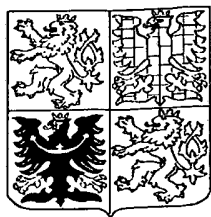


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 459-95

(13) A3

6(51)

C 03 C 17/30

(22) 21.06.94

(32) 21.06.93

(31) 93/078811

(33) US

(40) 13.12.95

(71) ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.,
Philadelphia, PA, US;

(72) Carson Stephen William, Downingtown, PA, US;
Papanu Victor Dennis, Doylestown, PA, US;
Dirkx Ryan Richard, Glenmoore, PA, US;
Conrad Neal Douglas, West Treton, NJ, US;

(54) Způsob zpevňování křehkého oxidového
substrátu a kompozice na bázi silanu
pro provádění způsobu

(57) Způsob zpevňování nebo obnovení pevnosti křehkého substrátu z oxidového materiálu, který zahrnuje stupně povlékání tohoto křehkého oxidového substrátu vodným roztokem obsahujícím kompozici na bázi silanu a vytvrzování tohoto povlaku za vzniku transparentní vrstvy na tomto křehkém oxidovém substrátu. Kompozice pro provádění způsobu je tvořena vodným roztokem alespoň jednoho silanu, vybraného ze skupiny zahrnující methakryloxypropyltrimethoxysilan (MPTMO), glycidopropyltrimethoxysilan (GPTMO), vinil-trimethoxysilan (VTMO), 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan (CETMO), methyltrimethoxysilan (MTMO), 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilan (DMPTMO), 3-ureidopropyltrimethoxysilan, 1,2-bis(trimethoxysilan)ethan, 1,2-bis(3-trimethoxysilylpropoxy)ethan, 5,6-epoxyhexyltrimethoxysilan (EHTMO), amid kyseliny N-(trimethoxysilylpropyl)maleinové a hydrolyzované formy těchto sloučenin.

459-95

Došlo 21. 11. 95	CI 110110
---------------------	--------------

Způsob zpevňování křehkého oxidového substrátu a kompozice na bázi silanu
pro provádění způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu zpevňování křehkého substrátu z oxidového materiálu, vodných roztoků obsahujících kompozice na bázi silanu a dále křehkých substrátů z oxidového materiálu opatřených povlakem zpolymerovaného zesítěného siloxanu. Konkrétně je možno uvést, že se vynález týká způsobu zpevňování křehkého oxidového substrátu, jako například skleněných nádob, nebo obnovování pevnosti tohoto křehkého oxidového substrátu, jako například skleněných nádob, nebo částečného nebo úplného zacelení poruch na povrchu odolávajícího určitému napětí, a dále nádob z křehkého oxidického materiálu, například skleněných nádob, povlečených zpolymerovaným zesítěným siloxanem a kompozic vhodných k vytváření povlaku na těchto křehkých oxidových substrátech, například skleněných substrátech.

Dosavadní stav techniky

Křehké materiály, jako jsou například skleněné substráty, obvykle vykazují určité mechanické vlastnosti, jako například pevnost v tahu, které jsou podstatně menší, než teoreticky předpokládané hodnoty. Tento fakt může být výsledkem působení určitých faktorů, jako jsou například nepravidelnosti ve struktuře testovaného vzorku nebo malý obsah znečišťujících složek ať již uvnitř materiálu nebo na povrchu tohoto materiálu, ze kterého je vyroben testovaný výrobek. Podle dosavadního stavu techniky byla v případě

křehkých kovových materiálů ve snaze zlepšit mechanické vlastnosti těchto křehkých kovů vyvinuta metoda progresivního pásmového (zonálního) tavení, při kterém se reformovala krystalická struktura tohoto materiálu a současně došlo k vyplavení znečišťujících látek z taveného křehkého materiálu. Kromě toho byla podle dosavadního stavu techniky ke zlepšení mechanických vlastností u nekovových křehkých materiálů vyvinuta metoda, při které se aplikuje na tento křehký nekovový materiál vícevrstvá struktura. K ochraně různých křehkých materiálů před poškrábáním nebo jiným odíráním byla dále vyvinuta metoda povrchového ošetření těchto křehkých materiálů, pomocí které je možno dosáhnout do určité míry zpevnění tohoto křehkého materiálu.

Sklo představuje ve skutečnosti jeden z nejpevnějších materiálů, které jsou lidstvu známy. Teoreticky by mělo standardní křemičitanové sklo vydržet napětí až asi 14 GPa až asi 20 GPa. V praktické situaci je ovšem tato pevnost mnohem menší, okolo hodnoty asi 70 MPa.

Vysvětlení tohoto značného nesouladu mezi teoreticky stanovenou hodnotou pevnosti a skutečnou naměřenou hodnotou spočívá v existenci povrchových vad, prasklin nebo vrypů. Tyto vady podstatně narušují siloxanovou strukturu (vazby Si-O-Si), která tvoří základní kostru skleněného materiálu. Toto poškození skla způsobí to, že se veškeré aplikované namáhání zkoncentruje na toto místo a způsobí ničivé poškození tohoto skleněného výrobku, přičemž k tomuto rozbití obvykle dochází při mnohem menším namáhání, než je očekávané namáhání, při kterém by mělo dojít k rozbití materiálu. Tato výše uvedená úvaha byla sice uvedena ve spojitosti se skleněnými výrobky, ovšem stejné teoretické zdůvodnění je možno aplikovat na jakýkoliv křehký materiál,

který nevykazuje podstatnou plastickou deformaci před poškozením.

V případě skleněných nádob mohou například povrchové vady nebo defekty pocházet z mnoha různých zdrojů, ať již jsou to neroztavené zbytky výchozích materiálů zůstávající v konečném produktu nebo škrábance vzniklé kontaktem s tvrdými povrchy, včetně jiných skleněných výrobků. Například v běžném zařízení na výrobu různých skleněných nádob se mohou tyto skleněné výrobky těžce poškodit manipulací od samého počátku jejich výroby. Kontakt s částicemi různých pevných materiálů a s vlhkostí ze vzduchu, narážení na jiné skleněné výrobky, na vodící lišty a na jiné manipulační zařízení a neustálé kontakty s dopravním pásem, pomocí kterého se dopravují tyto skleněné produkty, může vést ke značnému poklesu pevnosti těchto skleněných nádob vzhledem k vytvořeným vadám na povrchu těchto výrobků.

Podle dosavadního stavu techniky jsou již dlouho prováděny výzkumy jak zmírnit tyto problémy s pevností skla. Až dosud ovšem všechna řešení týkající se přípravy těchto sklených produktů a manipulace s těmito produkty vedla k neuspokojivým výsledkům pokud se týče zvýšení pevnosti těchto skleněných výrobků, neboť při těchto řešeních stále zůstávaly na povrchu při manipulaci vady. Z tohoto důvodu byla snaha výzkumu zaměřena na zmenšení efektu těchto vad, jestliže se tyto vady musí nevyhnutelně vyskytovat na povrchu uvedených materiálů.

Určitou snahou jak zlepšit pevnost skleněných produktů je řešení podle patentu Spojených států amerických č. 4 859 636, autor Aratani a kol., přičemž podstatou tohoto

řešení je nahrazení kovových iontů ve skle za ionty většího poloměru, čímž se vyvolají povrchové kompresivní síly.

Řešení podle patentu Spojených států amerických č.

3 743 491, autor Poole a kol., se rovněž týká povrchových kompresivních sil, ovšem podle tohoto patentu se navrhuje aplikace polymerního ochranného povlaku ke chránění povrchu od dalšího obrušování. Další patent Spojených států amerických č. 4 891 241, autor Hashimoto a kol., se týká zpracování povrchu skla silanovým spojovacím činidlem, po kterém následuje aplikace polymerního povlaku obsahujícího akryloylové a/nebo methakryloylové skupiny, přičemž potom se provede ozařování nebo tepelné zpracování tohoto povrchu za účelem zpolymerování molekul obsahujících tyto skupiny.

V tomto patentu Spojených států amerických č. 4 891 241 se rovněž uvádí, že tento silanový povlak samotný nestačí ke zpevnění uvedených substrátů, přičemž ke zpevnění těchto povrchů je nezbytné použít akrylátů.

I když se při aplikaci řešení podle uvedených patentů dosáhne určitých zlepšení pevnosti skleněných substrátů nejsou tyto metody bez nedostatků. Při některých těchto metodách zpracování skleněných substrátů jsou nezbytné delší časové intervaly než jaké jsou k dispozici při výrobě těchto skleněných produktů, což znamená, že je nutno použít zpracovávacích linek mimo vlastní proces výroby skleněných produktů. Rovněž je třeba vzít v úvahu při aplikaci těchto metod bezpečnost a ochranu zdraví pracovníků v těchto provozech. Konkrétně je možno uvést, že nutnost péče o bezpečnost a zdraví pracovníků v těchto výroбах vyplývá z použití a manipulace organických rozpouštědel a rovněž tak s akrylátovými a methakrylátovými sloučeninami.

Z výše uvedeného vyplývá, že v tomto oboru existuje naléhavá nutnost vyvinout metodu zpevňování křehkých substrátů z oxidových materiálů, která by řešila problémy vyskytující se při aplikaci metod podle dosavadního stavu techniky a pomocí které by bylo možno rovněž dosáhnout přijatelného zvýšení pevnosti těchto křehkých oxidových substrátů. Rovněž v tomto oboru techniky vyvstává potřeba dosáhnout u křehkého substrátu z oxidového materiálu opatřeného povlakem takového zlepšení pevnosti, které by bylo podstatně vyšší než je tomu u křehkého oxidového substrátu bez jakéhokoliv povlaku.

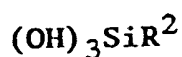
Dále je možno uvést, že v tomto oboru techniky existuje potřeba vyvinout metodu zpevňování křehkého substrátu z oxidového materiálu, pomocí které by bylo možno vyrobit substrát s přijatelnou značkovací (nálepkovací) schopností a/nebo odolností vůči vlhkosti.

Dále je možno uvést, že v tomto oboru existuje potřeba vyvinout substrát z křehkého oxidového materiálu se zpolymerovaným zesíťným siloxanovým povlakem, u kterého by byl tento vytvrzený povlak transparentní.

Další cíle a výhody uvedeného vynálezu budou částečně patrné z následujícího popisu nebo je možno je částečně vyvodit z tohoto popisu nebo je možno je zjistit z praktické aplikace tohoto vynálezu. Těchto cílů a výhod uvedeného vynálezu je možno dosáhnout pomocí znaků a kombinací znaků zejména vyplývajících z následně uvedených patentových nároků.

Podstata vynálezu

K dosažení uvedených cílů a potřeb vyplývajících z nedostatků podle dosavadního stavu techniky byl vyvinut uvedený vynález, který bude v dalším podrobně popsán a který se týká způsobu zpevňování křehkého substrátu z oxidového materiálu zahrnujícího následující stupně. Nejprve se tento křehký oxidový substrát opatří povlakem vodného roztoku obsahující kompozici na bázi silanu. Tento vodný roztok obsahující kompozici na bázi silanu v podstatě neobsahuje žádné organické rozpouštědlo. Dále je třeba uvést, že tato kompozice na bázi silanu má při hydrolyzování v tomto vodném roztoku následující obecný vzorec :



ve kterém znamená R^2 organofunkční skupinu.

Potom, co se na křehký oxidový substrát aplikuje tento povlak vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu, se tento povlak vytvrdí za vzniku transparentní vrstvy na tomto křehkém oxidovém substrátu. Rovněž je třeba poznamenat, že tento substituent R^2 se vybere tak, aby :

(i) se dosáhlo podstatného zlepšení pevnosti uvedeného křehkého substrátu z oxidového materiálu, který má na svém povrchu uvedený vytvrzený povlak, v porovnání s pevností křehkého substrátu z oxidového materiálu před aplikací tohoto povlaku, a

(ii) aby uvedený vytvrzený povlak neovlivňoval nepříznivým způsobem značkovací (nálepkovací) schopnost tohoto křehkého oxidového substrátu.

Uvedený vynález se rovněž týká alternativního způsobu, který je podobný výše uvedenému postupu s tím rozdílem, že substituent R^2 se vybere tak, aby :

- (i) se dosáhlo podstatného zlepšení pevnosti uvedeného křehkého substrátu z oxidového materiálu, který má na svém povrchu uvedený vytvrzený povlak, v porovnání s pevností křehkého substrátu z oxidového materiálu před aplikací tohoto povlaku, a
- (ii) aby si takto získaný podstatně zpevněný substrát z oxidového materiálu s aplikovaným vytvrzeným povlakem na svém povrchu zachoval odolnost proti vlhku přinejmenším asi 50 %.

