5,0
Esterlösungsmittel („Corsol EEA“)	23,8
Feuchtigkeitsspülmittel für Pigment („Additive T1“)	1,0
Oberflächenmittel („BYK 300“)	0,2

Das Überzugsmaterial wurde durch eine herkömmliche Siphonspritzpistole mit einer Aufbringungsviskosität von 16s FORD-Behälter Nr. 4 auf eine Pristinglasflasche aufgebracht, die auf einem Drehtisch in einer herkömmlichen Spritzkabine rotierte. Der Überzug wurde auf die Außenfläche der Flasche aufgespritzt und ergab eine Stärke, die etwa gleich 15µm des Trockenfilms entsprach.

Die Flasche wurde dann in eine Trocknungskammer gestellt und einer Trocknung in der Art und Weise und unter den Bedingungen im Beispiel 1 unterzogen. Das Endprodukt war gekennzeichnet durch eine ausgezeichnete Undurchsichtigkeit und eine attraktive, glänzende Oberfläche. Außerdem wies die überzogene Flasche alle verbesserten Eigenschaften auf, die oben angeführt wurden.

Beispiel 3:

Einführung:

Acht Pristinglasflaschen wurden aus dem Kühllofen eines Flaschenherstellers entnommen, wobei nur der herkömmliche Zinn(IV)-chlorid-Überzug am Warmende aufgebracht war. Aus dem Kühllofen wurden acht identische, zusätzliche Flaschen entnommen, in diesem Fall wurde aber auch ein herkömmlicher Überzug aus Polyethylenwachs am Kaltende aufgebracht. Diese Flaschen werden später im Beispiel 6 verglichen.

Die acht ungewachsenen Flaschen wurden auf ein Förderband gesetzt, um sie durch eine Spritzkabine mit seitlichem Zug und vorn an einem elektrostatischen Turbokugelauftraggerät vorbeizuführen. Das Auftraggerät brachte einen transparenten grünen Überzugsstoff mit folgender Zusammensetzung auf:

Komponente	Gewichtsteile
Toluendiisozyanatvopolymere	50,0
Aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel (siehe Beispiel 1)	37,0
Methylethylketonlösungsmittel	8,0
Grüner organischer Farbstoff (Savinyl Green G L S)	1,5
Fließpromotor auf Silikonbasis (wie im Beispiel 1)	2,0
Haftungspromotor auf Silanbasis (wie im Beispiel 1)	1,0
Wachsemulsion (wie im Beispiel 1)	0,5

Das Überzugsmaterial wurde mit der elektrostatischen Turboglocke aufgebracht, um einen Naßfilmüberzug zu ergeben, der einer Trockenfilmstärke von etwa 15µm entsprach. Die überzogenen Flaschen setzten ihre Bahn auf der Förderlinie durch einen Luftvorhang fort in eine Permeationszone, in welcher regulierte Bedingungen von 25°C, 65% relative Feuchtigkeit und 1400 Teilchen/Min. DMEA (Luftbewegung 1,5m/s) aufrechterhalten wurden.

Die Transportzeit der Flaschen wurde so gewählt, daß sich eine Permeation der Flaschen unter diesen Bedingungen von einer Minute Dauer ergab. Anschließend passierten die Flaschen einen Luftvorhang und gelangten in eine Nachhärtungsluft für die Dauer von drei Minuten. Bei der Abnahme von der Transportlinie waren die Flaschen vollständig trocken, frei von Lösungsmittelgeruch und wiesen die oben genannten verbesserten Eigenschaften auf.

Beispiel 4:

Ein undurchsichtiges, geätztes, bernsteinfarbenes Überzugsmaterial wurde folgendermaßen hergestellt:

Komponente	Gewichtsteile
Xylendiisozyanatvorpolymere	25,0
Hydrierte Xylendiisozyanatvorpolymere	25,0
Aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel (wie im Beispiel 1)	17,0
Methylethylketonlösungsmittel	10,0
Bernsteinfarbener organischer Farbstoff (abgeleitet von Savinyl-Farbstoffmaterial)	1,5
Siliziumdioxid	20,0
Haftungspromotor auf Silanbasis (wie im Beispiel 1)	1,0
Wachsemulsion (wie im Beispiel 1)	0,5

Dieses Überzugsmaterial wurde in der im Beispiel 2 beschriebenen Art und Weise aufgebracht. Die Trocknung erfolgte wie im Beispiel 1. Auch in diesem Fall wiesen die so überzogenen Flaschen die genannten vorteilhaften Eigenschaften auf.

