



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪ Gesuchsnummer: 12643/76

⑬ Inhaber:  
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven  
(NL)

⑫ Anmeldungsdatum: 06.10.1976

⑭ Erfinder:  
Cornelis Jan Gerritsma, Eindhoven (NL)  
Adrianus Ambrosius Johannes Bluekens,  
Eindhoven (NL)  
Aloysius Michael Josephus Maria Spruijt,  
Eindhoven (NL)  
Johannes Leo Antonius Maria Heldens,  
Eindhoven (NL)  
Petrus Jacobus Maria Peters, Eindhoven (NL)

⑭ Patent erteilt: 15.07.1981

⑮ Vertreter:  
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑮ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.07.1981

⑯ Verfahren zur Herstellung eines aus Glasteilen bestehenden zusammengesetzten Körpers.

⑰ Die Glasteile bestehen aus oxidischem Glas und weisen mindestens eine höchstens 300 Å dicke Oberflächenschicht auf, die eine Zusammensetzung mit einem Unterschuss an netzwerkbildenden und/oder netzwerkändernden Ionen im Verhältnis zu den Sauerstoffionen auf. Die zum Aneinanderheften der Glasteile verwendete Folie besteht aus Polyäthylen, hat eine Dicke von 5 bis 100 µm und ist durch Behandlung mit einem Oxidationsmittel an der Oberfläche modifiziert. Die Glasteile werden mittels der Folie bei einer Temperatur zwischen 125 und 250°C und einem Druck von mindestens 5 g/mm<sup>2</sup> miteinander verbunden. Das Verfahren lässt sich zur Herstellung von Küvetten für Anzeigeeinrichtungen oder für die Spektralphotometrie sowie zur Herstellung von Präparathaltern für die Mikroskopie anwenden. Die durch das Verfahren erzielte Verbindung der Glasteile ist chemisch beständig und widersteht thermischen Belastungen.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines aus Glasteilen bestehenden zusammengesetzten Körpers, bei welchem die Teile mit Hilfe einer Folie aus thermoplastischem Material aneinandergeheftet werden, dadurch gekennzeichnet, dass die Teile mittels einer Folie aus Polyäthylen mit einer Dicke zwischen 5 und 100  $\mu\text{m}$ , die durch Behandlung mit einem Oxidationsmittel an der Oberfläche modifiziert ist, bei einer Temperatur zwischen 125 und 250  $^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von mindestens 5 g/mm<sup>2</sup> miteinander verbunden werden, wobei die Teile aus oxidischem Glas bestehen und mindestens eine Oberflächenschicht der Teile mit einer Dicke von höchstens 300  $\text{\AA}$  eine Zusammensetzung mit einem Unterschuss an netzwerkbildenden und/oder netzwerkändernden Ionen im Verhältnis zu den Sauerstoffionen aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Unterschuss dadurch erhalten wird, dass die aus Glas mit einem hohen Alkaligehalt bestehenden Teile in Lauge hydrolysiert und die netzwerkbildenden und netzwerkändernden Ionen an der Oberfläche gegen Wasserstoffionen durch Behandlung mit einer Lösung von einer oder mehreren Säuren ausgetauscht werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aus Glas mit einem höheren Na<sub>2</sub>O-Gehalt bestehenden Teile durch Behandlung in einer feuchten SO<sub>2</sub>-Atmosphäre und Spülen mit Wasser an ihrer Oberfläche arm an Na<sup>+</sup> gemacht werden.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die vorbehandelte Polyäthylenfolie oder das Glas ausserdem mit einem Silan behandelt wird.

5. Durch das Verfahren nach Anspruch 1 hergestellter zusammengesetzter Körper.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines aus Glasteilen bestehenden zusammengesetzten Körpers und auf den durch dieses Verfahren hergestellten Körper.

Aus der deutschen Offenlegungsschrift 2 331 414 ist ein derartiger Körper bekannt, der aus Glasteilen und einem dazwischenliegenden thermoplastischen Material besteht, das die Oberflächen dieser Glasteile benetzt und zwischen diesen Teilen eine Verbindung herstellt.