Uvedený vynález se rovněž týká nádoby z křehkého oxidového materiálu opatřené vrstvou zpolymerovaného zesíťného siloxanového povlaku. Konkrétně je možno uvést, že tato křehká nádoba z oxidového materiálu s vrstvou zpolymerovaného zesíťného siloxanu aplikovanou na povrchu této nádoby sestává z křehké nádoby z oxidového substrátu a z transparentní vrstvy zpolymerovaného zesíťného siloxanu, která je ve výhodném provedení podle vynálezu na tomto vnějším povrchu této nádoby z křehkého oxidového materiálu vytvrzena. Uvedený zpolymerovaný zesíťný siloxan je podle vynálezu vytvořen z kompozice na bázi silanu hydrolyzované ve vodném roztoku, který v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo. Tato kompozice na bázi silanu může být například vybrána ze souboru zahrnujícího methakryloxypropyltrimethoxysilan (MPTMO), glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMO), vinyltrimethoxysilan (VTMO), 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan (CETMO), methyltrimethoxysilan (MTMO), 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilan (DPTMO),

5,6-epoxyhexyltrimethoxysilan (EHTMO),
amid kyseliny N-(trimethoxysilylpropyl)maleinové,
3-ureidopropyltrimethoxysilan (UPTMO),
1,2-bis(trimethoxysilyl)ethan (BTMOE),
1,2-bis(3-trimethoxysilylpropoxy)ethan (BTMOPE),
hydrolyzované formy těchto sloučenin a směsi těchto
sloučenin.

Vynález se rovněž týká nových kompozic na bázi silanu, přičemž jako příklad, který nijak neomezuje rozsah uvedeného vynálezu, je možno například uvést směs vinyltrimethoxysilanu a 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu, směs methyltrimethoxysilanu a 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethyltrimethoxysilanu, směs glycidoxypropyltrimethoxysilanu, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu a methyltrimethoxysilanu, a směs glycidoxypropyltrimethoxysilanu a 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu.

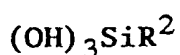
Pomocí shora obecně popsaného vynálezu je možno překonat problémy vyskytující se při manipulaci a práci s křehkými substráty z oxidového materiálu, jako je například sklo. Postupem podle uvedeného vynálezu je možno značně zvýšit a zcela neočekávatelně obnovit pevnost křehkých substrátů zhotovených z oxidového materiálu v porovnání s pevností křehkého substrátu, který měl před aplikací povlaku. Kromě toho je nutno uvést, že povlaky podle uvedeného vynálezu jsou transparentní a bezpečné při aplikaci na křehkých substrátech z oxidového materiálu. Dále je při aplikaci uvedeného vynálezu významné, že tímto zvýšením nebo obnovením pevnosti uvedeného substrátu pomocí výše uvedeného povlaku nemá tento povlak ve výhodném provedení nepříznivý vliv na značkovací (nálepkovací)

schopnost, což byl problém povlaků aplikovaných na podobných substrátech podle dosavadního stavu techniky.

Předpokládá se jako samozřejmé, že předchozí uvedený popis a následující detailní provedení uvedeného vynálezu je pouze příkladné a vysvětlující některé znaky tohoto vynálezu, přičemž nepředstavuje žádné omezení rozsahu tohoto vynálezu.

Křehký substrát z oxidického materiálu, který je použit v postupu podle uvedeného vynálezu, je možno připravit z libovolného křehkého oxidického materiálu, jako jsou například oxidy hliníku nebo hlinitany, oxidy křemíku nebo křemičitany, oxidy titanu nebo titaničitany, germaničitany, nebo to může být sklo zhotovené například z výše uvedených materiálů. Kromě toho je třeba uvést, že tento křehký oxidový substrát může mít libovolnou formu, například se může jednat o skleněnou lahev.

Kompozice na bázi silanů má při hydrolyzování ve vodném roztoku následující obecný vzorec :



ve kterém R^2 znamená organofunkční skupinu, která může nebo nemusí být hydrolyzována ve vodném roztoku. Touto organofunkční skupinou mohou být zbytky hydrolyzovatelných silanů. Volba této organofunkční skupiny R^2 dále závisí na takovém požadavku, aby bylo možno prostřednictvím výsledného vodného roztoku obsahujícího tuto kompozici na bázi hydrolyzovaného silanu, potom co se nanese na povrch křehkého oxidového substrátu a vytvrdí se, dosáhnout podstatného zlepšení pevnosti u tohoto křehkého oxidového

substrátu, a dále aby tato skupina, jestliže je součástí uvedené kompozice v roztoku a po nanesení roztoku na substrát se vytvrdí, neměla nepříznivý vliv na značkovací schopnost (neboli schopnost aplikace nálepky) tohoto křehkého oxidového substrátu.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu je možno mezi tyto skupiny R^2 zařadit glycidoxypropylovou skupinu, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethylovou skupinu, 3,3-dimethoxypropylovou skupinu, 3-ureidopropylovou skupinu a hydrolyzované formy těchto skupin.

Vzhledem k výše uvedenému je možno ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu uvést jako příklady hydrolyzovaných kompozic na bázi silanu hydrolyzovaný glycidoxypropyltrimethoxysilan, hydrolyzovaný 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan, hydrolyzovaný 3-ureidopropyltrimethoxysilan a hydrolyzovaný 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilan.

Povlak aplikovaný na křehký substrát z oxidového materiálu může rovněž představovat směs jedné nebo více výše uvedených hydrolyzovaných kompozic na bázi silanu. Zejména je výhodné použití směsi obsahující dvě nebo více hydrolyzovaných kompozic na bázi silanu, jestliže je známo, že jedna z těchto hydrolyzovaných kompozic na bázi silanu poskytuje vynikající značkovací schopnost výsledného substrátu a jiná tato hydrolyzovaná kompozice na bázi silanu poskytuje vynikající schopnost zlepšit pevnost tohoto substrátu. Tímto způsobem je možno pomocí dané směsi dosáhnout požadované rovnováhy uvedených vlastností, to znamená, že daný povlak poskytuje jak zlepšenou pevnost tak zároveň nemá nepříznivý vliv na značkovací schopnost

materiálu. V tomto směru je možno například uvést jako vhodnou směs hydrolyzovaného CETMO, t. zn.

2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu, a MTMO, t. zn. methyltrimethoxysilanu, pomocí které se dosáhne vhodné rovnováhy uvedených vlastností.

Jako další příklad hydrolyzovaných kompozic na bázi silanu, které je možno použít ve formě směsí s jedním nebo více hydrolyzovanými kompozicemi na bázi silanu, je možno uvést hydrolyzovaný methakryloxypropyltrimethoxysilan, hydrolyzovaný 3-ureidopropyltrimethoxysilan, hydrolyzovaný 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethan, hydrolyzovaný 1,2-bis(3-trimethoxysilylpropoxy)ethan, hydrolyzovaný 5,6-epoxyhexyltrimethoxysilan, hydrolyzovaný amid N-(trimethoxysilylpropyl)maleinové kyseliny, hydrolyzovaný dimethyltetramethoxydisiloxan a hydrolyzovaný N-(3-triethoxysilylpropyl)-4-hydroxybutyramid (HBTEO). Tyto kompozice je možno například použít ve směsi s hydrolyzovaným CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethyltrimethoxysilanem, a/nebo s hydrolyzovaným GPTMO, t. zn. glycidoxypropyltrimethoxysilanem, a/nebo s hydrolyzovaným DPTMO, t. zn. 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilanem. Obvykle jsou kompozice na bázi silanu, které jsou použity ve formě směsi, přidávány v ekvivalentních podílech. Je ovšem samozřejmé, že jestliže je požadována větší značkovací (nálepkovací) schopnost, potom je možno použít většího podílu hydrolyzovaného CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu, nebo hydrolyzovaného GPTMO, t. zn. glycidoxypropyltrimethoxysilanu nebo hydrolyzovaného DPTMO, t. zn. 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilanu. Kromě toho je nutno uvést, že každá z kompozic uvedených výše může být použita jako samotná k podstatnému zvýšení pevnosti křehkého oxidového substrátu,

jestliže není třeba brát v úvahu značkovací neboli nálepkovací schopnost povrchu.

Pokud nebude uvedeno jinak, potom uvedené kompozice na bázi silanu uváděné jako specifické příklady těchto materiálů jsou běžně obchodně dostupné od některého nebo několika následujících zdrojů : Union Carbide, Dow Corning, Huls America a PCR Inc.

I když představují povlaky podle uvedeného vynálezu směsi jedné nebo více hydrolyzovaných kompozic na bázi silanu, je možno na povrch křehkého oxidového substrátu rovněž aplikovat hydrolyzované kompozice na bázi silanu odděleně. Například je možno uvést, že na povrch křehkého oxidovaného substrátu je možno aplikovat povlak CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu, a potom je možno aplikovat druhý povlak, ať již to je stejný povlak kompozice na bázi CETMO nebo jiný povlak (například MPTMO, t. zn. methakryloxypropyltrimethoxysilanu), přičemž první povlak CETMO může být ještě vlhký nebo suchý nebo může aplikace druhého povlaku proběhnout až po vytvrzení prvního povlaku.

Tímto shora uvedeným způsobem je možno provádět aplikaci jakéhokoliv počtu postupně nanášených povlaků. Kromě toho je třeba uvést, že je možno při provádění tohoto postupu aplikovat povrchově aktivní látku, to znamená, že je možno na povrch křehkého oxidového substrátu aplikovat povrchově aktivní látku před a/nebo po aplikaci povlaku hydrolyzované kompozice nebo více kompozic na bázi silanu na povrch tohoto křehkého oxidového substrátu. Po aplikaci těchto povlaků podle uvedeného vynálezu je potom možno aplikovat libovolný jiný povlak, jako například vrstvu

specifikovanou ve výše citovaném patentu Spojených států amerických č. 4 891 241, autor Hashimoto.

Podle uvedeného vynálezu se předpokládá jako samozřejmé, že aplikací povlaku nebo povlaků podle uvedeného vynálezu na povrch křehkého oxidového substrátu se rovněž myslí aplikace tohoto povlaku nebo povlaků podle vynálezu na libovolnou jinou předem vytvořenou vrstvu na tomto křehkém oxidovém materiálu. Jako příklad této předem vytvořené vrstvy na povrchu substrátu je možno uvést povlaky vytvářené za horka, které se obvykle provádějí při průmyslové výrobě těchto materiálů.

Kompozice na bázi silanu, používané v postupu podle uvedeného vynálezu, mohou být přítomny ve vodném roztoku v průměrné koncentraci pohybující se v rozmezí od asi 1 % do asi 99 % hmotnostních ve vodě nebo ve vodném roztoku, přičemž ve výhodném provedení je tato koncentrace průměrně v rozmezí od asi 1 % do asi 30 % hmotnostních a nejvýhodněji v rozmezí od asi 2 % do asi 10 % hmotnostních.

Pokud se týče tohoto vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu, potom je možno uvést, že množství vody přidané k této kompozici na bázi silanu při přípravě vodného roztoku podle uvedeného vynálezu závisí na koncentraci výsledného požadovaného vodného roztoku. Čím zředěnější je požadovaný roztok hydrolyzované kompozice na bázi silanu, tím je zapotřebí jednoduše aplikovat větší množství tohoto vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu na křehký oxidový substrát k dosažení podstatného zlepšení pevnosti u tohoto substrátu.

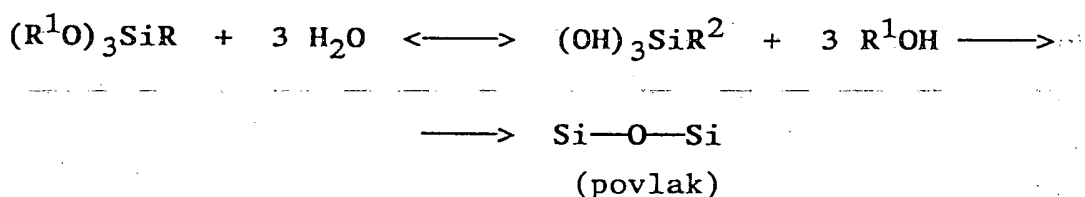
Jak již bylo uvedeno ve shora uvedeném textu, termín "roztok" zahrnuje chemické roztoky, suspenze, emulze a směsi, přičemž v libovolné z uvedených látek může nastat úplné nebo neúplné promíchání jednotlivých složek.

Vodný roztok obsahující hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu může být připraven okamžitě na místě potřeby, což znamená, že kompozice na bázi silanu se přidá do vody ve výrobním zařízení, ve kterém dojde k aplikaci. V alternativním provedení je možno kompozici na bázi silanu připravit ve formě čisté látky neboli koncentrátu a na místě použití se potom tento koncentrát zředit vodou a tím se připraví požadovaný vodný roztok obsahující hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu připravenou pro okamžité použití k nanesení na křehký oxidový substrát.

Dále je třeba uvést, že vodný roztok obsahující tuto kompozici na bázi silanu podle uvedeného vynálezu v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo, což znamená, že žádné organické rozpouštědlo není záměrně do tohoto roztoku přidáváno. Některé organické sloučeniny ovšem mohou být v tomto roztoku přítomny jako znečišťující látky a/nebo jako vedlejší produkty reakce kompozice na bázi silanu s vodou nebo jako výsledek reakce probíhající ve vodném roztoku během vytvrzování. Dále je třeba poznamenat, že některé běžně obchodně dostupné sloučeniny na bázi silanu mohou obsahovat organická rozpouštědla, která se po zavedení do vodného roztoku zředí takovým způsobem, že procentuální obsah tohoto rozpouštědla je přibližně stejný nebo menší než je koncentrace tohoto silanu ve vodném roztoku. Jedním z příkladů těchto látek je UPTMO, t. zn. 3-ureidopropyl-trimethoxysilan.

