



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 03 C 17/23

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

636 067

②① Gesuchsnummer:	999/80	⑦③ Inhaber:	M & T Chemicals Inc., Greenwich/CT (US)
⑥② Teilgesuch von:	11850/75		
②② Anmeldungsdatum:	12.09.1975		
③⑩ Priorität(en):	18.09.1974 US 507074	⑦② Erfinder:	William A. Larkin, Morristown/NJ (US)
②④ Patent erteilt:	13.05.1983		
④⑤ Patentschrift veröffentlicht:	13.05.1983	⑦④ Vertreter:	Patentanwaltsbureau Isler & Schmid, Zürich

⑤④ Verfahren zum Auftragen von Stannioxid-Ueberzügen auf Glasoberflächen.

⑤⑦ Zur Verbesserung der Stoss- und Abriebfestigkeit von Glasoberflächen werden fein verteilte flüssige oder verdampfte Alkylzinntrihalogenide auf eine Glasoberfläche aufgetragen, die eine Temperatur von 450 bis 600°C aufweist. Die Zinnverbindung wird hierbei zu Stannioxid pyrolysiert. Die nicht pyrolysierte Verbindung kann sodann isoliert und zurückgewonnen werden. Zur Herabsetzung des Reibungskoeffizienten von Glasoberflächen kann ein derartiger Überzug angebracht und anschliessend bei 250°C oder darunter mit einem natürlichen Wachs oder einem synthetischen Polymer überzogen werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Auftragen eines Überzuges aus Stannoxid auf eine Glasoberfläche, bei welchem die Oberfläche mit einer fein verteilten flüssigen oder mit einer verdampften Zinnverbindung in Berührung gebracht wird, während die Glasoberfläche bei einer Temperatur zwischen 450 und 600°C gehalten wird, worauf die Zinnverbindung pyrolysiert wird zur Bildung von Stannoxid, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinnverbindung aus der Gruppe bestehend aus organischen Zinntrihalogeniden der allgemeinen Formel $R\text{SnX}_3$ ausgewählt wird, in welcher R einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und X Chlor, Brom, Jod oder Fluor bedeutet.

2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zinnverbindung aus der Gruppe bestehend aus Methyl-, Butyl- und Octylzinntrihalogeniden ausgewählt ist.

3. Verfahren nach Patentanspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Trihalogenide Trichloride sind, z.B. Butylzinntrichlorid.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-pyrolysierte Zinnverbindung isoliert und zurückgewonnen wird.

5. Verfahren nach Patentanspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die nicht-pyrolysierte Zinnverbindung isoliert und zurückgewonnen wird, indem man diese Zinnverbindung mit Wasser zusammenbringt und eine wässrige Lösung bildet und anschliessend die Zinnverbindung aus der wässrigen Lösung abtrennt.

6. Anwendung des Verfahrens nach Patentanspruch 1 zur Herabsetzung des Reibungskoeffizienten von Glasoberflächen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Glasoberfläche auf einer Temperatur zwischen 450 und 600°C hält, während man eine fein verteilte flüssige oder eine verdampfte organische Zinntrihalogenid-Verbindung der Formel $R\text{SnX}_3$, in welcher R einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und X Chlor, Brom, Jod oder Fluor bedeutet, aufbringt, und die Glasoberfläche auf einer Temperatur von 250°C oder darunter gehalten wird, während auf die Glasoberfläche ein Überzug aus einem natürlichen Wachs oder einem synthetischen Polymer aufgebracht wird.

7. Anwendung nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das synthetische Polymer aus der Gruppe bestehend aus Polyäthylen, oxidiertem Polyäthylen, Copolymeren eines Polyoxyalkylens oder veräthertem Polyoxyalkylens und eines Dialkylpolysiloxans, Copolymeren von Vinylestern oder Estern von äthylenisch ungesättigten Verbindungen, Vinylalkoholpolymeren, Polyurethanen und Maleinsäureanhydridcopolymeren ausgewählt wird.

8. Anwendung nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R Methyl, Butyl oder Octyl ist.

9. Anwendung nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass X Chlor ist.

10. Anwendung nach Patentanspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Trihalogenid Butylzinntrichlorid ist.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein verbessertes Verfahren zum Auftragen von Stannoxid-Überzügen auf Glas.