Dieses thermoplastische Material kann aus einem polymeren Stoff, wie Polycarbonat, Polymethylmetakrylat, Polybutylenterephthalat usw., bestehen.

Es stellt sich in der Praxis heraus, dass die erhaltene Verbindung aber hohe Anforderungen in bezug auf chemische Beständigkeit und thermische Belastung nicht erfüllen kann. Die Haftung ist im allgemeinen nicht sehr gross; Platten, die mit Hilfe von Polyäthylen aneinander geheftet sind, können mit einem scharfen Gegenstand leicht wieder voneinander getrennt werden. Sogar in kaltem Wasser löst sich eine solche Verbindung verhältnismässig leicht ab.

Nach der Erfindung werden Glasteile mit Hilfe von Polyäthylenfolie mit einer Dicke zwischen 5 und 100  $\mu\text{m}$  derart aneinander geheftet, dass an sie sehr hohe Anforderungen gestellt werden können. So ist die Verbindung, abhängig von der Glasart, gegen einen Dauerversuch während 100 bis 200 Stunden beständig, der aus Zyklen von 30 Minuten Abkühlung auf -20  $^{\circ}\text{C}$  und 120 Minuten Erhitzung in siedendem Wasser besteht.

Nach der Erfindung werden Teile mittels einer Polyäthylenfolie, die durch Behandlung mit einem Oxidationsmittel an der Oberfläche modifiziert ist, bei einer Temperatur zwischen

125 und 250  $^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von mindestens 5 g/mm<sup>2</sup> miteinander verbunden, wobei die Teile aus oxidischem Glas bestehen und mindestens eine Oberflächenschicht der Teile mit einer Dicke von höchstens 300  $\text{\AA}$  eine Zusammensetzung mit einem Unterschuss an netzwerkbildenden und/oder netzwerkändernden Ionen im Verhältnis zu den Sauerstoffionen aufweist. Die Untersuchungen, die zu der Erfindung geführt haben, haben ergeben, dass Gläser mit einem hohen Gehalt an netzwerkbildenden Oxiden (SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) von etwa 10 mehr als 80 Mol.% bereits Natur von aus einer Oberflächenzusammensetzung mit einem Mangel an netzwerkändernden Ionen in bezug auf die Sauerstoffionen im Vergleich zur Masse des betreffenden Glasteiles haben. Es stellte sich heraus, dass daher Gläser dieser Art, z. B. Quarzglas und andere Hartgläser, z. B. vom Borsilikattyp, ohne weiteres mittels oberflächlich modifizierten Polyäthylens haftend miteinander verbunden werden konnten. Der atomare Anteil von Metall ist in der Oberflächenschicht etwa die Hälfte dieses Anteils in der Masse des Glases. Die Oberflächenzone, in der dieser Unterschuss 20 auftritt, ist nur einige zehn  $\text{\AA}$  dick, und der Unterschuss verringert sich von aussen nach innen.

In Gläsern, wie Kalkglas, die einen grossen Anteil an Alkali- und Erdalkalimetalloxiden enthalten, tritt ein derartiger Unterschuss an Metallionen nicht auf. Diese Gläser können 25 denn auch an sich nicht mit Hilfe von Polyäthylenfolie miteinander verbunden werden. Durch an sich bekannte Massnahmen kann aber ein Unterschuss an Metallionen in einer Oberflächenschicht auch in Gläsern dieser Art hervorgerufen werden. Durch solche Massnahmen, wie Behandlung mit starker 30 Lauge (pH > 10) und anschliessenden Austausch von Metallionen gegen H<sup>+</sup> durch Berührung mit einer Lösung einer Säure oder eine Behandlung, die darin besteht, dass der Glasteil einige Zeit mit feuchter schwefeldioxidhaltiger Luft in Berührung gehalten wird (deutsche Patentschrift 1 156 946), können 35 die Teile mittels oberflächlich modifizierten Polyäthylens nach der Erfindung haftend miteinander verbunden werden.