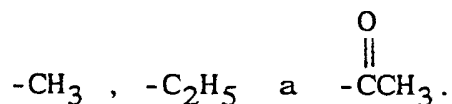
Samozřejmě je známo, že přidavek rozpouštědla může zvýšit stabilitu roztoku.

V následujícím reakčním schematu jsou uvedeny dvě reakce, o kterých se předpokládá, že probíhají při přípravě a aplikování vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu podle uvedeného vynálezu :



Při výše uvedené reakci reaguje trialkoxysilan ve vodě za vzniku trisilanolu v roztoku. Tento trisilanol v roztoku může obsahovat oligomery. V další fázi tento trisilanol v roztoku zkondenzuje, čímž vznikne po vytvrzení zpolymerovaný zesítěný siloxanový povlak (Si-O-Si). Tento siloxanový (Si-O-Si) povlak obvykle obsahuje organický substituent nebo substituenty, jako je například skupina nebo skupiny R^2 .

V tomto reakčním schematu může být uvedenou skupinou R^1O libovolná skupiná, která může zhydrolyzovat. Jako příklad těchto skupin, které nejlépe splňují tato kritéria je možno uvést skupiny :



Ovšem je možno použít i jiných skupin, které rovněž splňují výše uvedená kritéria a které jsou běžně známy odborníkům pracujícím v daném oboru.

Uvedenou skupinou R je organofunkční skupina, která se během reakce hydrolyzuje, čímž vytvoří skupinu R^2 . Touto organofunkční skupinou může být zbytek hydrolyzovatelného silanu. Po provedené hydrolyzní reakci a v případě, že uvedená skupina R je hydrolyzovatelná, obsahuje tato R^2 skupina přinejmenším jednu hydroxylovou skupinu OH. Jestliže tato skupina R není hydrolyzovatelná, potom jsou tyto skupiny R a R^2 stejné, což nastává například v případě, kdy skupinou R je vinylová nebo methylová skupina. Všeobecně je možno uvést, že tato skupina R ve výše uvedeném reakčním schematu se zvolí tak, aby kompozice na bázi silanu podle uvedeného vynálezu poskytovala vhodnou rovnováhu mezi zlepšenou nebo obnovenou pevností substrátu a značkovací neboli nálepkovací schopností povrchu tohoto substrátu. Vzhledem k tomu, co bylo výše uvedeno je možno jako výhodné příklady těchto R skupin uvést glycidoxypropylovou skupinu, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethylovou skupinu a 3,3-dimethoxypropylovou skupinu. Jako výhodný příklad uvedených R^2 skupin je možno potom uvést hydrolyzované verze těchto výhodných R skupin.

Uvedení výše uvedeného reakčního schematu v žádném případě neomezuje způsob, kterým se připraví vodné roztoky obsahující kompozice na bázi silanu. Místo výchozích trialkoxysilanů je možno použít jednoduše libovolného hydrolyzovatelného silanu. Například je možno v tomto směru uvést jako vhodné halogensilany, jako jsou například substituované trichlorsilany.

Jak již bylo výše uvedeno, po hydrolýze se skupina R změní na skupinu R^2 obsahující hydroxylovou skupinu OH. Například v případě CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethyltrimethoxysilanu a GPTMO, t. zn. glycidoxypropyl-

trimethoxysilanu, které oba obsahují epoxy-kruh v R skupině, dojde po hydrolyze ve vodném roztoku k otevření epoxidového kruhu a ke vzniku dihydroxyskupiny, přičemž zbytek této R² skupiny zůstává hydrofobní. Z výše uvedeného vyplývá, že v této R² skupině potom dojde k rovnováze hydrofilních vlastností (poskytovaných skupinami OH) a hydrofobních vlastností. Tyto hydrofilní vlastnosti v R² skupině zejména přispívají ke zlepšení pevnosti a značkovací schopnosti povrchu materiálu.

Povrchově aktivní látka může být přidána k vodnému roztoku obsahujícímu hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu ke zlepšení pokrytí povrchu křehkého oxidového substrátu vodným roztokem obsahujícím hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu, což se potom projeví ve větším zpevnění tohoto křehkého oxidového substrátu a jeho lepším vzhledu. Obecně je možno uvést, že se používá přídavku pouze malého množství povrchově aktivní látky aby bylo dosaženo lepšího rozprostření kompozice na bázi silanu na povrchu křehkého oxidového substrátu. Zejména vhodné jsou v tomto směru neiontová povrchově aktivní činidla. Jako jeden z možných příkladů těchto povrchově aktivních činidel je možno uvést běžně obchodně dostupný Triton X-102 (získatelný od firmy Union Carbide), což je oktylfenoxypolyethoxyethanol. Obvykle se používá přídavku tohoto povrchově aktivního činidla v rozmezí od asi 0,001 % do asi 1,0 % hmotnostního (vztaženo na celkovou hmotnost roztoku). Ve výhodném provedení podle vynálezu se používá přídavku asi 0,01 % hmotnostního do asi 0,05 % hmotnostních (vztaženo na celkovou hmotnost roztoku) tohoto povrchově aktivního činidla.

Pro odborníky pracující v daném oboru bude zřejmé, že při provádění postupu podle uvedeného vynálezu je možno do

vodného roztoku obsahujícího kompozici na bázi silanu přidávat i jiné další sloučeniny za účelem zlepšení smáčivosti nebo k dosažení jiných cílů, jako je například stabilita při působení UV záření nebo kontrola reologických vlastností.

Hodnota pH těchto vodných roztoků obsahujících kompozice na bázi silanu se obvykle upravuje tak, aby se pohybovala v rozsahu od asi 1,5 do asi 12, přičemž ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se pH upravuje na hodnotu v rozmezí od asi 2 do asi 4, neboť při testování těchto vodných roztoků bylo dosaženo při těchto hodnotách pH největší stability. Obvykle se hodnota pH vodných roztoků obsahujících hydrolyzované kompozice na bázi silanu upravuje v závislosti na použité skupině R^2 . Hodnotu pH těchto vodných roztoků je možno upravit na požadovanou hodnotu přidávkem bazické nebo acidické sloučeniny.

Takto získaný vodný roztok obsahující hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu je potom možno ponechat stárnout, přičemž výsledkem tohoto stárnutí může být případně snížená hladina dosaženého zlepšení zpevnění křehkého oxidového substrátu. Podle uvedeného vynálezu bylo zcela překvapivě zjištěno, že při krátkém stárnutí této hydrolyzované kompozice na bázi silanu je možno za určitých podmínek dosáhnout naopak zlepšení jejích vlastností, jako je tomu například u GPTMO, t. zn. glycidoxypropyltrimethoxysilaňu. Ovšem při dalším stárnutí může dojít ke zhoršení těchto vlastností. Skladovací životnost těchto vodných roztoků obsahujících hydrolyzované kompozice na bázi silanu závisí na složení této kompozice. Například je možno uvést, že v případě vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu, kde uvedenou hydrolyzovanou

kompozicí na bázi silanu je CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxy-cyklohexyl)ethyltrimethoxysilan, je možno využít skladovací životnosti přinejmenším 100 dní bez vlivu na schopnost této kompozice podstatně zlepšit pevnost křehkého oxidového substrátu.

Uvedené vodné roztoky obsahující hydrolyzované kompozice na bázi silanu je možno ukládat nebo nanášet na povrch substrátu libovolným způsobem, jako je například postřik, nakapávání, ponořování, natírání nebo jakákoliv jiná vhodná metoda, která je vhodná pro aplikaci kapaliny, par nebo aerosolu na povrch substrátu. Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu se tento vodný roztok obsahující kompozici na bázi silanu aplikuje ve formě spraye v dodatečně zařazeném stupni k provedení tohoto postřiku nebo ve stupni, který je součástí běžného výrobního a zpracovávacího postupu, při kterém se vyrábí skleněné nádoby, jako jsou například skleněné lahve, jak to ještě bude uvedeno dále, přičemž se použije běžného zařízení k aplikování spraye.

Tento povlak podle uvedeného vynálezu je možno aplikovat přímo na libovolný povrch křehkého oxidového substrátu (to znamená na vnitřní povrch, vnější povrch nebo na části těchto povrchů) nebo je možno tento povlak aplikovat na vnější vrstvu, která je odlišná od materiálu křehkého oxidového substrátu. Například je možno uvést, že povlak podle uvedeného vynálezu je možno aplikovat na vrstvu oxidu cínu, oxidu titanu, oxidu křemíku nebo jiného kovového oxidu nebo na směs těchto materiálů, přičemž bude tato kompozice na bázi silanu stále účinná pokud se týče zpevnění tohoto křehkého oxidového substrátu.

Při obvyklé výrobě skleněných nádob, jako jsou například skleněné lahve, se tyto láhve pohybují na dopravníkové výrobní lince, přičemž probíhají postupně :

(1) povlékání za horka pod krytem, přičemž při tomto povlékání se aplikuje vrstva anorganické sloučeniny cínu, jako je například oxid cínu,

(2) zpracování v tunelové chladicí peci,

(3) fáze aplikace postřiku mazivové látky.

Při použití postupu podle uvedeného vynálezu se aplikace vodného roztoku obsahujícího kompozici na bázi silanu ve výhodném provedení podle vynálezu provádí poté, co skleněné lahve opustily uvedenou tunelovou chladicí pec, přičemž toto povlékání je možno považovat za povlékání prováděné za studena.

Uvedený vodný roztok obsahující kompozici na bázi silanu je možno aplikovat na substrát při libovolné teplotě, která leží pod teplotou varu uvedeného vodného roztoku, ovšem obvykle se tento vodný roztok aplikuje při teplotě místností.

Kromě toho je třeba uvést, že je možno vodný roztok obsahující kompozici na bázi silanu aplikovat na libovolný křehký substrát z oxidového materiálu (jako jsou například lahve) při libovolné teplotě povrchu tohoto materiálu, který leží nad teplotou tuhnutí tohoto vodného roztoku, přičemž ~~ovšem ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu~~ se tato povrchová teplota křehkého oxidového substrátu pohybuje v rozmezí od asi 20 °C do asi 200 °C a podle nejvýhodnějšího provedení postupu podle vynálezu je tato teplota povrchu křehkého substrátu z oxidového materiálu, na který se aplikuje tento vodný roztok, v rozmezí od asi

50 °C do asi 60 °C.

Po nanesení vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu na povrch uvedeného křehkého substrátu z oxidového materiálu (jako jsou například skleněné lahve) se tento povlečený křehký oxidový substrát zavádí do vytvrzovací jednotky, jako je například vytvrzovací pec, kde se na povrch tohoto křehkého substrátu z oxidového materiálu obvykle působí teplotou přinejmenším asi 230 °C. Je ovšem samozřejmé, že při použití určitých povlaků z kompozice na bázi silanů, jako je například BTMOE, t. zn. 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethan, je možno dosáhnout účinného vytvrzení při použití nižších povrchových teplot než 230 °C. Po dosažení této uvedené povrchové teploty začne probíhat účinným způsobem vytvrzovací proces. Například je možno v této souvislosti uvést, že uvedenou povrchovou teplotu je možno udržovat na této minimální teplotě asi 230 °C po dobu asi 30 sekund. Zvolená teplota při tomto vytvrzování musí být dostatečně vysoká, aby došlo k vytvrzení uvedeného naneseného povlaku na křehkém oxidovém substrátu, ovšem bez zhnědnutí tohoto povlaku. Stanovení tohoto teplotního rozmezí, při kterém se provede účinné vytvrzování, závisí částečně na zvolené skupině R². Například je možno uvést, že jestliže se použije CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan, k aplikaci na křehký oxidový substrát, potom se při teplotách pod asi 200 °C dosáhne pouze minimálního výsledku a při teplotách nad asi 350 °C dojde k zuhelnatění aplikovaného povlaku.

Tento vytvrzovací stupeň je možno při provádění postupu podle uvedeného vynálezu provádět za použití energie z libovolného zdroje, který poskytuje dostatečnou

energetickou vydatnost k odstranění například vody nebo jiných reakčních složek netvořících povlak na povrchu uvedeného zpracovaného křehkého oxidového substrátu, s tou podmínkou, že aplikace této energie nemá nepříznivé účinky ani na křehký oxidový substrát ani na povlakový materiál. Tento vytvrzovací proces, který představuje kombinaci účinku aplikované energie a času, po kterou se tato energie aplikuje, je možno provádět s malou použitou energií po relativně dlouhý časový interval nebo naopak s použitím velké energie, jejíž použití je ovšem omezeno výše uvedeným předpokladem, po relativně krátký časový interval. Jako příklad těchto energetických zdrojů je možno uvést mikrovlnné ozařování, infračervené ozařování, ultrafialové (UV) ozařování nebo vystavení povlaku působení okolní nebo zvýšené teploty, což je možno provést v elektrické nebo plynové ohřívací peci při tlaku vyšším nebo nižším než je tlak atmosférický nebo při použití kombinace těchto podmínek.