Filme aus verschiedenen Metalloxiden werden auf Glasbehälter aufgebracht, um deren Stoss- und Abriebfestigkeit zu verbessern. Die Oxide ergeben einen harten, haltbaren Überzug auf der äusseren Oberfläche des Behälters, welcher Überzug kratzfest ist. Metalloxide wurden ferner verwen-

det, um durchsichtige dekorative oder elektrisch leitende Überzüge auf Glas zu bilden. Leitfähige Überzüge sind besonders nützlich in der elektronischen Industrie.

Es ist bekannt, dass dünne Überzüge von Stannoxid, einem bevorzugten Glasüberzugsmaterial, auf Glasoberflächen aufgebracht werden können, indem das erhitzte Glas einer verdampften Zinnverbindung ausgesetzt wird. Die Zinnverbindung wird oft kurz nachdem das Glas geformt wurde, aufgebracht, und die Temperatur des Glases liegt zwischen etwa 370 und 815°C (700 bis 1500°F). Bei diesen Temperaturen wird die Zinnverbindung praktisch sofort, nachdem sie mit dem erhitzten Glas in Berührung getreten ist, in Stannoxid umgewandelt. Die Zinnverbindung kann als Dampf oder als fein verteilter Spray, welcher eine solubilisierbare Zinnverbindung enthält, auf das Glas aufgetragen werden.

Eine Anzahl organischer oder anorganischer Zinnverbindungen wurden als geeignete Vorläufer beschrieben, welche sich leicht zu Stannoxid zersetzen, wenn sie auf erhitzte Glasgegenstände, insbesondere Behälter, aufgebracht werden. Das US-Patent Nr. 3 420 693 erwähnt, dass die zersetzbare Zinnverbindung entweder organisch oder anorganisch sein kann. Diese Klasse ist so breit, dass sie Verbindungen umfasst, welche aus einem oder mehreren der nachfolgend beschriebenen Gründe unbefriedigend sind.

Die im US-Patent Nr. 3 414 429 beschriebenen Zinnverbindungen, welches Patent ebenfalls ein Verfahren zum Auftragen von Metalloxid-Überzügen für Glasbehälter betrifft, umfassen anorganische Stannihalogenide, wie Stannichlorid, und organische Zinnderivate von Carbonsäuren, welche vorzugsweise mehr als 8 Kohlenstoffatome enthalten. Diese anorganischen Stannihalogenide hydrolysieren leicht in Gegenwart von Spuren von Feuchtigkeit, welche in der umgebenden Luft vorhanden sind, unter Bildung von stark korrosiven Produkten. Besondere Vorkehrungen müssen daher getroffen werden, um Gesundheitsschädigungen des die Überzugsvorrichtung bedienenden Personals herabzusetzen. Da nur eine kleiner Prozentsatz der in die Überzugskammer eingeführten Zinnverbindung auf dem Endprodukt vorhanden ist und die Instabilität der Halogenide erschweren, wenn nicht verunmöglichen, den restlichen Teil wirksam zurückzugewinnen und in den Prozess zurückzuführen, werden die Halogenide als unwirtschaftlich zur Verwendung als Überzugsvorläufer betrachtet, wenn sie aufgrund von Kosten und Wirkung begutachtet werden.

Organische Zinnderivate von Carbonsäuren sind unbefriedigende Überzugsvorläufer wegen ihrer Neigung, sich bei den in der Überzugskammer herrschenden Temperaturen zu Stannoxid und der entsprechenden Säure zu zersetzen. Wie oben erwähnt, enthalten bevorzugte Säuren mehr als 8 Kohlenstoffatome und sind bei Zimmertemperatur fest. Sobald sie die Überzugskammer verlassen würden die Säuren beginnen sich zu verfestigen und sich in den kühleren Teilen der Glasüberzugsvorrichtung niederschlagen. Zusätzlich zu der erforderlichen Unterhaltarbeit, um die angesammelte Säure zu entfernen, tritt der Umstand, dass diese Materialien leicht brennen und daher eine beträchtliche Brandgefahr darstellen.

Der weite Bereich des oben genannten US-Patentes Nr. 3 420 693 umfasst Verbindungen, welche aus dem einen oder anderen Grund ungeeignete Vorläufer für die Verwendung zum «Hot end»-überziehen von Glas sind. Einige organische Zinnverbindungen, welche 2 oder 3 Kohlenstoffatome enthalten, sind so giftig oder weisen einen derart unangenehmen Geruch auf, dass ihre Verwendung nicht in Frage kommt, insbesondere für ein Glasüberzugsver-

fahren in kommerziellem Massstab. Andere Zinnverbindungen ergeben keine annehmbaren Überzüge, wobei die Gründe hierfür noch nicht vollständig aufgeklärt sind.