Beispiel 5:

Ein klares Überzugsmaterial wurde folgendermaßen hergestellt:

Komponente	Gewichtsteile
Xylendiisozyanatvorpolymere	28,25
Hydrierte Xylendiisozyanatvorpolymere	28,25
Aromatisches Kohlenwasserstofflösungsmittel (wie im Beispiel 1)	40,00
Fließpromotor auf Silikonbasis (wie im Beispiel 1)	2,00
Haftungspromotor auf Silanbasis (wie im Beispiel 1)	1,00
Wachsemulsion (wie im Beispiel 1)	0,5

Das Überzugsmaterial wurde wie im Beispiel 1 aufgebracht. In diesem Fall wurde das Trocknen unter Verwendung von PMT in einer Konzentration von 800 Teilchen/Mill. ausgeführt. Die übrigen Trocknungsbedingungen (Temperatur usw.) waren die gleichen wie im Beispiel 1. Auch diese überzogenen Flaschen wiesen die Vorteile der Erfindung auf.

Beispiel 6:

Die Eigenschaften der Bruchfestigkeit der beiden Gruppen von Flaschen aus dem Beispiel 3 wurden verglichen, wozu sie einer AGR-Druckanstiegsprüfung mit einem AGR-Druckanstiegsprüfgerät unterzogen wurden. Vor der Ausführung des Versuches wurden die Flaschen einem Sieben-Minuten-Durchlauf auf einem AGR-Fließbandsimulator ausgesetzt. Die Ergebnisse werden unten in Tabellenform zusammengestellt.

Anmerkungen:

1. AGR ist eine in der Glasindustrie anerkannte Abkürzung für American Glass Research.
2. Ein AGR-Fließbandsimulator ist ein Standardgerät, welches es dem Beobachter ermöglicht, die Wirkung des Typs von Behandlung auf Flaschen einzuschätzen, der Flaschen während ihrer Nutzungsdauer unter normalen Bandfülloperationen usw. ausgesetzt sind. Je länger die Simulationszeit ist, desto härter ist die Behandlung.
3. Die Druckanstiegsprüfung und das Druckanstiegsprüfgerät sind in Fachkreisen allgemein bekannt. Der Versuch wird mit Flaschen ausgeführt, die mit Wasser gefüllt sind. Das Prüfgerät erhöht den Druck mit der Zeit fortschreitend, bis ein Versagen (Bruch) eintritt. Der Druck beim Bruch wird registriert.

Tabelle 2

Flasche	Zinnchlorid plus PE-Wachs	Zinnchlorid plus Überzug nach der Erfindung	% Verbesserung Spalte 2 geg. 1
1	291,5	574,4	97,0
2	335,0	490,2	46,3
3	364,0	475,7	30,7
4	226,3	575,8	154,4
5	268,3	571,5	113,0
6	332,1	481,5	45,0
7	277,0	510,5	84,3
8	206,0	452,5	119,7
Mittel	287,5 psi	516,5 psi	79,6

(1 psi = 7,031 kp/cm² × 10⁻²)

Die Flaschen in der ersten Spalte (die nicht nach der Erfindung überzogen wurden) haben einen durchschnittlichen Bruchdruck von 20,21 kp/cm². Die zweite Spalte (Flaschen, die nach der Erfindung überzogen wurden) dagegen weist einen durchschnittlichen Bruchdruck von 36,32 kp/cm² auf. Das stellt eine sehr beachtliche Verbesserung der Funktionstüchtigkeit dar und demonstriert folglich eine drastische Verbesserung der Bruchfestigkeit.

Beispiel 7:

Geringe Splitterstreuung: Eine Flasche, die nach Beispiel 1 überzogen und ein zweites Mal überzogen wurde, um eine Trockenfilmstärke von 35–40µm zu ergeben, wurde mit Wasser gefüllt und aus einer Höhe von 1,5m auf eine Stahlplatte mit einer Stärke von 6mm fallen gelassen. Nach den Versuchsbedingungen mußte die Platte einen Winkel von 4° zur Ebene bilden, so daß der resultierende Rückschlag auf ein Stück eines weichen Teppichs gelenkt wurde. Damit sollte erreicht werden, daß nur ein direkter Aufprall je Fall auftrat.

Auf die gleiche Weise wurde eine Kontrollflasche (die nicht an der Erfindung überzogen wurde) gefüllt und geprüft. Die Kontrollflasche zersplitterte beim Aufprall, der Inhalt ging vollständig verloren. Die Flasche der Erfindung wies keinen erkennbaren strukturellen Bruch auf.