Po provedení uvedeného vytvrzovacího stupně je možno provést běžně používaný stupeň aplikace maziva postříkem, jak již bylo výše uvedeno, přičemž v tomto stupni se na křehký oxidový substrát nanáší polymerní povlak, jako je například polyethylen, k dosažení kluzkosti povrchu. Povlak vyrobený postupem podle uvedeného vynálezu umožňuje přinejmenším tak dobrou adhezi tohoto maziva jako je adheze maziva prováděná ve stupni povlékání za horka, jak bylo uvedeno shora.

Pomocí povlaku podle uvedeného vynálezu je možno dosáhnout dostatečné kluzkosti povrchu křehkého oxidového substrátu, čímž se předejde nutnosti použití dalšího stupně aplikace maziva postříkem, což je zejména výhodné při

postupu výroby lahví.

Pevností materiálu, jak bylo výše uvedeno, se v textu tohoto vynálezu míní maximální zatížení vzorku, které tento vzorek vydrží před porušením materiálu a rozbitím výrobku. Existuje mnoho metod, pomocí kterých se zjišťuje pevnost, při níž dochází k destrukci materiálu, což závisí na geometrickém vytvarování výrobku a na použití tohoto výrobku. Mezi tyto metody patří test na pevnost v ohybu, test na svislé zatížení, test na pevnost v roztržení (neboli protržení), test na pevnost ve vzpěru zjišťovaná soustředným prstencem a test na rázovou pevnost.

Postupem podle uvedeného vynálezu se dosáhne skutečně významného zpevnění křehkého substrátu z oxidového materiálu. Jak již bylo uvedeno v části popisu dosavadního stavu techniky, prakticky všechny křehké substráty z oxidového materiálu, zejména se to týká skla, se poškozuji do určité míry malými vadami nebo přítomností malého množství znečišťujících látek. Vzhledem k tomu, že by tyto křehké oxidové substráty teoreticky mohly mít mnohem větší pevnost, je možno charakterizovat postup podle uvedeného vynálezu jako způsob obnovení pevnosti křehkého oxidového substrátu, neboť postupem podle uvedeného vynálezu se dosáhne stupně pevnosti křehkého oxidového substrátu, který se blíží jeho teoretické pevnosti.

Jedním ze způsobů jak měřit skutečnou pevnost křehkého substrátu z oxidového materiálu bez povlaku nebo s aplikovaným povlakem vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu, je test na pevnost ve vzpěru zjišťovanou soustředným prstencem, který je popsán v publikaci *Journal of Strain Analysis*, Vol. 19, No. 3

(1984) a v publikaci *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38 & 39, str. 419-424 (1980), přičemž tento test je pro odborníky pracující v daném oboru běžně známý.

Dalším způsobem jak měřit tuto pevnost je test na pevnost v roztržení (nebo protržení) při aplikaci tlaku, přičemž tato metoda stanovení pevnosti se provádí podle normy ASTM Test C-147 za použití rampového tlakového testovacího přístroje (získaný od firmy AGR, Intl.), což je rovněž test pro odborníky pracující v daném oboru všeobecně známý.

Další metodou jak zjišťovat pevnost uvedeného křehkého substrátu z oxidového materiálu je test na rázovou pevnost, který je popsán v instrukčním manuálu dodávaným s testovacím zařízením AGR Impact Tester. Tento test je v průmyslovém měřítku běžně známý, přičemž se provádí za použití testovacího zařízení na rázovou pevnost od firmy AGR, Intl. Butler, PA. Tento test na pevnost patří rovněž mezi metody, které jsou všeobecně odborníkům pracujícím v daném oboru známy.

Jak již bylo shora uvedeno, dosáhne se při aplikování vodného roztoku obsahujícího kompozici na bázi hydrolyzovaného silanu na křehkém substrátu z oxidového materiálu podstatného zpevnění tohoto substrátu. Toto podstatné zvýšení pevnosti uvedeného křehkého oxidového substrátu je možno demonstrovat na zlepšených hodnotách pevnosti při provádění testu na pevnost ve vzpěru prováděný se soustředným prstencem, při provádění testu na pevnost v roztržení (nebo protržení) při aplikaci tlaku nebo při provádění testu na rázovou pevnost, přičemž tyto hodnoty jsou lepší o přinejmenším asi 10 %. Ve výhodném provedení

podle vynálezu se dosáhne zlepšení pevnosti přinejmenším asi o 20 %.

Pro odborníky pracující v daném oboru je zřejmé, že jestliže se dosáhne zvýšení pevnosti tohoto křehkého substrátu nebo výrobku z oxidového materiálu, jako jsou například skleněné výrobky, je možno použít menších množství oxidového materiálu k přípravě daného výrobku, který má v podstatě stejnou pevnost a obecné mechanické vlastnosti. Takže například v konkrétním případě, kdy je touto skleněnou nádobou skleněná lahev, může být tato skleněná lahev lehčí než až dosud vyráběná lahev nezpracovaná postupem podle vynálezu. Kromě toho při zvýšení pevnosti tohoto materiálu se dosáhne menšího množství závad produktu (jako například menšího počtu zničených výrobků) při běžné průmyslové manipulaci.

Podle uvedeného vynálezu se teoreticky předpokládá, že zpolymerovaná zesíťená siloxanová vazba se vyskytuje nejenom v aplikovaném povlaku, ale i mezi tímto povlakem a povrchem křehkého substrátu z oxidového materiálu. Tento povlak po aplikování na povrch zřejmě funguje tak, že zaceluje trhliny na povrchu tím, že vytváří síť vazeb Si-O-Si po celém povrchu, kde se vyskytují tyto povrchové vady. Vytvoření siloxanových vazeb v oblasti těchto vad způsobuje zvýšení napětí při lomu u tohoto výrobku.

V případě použití povlaků sloužících ke skutečnému obnovení nebo zvýšení pevnosti vzorku, který byl předtím nějakým způsobem poškozen, je nutno minimalizovat účinek zkoncentrovávání namáhání materiálu na místa na povrchu tohoto materiálu odolávajícímu napětí, na kterých se vyskytují tyto vady. To vyžaduje částečné nebo úplné

zacelení vad vyskytujících se na tomto povrchu nesoucího určité napětí. V případě skleněných nádob, které jsou testovány na pevnost za použití tlaku, je tímto povrchem, na kterém se testuje napětí, převážně vnější povrch lahve, neboť se zvyšujícím se tlakem se stěny lahve vyboulují směrem ven. Obecně platí, že během zatížení je tímto povrchem, na kterém se vytváří konvexní zakřivení, vnější povrch testovaného výrobku.

Je ovšem samozřejmě možné zvýšit zatížení potřebné k poškození vzorku nárazem bez potřebného obnovování pevnosti tohoto substrátu. Při této metodě se používá místo zkoumání pevnosti v tahu na bočních stěnách testování povlaku na povrchu, který je podroben rázovému testu. Při nárazu se obvykle vyvolá napětí v tahu na vnitřním povrchu nádoby. Mechanismus v tomto případě spočívá ve schopnosti povlaku absorbovat energii nárazu, takže tato energie není přenášena na substrát ve formě napětí v ohybu. Naměřené nárazové zatížení potřebné k porušení materiálu je větší, ovšem pevnost v ohybu daného objektu zůstává nezměněna.

Při běžné průmyslové výrobě skleněných nádob se obvykle provádí povlečení substrátu filmem kovového oxidu ihned po výrobě tohoto výrobku, přičemž se používá metody chemického vylučování z plynové fáze, a tento postup se označuje jako povlékání za horka (metoda HEC). Obecně je možno uvést, že tímto povlakem je povlak z oxidu cínu, ovšem je možno rovněž použít i oxidu titanu nebo jiného oxidu kovu a rovněž je možno použít i jiných složek ke zlepšení různých fyzikálních vlastností, jako je například elektrická vodivost. Tento povlak má obvykle tloušťku v rozmezí od asi 5 nm do asi 12,5 nm. Postupem podle uvedeného vynálezu je možno obnovit nebo zvýšit pevnost poškozeného skleněného

substrátu ať již je povrch tohoto materiálu předem opatřen touto vrstvou vytvořenou chemickým ukládáním z plynové fáze za horka (metoda HEC) nebo nikoliv.

Pokud se týče značkovací schopnosti (nebo schopnosti aplikovat nálepku) tohoto křehkého oxidového materiálu, potom je třeba uvést, že určité vytvrzené povlaky vytvořené z hydrolyzované kompozice na bázi silanu podle uvedeného vynálezu nemají nepříznivý vliv na tuto značkovací schopnost, jak již bylo uváděno ve shora uvedeném textu. Tato značkovací (nálepkovací) schopnost se měří pomocí následujícího testu na odlepování nálepky (značky) nalepené na tento povrch.

K provedení tohoto testu byly použity papírové nálepky se čtyřmi rohy, jejichž plocha byla asi $38,7 \text{ cm}^2$. Tyto nálepky byly před jejich aplikací zváženy, přičemž potom na ně bylo nanесeno lepidlo kaseinového typu (označení 4242, od firmy National Starch). Na spodní stranu této nálepky bylo potom nanесeno asi 0,6 gramu tohoto lepidla kaseinového typu, přičemž toto lepidlo bylo po povrchu nálepky rozprostřeno otáčením 5 milimetrovou skleněnou tyčinkou nebo podobně vytvarovanou pomůckou, čímž bylo dosaženo rovnoměrného rozprostření lepidla na povrchu nálepky. Tato nálepka byla potom tlakem aplikována na povrch křehkého oxidového substrátu a potom byla ponechána schnout po dobu minimálně dvou hodin při teplotě místnosti. Po tomto nalepení byla tato nálepka ručně odlupována na každém rohu tak dlouho, doku se část této nálepky ještě odtrhovala na každém rohu. Povlak vytvořený postupem podle uvedeného vynálezu byl považován za přijatelný pokud se týče značkovací neboli nálepkovací schopnosti, jestliže více než asi 50 % hmotnostních této nálepky zůstalo na povrchu

uvedeného křehkého oxidového materiálu.

Ve výhodném provedení se podle uvedeného vynálezu dosahuje značkovací schopnosti (vyjádřené jako % hmotnosti nálepky, které zůstává přilnuté na povrchu křehkého oxidového substrátu) u tohoto křehkého oxidového substrátu větší než asi 60 %, nejvýhodněji značkovací schopnosti větší než asi 70 % hmotnostních.

Při tomto podstatném zvýšení pevnosti dosahovaného pomocí vytvrzeného povlaku na křehkém substrátu z oxidového materiálu by měla být rovněž zachována odolnost vůči škodlivému působení vlhkosti. Ve skutečnosti představuje test na odolnost vůči vlhkosti vhodný způsob zjištění skutečnosti, do jaké míry a jak dobře umožňuje povlak podle uvedeného vynálezu aby si povlečený křehký oxidový substrát uchoval svoji zvýšenou nebo obnovenou pevnost. Výborná zachovaná odolnost vůči působení vlhkosti, kterou projevují povlaky vytvořené z kompozice na bázi silanu podle uvedeného vynálezu, závisí obecně na zvolené skupině R^2 v této kompozici. Jedním ze způsobů jak zjistit účinek vlhkosti na povlak podle uvedeného vynálezu je porovnat pevnost povlečeného křehkého oxidového substrátu, u kterého je vytvrzený povlak na substrátu méně než 3 hodiny starý, při relativní vlhkosti 40 %, s pevností stejného povlečeného křehkého oxidového substrátu podrobeného působení 90 %-ní vlhkosti po dobu 30 dní. Při provádění tohoto testu odpovídá odolnost vůči působení vlhkosti u vytvrzených povlaků podle uvedeného vynálezu, které jsou aplikovány na křehký oxidový substrát, pouze asi 50 % změně pevnosti tohoto křehkého substrátu z oxidového materiálu, ve výhodném provedení pouze asi 20 %-ní až asi 30 %-ní změně pevnosti, nejvýhodněji 0 až asi 10 %-ní změně pevnosti tohoto křehkého substrátu

z oxidového materiálu, což je vynikající výsledek, zejména pokud se vezme v úvahu uvažované použití skleněných lahví v prostředí, ve kterém jsou podrobovány působení vysoké vlhkosti, jako je tomu v případě severních oblastí Spojených států amerických.