Nach einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemässen Verfahrens werden die Oberflächen des vorbehandelten Polyäthylens und/oder die einen Unterschuss an Metallionen aufweisende Glasoberfläche mit einem Silan behandelt, dadurch, dass diese Verbindung mit z. B. der Struktur RSiX<sub>3</sub>, wobei R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub> und X Halogen oder OR'



45 ist, wobei R' = Alkyl, vorzugsweise Methyl, Äthyl oder Propyl ist, in Wasser auf der Glasoberfläche oder in der Gasphase hydrolysiert wird. Dann werden Verbindungen vom Typ RSiX<sub>(3-n)</sub>(OH)<sub>n</sub> erhalten, wobei n = 1, 2 oder 3 ist, die eine noch stabilere 50 Haftung zwischen dem Glas und dem Polyäthylen bewirken. Dies hat eine grosse Verlängerung der Lebensdauer der Verbindung, vor allem in einer feuchten Umgebung, zur Folge.

Mit Hilfe moderner physikalischer Analyseverfahren, z. B. sekundärer Ionenmasspektroskopie (SSIMS), kann die Zusammensetzung des Glases in einer Oberflächenschicht von nur einigen zehn  $\text{\AA}$  bestimmt werden. Zur Illustrierung folgen nun die Analyseergebnisse für zwei Typen von Gläsern, und zwar ein Borsilikatglas der Zusammensetzung in Gew. %:

60	(2)	SiO <sub>2</sub>	78,9	K <sub>2</sub> O	1,2
		B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,4	MgO	0,3
		Na <sub>2</sub> O	3,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7

und ein Kalkglas der Zusammensetzung in Gew. %:

65	(4)	SiO <sub>2</sub>	68,0	BaO	2,0
		Na <sub>2</sub> O	16,8	MgO	3,9
		K <sub>2</sub> O	1,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6
		CaO	5,7		

Von diesen Gläsern wurden Analysen gemacht:  
 a) von einem Schnitt über die gesamte Tiefe der Glasprobe;  
 b) von der Oberfläche auf etwa 50 Å Tiefe;  
 c) von der Oberfläche nach Behandlung während einer Stunde in 1N KOH 50°C;

d) von der Oberfläche nach Behandlung während einer Stunde in einem Gemisch von 1:1:2 (in Volumenanteilen) aus  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,43$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84$ ) und Wasser.

5

Glaszusammensetzungen	(2) a	b	(4) a	b, c	d
Si	24,6	14,2	23,6	16,8	8,8
Na	3,0	2,3	11,3	18,5	11,6
K	0,5	1,8	0,4	1,1	1,1
Ca			2,1	1,3	0,9
B	7,8	3,8			
Al	0,6	0,3			
Mg	0,015	0,018			
O (berechnet)	Rest	Rest	Rest	Rest	Rest
Sauerstoff/Metall	1,7	3,4	1,4	1,4	2,9
freies OH pro Metall an Oberfläche*		1,7		0	1,5

\* freie OH-Gruppen/Metall an der Oberfläche

Polyäthylen kommt in verschiedenen Abarten vor, d.h. vorwiegend in Form von Ketten mit starken Verzweigungen oder vielerlei Zwischenformen, wobei der Polymerisationsgrad und die Polymerisationsweise verschieden sein können. Bei den üblichen Herstellungsprozessen unterscheidet man den «Niederdruckprozess» und den «Hochdruckprozess», die näherungsweise Produkte mit hoher Dichte bzw. Produkte mit niedriger Dichte ergeben. Versuche im Rahmen der Erfindung zeigten, dass beide Arten in dieser Hinsicht gleichwertig sind.

Das Verfahren nach der Erfindung lässt sich zur Herstellung von Küvetten für «Displays» oder für Spektrophotometrie oder für die Herstellung von Präparathaltern für Mikroskopie verwenden.