Zahlreiche organische Zinnverbindungen, einschliesslich der oben genannten Carbonsäurederivate, weisen einen niederen Zinngehalt auf im Vergleich zu anorganischen Stannihalogeniden, wie z.B. Stannichlorid. Verhältnismässig grosse Mengen dieser Verbindungen wären daher erforderlich, um ein gegebenes Gewicht an Zinnoxid abzuscheiden, wodurch die Verfahrenskosten erhöht werden.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Beschaffung eines wirtschaftlich günstigen Verfahrens für das «Hot end»-Überziehen von Glas mit Stannioxyd.

Es wurde nun gefunden, dass organische Trihalogenide der allgemeinen Formel $RSnX_3$ pyrolysiert werden können unter Bildung von annehmbaren Stannioxyd-Überzügen auf erhitzten Glasoberflächen. Der nicht-umgesetzte Anteil an Zinnverbindung kann sodann mit Wasser in Berührung gebracht werden unter Bildung einer Lösung oder Dispersion, welche die Zinnverbindung enthält. Die organische Zinnverbindung kann leicht aus der wässrigen Schicht durch Destillation oder Zusatz gewisser anorganischer Salze zurückgewonnen werden.

Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zum Auftragen eines Überzuges aus Stannioxyd auf eine erhitzte Glasoberfläche, bei welchem die Oberfläche mit einer fein verteilten flüssigen oder einer verdampften Zinnverbindung in Berührung gebracht wird, worauf die Zinnverbindung zu Stannioxyd pyrolysiert wird. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet dass man die Zinnverbindung auswählt aus organischen Zinntrihalogeniden der allgemeinen Formel $RSnX_3$, in welcher R einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und X Chlor, Brom, Jod oder Fluor bedeutet.

Die Erfindung ist besser verständlich unter Berücksichtigung der beiliegenden Zeichnung, welche schematisch und beispielhaft den Ablauf der verschiedenen Stufen des vorliegenden Verfahrens zum Überziehen von Glasoberflächen darstellt.

Das flüssige oder feste organische Zinntrihalogenid, welches in einem geeigneten, luftdichten Reservoir 1 gelagert wird, fliesst in eine erhitzte Kammer 2, in welcher eine Verdampfung des Halogenides stattfindet. Der Fluss der organischen Zinnverbindung zu der geheizten Kammer wird mit Hilfe eines Regelorgans (nicht dargestellt) reguliert. Die Temperatur innerhalb des Erhitzers wird auf etwa 150°C gehalten, je nach dem Siedepunkt des organischen Zinnhalogenides. Der verdampfte oder fein verteilte Spray von organischer Zinnverbindung wird in einem Luftstrom, erzeugt durch ein Gebläse 3 mitgerissen und in die Überzugskammer 4 eingeführt. Die Fliessgeschwindigkeit des Luftstromes liegt zwischen 0,6 und 1,2 m³ pro Stunde (25 bis 50 Kubikfuss pro Stunde). Ein Teil des organischen Zinntrihalogenides tritt mit dem erhitzten Glasbehälter 5 oder einer anderen Glasoberfläche in der Überzugskammer in Berührung. Die Glasgegenstände werden in die Überzugskammer und aus derselben heraus mit Hilfe eines geeigneten Fördermittels (nicht dargestellt) verbracht. Die Glasoberfläche weist eine Temperatur zwischen 450 und 600°C auf. Bei diesen Temperaturen wird das organische Zinnhalogenid, welches mit der Oberfläche des Glases in Berührung kommt, in Stannioxyd umgewandelt. Ein Gemisch aus Luft und dem nicht umgewandelten organischen Zinntrihalogenid kann gewünschtenfalls aus der Überzugskammer mit einem Gebläse (nicht dargestellt) durch eine Ausgangsleitung 6 entfernt werden, welche einen elektrostatischen Precipitator 7 oder eine andere geeignete Vorrichtung zur Abtrennung von Gasen aus flüssigen oder

festen Materialien aufweist. Der Gasstrom durchläuft einen Abgasdurchlauf 8 und wird in die Atmosphäre entlassen. Die festen und flüssigen Komponenten, welche die Überzugskammer verlassen, können in einer Auffangvorrichtung 9 zurückgewonnen werden. Mittel zur Rückführung des wiedergewonnenen Materials zum Reservoir können auf Wunsch vorhanden sein, wie dies durch die gestrichelten Linien in der Zeichnung angedeutet ist.