Zajímavou skutečností je podle uvedeného vynálezu to, že ne všechny povlaky vytvořené z hydrolyzovaných kompozic na bázi silanů projevovaly vynikající odolnost vůči působení vlhkosti po svém nanesení na křehký oxidový substrát. Například je možno pro porovnání uvést, že jestliže se nanese na povrch křehkého substrátu z oxidového materiálu hydrolyzovaná kompozice na bázi silanu, ve které R^2 představuje vinylovou skupinu nebo methylovou skupinu, a tato vrstva se vytvrdí, potom se pevnost tohoto substrátu podstatně zlepší (to znamená dosáhne se 110 % zlepšení pevnosti, stanoveno testem na pevnost ve vzpěru za použití soustředného prstence, v případě, že R^2 představuje vinylovou skupinu, a 200 % zlepšení pevnosti v případě, že R^2 představuje methylovou skupinu, stanoveno testem na pevnost ve vzpěru za použití soustředného prstence), přičemž se rovněž dosáhne vynikajícího zlepšení odolnosti vůči vlhkosti (to znamená 0 % ztrátu pevnosti, neboli zachování 100 % pevnosti, v případě, že skupinou R^2 je vinylová skupina, a 0 % ztrátu pevnosti, to znamená zachování 100 % pevnosti, v případě, že skupinou R^2 je methylová skupina), ovšem v případě, že se nanese na povrch křehkého substrátu z oxidového materiálu vrstva hydrolyzované kompozice na bázi silanu, ve které R^2 představuje 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethylovou skupinu nebo glycidoxypropylovou skupinu, a tato vrstva se vytvrdí, potom se sice zvýší podstatně pevnost takto povlečeného substrátu (to znamená 200 % zlepšení pevnosti v případě, že R^2 představuje 2-(3,4-epoxy-

cyklohexyl)ethylovou skupinu, stanoveno testem na pevnost ve vzpěru za použití soustředného prstence, a 200 % zlepšení pevnosti v případě, že R^2 představuje glycidoxypropylovou skupinu, stanoveno testem na pevnost ve vzpěru za použití soustředného prstence), ovšem současně se dosáhne pouze slabé odolnosti vůči vlhkosti (to znamená 40 až 50 % ztrátu, neboli zachování 50 až 60 % pevnosti, v případě, že skupinou R^2 je 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethylová skupina, a ztrátu 90 až 100 %, neboli zachování pevnosti 0 až 10 %, v případě, že skupinou R^2 je glycidoxypropylová skupina).

Tyto skutečnosti jsou ještě zajímavější, jestliže se porovná značkovací schopnost těchto povlaků (neboli možnost aplikování nálepek na těchto površích), což je zřejmé z následující tabulky :

R^2	Značkovací schopnost
methylová skupina	0 %
vinylová skupina	0 - 10 %
2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethylová skupina	> 60 %
glycidoxypropylová skupina	> 60 %

Ovšem v této souvislosti je nutno uvést, že jak již bylo uvedeno výše, pro vytvoření povlaku aplikovaného na povrchu křehkých substrátů z oxidového materiálu je možno použít směsí jedné nebo více hydrolyzovaných kompozic na bázi silanu.

S ohledem na to, co již bylo shora uvedeno, byly podle uvedeného vynálezu vyvinuty směsi, při jejichž aplikaci se

dosáhne podstatného zlepšení pevnosti materiálu, na který se aplikují, současně s vynikající značkovací schopností a odolností vůči působení vlhkosti. Jedním z těchto vynikajících příkladů podle uvedeného vynálezu je směs obsahující hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu, ve které R^2 představuje methylovou skupinu a 2-(3,4-epoxy-cyklohexyl)ethylovou skupinu. Všechny tyto skutečnosti jsou ještě významnější s ohledem na tu skutečnost, že jestliže se tato směs připraví, žádná z jednotlivých složek tvořících tuto směs neztrácí žádnou ze svých požadovaných vlastností. Například je možno uvést, že v případě přítomnosti MTMO, t. zn. methyltrimethoxysilanu, nedochází ke ztrátě značkovací schopnosti.

Vodné roztoky obsahující hydrolyzovatelné kompozice na bázi silanů podle uvedeného vynálezu nejsou zápalné, zejména z toho důvodu, že v tomto vodném roztoku v podstatě nejsou přítomna organická rozpouštědla.

Po vytvoření těchto povlaků na křehkém oxidovém substrátu, zejména po vytvoření těchto povlaků na skleněných nádobách, je výhodné dosáhnout toho, aby na těchto nádobách byly tyto vrstvy z hydrolyzovatelné kompozice na bázi silanů neviditelné. Tyto silanové povlaky by se neměly během vytvrzování zabarvovat nebo by nemělo docházet ke změnám jejich textury. Hydrolyzované kompozice na bázi silanů podle uvedeného vynálezu splňují tato výše uvedená kritéria. V této souvislosti je třeba poznamenat, že při některých průmyslových aplikacích se vyžaduje to, aby vytvořený povlak měl difúzní vzhled (to znamená aby měl určitý zákal nebo dekoraci). S pomocí povlaků podle uvedeného vynálezu je možno splnit i tento požadavek na difúzní vzhled, přičemž se v tomto případě použije teploty aplikace tohoto povlaku na

povrch křehkého substrátu z oxidového materiálu v rozmezí od asi 80 °C do asi 100 °C.

Kromě toho je třeba uvést, že do vodného roztoku obsahujícího hydrolyzovanou kompozici na bázi silanu je možno přidávat barvicí přísady za účelem úpravy zabarvení těchto povlaků. Jako vhodný příklad těchto barviv je možno uvést Celestinovou modř, Bismarkovu hněd a Eriochromovou čern.

Kromě výše uvedeného je možno tato barviva použít v uvedených roztocích z toho důvodu, aby mohl být zjištěn stupeň vytvrzení a pokrytí povrchu při aplikaci spraye. Do těchto vodných roztoků je možno samozřejmě přidávat kromě výše uvedených barviv i další látky, jako jsou například UV blokátory a fluorescenční činidla. Při přidání těchto fluorescenčních činidel je možno dosáhnout toho, že tento křehký substrát s oxidového materiálu opatřený povlakem má vlastnost svítivého objektu ve tmě.

Povlak podle uvedeného vynálezu má rovněž tu výhodnou vlastnost, že má schopnost skrýt na povrchu substrátu viditelné poškození vzniklé oděrem. Toto je zvláště cenné v průmyslovém měřítku, kdy se používají lahve pro opětné použití, neboť při výrobě těchto lahví se na nich mnohdy vytváří bělavý pruh okolo celé lahve, což je důsledek poškození v mnoha cyklech, kterými lahve během svého plnění prochází.

Příklady provedení vynálezu

Postup zpevňování křehkého oxidového substrátu, resp. postup obnovování pevnosti tohoto křehkého oxidového materiálu, kompozice na bázi silanu a křehký oxidový substrát s povlakem podle uvedeného vynálezu budou v dalším blíže vysvětleny s pomocí příkladů provedení, které mají pouze ilustrativní charakter a nijak neomezují rozsah tohoto vynálezu.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu byly tyčinky ze sodno-vápenatého skla opatřeny na svém povrchu 50 mikrometrovými vrypy, které byly vytvořeny Vickersovým diamantovým rydlem, přičemž tyto vrypy představovaly povrchové vady materiálu. Potom byly tyto vzorky tyčinek testovány na pevnost v ohybu, přičemž jejich průměrná hodnota pevnosti byla 56 MPa. Stejně vzorky se stejnými povrchovými vadami byly potom opatřeny povlakem, který byl aplikován postříkem za použití roztoku vinyltrimethoxysilanu (VTMO) ve vodě o koncentraci 10 % hmotnostních. Tento roztok obsahoval dostatečné množství kyseliny sírové k úpravě hodnoty pH v rozmezí od 3,0 do 3,4. Potom byly tyto vzorky vytvrzovány tepelným zpracováváním po dobu 15 minut při teplotě 200 °C, načež byly testovány na pevnost v ohybu. Průměrná pevnost těchto vzorků byla zvýšena z 56 MPa na 90 MPa.

P ř í k l a d 2

Postup podle tohoto příkladu byl prováděn stejným způsobem jako postup v příkladu 1. Rovněž i v tomto příkladu

byly tyčinky opatřeny vrypy a na tyto vzorky tyčinek byl potom aplikován roztok vinyltrimethoxysilanu o koncentraci 10 % hmotnostních, který byl okyselen stejně jako v příkladu 1. Tento roztok rovněž obsahoval 0,75 % hmotnostního neiontové povrchově aktivní látky Triton X-102. Po vytvrzení se u těchto vzorků tyčinek opatřených vrypy zvýšila pevnost z 56 MPa na 93 MPa.

P ř í k l a d 3

Postup podle tohoto příkladu byl prováděn stejným způsobem jako postup v příkladu 1 s tím rozdílem, že použitým silanem byl methyltrimethoxysilan MTMO. Kontrolní vzorek měl průměrnou pevnost 62 MPa. Po nanesení povlaku a vytvrzení byla pevnost v ohybu u tohoto vzorku zvýšena na 96 MPa.

P ř í k l a d 4

Postup podle tohoto příkladu byl prováděn stejným způsobem jako postup podle příkladu 2, přičemž bylo použito MTMO, t. zn. methyltrimethoxysilanu. Průměrná pevnost kontrolního vzorku byla opět 62 MPa, přičemž u zpevněných vzorků bylo dosaženo zvýšení pevnosti na průměrnou hodnotu 103 MPa.

P ř í k l a d y 5 a 6

Postupy prováděné podle těchto příkladů 5 a 6 byly obdobou příkladů 1 a 2, s tím rozdílem, že jako silanu bylo zde použito methakryloxypropyltrimethoxysilanu MPTMO. V případě kontrolních vzorků byla podle tohoto provedení jejich pevnost 60 MPa.

Vzorky byly opatřeny povlakem a po povlečení těchto vzorků bylo provedeno tepelné vytvrzení aplikovaného povlaku, což bylo provedeno stejným způsobem jako je uvedeno shora, přičemž ale povlak těchto vzorků byl podroben ještě dalšímu UV ozařování za účelem zlepšení jejich vytvrzení. Průměrná hodnota pevnosti vzorků podle příkladu 5 byla 126 MPa, zatímco průměrná hodnota pevnosti vzorků podle příkladu 6 byla 124 MPa.

P ř í k l a d 7

V tomto příkladu bude ilustrováno zpracování tabulových plochých vzorků skla, které byly opatřeny vrypy za pomoci Vickersova diamantového rydla takovým způsobem, aby představovaly kontrolované vady materiálu. Těmito kontrolovanými vadami na uvedených vzorcích byly 90 mikrometrové vrypy. Uvedené vzorky byly potom povlečeny silanovým roztokem, který obsahoval tři silany ve stejném hmotnostním podílu. Celková koncentrace silanů byla 10 % hmotnostních ve vodě, přičemž množství každého silanu odpovídalo 3,33 % hmotnostních. Tento vodný roztok obsahoval dostatečné množství kyseliny sírové k tomu, aby hodnota pH byla udržena v rozmezí od 3,0 do 3,4. Do tohoto vodného roztoku byla přidána neiontová povrchově aktivní látka Triton X-102 v množství 0,75 % hmotnostního za účelem zlepšení smáčení. Tento roztok sestával z glycidoxypropyltrimethoxysilanu GPTMO, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO a methakryloxypropyltrimethoxysilanu MPTMO v poměru 1 : 1 : 1.

Pevnost u kontrolních vzorků byla průměrně 45 MPa, zatímco u vzorků ošetřených uvedeným roztokem v poměru jednotlivých uvedených složek 1 : 1 : 1 byla po dvoustupňovém vytvrzení povlaku, které bylo prováděno po dobu 15 minut při teplotě 125 °C, načež následovalo vytvrzování při teplotě 225 °C po dobu 10 minut, průměrně 160 MPa, což znamená asi 3,5 násobné zvýšení pevnosti. V případě použití výše uvedené směsi k vytvoření povlaku na těchto vzorcích byla rovněž zaznamenána dobrá značkovací (nálepkovací) schopnost i přesto, že byl v této směsi obsažen MTMO, který obecně projevuje špatnou značkovací (nálepkovací) schopnost.

P ř í k l a d 8

Podle tohoto příkladu byly použity stejné kontrolní vzorky jako v příkladu 3, přičemž tyto vzorky byly zpevněny za použití roztoku obsahujícího glycidoxypropyltrimethoxysilan GPTMO a 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan CETMO v poměru 1 : 1, jejichž celková koncentrace v roztoku byla rovněž 10 % hmotnostních. Tento roztok obsahoval dostatečné množství kyseliny sírové k tomu, aby byla hodnota pH udržena v rozmezí od 3,0 do 3,4. Vzorky podle tohoto příkladu byly potom tepelně vytvrzovány stejným způsobem jako je to uvedeno v příkladu 3. Pevnost zpracovaných vzorků byla zvýšena na 118 MPa, přičemž jejich pevnost před zpracováním, neboli počáteční pevnost, byla 45 MPa, což znamenalo asi 2,6 násobné zvýšení pevnosti.

P ř í k l a d 9

Podle tohoto příkladu byly na stěnách lahví z jantarového skla vytvořeny stejné vady jako je uvedeno

v příkladu 3. Průměrná hodnota tlaku, při kterém dojde k protržení, byla u těchto vzorků s vadami 1,9 MPa. Tyto lahve opatřené vadami byly potom ošetřeny silanem, přičemž bylo použito roztoku obsahujícího 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethyltrimethoxysilanu CETMO o koncentraci 10 % hmotnostních. Průměrná hodnota pevnosti při protržení byla zvýšena u ošetřených kontrolních vzorků s vadami na 3,2 MPa, což představuje zvýšení o 68 % oproti kontrolním vzorkům s vadami.