Die Erfindung wird nachstehend an Hand einiger Beispiele näher erläutert.

### Beispiel 1

Zwei Platten aus Kalkglas der Zusammensetzung (4), wie oben erwähnt, wurden zunächst während einer Stunde in einer wässrigen 1N KOH-Lösung von 50°C und dann ebenfalls während einer Stunde in einem Gemisch von  $\text{HNO}_3$  ( $d = 1,43$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84$ ) und Wasser im Volumenverhältnis 1:1:2 bei einer Temperatur von 60°C behandelt.

Polyäthylenfolie mit einer Dicke von 20  $\mu\text{m}$  wurde durch Kontakt mit Aceton von 20°C während 2 Minuten entfettet, dann in entmineralisiertem Wasser gespült und danach getrocknet. Die Folie wurde anschliessend während einer Minute mit einer Lösung von 60°C in Berührung gehalten, die 85 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2,5 Gew.-% Kaliumbichromat und 12,5 Gew.-% Wasser enthielt, und dann gespült. Danach wurde die Folie mit einer Lösung von 0,2 Gew.-%  $\gamma$ -Aminopropyltriäthoxysilan in Wasser in Berührung gebracht, die dadurch hydrolysiert wurde, und dann bei 50°C getrocknet.

Schliesslich wurden die beiden Glasplatten mit dazwischenliegender Folie unter einem Druck von 1,2  $\text{kg}/\text{cm}^2$  und Erhitzung auf 160°C während 8 Minuten zusammen gehalten. Es wurde eine hochtransparente Verbindung erhalten. Die Abschiebekraft, die durch tangentiale Verschiebung bei 25°C bestimmt wurde, betrug 160  $\text{kg}/\text{cm}^2$  haftender Oberfläche. Nach einigen Wochen stabilisierte sich die Haftung auf einem Wert von 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  Oberfläche. In einem Dauerversuch während eines Jahres unter Zimmerbedingungen oder einem Dauerversuch mit einer relativen Feuchtigkeit von 100% und einer Temperatur von  $55 \pm 3^\circ\text{C}$  während 16 Stunden und von 20°C während 8 Stunden wurde keine messbare Änderung der Haftung festgestellt.

Ein vergleichbares Ergebnis wurde mit Glasplatten erzielt mit der Zusammensetzung in Gew.-% (1):

$\text{SiO}_2$	70,3	$\text{BaO}$	2,8
$\text{Na}_2\text{O}$	9,0	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,2
$\text{K}_2\text{O}$	7,4	$\text{Sb}_2\text{O}_3$	0,6
$\text{CaO}$	9,7		

### Beispiel 2

Zwei Glasplatten mit der Zusammensetzung (2) in Gew.-%:

$\text{SiO}_2$	78,9	$\text{K}_2\text{O}$	1,2
$\text{B}_2\text{O}_3$	14,4	$\text{MgO}$	0,3
$\text{Na}_2\text{O}$	3,5	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1,7

wurden zunächst dadurch entfettet, dass sie 5 Minuten lang mit einer 1%igen Lösung eines Na-Salzes eines sekundären Alkylsulfats in Berührung gehalten und dann 1 Stunde lang in 1N KOH von 50°C gehalten, gespült und anschliessend getrocknet wurden.

Polyäthylenfolie mit einer Dicke von 20  $\mu\text{m}$  wurde, wie im vorhergehenden Beispiel, ebenfalls entfettet und dann während 5 Minuten in einer Lösung von 60°C gehalten, die 52,5 Gew.-%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d = 1,84$ ), 5,5 Gew.-%  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und 42,5 Gew.-%  $\text{H}_2\text{O}$  enthielt, gespült und eine halbe Stunde lang bei 50°C getrocknet. Die Glasplatten wurden mit zwischengelegter Folie unter einem Druck von 1,2  $\text{kg}/\text{cm}^2$  zusammengehalten und das Ganze wurde 6 Minuten lang auf 160°C erhitzt. Es wurde eine hochtransparente Verbindung erhalten. Bei 25°C können die Platten erst mit einer Kraft von 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  haftender Oberfläche dadurch voneinander getrennt werden, dass die Platten in tangentialer Richtung verschoben werden.