Die organischen Zinnhalogenide, welche verwendet werden, um die verbesserten Überzüge zu bilden, weisen die allgemeine Formel $RSnX_3$ auf, in welcher R einen Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und X Chlor, Brom, Jod oder Fluor bedeutet. Beispiele dieser Art von organischen Zinnhalogeniden sind Methylzinntrichlorid, Methylzinntribromid, Methylzinntrijodid, Äthylzinntrifluorid, Propylzinntrichlorid, Butylzinntrifluorid, Hexylzinntrichlorid, Heptylzinntribromid und Octylzinntrichlorid.

Die Chloride werden als Halogenide bevorzugt, weil sie den besten Kompromiss zwischen Zinngehalt und Preis bieten. Viele der am leichtesten erhältlichen organischen Zinntrihalogenide enthalten Methyl-, Butyl- oder Octylreste. Von diesen Verbindungen weisen die Methylzinnverbindungen den höchsten Zinngehalt der organischen Zinntrihalogenide auf und sind wesentlich besser beständig gegen Hydrolyse als die entsprechenden Stannihalogenide. Die letzteren sind derart reaktionsfähig in Gegenwart von nur Spuren von Wasser, dass ihre Wiedergewinnung praktisch unmöglich ist.

Die Butylzinntrihalogenide sind etwas niedriger im Zinngehalt als die entsprechenden Methylzinntrihalogenide, doch bieten die Butylverbindungen den Vorteil eines weniger unangenehmen Geruchs. Sowohl die Methyl- wie die Butylzinntrihalogenide sind löslich in Wasser, doch sind die letzteren aus wässrigen Lösungen zurückgewinnbar. Während die Octylzinntrihalogenide praktisch unlöslich sind in Wasser, bieten sie den Vorteil einer niederen Toxizität im Vergleich zu den vorgenannten Methyl- und Butylhomologen.

Organische Zinntrihalogenide, welchen R in der vorstehenden Formel einen anderen Kohlenwasserstoffrest als Methyl, n-Butyl oder n-Octyl darstellt, können auf Glasbehälter aufgebracht und zu Stannioxyd umgewandelt werden, doch sind diese Verbindungen nicht so wünschenswert wie die Methyl-, n-Butyl- oder n-Octylzinnverbindungen aus Gründen der Kosten, Toxizität, schlechten Geruch und leichter Rückgewinnbarkeit der nicht umgesetzten Verbindung.

Gemäss dem erfindungsgemässen Verfahren wird das organische Zinntrihalogenid verdampft, z.B. unter Verwendung einer geeigneten Heizvorrichtung, und in Berührung mit einem Glasgegenstand gebracht, welcher eine Temperatur zwischen 450 und 600°C aufweist. Die organische Zinnverbindung kann auch in Form eines fein verteilten flüssigen Sprays aufgebracht werden. In einer typischen Vorrichtung wird ein organisches Zinntrihalogenid kontinuierlich aus einem Reservoir zu einer geheizten Kammer zugeführt, welche auf einer Temperatur zwischen 125 und 225°C gehalten wird. Anstelle der geheizten Kammer kann auch ein geheiztes Rohr oder eine geheizte Leitung verwendet werden. Die Verweilzeit der Verbindung in dem Rohr oder der Kammer wird derart reguliert, dass eine praktische vollständige Verdampfung erfolgt.

Das organische Zinnhalogenid wird mit Vorteil aus dem Reservoir in die Heizkammer mit einer Fliessgeschwindigkeit von zwischen 0,227 und 0,454 kg/Stunde unter Verwendung geeigneter Mittel, welche eine Pumpe und Ventile für flüssige Verbindungen einschliessen, eingeleitet. Beför-

derungsmittel vom Schrauben- oder Bandtypus können für den Transport von festen Stoffen verwendet werden.

Ein Strom von trockener Luft oder inertem Gas, z.B. Stickstoff, wird im allgemeinen verwendet, um die verdampfte Verbindung aus der geheizten Kammer zur Überzugszone zu befördern, wo die verdampfte Verbindung die heisse Glasoberfläche berührt und zu Stannioxyd umgewandelt wird. Die Fliessgeschwindigkeit des Gases zwischen der Heizkammer und der Überzugszone beträgt mit Vorteil 0,28 bis 1,21 m³ pro Stunde (10 bis 50 Kubikfuss pro Stunde).