P ř í k l a d 10

Podle tohoto příkladu byly standardní lahve o hmotnosti 0,304 kilogramu opatřeny vrypy stejným způsobem jako je to uvedeno v příkladech 3 a 9. Průměrná hodnota tlaku při protržení u těchto lahví byla 1,9 MPa. Tyto vzorky byly potom opatřeny povlakem a vytvrzeny, přičemž k vytvoření povlaku bylo použito roztoku obsahujícího stejné složky jako je uvedeno v příkladu 7 v poměru 1 : 1 : 1. Průměrná pevnost při protržení byla u těchto vzorků zvýšena z hodnoty u kontrolního vzorku 1,9 MPa na hodnotu 3,5 MPa u ošetřených vzorků.

P ř í k l a d 11

Podle tohoto provedení byly lehké lahve o hmotnosti 0,304 kilogramů opatřeny vrypy stejným způsobem jako je uvedeno shora, přičemž potom byl na povrch těchto lahví aplikován povlak za použití roztoku obsahujícího 10 % hmotnostních 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO, viz. příklad 9. Průměrná hodnota při protržení byla u kontrolních lahví opatřených vrypy 1,5 MPa. Po aplikování povlaku postřikem a po následném vytvrzení povlaku, které

bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladu 3, byla hodnota průměrného tlaku při protržení zvýšena na 2,6 MPa.

P ř í k l a d 12

Podle tohoto příkladu byly lehké lahve, ve stavu v jakém byly získány, o hmotnosti 0,304 kilogramu povlečeny roztokem obsahujícím 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethyltrimethoxysilan CETMO o koncentraci 10 % hmotnostních. Pevnost v protržení byla u kontrolních vzorků 1,6 MPa. Vzorky opatřené povlakem a vytvrzené měly průměrnou hodnotu pevnosti při protržení 3,0 MPa.

P ř í k l a d y 13 až 16

Podle těchto příkladů byly vzorky tabulového sodno-vápenatého skla opatřeny na svém povrchu 50 mikrometrovými vrypy, které byly vytvořeny Vickersovým diamantovým rydlem, přičemž tyto vrypy představovaly povrchové vady materiálu, což bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladu 1. Tyto vzorky byly testovány na pevnost ve vzpěru pomocí upínadla se soustředným prstencem. Průměrná hodnota pevnosti těchto nepovlečených vzorků byla 69 MPa.

P ř í k l a d 13

Podle tohoto příkladu byla použita suspenze MPTMO, t. zn. methakryloxypropyltrimethoxysilanu, která byla připravena přidáním tohoto silanu do vody okyselené na hodnotu pH 2,5 pomocí vhodné kyseliny, jako je například kyselina sírová H_2SO_4 , za vzniku vodné směsi o koncentraci 10 % hmotnostních. Potom bylo do tohoto roztoku přidáno

0,5 % hmotnostního povrchově aktivní látky Triton X-102 a tato kompozice byla ponechána stárnout po dobu 24 hodin při teplotě místnosti. Při této teplotě místnosti a po ponechání této kompozice po dobu 24 hodin zkondenzovaly oligomery, které se fázově oddělily a vytvořily suspenzi. Tato suspenze byla potom aplikována nakapáváním na oblast s vadami a vzniklá vrstva byla potom tepelně vytvrzována po dobu 15 minut při teplotě 125 °C, přičemž následovalo UV vytvrzování. Průměrná pevnost tohoto tabulového skla byla 223 MPa.

P ř í k l a d 14

Podle tohoto příkladu byla použita suspenze methakryloxypropylmethyldiethoxysilanu MPMDEO o koncentraci 10 % hmotnostních, která byla připravena stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 10, ovšem s tím rozdílem, že bylo použito v této suspenzi povrchově aktivní látky o koncentraci 1 % hmotnostní. Tato suspenze byla potom aplikována nakapáváním na tabulové sklo a získaný povlak byl vytvrzován po dobu 15 minut při teplotě 125 °C, načež následovalo vytvrzování při teplotě 225 °C po dobu 10 minut. Pevnost těchto ošetřených vzorků tabulového skla byla průměrně 143 MPa.

P ř í k l a d 15

Podle tohoto příkladu byla použita suspenze obsahující 10 % hmotnostních směsí dimethyltetramethoxydisiloxanu a methakryloxypropylmethyldiethoxysilanu MPMDEO v poměru 1 : 1, která byla připravena stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 10, s tím rozdílem, že k úpravě hodnoty pH na 3,5 byla použita kyselina octová a kromě toho nebyla

použita žádná povrchově aktivní látka. Takto získaný vzorek byl potom podroben dvojímu vytvrzování, což bylo provedeno stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 14. Vzorky tabulového skla ošetřené shora uvedeným způsobem měly průměrnou pevnost 193 MPa.

P ř í k l a d 16

Podle tohoto provedení byla použita suspenze obsahující 10 % hmotnostních směsi di-terc.-butoxydiacetoxysilanu (DBDAS) a methakryloxypropylmethyldiethoxysilanu MPMDEO v poměru 1 : 1, která byla připravena stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 14, s tím rozdílem, že k úpravě hodnoty pH na 3,5 bylo použito kyseliny sírové H_2SO_4 a dále bylo použito přídavku 0,025 % hmotnostního povrchově aktivní látky Triton X-102. Takto získaný vzorek byl potom podroben dvoustupňovému vytvrzování, což bylo provedeno stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 12. Vzorky tohoto tabulového skla ošetřené shora uvedeným způsobem měly průměrnou pevnost 152 MPa.

P ř í k l a d 17

Podle tohoto příkladu byly vzorky tabulového sodno-vápenatého skla opatřeny na svém povrchu 50 mikrometrovými vrypy, které byly vytvořeny Vickersovým diamantovým rydlem, přičemž tyto vrypy představovaly povrchové vady materiálu. Potom byly tyto vzorky tabulového skla testovány na pevnost ve vzpěru v upínadle se soustředným prstencem, přičemž jejich průměrná pevnost odpovídala 69 MPa. Potom byl připraven roztok obsahující 10 % hmotnostních DBAS, t. zn. di-terc.-butoxy-

diacetoxysilanu ve vodě, jehož hodnota pH byla upravena kyselinou octovou na 3,5. Tento roztok byl potom nanášen nakapáváním na vzorky plochého tabulového skla a tyto vzorky byly potom tepelně vytvrzovány po dobu 15 minut při teplotě 125 °C. Pevnost takto vytvrzených vzorků byla průměrně 133 MPa.

P ř í k l a d 18

Podle tohoto příkladu byly vzorky plochého tabulového skla ošetřeny stejným způsobem jako v příkladu 17. Podle tohoto provedení byl použit roztok obsahující 10 % hmotnostních GPTMO, t. zn. glycidoxypropyltrimethoxysilanu, ve vodě, přičemž hodnota pH tohoto roztoku byla upravena na 3,5 pomocí kyseliny sírové H_2SO_4 . Tento roztok byl potom skladován při teplotě místnosti po dobu dvou týdnů, načež byl nanesen nakapáváním na uvedené desky s povrchovými vadami a potom bylo provedeno vytvrzení takto vytvořeného povlaku, které bylo nejdříve prováděno po dobu 15 minut při teplotě 125 °C a potom po dobu 10 minut při teplotě 225 °C. Vzorky tabulového skla ošetřené shora uvedeným způsobem měly průměrně pevnost 219 MPa.

P ř í k l a d 19

Podle tohoto příkladu byly vzorky sodno-vápenatého tabulového skla opatřeny vrypy, provedenými kruhovým diamantovým rydlem, přičemž vznikly snadno patrné povrchové vady. Tyto vzorky byly potom testovány na pevnost ve vzpěru v upínadle se soustředným prstencem, přičemž průměrná hodnota této pevnosti odpovídala 43 MPa.

Potom byl připraven vodný roztok obsahující 30 % hmotnostních CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethyltrimethoxysilan, přičemž hodnota pH tohoto vodného roztoku byla upravena na 3,5 za pomoci kyseliny sírové H_2SO_4 . Tento roztok byl potom nanesen nakapáváním na uvedené tabulové vzorky s povrchovými vadami, načež byla takto nanesená vrstva vytvrzena, což bylo prováděno při teplotě 125 °C po dobu 15 minut a potom při teplotě 225 °C po dobu 10 minut. Průměrná pevnost takto ošetřených vzorků byla 61 MPa.

P ř í k l a d 20

Podle tohoto příkladu byly vzorky tabulového sodno-vápenatého skla opatřeny na svém povrchu 50 mikrometrovými vrypy, které byly vytvořeny Vickersovým diamantovým rydlem, přičemž tyto vrypy představovaly povrchové vady materiálu. Potom byly tyto vzorky tabulového skla testovány na pevnost ve vzpěru v upínadle se soustředným prstencem, přičemž jejich průměrná pevnost odpovídala 69 MPa. Potom byl připraven roztok obsahující 10 % hmotnostních N-(3-triethoxysilylpropyl)-4-hydroxybutyramidu HBTEO ve vodě, jehož hodnota pH byla 9,5. Tento roztok byl potom nanášen nakapáváním na vzorky plochého tabulového skla a nanesené vrstvy byly potom tepelně dvoufázově vytvrzovány, nejdříve po dobu 15 minut při teplotě 125 °C a potom po dobu 10 minut při teplotě 225 °C. Pevnost takto vytvrzených vzorků byla po tomto ošetření průměrně 266 MPa.

P ř í k l a d 21

Podle tohoto příkladu byly vzorky tabulového sodno-vápenatého skla opatřeny 50 mikrometrovými vrypy, které byly vytvořeny Vickersovým diamantovým rydlem, přičemž tyto vrypy představovaly vady materiálu. Tyto vzorky byly potom testovány na pevnost ve vzpěru v upínadle se soustředným prstencem, přičemž bylo zjištěno, že jejich průměrná pevnost je 69 MPa.

Tyto vzorky tabulového skla byly potom opatřeny povlakem, který byl aplikován nakapáváním nezředěného MPTMO, t. zn. methakryloxypropyltrimethoxysilanu, přičemž aplikovaná vrstva byla potom vytvrzena tak, že byly tyto vzorky vedeny třikrát UV vytvrzovací aparaturou pracující s energetickou hladinou 5,3 joulů/čtvereční centimetr při každém průchodu. Průměrná pevnost takto ošetřených vzorků byla zvýšena na 104 MPa.

P ř í k l a d 22

Podle tohoto příkladu byly vzorky tabulového sodno-vápenatého skla opatřeny vrypy stejným způsobem jako je uvedeno v příkladu 21 a potom byly tyto vzorky opatřeny povlakem pyrolyticky ukládaného oxidu cíničitého SnO_2 o tloušťce 15 nm. Tyto vzorky byly potom žíhány za účelem odstranění zbytkových napětí. Kontrolní vzorky s povlakem oxidu cíničitého měly pevnost asi 83 MPa.

Uvedené vzorky s povlakem oxidu cíničitého SnO_2 byly potom ošetřeny roztokem MTMO, t. zn. methyltrimethoxysilanu, o koncentraci 10 % hmotnostních, což bylo provedeno stejným způsobem jako v příkladech 3 a 4, čímž se jejich pevnost

zvýšila na 210 MPa.

P ř í k l a d 23

Podle tohoto příkladu byly vzorky tabulového sodno-vápenatého skla opatřeny na svém povrchu přibližně 50 mikrometrovými vrypy, které byly vytvořeny Vickersovým diamantovým rydlem, přičemž tyto vrypy představovaly povrchové vady materiálu. Potom byly tyto vzorky tabulového skla testovány na pevnost ve vzpěru v upínadle se soustředným prstencem, přičemž jejich průměrná pevnost odpovídala 69 MPa. Potom byl připraven roztok obsahující 10 % hmotnostních 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilanu (DMPTMO) ve vodě, jehož hodnota pH byla upravena na 3,5. Takto připravený roztok byl potom ponechán stát po dobu dvou hodin při teplotě místnosti, přičemž jeden podíl tohoto roztoku byl použit k nanesení nakapáváním na vzorky uvedeného skla s vadami. Tyto vzorky byly potom vytvrzovány po dobu 15 minut při teplotě 125 °C a potom po dobu 10 minut při teplotě 225 °C. Průměrná pevnost takto ošetřených vzorků byla 88 MPa. Analýzou roztoku DMPTMO, provedenou metodou ^1H nukleární magnetické rezonance (NMR), bylo zjištěna přítomnost pouze $-\text{CH}(\text{OCH}_3)_2$ skupiny v silantriolu jako signál při 4,41 (triplet) ppm.