Die Platten wurden einem Dauerversuch unterworfen, der darin bestand, dass sie 30 Minuten lang bei -20°C in Luft und 120 Minuten lang in siedendem Wasser gehalten wurden. Nach 80 solcher Zyklen war die Verbindung noch immer intakt.

Auch ein Dauerversuch, der während eines Jahres unter Zimmerbedingungen durchgeführt wurde, beeinflusste die Abschiebekraft bei tangentialer Belastung nicht.

Wenn das Glas nach diesem Beispiel völlig auf die im vorhergehenden Beispiel beschriebene Weise behandelt, d.h. nach der KOH-Behandlung mit einem Säuregemisch in Berührung gehalten wird, beträgt die erhaltene tangentiale Zugfestigkeit 260  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

### Beispiel 3

In diesem Beispiel wurde eine Anzahl Glasplatten mit der folgenden Zusammensetzung in Gew.-% als Ausgangsmaterial gewählt:

Probe	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	BaO	MgO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
G 28	64,7	23,1	5,5	2,8					3,9		
Kalkglas (4)	68,0		16,8	1,0	5,7	2,0	3,9		2,6		
Bleiglas (5)	57,0		8,0	4,5	0,1		0,2	28,5	1,4	0,3	
BK 7 (6)	69,0	10,0	9,0	8,3		3,4				0,3	
Quarzglas (7)	99,6								0,4		

Sämtliche Platten (zwei jeder Zusammensetzung) wurden durch Kontakt mit 1 N KOH während einer Stunde bei 60°C entfettet. Nur die Kalkglasplatten (4) wurden nach Entfettung einige Zeit in feuchter schwefeldioxidhaltiger Luft zusammengehalten und dann gespült.

Polyäthylenfolie mit einer Dicke von 20  $\mu\text{m}$  wurde durch zweiminutiges Spülen in Aceton von 20°C entfettet, dann in entmineralisiertem Wasser gespült, während 5 Minuten in einer Lösung von 60°C behandelt, die 52,5 Gew. % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (d = 1,84), 5,5 Gew. % Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> und 42 Gew. % Wasser enthielt, mit Wasser gespült und während einer halben Stunde bei 50°C getrocknet.

Jeweils zwei Glasplatten der gleichen Art wurden mit Folie unter einem Druck von 1,2 kg/cm<sup>2</sup> zusammengehalten und das Ganze wurde 8 Minuten lang auf 160°C erhitzt. Es wurde in allen Fällen eine hochtransparente Verbindung erhalten.

10 Die tangentiale Abschiebekraft beträgt für alle Kombinationen etwa 160 kg/cm<sup>2</sup> haftender Oberfläche, bei 25°C gemessen. Nach einem 50-stündigem Dauerversuch in Wasser von 100°C fällt dieser Wert auf etwa 85 kg/cm<sup>2</sup> ab.

15 Wenn die Folie auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise mit Silan behandelt wird, fällt der Wert für die Abschiebekraft nach dem genannten Dauerversuch nur auf 100 kg/cm<sup>2</sup> ab.

Die verschiedenen Kombinationen wurden auch dem Dauerversuch unterworfen, der 30 Minuten in Luft von -20°C und 120 Minuten in siedendem Wasser durchgeführt wurde.

20 Bei Quarzglas löste sich nach 80 Zyklen die Verbindung ab, bei G 28 (3) nach 60 Zyklen, bei Bleiglas (5) nach 50 Zyklen, bei BK 7 (6) nach 70 Zyklen und beim Kalkglas (4), das auf die obenbeschriebene Weise in SO<sub>2</sub> behandelt war, gleichfalls nach 70 Zyklen.

25