Die Glasgegenstände werden sodann mit Hilfe eines geeigneten Beförderungsmittels durch die Überzugszone geleitet. Vorzugsweise werden die Glasgegenstände überzogen kurz nachdem sie geformt wurden und bevor sie in den Temperofen verbracht werden. Die Temperatur der Glasoberfläche in der Überzugszone liegt oberhalb der Pyrolysetemperatur der organischen Verbindung und zwischen 450 und 600°C. Die Verweilzeit von jedem Gegenstand in der Überzugszone ist genügend lang, um einen Oxidfilm abzuschneiden, d.h. etwa 500 Millimikron Dicke an Material. Dickere Überzüge sind unerwünscht, weil sie dem Glas ein irrisierendes Aussehen verleihen.

In vielen Glasbehandlungsverfahren, wie z.B. dem im US-Patent Nr. 3 498 825 beschriebenen, ist das Aufbringen eines Filmes von Stannioxyd lediglich die erste Stufe eines zweistufigen Verfahrens. Nach dem Überziehen mit Stannioxyd werden die Glasgegenstände durch einen Temperofen geleitet, in welchem sie allmählich auf eine Temperatur von etwa 204°C abgekühlt werden, worauf ein dünner Film aus einem natürlichen oder einem synthetischen Polymer aufgetragen wird. Der Polymer-Überzug ist üblicherweise durchsichtig und verleiht dem Glas hohe Widerstandsfähigkeit gegen Kratzer und Abrieb, selbst nachdem es mit Hydroxidlösungen behandelt wurde.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass wenn ein Überzug eines natürlichen Wachses oder synthetischen organischen Polymer über einen Film aus Stannioxyd, welcher nach dem vorliegenden Verfahren erzeugt wurde, aufgebracht wird, der Reibungskoeffizient des überzogenen Glases wesentlich niedriger liegt als durch Aufbringen des organischen Überzuges auf einen Stannioxyd-Film, wie er unter Verwendung anderer organischer oder anorganischer Zinnverbindungen erzeugt wird, erzielt wird, wie in den folgenden Beispielen dargelegt wird.

Unter den synthetischen Polymerüberzügen, welche auf die Glasgegenstände aufgebracht werden können, sind solche aus Polyäthylen, oxidiertem Polyäthylen, Copolymeren eines Polyoxialkylens oder veräthertem Polyoxialkylens mit einem Dialkylpolysiloxan, wie Dimethylpolysiloxan, Copolymeren, einschliesslich der in der US-Patentschrift Nr. 3 554 787 beschriebenen, in welchen der Hauptbestandteil ein Vinylester, z.B. Vinylacetat, oder ein Ester einer ungesättigten Säure, z.B. Äthylacrylat, Vinylalkoholpolymere, einschliesslich der in der US-Patentschrift Nr. 3 352 707 beschriebenen, Polyurethane, einschliesslich der im US-Patent Nr. 3 407 805 beschriebenen und Maleinsäureanhydridcopolymeren, einschliesslich der in der US-Patentschrift Nr. 3 598 632 beschriebenen. Das organische Überzugspräparat wird üblicherweise aufgebracht, wenn die Glasgegenstände auf einem Fördermittel aus dem «kalten» Ende des Temperofens austreten, unter Verwendung eines geeigneten Mittels, z.B. seitlicher Sprühdüsen. Der Überzug wird im allgemeinen aufgebracht in Form einer Lösung oder Emulsion in einer Menge von zwischen 6,3 bis 63,5 kg / 19,29 m² Fördermittel, welches vor den Sprühdüsen durchläuft.

Ein weiterer Vorteil, welcher die erfindungsgemäss verwendeten organischen Zinntrihalogenide von anderen Vor-