Druhý podíl uvedeného stejného roztoku byl ponechán stát po dobu 192 hodin při teplotě místnosti a potom byl použit k nanesení nakapáváním na jiné vzorky skla s vadami, načež byly tyto vzorky s povlaky vytvrzeny, což bylo provedeno stejným způsobem jako je uvedeno shora. Průměrná pevnost těchto vzorků plochého skla byla 256 MPa. Analýzou uvedeného roztoku metodou NMR byla zjištěna přítomnost skupin $-\text{CH}(\text{OH})(\text{CH}_3)$, $-\text{CH}(\text{OH})_2$ a $-\text{CHO}$ v silantriolu

v rovnováze s přibližným relativním výskytem v poměru
4 : 4 : 2 při signálech 4,55 (triplet), 4,90 (triplet)
a 9,63 (singlet) ppm.

P ř í k l a d 24

Podle tohoto provedení byla testovány lahve na lince pro manipulaci s lahvemi následujícím způsobem. Před ošetřením bylo 120 lahví o hmotnosti 0,45 kilogramu, které sloužily jako nádoby pro nápoje, testováno tlakovou zkouškou, přičemž bylo použito tlakové testovací AGR rampy. Průměrná hodnota pevnosti při protržení byla 2,9 MPa, přičemž procentuální podíl lahví, které byly protrženy při tlaku menším než 2,1 MPa, bylo 15 %. Postup ošetření těchto lahví byl proveden tak, že na lahve byl aplikován postřík roztoku podle uvedeného vynálezu (konkrétně roztoku obsahujícího CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyl-trimethoxysilanu), načež bylo provedeno tepelné vytvrzení povlaku při teplotě 230 °C nebo lépe po aplikování povlaku standardním způsobem za studena. Potom bylo 120 lahví ošetřených shora uvedeným postupem testováno na pevnost v protržení, což bylo provedeno stejným způsobem jako je uvedeno shora, přičemž průměrná hodnota této pevnosti při protržení byla 3,4 MPa, což znamená zvýšení pevnosti o 16 %, přičemž procentuální podíl lahví, které byly protrženy při tlaku nižším než 2,1 MPa, bylo 6 % (pokles o 57 %).

P ř í k l a d 25

Podle tohoto provedení byly vzorky plaveného skla opatřeny vrypy Vickersovým rydlem a potom na ně byl nanesen nakapáváním vodný roztok obsahující 10 % hmotnostních

3-ureidopropyltrimethoxysilanu UPTMO, přičemž hodnota pH tohoto roztoku byla 3,4 a dále tento roztok obsahoval 0,05 % povrchově aktivní látky Triton X-102. Takto připravené vzorky byly potom tepelně zpracovávány při teplotě 125 °C po dobu 15 minut a potom při teplotě 225 °C po dobu 10 minut. Hodnota pevnosti ve vzpěru při testu se soustředným prstencem byla následující :

vzorky bez povlaku : 66,1 MPa,
vzorky s povlakem : 176 MPa.

P ř í k l a d 26

Podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 25 s tím rozdílem, že použitým silanem byl 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethan. Pevnost ve vzpěru při testu se soustředným prstencem byla v tomto provedení u kontrolních vzorků 79,8 MPa. Po aplikování povlaku a vytvrzení byla průměrná pevnost při testu se soustředným prstencem 136 MPa.

P ř í k l a d 27

Podle tohoto příkladu byl znovu opakován postup podle příkladu 26 s tím rozdílem, že tepelné zpracovávání sestávalo pouze ze zahřívání při teplotě 125 °C po dobu 15 minut. Hodnota průměrné pevnosti byla zvýšena z hodnoty 79,8 MPa na 164 MPa po vytvoření povlaku na vzorcích a jeho vytvrzení.

P ř í k l a d 28

Podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 25 s tím rozdílem, že použitým silanem byl

1,2-bis(3-trimethoxysilylpropoxy)ethan BTMOPE, který byl připraven následujícím postupem.

Allylbromid (v množství 0,7 molu) byl přidán po kapkách během intervalu 1,5 hodiny k promíchávané směsi obsahující 0,33 molu ethylenglykolu, 1,25 molu 50 %-ního vodného roztoku hydroxidu sodného a 0,025 molu tributylmethyllumoniumchloridu. Takto získaná směs byla potom zahřívána při teplotě v rozmezí od 80 do 90 °C po dobu 12 hodin. Dále byla tato směs ochlazena na teplotu 25 °C, přičemž se oddělila vodná fáze, která byla odvedena. Organická fáze byla zředěna 5 objemy ethyletheru, promyta nasyceným roztokem chlořidu sodného a usušena síranem sodným. Potom byl destilací za sníženého tlaku oddělen 1,2-bis(allyloxy)ethan (BAOE), jehož teplota varu byla 89 až 90 °C při 6,665 kPa.

Potom byla směs obsahující 0,075 molu BAOE a 50 mikrolitrů divinylplatinového komplexu v xylenu (Huls America, cat. # PC072) zahřáta na teplotu 85 °C. K této promíchávané směsi byl potom po kapkách přidán trimethoxysilan v množství 0,160 molu (Aldrich Chem. Co.), což bylo provedeno v intervalu 2 hodin pod inertní atmosférou. Takto získaná směs byla potom promíchávána při teplotě 85 °C po dobu 2 hodin a potom byla oddestilována za sníženého tlaku. Vzniklý BTMOPE byl oddělen jako frakce s teplotou varu v rozmezí od 135 do 136 °C při 33,3 Pa. Pevnost vzorků zjišťovaná testem se soustředným prstencem se zvýšila u těchto vzorků z hodnoty 69,9 MPa (vzorky bez povlaku) na hodnotu 201 MPa (vzorky s povlakem a po vytvrzení).

P ř í k l a d 29

Podle tohoto příkladu byl opakován postup podle příkladu 27 s tím rozdílem, že bylo použito silanu podle příkladu 28. Pevnost vzorků s povlakem, které byly vytvrzeny, byla průměrně 208,0 MPa, zatímco u kontrolních vzorků byla průměrná hodnota pevnosti 69,9 MPa.

P ř í k l a d 30

Podle tohoto příkladu bylo použito roztoku obsahujícího 5 % hmotnostních CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu, který obsahoval 0,025 % hmotnosti povrchově aktivní látky Triton X-102, přičemž do tohoto roztoku bylo přidáno 0,5 % hmotnostního barviva Celestine Blue (CAS # 1562-90-9). Tento roztok byl potom aplikován ve formě spraye na lahve pro nápoje o hmotnosti 0,45 kilogramu, přičemž bylo použito 2,0 gramů roztok/lahev. Povlaky na lahvích byly potom tepelně zpracovávány po dobu 33 sekund v infračervené peci při teplotě 700 °C. Lahve s tímto povlakem měly stejnoměrný modrý povlak.

P ř í k l a d 31

Podle tohoto příkladu byl k roztoku obsahujícímu 10 % hmotnostních CETMO, t. zn. 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethyltrimethoxysilanu a 0,05 % hmotnostního povrchově aktivní látky Triton X-102 přidáno 1 % hmotnostní látky Uvinul MS-40 (od firmy BASF Corp.) a 1 % hmotnostní látky Tinopal CBS-X. Tento roztok byl potom aplikován ve formě spraye na vzorky plochého tabulového skla. Tyto vzorky byly potom tepelně vytvrzeny, což bylo provedeno stejným způsobem

jako v příkladu 25. Tloušťka konečného povlaku byla 0,9 mikrometrů. U těchto vzorků byla potom zjišťována UV propustnost před aplikací povlaku a po aplikaci povlaku a jeho vytvrzení. Získané výsledky jsou uvedeny v následující tabulce :

Vzorek	% propustnost při	
	$\lambda = 340 \text{ nm}$	$\lambda = 380 \text{ nm}$
vzorek bez povlaku	89	90
vzorek s vytvrzeným povlakem	5	27

P ř í k l a d 32

Podle tohoto příkladu byla připravena silanová směs následujícím způsobem.

Při teplotě místnosti byly v plastické nádobě spojeny jeden gram látky Nafion 50, což je perfluorovaná kyselá pryskyřice, 2 gramy (což odpovídá 0,0085 molu) GPTMO, t. zn. glycidoxypropyltrimethoxysilanu, a 2 gramy (což představuje 0,11 molu) deionizované vody. Po 15 minutách byl přidán další podíl vody v množství 91,9 gramu společně s 3 gramy (což představuje 0,017 molu) MTEO (což je methyltriethoxysilan) a 0,1 gramu povrchově aktivní látky Triton X-102, čímž bylo získáno celkem 100 gramů roztoku.

Tato formulace (stará 1 hodinu a 20 dní) byla potom aplikována postřikem na lahve o hmotnosti 0,45 kilogramu ze simulované jednominutové linky o povrchové teplotě 55 °C

(použito AGR linkového simulátoru). Tyto lahve byly potom vytržovány při průměrné povrchové teplotě 225 °C po dobu 30 sekund. U takto ošetřených lahví se pevnost při testu na protržení zvýšila o 51 %, respektive o 71 % oproti neošetřeným kontrolním lahvím.

Na povrch těchto lahví byly potom aplikovány nálepky o hmotnosti 0,6 gramu (které měly čtyři rohy) s lepidlem o hmotnosti 0,6 gramu. Lepidlo bylo potom ponecháno usadit, což probíhalo po dobu 16 hodin (přes noc) při teplotě místnosti. Tyto nálepky byly potom odstraňovány čtyřmi pokusy (to znamená, že byla vyvinuta snaha ručně odloupnout nálepku na každém rohu až se část této nálepky odtrhla), přičemž bylo zjištěno, že u těchto lahví bylo dosaženo 75 až 80 %-ního udržení nálepky (porušení soudržnosti nálepky s lahví). Pro porovnání byl proveden test s formulací o stáří 1 hodina obsahující 5 gramů MTEO, to znamená methyltrimethoxysilanu, a 0,1 gramu povrchově aktivní látky Triton X-102, která byla aplikována stejným způsobem na stejný typ lahví, přičemž nebylo zaznamenáno žádné udržení nálepky (žádná soudržnost).

P ř í k l a d 33

Podle tohoto provedení byly testovány obdélníkové vzorky z oxidu hlinitého (aluminy) na třibodové ohýbačce za účelem zjištění schopnosti kompozice podle uvedeného vynálezu zpevnit tyto vzorky. Polovina z těchto aluminových vzorků ($n = 6$) byla testována jako kontrolní vzorky za použití testovacího zařízení Instron v uspořádání s třibodovým ohybem. Druhá polovina těchto vzorků byla opatřena vrstvou, která byla aplikována postřikem směsi obsahující 10 % hmotnostních CETMO, to znamená

2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu, dále 0,025 % hmotnostních povrchově aktivní látky Triton X-102 a 0,025 % hmotnostních látky RP-40 (získané od firmy T.H. Goldschmidt, SRN), přičemž tato vrstva byla potom tepelně vytvrzena dvoustupňovým způsobem (15 minut při teplotě 125 °C, po kterém následovalo vytvrzování po dobu 10 minut při teplotě 225 °C). U kontrolních vzorků byla zjištěna pevnost 160,65 MPa, zatímco u ošetřených vzorků byla zjištěna pevnost 194,44 MPa. Tento výsledek představuje zvýšení pevnosti o 21 %.

Vzhledem k výsledkům, uvedeným v patentu Spojených států amerických č. 4 891 241, autor Hashimoto a kol., viz. porovnávací příklady 1, 2 a 3, které jsou uvedeny ve sloupci 25, řádky 27 až 29, kde se uvádí, že nebylo zjištěno žádné zvýšení pevnosti v případě, kdy se použijí pouze silany jako povlaková kompozice, se stupeň zvýšení pevnosti u testovaných vzorků dosažený postupem podle vynálezu jeví jako zcela neočekávatelný. Jak již bylo uvedeno výše, nepoužívá se při tomto postupu podle vynálezu žádné dodatečné zpracování, jako je to uváděno v patentu Hashimota a kol., přičemž se zlepšení pevnosti u takto ošetřených skleněných vzorků zvýšilo dvakrát nebo vícekrát v porovnání s neošetřenými kontrolními vzorky a současně jsou pozorované výkyvy v pevnosti relativně malé. Dosažené zvýšení pevnosti podle uvedeného vynálezu je zejména překvapující s ohledem na zjištěné výsledky uváděné v citovaném patentu Spojených států amerických, jehož autorem je Hashimoto a kol., které jsou uvedeny ve sloupci 5, řádky 36 a dále, kde se uvádí, že ošetření povrchu substrátu samotnými siloxany nepostačuje k tomu, aby bylo dosaženo zlepšení pevnosti, takže je nutno k dosažení požadovaného zpevnění substrátu použít polymerního povlaku.

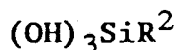
V rámci řešení podle uvedeného vynálezu je možno provádět různé modifikace a obměny, které budou pracovníkům pracujícím v daném oboru zřejmé z uvedeného popisu a praktických příkladů. Popis a příklady tohoto vynálezu jsou pouze příkladné, přičemž nijak neomezují jeho rozsah, který je dán následujícími patentovými nároky.