Beispiel 8:

Flaschen, die nach der Erfindung überzogen wurden, weisen ausgezeichnete Rutscheigenschaften auf (in Fachkreisen Schlüpfrigkeit genannt). Das wird durch einen Standardversuch nachgewiesen, bei dem drei Flaschen in Pyramidenform angeordnet — zwei unten, eine oben — und gekippt werden, bis die obere Flasche zu gleiten beginnt. Die Ergebnisse aus der Prüfung von drei Gruppen von Flaschen (zwei Kontrollgruppen, eine Gruppe von Flaschen nach der Erfindung) werden unten in Tabellenform gezeigt:

Tabelle III

Schlüpfrigkeit/Rutschwinkel

Flaschentyp	Rutschwinkel, °
Pristin-Flintglas	30–35
Wachsbehandeltes Standardglas	18–20
Nach Beispiel 2 überzogene Flaschen	11–13

Durch entsprechende Varianten kann natürlich das Ergebnis mit den nach der Erfindung überzogenen Flaschen entsprechend den Erfordernissen angepaßt werden. Durch die verbesserten Eigenschaften, welche die Flaschen nach der Erfindung aufweisen, kann die Notwendigkeit von Stearat- und anderen Schmierspühhmitteln entfallen, die gegenwärtig eingesetzt werden, um die Bewegung der Flaschen auf Fließfülllinien zu erleichtern.

Beispiel 9:

Auffrischen: Drei Gruppen von unbeschädigten 750 ml-Flaschen zu je sechs Flaschen wurden folgendermaßen behandelt: Gruppe A wurde keiner Vorbehandlung unterzogen (wird als Gruppe der Standardflaschen bezeichnet). Gruppe B wurde mit einem 25cm langen Kratzer versehen, der mit einem Glasschneider in der Mitte zwischen Ansatz und Wölbung angebracht wurde. Auf die gleiche Weise wurden die Flaschen der Gruppe C behandelt, sie wurden aber zusätzlich auf eine Stärke von 30µm Trockenfilm mit einem Überzug nach Beispiel 5 versehen.

Die Flaschen wurden dann einem AGR-Druckanstiegsversuchs unterzogen, wie er im Beispiel 6 erklärt und beschrieben wird. Die Ergebnisse, in kg/cm², werden unten in Tabellenform zusammengefaßt:

	Standard. A	Kratzer. B	Kratzer und Überzug. C
1	26,0	8,5	21,8
2	33,1	26,1	30,5
3	13,9	14,8	22,0
4	41,0	14,7	15,9
5	27,0	20,1	20,6
6	33,5	17,2	17,3
Mittel	29,1	16,9	21,4

Die oben stehenden Ergebnisse zeigen eine beachtliche Verbesserung der Flaschen in Spalte C gegenüber den Flaschen in Spalte B. Flaschen, die nach der Erfindung überzogen wurden, kamen also ihren ursprünglichen Eigenschaften viel näher.

Beispiel 10:

Ein Posten Flaschen, die nach Beispiel 2 (XDI) behandelt worden waren, wurde folgendermaßen behandelt:

- (a) Eintauchen in 2% Ätznatron bei einer Temperatur von 85°C für die Dauer von 15 min.
- (b) Eintauchen in 6% Ätznatron bei einer Temperatur von 85°C für die Dauer von 15 min.

Es wurden keine Veränderungen im Glanz, der Farbe oder Haftung festgestellt.

Dieses Beispiel zeigt, daß Flaschen, die nach der Erfindung überzogen wurden, der Art von kräftiger Reinigung standhalten können, wie sie bei der normalen Nutzung angewendet wird. Auswaschen mit Ätznatron ist allgemein üblich zur Reinigung gebrauchter Bierflaschen in Brauereien.

Beispiel 11:

Ein Posten Flaschen, die nach Beispiel 4 (bernsteinfarbenes Glas) überzogen worden waren, wurde folgendermaßen behandelt:

- (a) 100%iges Eintauchen in Branntwein (etwa 37% Alkohol) für die Dauer von 4 Stunden bei 20°C.

Ergebnisse:

Keine Farbänderung im Vergleich zum Standard.
 Keine Verringerung des Glanzes im Vergleich zum Standard.
 Keine Verringerung der Haftung im Vergleich zum Standard nach einer halbstündigen Ruhepause.
 Keine Blasenbildung, Filmabbau oder Erweichung.

(b) 100% methylierter Industriebranntwein unter Uhrglas für die Dauer von 4 Stunden bei 20°C.