läufern, welche zur Abscheidung von Stannioxyd-Filmen auf Glaswaren verwendet wurden, unterscheidet, ist die verhältnismässige Leichtigkeit, mit welcher die nicht umgesetzten Verbindungen aus der Überzugskammer zurückgewonnen werden können. Nur etwa 5% oder weniger der organischen Zinnverbindung, welche in die Überzugszone eintritt, wird wirklich zu Stannioxyd umgewandelt. Der bisherige Stand der Technik machte keine Vorkehrungen für die Rückgewinnung der nicht umgewandelten Zinnverbindungen. Dies ist verständlich, da eine Klasse von Verbindungen, welche oft zu diesem Zweck verwendet wurde, nämlich die Stannihalogenide, leicht in Gegenwart von nur Spuren von Feuchtigkeit unter Bildung von korrosiven Produkten hydrolysiert werden, welche schwer zurückzugewonnen wären. Andere früherer bekannte Vorläufer sind korrosive Flüssigkeiten oder halbfeste Materialien, welche sich nicht für übliche Rückgewinnungsmethoden eignen. Gemäss der gegenwärtigen Praxis werden die nicht umgewandelten Zinnverbindungen üblicherweise in die Atmosphäre entlassen, zusammen mit dem Gasstrom, welcher zum Transport der verdampften Zinnverbindung verwendet wurde. Dies stellt jedoch eine starke Luftverschmutzung dar, welche vermieden werden kann durch Verwendung der erfindungsgemäss verwendeten organischen Zinntrihalogenide, welche zwischen 1 und 8 Kohlenstoffatomen enthalten. Diese Verbindungen sind entweder flüssig oder sind rückgewinnbar, indem der Gasstrom, welcher die Zinnverbindung enthält, über gekühlte Schlangen oder durch einen Kompressor geleitet wird. Die festen organischen Zinntrihalogenide können vom Trägergas getrennt werden durch Verwendung eines elektrostatischen Precipitators, welcher auch geeignet sein kann für die Rückgewinnung der höher siedenden flüssigen organischen Zinntrihalogenide, wie Monobutylzinntrichlorid.

Die erfindungsgemäss verwendeten organischen Zinntrihalogenide sind nicht leicht durch Wasser hydrolysierbar. Dies ist ein Vorteil für das Überziehen von Glasbehältern, weil es in gewissen Fällen wünschenswert ist, den an die Öffnung des Behälters angrenzenden Bereich frei von Stannioxyd-Abscheidungen zu halten. Eine Methode zur Erreichung dieses Zieles besteht darin, die zu schützende Fläche in einem Luftstrom einzuwickeln, welcher in Fachkreisen als «finish air» bezeichnet wird, während der Behälter einer verdampften Zinnverbindung in der Überzugskammer ausgesetzt wird. Da es schwierig ist, die letzten Spuren von Feuchtigkeit aus dem Luftstrom zu entfernen, könnte die Verwendung der vorliegenden organischen Zinntrihalogenide in einem derartigen Verfahren ein wesentlicher ökonomischer Vorteil sein, da diese nicht zu merklichen Verlusten infolge Hydrolyse der Verbindung führen.

Die folgenden Beispiele zeigen bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung und Verbesserungen, welche das erfindungsgemässe Verfahren gegenüber bisher bekannten Verfahren für das «Hot end»-Überziehen von Glasoberflächen auszeichnen.

Beispiel

Ein Film aus flüssigem Butylzinntrichlorid wurde auf eine Oberfläche von geheizten Glasplatten von 5 × 8 cm aufgebracht, indem man jede Platte während 3 Sekunden einem fein verteiltem Spray der Organozinnverbindung aussetzte, welcher aus der Öffnung einer Sprühdüse austrat. Die Platten wurden in einer Distanz von 30 cm von der Öffnung gehalten. Das Versprühen erfolgte unter Verwendung von komprimierter Luft mit einer Fliessgeschwindigkeit zwischen 7500 und 8000 cm³ pro Minute. Unmittelbar

vor dem Besprühen wurden die Platten während 10 Minuten in einem auf 480°C gehaltenen Ofen erhitzt. Die überzogenen Platten wurden während 5 Minuten auf eine Temperatur von 250°C erhitzt, um das Butylzintrichlorid zu Stannoxid umzuwandeln. Bevor die Platten Gelegenheit zum Abkühlen auf Zimmertemperatur hatten (etwa 210°C) wurden sie mit einer wässrigen Emulsion besprüht, welche durch Verdünnen eines Gemisches, welches 4,2 Teile eines oxidierten Polyäthylens («Polyäthylens 629», von Allied Chemical Company), 0,75 Teilen eines Gemisches von Fettsäuren, welches im allgemeinen als «Tallölfettsäuren» bezeichnet wird, 0,75 Teile Morpholin und 14,3 Teilen Wasser mit 980 Teilen Wasser erzeugt worden war. Die Emulsion wurde aufgebracht unter Verwendung desselben Verfahrens wie für das Aufbringen des Butylzintrichlorides, mit der Ausnahme, dass jede Platte während 5 Sekunden dem Spray ausgesetzt wurde. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurden die überzogenen Platten während 2 Minuten in eine wässrige Lösung von 4 Gewichtsprozent Natriumhydroxid, welche auf einer Temperatur von 60°C ± 4° gehalten wurde, eingetaucht. Diese Behandlung entspricht dem in der Industrie verwendeten Waschzyklus für Getränkeglasflaschen.