Číslo 101110	Doslo 21.11.95
-----------------	-------------------

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob zpevňování křehkého oxidového substrátu, vyznačující se tím, že zahrnuje následující stupně :

(a) povlečení křehkého substrátu z oxidového materiálu vodným roztokem obsahujícím kompozici na bázi silanu, která v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo, přičemž tato kompozice na bázi silanu během hydrolyzování v tomto vodném roztoku odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém R^2 představuje organofunkční skupinu, a

(b) vytvrzování tohoto povlaku za vzniku transparentní vrstvy na křehkém substrátu z oxidového materiálu,

přičemž výše uvedená skupina R^2 v této kompozici na bázi silanu se zvolí tak, aby :

(i) se dosáhlo podstatného zlepšení pevnosti uvedeného křehkého substrátu z oxidového materiálu, který má na svém povrchu uvedený vytvrzený povlak, v porovnání s pevností křehkého substrátu z oxidového materiálu před aplikací tohoto povlaku, a

(ii) aby uvedený vytvrzený povlak neovlivňoval nepříznivým způsobem nálepkovací schopnost tohoto křehkého oxidového substrátu.

2. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedená skupina R^2 se vybere ze souboru zahrnujícího glycidoxypropylovou skupinu, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethylovou skupinu, 3,3-dimethoxypropylovou skupinu, 3-ureidopropylovou skupinu, hydrolyzované formy těchto skupin a jejich směsi.

3. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedenou organofunkční skupinou je zbytek hydrolyzovatelného silanu.

4. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že nálepkovací schopnost tohoto křehkého substrátu z oxidového materiálu je větší než asi 50 % při testu na odlupování nálepky.

5. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že nálepkovací schopnost tohoto křehkého substrátu z oxidového materiálu je větší než asi 60 % při testu na odlupování nálepky.

6. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že tímto křehkým oxidovým materiálem je sklo.

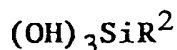
7. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že během vytvrzování uvedená kompozice na bázi silanu chemicky reaguje s křehkým oxidovým substrátem.

8. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že tato kompozice na bázi silanu dále obsahuje přinejmenším jednu z látek vybraných ze souboru zahrnujícího mazivo, barvivo, fluorescenční činidlo a/nebo UV blokátor.

9. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že dále zahrnuje stupeň aplikování vrstvy kovového oxidu na křehký oxidový substrát provedený před stupněm (a).

10. Způsob zpevňování křehkého oxidového substrátu, vyznačující se tím, že zahrnuje následující stupně :

(a) povlečení křehkého substrátu z oxidového materiálu vodným roztokem obsahujícím kompozici na bázi silanu, která v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo, přičemž tato kompozice na bázi silanu během hydrolyzování v tomto vodném roztoku odpovídá obecnému vzorci :



a

(b) vytvrzování tohoto povlaku za vzniku transparentní vrstvy na křehkém substrátu z oxidového materiálu,

přičemž výše uvedená skupina R^2 v této kompozici na bázi silanu se zvolí tak, aby :

(i) se dosáhlo podstatného zlepšení pevnosti uvedeného křehkého substrátu z oxidového materiálu, který má na svém povrchu uvedený vytvrzený povlak, v porovnání s pevností křehkého substrátu z oxidového materiálu před aplikací tohoto povlaku, a

(ii) aby byla takto získaná podstatně zlepšená pevnost substrátu z oxidového materiálu vyplývající z aplikace vytvrzeného povlaku na tomto substrátu měla odolnost proti vlhku přinejmenším asi 50 %.

11. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že skupinou R^2 je vinylová nebo methylová skupina.

12. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že tímto křehkým oxidovým materiálem je sklo.

13. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že během vytvrzování uvedená kompozice na bázi silanu chemicky reaguje s křehkým oxidovým substrátem.

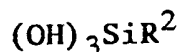
14. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že tato kompozice na bázi silanu dále obsahuje přinejmenším jednu z látek vybraných ze souboru zahrnujícího mazivo, barvivo, fluorescenční činidlo a/nebo UV blokátor.

15. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že dále zahrnuje stupeň aplikování vrstvy kovového oxidu na křehký oxidový substrát provedený před stupněm (a).

16. Způsob podle nároku 10, vyznačující se tím, že uvedenou organofunkční skupinou je zbytek hydrolyzovatelného silanu.

17. Způsob zpevňování skleněné nádoby, vyznačující se tím, že zahrnuje následující stupně :

(a) povlečení povrchu skleněné nádoby vodným roztokem obsahujícím kompozici na bázi silanu, která v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo, přičemž tato kompozice na bázi silanu během hydrolyzování v tomto vodném roztoku odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém R^2 představuje organofunkční skupinu, a

(b) vytvrzování tohoto povlaku za vzniku transparentní vrstvy na povrchu skleněné nádoby,

přičemž výše uvedená skupina R^2 v této kompozici na bázi silanu se zvolí tak, aby :

(i) se dosáhlo podstatného zlepšení pevnosti uvedené skleněné nádoby, která má na svém povrchu uvedený vytvrzený povlak, v porovnání s pevností křehkého substrátu z oxidového materiálu před aplikací tohoto povlaku, a

(ii) aby uvedený vytvrzený povlak neovlivňoval

nepříznivým způsobem nálepkovací schopnost této skleněné nádoby.

18. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že uvedenou organofunkční skupinou je zbytek hydrolyzovatelného silanu.

19. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že uvedená skupina R^2 se vybere ze souboru zahrnujícího glycidoxypropylovou skupinu, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)-ethylovou skupinu, 3,3-dimethoxypropylovou skupinu, 3-ureidopropylovou skupinu, hydrolyzované formy těchto skupin a jejich směsi.

20. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že nálepkovací schopnost tohoto křehkého substrátu z oxidového materiálu je větší než asi 50 % při testu na odlupování nálepky.

21. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že nálepkovací schopnost tohoto křehkého substrátu z oxidového materiálu je větší než asi 60 % při testu na odlupování nálepky.

22. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že hodnota pH uvedené kompozice na bázi silanu se pohybuje v rozmezí od 1,5 do 11.

23. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že tato kompozice na bázi silanu je obsažena v uvedeném vodném roztoku v koncentraci v rozmezí od 1 % do 99 %.

24. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že uvedenou kompozicí na bázi silanu je směs 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu, povrchově aktivní látky a okyselené vody.

25. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že pevnost skleněné nádoby bez povlaku je v rozmezí od 69 kPa do 4,137 MPa.

26. Způsob podle nároku 17, vyznačující se tím, že tloušťka stěny uvedené skleněné nádoby je v rozmezí od 0,1 do 6 milimetrů.

27. Křehká nádoba z oxidového materiálu povlečená silanem, vyznačující se tím, že je tvořena :

(a) křehkou nádobou z oxidového materiálu,

(b) transparentní vrstvou zpolymerovaného zesíťného siloxanu, vytvrzeného na povrchu této křehké nádoby z oxidového materiálu, přičemž tento zpolymerovaný zesíťný siloxan je vytvořen z vodné kompozice na bázi silanu, která v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo, a tato látka je vybrána ze souboru zahrnujícího methakryloxypropyltrimethoxysilan (MPTMO), glycidoxypropyltrimethoxysilan (GPTMO), vinyltrimethoxysilan (VTMO), 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilan (CETMO), methyltrimethoxysilan (MTMO), 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilan (DMPTMO), 3-ureidopropyltrimethoxysilan, 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethan, 1,2-bis(3-trimethoxysilylpropoxy)ethan, 5,6-epoxyhexyltrimethoxysilan (EHTMO), amid kyseliny N-(trimethoxysilylpropyl)maleinové, hydrolyzované formy

těchto sloučenin a směsi těchto sloučenin.

28. Křehká nádoba podle nároku 27, vyznačující se tím, že touto nádobou je skleněná lahev.

29. Křehká nádoba podle nároku 28, vyznačující se tím, že tloušťka stěny této skleněné lahve je v rozmezí od 0,1 do 6 milimetrů.

30. Křehká nádoba podle nároku 27, vyznačující se tím, že dále obsahuje nálepku na svém povrchu s transparentní vrstvou zpolymerovaného zesíťného siloxanu.

31. Křehká nádoba podle nároku 30, vyznačující se tím, že nálepkovací schopnost tohoto povrchu je větší než asi 60 % při testu na odlupování nálepky.

32. Křehká nádoba podle nároku 27, vyznačující se tím, že dále obsahuje vrstvu kovového oxidu mezi vnější vrstvou této nádoby a transparentní vrstvou zpolymerovaného zesíťného siloxanu.

33. Křehká nádoba podle nároku 27, vyznačující se tím, že dále obsahuje vrstvu maziva na povrchu vrstvy ze zpolymerovaného zesíťného siloxanu.

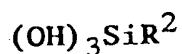
34. Křehká nádoba podle nároku 33, vyznačující se tím, že dále obsahuje nálepku na povrchu povlaku maziva.

35. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že uvedená kompozice na bázi silanu představuje směs methyltrimethoxysilanu MTMO a hydrolyzovaného 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO, nebo

směs methyltrimethoxysilanu MTMO, hydrolyzovaného 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO a hydrolyzovaného glycidoxypropyltrimethoxysilanu GPTMO, nebo směs hydrolyzovaného 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO a hydrolyzovaného glycidoxypropyltrimethoxysilanu GPTMO, nebo směs vinyltrimethoxysilanu VTMO a hydrolyzovaného 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO nebo směs hydrolyzovaného 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilanu DMPTMO a hydrolyzovaného 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO.

36. Způsob obnovení pevnosti křehkého substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že zahrnuje následující stupně :

(a) povlečení křehkého substrátu z oxidového materiálu vodným roztokem obsahujícím kompozici na bázi silanu, která v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo, přičemž tato kompozice na bázi silanu během hydrolyzování v tomto vodném roztoku odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém R^2 představuje organofunkční skupinu, a

(b) vytvrzování tohoto povlaku za vzniku transparentní vrstvy na křehkém substrátu z oxidového materiálu,

přičemž výše uvedená skupina R^2 v této kompozici na bázi silanu se zvolí tak, aby :

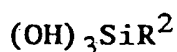
(i) se dosáhlo podstatného obnovení pevnosti uvedeného křehkého substrátu z oxidového materiálu, který má na svém povrchu uvedený vytvrzený povlak, v porovnání s pevností křehkého substrátu z oxidového materiálu před aplikací tohoto povlaku, a

(ii) aby uvedený vytvrzený povlak neovlivňoval

nepříznivým způsobem nálepkovací schopnost tohoto křehkého oxidového substrátu.

37. Způsob částečného nebo úplného zacelení vad povrchu pod vlivem napětí, vyznačující se tím, že zahrnuje následující stupně :

(a) povlečení povrchu pod vlivem napětí vodným roztokem obsahujícím kompozici na bázi silanu, která v podstatě neobsahuje organické rozpouštědlo, přičemž tato kompozice na bázi silanu během hydrolyzování v tomto vodném roztoku odpovídá obecnému vzorci :



ve kterém R^2 představuje organofunkční skupinu, a

(b) vytvrzování tohoto povlaku za vzniku transparentní vrstvy na křehkém substrátu z oxidového materiálu,

přičemž výše uvedená skupina R^2 v této kompozici na bázi silanu se zvolí tak, aby :

(i) se dosáhlo podstatného zlepšení pevnosti uvedeného povrchu pod vlivem napětí, který má uvedený vytvrzený povlak, v porovnání s pevností povrchu pod vlivem napětí před aplikací tohoto povlaku, a

(ii) aby uvedený vytvrzený povlak neovlivňoval nepříznivým způsobem nálepkovací schopnost tohoto povrchu pod vlivem napětí.

38. Způsob podle nároku 37, vyznačující se tím, že uvedeným povrchem pod vlivem napětí je křehký substrát z oxidového materiálu.

39. Způsob podle nároku 37, vyznačující se tím, že uvedeným povrchem pod vlivem napětí je skleněná nádoba.

40. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje směs 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO a vinyltrimethoxysilanu VTMO.

41. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje směs 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO a methyltrimethoxysilanu MTMO.

42. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje směs glycidoxypropyltrimethoxysilanu GPTMO, 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO a methyltrimethoxysilanu MTMO.

43. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje směs glycidoxypropyltrimethoxysilanu GPTMO a 2-(3,4-epoxycyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO.

44. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje 3-ureidopropyltrimethoxysilan UPTMO.

45. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethan.

46. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje 1,2-bis(3-trimethoxysilylpropoxy)ethan.

47. Kompozice vhodná jako povlak na křehkém substrátu z oxidového materiálu, vyznačující se tím, že obsahuje směs 3,3-dimethoxypropyltrimethoxysilanu DMPTMO a 2-(3,4-epoxy-cyklohexyl)ethyltrimethoxysilanu CETMO.

48. Způsob podle nároku 1, vyznačující se tím, že kompozice na bázi silanu se aplikuje na křehký substrátu z oxidového materiálu při teplotě v rozmezí od asi 80 °C do asi 100 °C k vytvoření difuzního vzhledu během vytvrzování.

Zastupuje :

Dr. Miloš Všetečka