Ergebnisse:

Keine Farbänderung im Vergleich zum Standard.
 Keine Verringerung des Glanzes im Vergleich zum Standard.
 Leichtes Weichwerden des Überzugs am Anfang; schnelle Wiederherstellung der Festigkeit.
 Dieses Beispiel zeigt, daß Flaschen, die nach der Erfindung überzogen wurden, für den Likörmarkt zufriedenstellend sein dürften.

Beispiel 12:

Kratzerbeständigkeit und Glasfestigkeit stehen in direktem Zusammenhang (die Festigkeit von Flaschen nimmt durch Abrieb während der Handhabung und des Transports tatsächlich ab). Ein Kratzer auf der Oberfläche einer Flasche bildet eine Schwachstelle, und ein Bruch beginnt an diesem Punkt. Die Kratzerbeständigkeit wird durch Aneinanderreihen von zwei Flaschen mit ständig stärker werdendem Druck gemessen. Das Ergebnis ist der Druck, bei welchem an einer der beiden Flaschen ein Kratzer festgestellt wird. Der Mindeststandard für Flaschen ist 18 kg, d. h., unter 18 kg wird eine Flasche zurückgewiesen.

Ein Versuch — ein statischer Druckkratzerversuch — wurde an zwei Kontrollflaschen (bekannte Technik) und zwei Flaschen ausgeführt, die nach Beispiel 5 überzogen worden waren. Beim statischen Druckkratzerversuch werden zwei Flaschen übereinander gestellt, und oben auf die Flaschen wird für die Dauer von einer Minute ein statisches Gewicht aufgesetzt. Dann wird die Oberfläche auf Ablösung des Überzugs und Kratzerbildung im Glas untersucht.

Bei den Kontrollflaschen traten Kratzer im Bereich von 40 bis 60 kg auf. Bei den nach der Erfindung überzogenen Flaschen dagegen konnten bei einer maximalen Belastung von 110 kg keine Kratzer festgestellt werden.

Beispiel 13

Bei diesem Beispiel, das mit Beispiel 6 im Zusammenhang steht, wurden zwei Posten zu je sechs Flaschen für die Dauer von fünf Minuten der Einwirkung auf einem AGR-Fließbandsimulator ausgesetzt und dann dem AGR-Druckanstiegsversuch unterzogen. Die Flaschen des ersten Postens (B) wurden auf herkömmliche Weise mit Zinn(IV)-chlorid und einem Wachserzeugnis, das kommerziell als „Valspex“ bekannt ist, überzogen. Die Flaschen des zweiten Postens (C) wurden mit Zinn(IV)-chlorid und nach Beispiel 1 überzogen. Die Ergebnisse werden unten aufgezeigt:

Oberflächenbehandlung

Flasche Nr.	(B) Zinn(IV)-chlorid plus Valspex psi	(C) Zinn(IV)-chlorid plus Überzug aus Beispiel 1 psi	% Verbesserung (C) gegenüber (B)
1	246,25	348,32	41,4
2	247,50	348,32	40,7
3	230,00	297,17	29,2
4	197,50	527,28	166,9
5	236,25	369,09	56,2
6	237,50	420,23	76,9
Total	1395,00	2310,43	—
Mittel	232,50	385,1	65,6

Anmerkung: Flasche 4 hielt der oberen Gerätegrenze stand.

Die Ergebnisse zeigen, daß die nach der Erfindung überzogenen Flaschen eine drastische Verbesserung der Bruchfestigkeit erreichen.

Da die Überzugsstoffe und Trocknungsmittel innerhalb der oben definierten Parameter breit variiert werden können, ist es offensichtlich, daß die vorstehenden Beispiele erheblich ausgedehnt werden könnten. Die gezeigten Beispiele (die repräsentativ für die Behandlungen und Versuche sind, die für die Erarbeitung der Erfindung ausgeführt wurden) sollten jedoch ausreichen, um die Erfindung und deren Vorteile klar zu veranschaulichen.

Ohne daß eine solche Zusammenfassung einschränkend sein soll, kann also gesagt werden, daß die Erfindung den Schutz und die strukturelle Festigung von Glas- und anderen Substraten ermöglicht. Dadurch kann der Hersteller die Masse seines Ausgangsmaterials verringern, während die Eigenschaften der Bruchfestigkeit und der geringeren Splitterstreuung verbessert werden. Das Überzugsmaterial kann innerhalb von Bearbeitungszeiten von kurzer Dauer (in der Größenordnung von fünf Minuten) aufgebracht und gehärtet werden, wobei Zimmertemperaturbedingungen ausreichend sind. Es wird angenommen, daß durch die Erfindung ein beachtlicher Fortschritt in diesem Industriezweig erreicht worden ist.