Vergleichsbeispiel

Eine Anzahl von Glasplatten von 5 × 8 cm wurden mit Stannoxid nach dem Verfahren des Beispiels überzogen. In diesem Fall war die Zinnverbindung Stannichlorid, welches unter Verwendung einer Sprühdüse mit Dichlordifluormethan als Treibgas anstelle eines Druckluftstromes aufgebracht wurde. Nach dem Erhitzen auf 250°C während 5 Minuten wurden die Platten mit oxidiertem Polyäthylens wie im vorstehenden Beispiel beschrieben überzogen und während 2 Minuten in eine 4 gewichtsprozentige wässrige Natriumhydroxidlösung bei einer Temperatur von 60°C ± 4° eingetaucht.

Untersuchung

Der Reibungskoeffizient der überzogenen Platten aus dem Beispiel und dem Vergleichsbeispiel wurde gemessen unter Verwendung eines im Handel erhältlichen Messgerätes, welches von Visco Tech Company hergestellt wird und das Verfahren ist im Test No. D1894-63 der American Society for Testing of Materials beschrieben. Die zu untersuchende Platte wurde mit der überzogenen Seite nach oben auf einen motorgetriebenen beweglichen Tisch aufgelegt

und mit Klebstreifen festgehalten. Eine Metallplatte von 192 g Gewicht wurde auf die Platte gelegt und mit einem Kraftmesser verbunden, welcher seinerseits an einen unbeweglichen Teil der Testvorrichtung befestigt war. Ein 100 g Gewicht wurde sodann auf die Metallplatte gelegt, wodurch das Totalgewicht (W) auf der Glasplatte 292 g betrug. Der Tisch wurde in Richtung vom Kraftmesser entfernt mit einer Geschwindigkeit von 15,2 ± 0,3 cm pro Minute bewegt und die Ablösung auf dem Messgerät als Kraft (F) in Gramm aufgezeichnet, welche benötigt wird, um die Reibung zwischen der Glasplatte und der Metallplatte zu überwinden. Diese Reibungskraft widerstand der Bewegung der Metallplatte und der zusätzlichen Gewichte über der Oberfläche der überzogenen Glasplatten.

Der Reibungskoeffizient (C_f) wurde unter Verwendung der folgenden Formel berechnet

$$C_f = F_{292}$$

in welcher F die durchschnittliche Ablesung des Kraftmessers bedeutet, welche während des Durchgangs der Metallplatte über der überzogenen Glasplatte beobachtet wurde.

Der durchschnittliche Reibungskoeffizient für 12 Platten, deren Stannoxid-Überzug unter Verwendung von Stannichlorid wie im Vergleichsbeispiel beschrieben erzeugt worden war, betrug 0,199. Der durchschnittliche Reibungskoeffizient der 12 Platten, welche mit Stannoxid überzogen waren, welches von Butylzintrichlorid stammte, betrug 0,123. Der niedrigere Reibungskoeffizient der Glasoberflächen, welche gemäss der vorliegenden Erfindung überzogen worden waren, ist vorteilhaft für jene Anwendungen, in welcher eine Anzahl Gegenstände, wie z.B. Behälter, in Berührung miteinander gehalten werden. Ein niedriger Reibungskoeffizient erhöht die Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb und Zerkratzen während der Handhabung, der Verarbeitung und dem Transport der Behälter, wodurch die Anfälligkeit für Bruch herabgesetzt wird. Dies ermöglicht den Zuführungs- und Abfüllmaschinen, eine grössere Anzahl Flaschen in einem gegebenen Zeitabschnitt zu verarbeiten, indem die Flaschen näher aneinandergestellt werden und die Zuführvorrichtung mit höherer Geschwindigkeit betrieben werden, trotzdem dies die Frequenz und Dauer der Berührung zwischen den Behältern und anderen Oberflächen erhöht, ohne aussergewöhnlich hohen Bruch.

