

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: **78200095.4**

⑤ Int. Cl.2: **C03C17/28, B65D23/08**

㉔ Anmeldetag: **13.07.78**

㉓ Priorität: **14.07.77 DE 2731776**

⑦ Anmelder: **VEBA-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT,**
Pawikerstrasse 30, D-4680 Gelsenkirchen-Buer (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **24.01.79**
Patentblatt 79/2

⑦② Erfinder: **Gras, Rainer, Dr., An der Ziegelei 91, D-4690**
Herne 2 (DE)
Schnurbusch, Horst, Dr., Overwegstrasse 36, D-4690
Herne 1 (DE)

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **BE CH DE FR GB LU NL**

⑦④ Vertreter: **Kniess, Friedrich, Dr et al, ZA-Gewerbliche**
Schutzrechte Postfach 28400 Herzogstrasse 28,
D-4690 Herne 2 (DE)

⑤④ **Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen sowie mit einer Schutzschicht überzogene Glasflaschen.**

⑤⑦ Gegenstand ist ein Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen, insbesondere Glasflaschen, mit einer transparenten duroplastischen Schutzschicht von mehr als 50 Mikron durch Auftragen von Massen aus Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen und üblichen Zusätzen, wobei man zunächst die reine Glasoberfläche mit einer wässrigen oder alkalischen Silanschlichte behandelt, trocknet und anschliessend mit einer Masse aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten oder deren Umsetzungsprodukte mit Wasser im Molverhältnis von $2:\leq 1$ und einem trifunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Polyester eines mittleren Molgewichtes von 300–1400 aus ω -Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen mit mindestens 4 C-Atomen beschichtet und härtet.

Als Diisocyanat ist Isophorondiisocyanat oder Addukte davon besonders geeignet. Der trifunktionelle, hydroxylgruppenhaltige Polyester kann z. T. durch einen entsprechenden bifunktionellen Polyester ersetzt sein. Die Härtung wird bei 150–240° C, insbesondere 180–210° C, durchgeführt.

Durch das Verfahren wird die Streuung von Glaspartikeln beim Bersten verhindert, so dass Glassplitter in der Schutzschicht verbleiben.

EP 0 000 420 A1

0000420

Gelsenkirchen-Scholven, den 12. Juli 1977

VEBA-CHEMIE AKTIENGESellschaft
Gelsenkirchen-Buer

BEZEICHNUNG GEÄNDERT
siehe Titelseite

Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen

Beschreibung und Beispiele:

Das Überziehen von Glasoberflächen, insbesondere Glasflaschen mit einer festhaftenden, einheitlichen und transparenten Kunststoffschicht verleiht diesen Flaschen beim Einsatz für kohlen-säurehaltige Getränke, wie Bier, Coca-Cola, Mineralwasser, Fruchtsaftgetränke usw. eine außerordentliche Sicherheit und verlängert bei der Mehrwegflasche die Gebrauchsdauer. Infolge Schlag- und Stoßeinwirkung, aber auch durch Erhitzen im Sonnenlicht oder anderen Wärmequellen, ist es nämlich in der Vergangenheit häufig zu Explosionen ungeschützter Flaschen gekommen, die verschiedentlich schwere körperliche Verletzungen, insbesondere Augenverletzungen, bei Menschen hervorgerufen haben.

Einige der bisher bekannten Beschichtungen für diesen Zweck besitzen den Nachteil, daß sich die Überzugsschicht bei wiederholter Reinigung eintrübt, was bei thermoplastischen Materialien möglicherweise auf einen Nachkristallisationseffekt des Kunststoffs zurückzuführen ist. Derartige Flaschen vermitteln optisch einen negativen Eindruck und sind daher verkaufspychologisch unerwünscht. Der Nachteil von duroplastischen, äthergruppenenthaltenden Kunststoffüberzügen liegt in der oxidativen Anfälligkeit begründet, was zum Verspröden der Schutzschicht führt und somit, insbesondere bei Mehrwegflaschen, nach einiger Zeit den Splitterschutz nicht mehr gewährleistet.

Es wurde nun gefunden, daß man Glasoberflächen auch ohne diese und andere Nachteile beschichten kann, wenn man das Verfahren zum Beschichten von insbesondere Glasflaschen zur Verhinderung der Streuung von Glaspartikeln beim Bersten, mit einer transparenten, duroplastischen Schutzschicht von mehr als 50 Mikron durch Auftragen von Massen aus Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen sowie üblicher Verarbeitungszusätze und Aushärten des Überzuges bei erhöhten Temperaturen so ausführt, daß man zunächst die saubere Glasoberfläche mit einer wässrigen oder alkoholischen Silanschlichte behandelt, trocknet und anschließend die so behandelte Glasoberfläche mit einer Masse aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten oder deren Umsetzungsprodukte mit Wasser im Molverhältnis von $2 : \leq 1$ und einem trifunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Polyester eines mittleren Molekulargewichtes von 300 - 1400, vorzugsweise 500 - 800, aus ω -Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen mit mindestens 4 C-Atomen beschichtet und härtet.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform kann man bis zu 90 Gew.% des trifunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Polyesters durch bifunktionelle eines mittleren Molekulargewichts von 400 - 2 000, vorzugsweise 500 - 1 200, gleichen Aufbaus ersetzen.

Die auf diese Weise applizierte Kunststoffschuttschicht ist hochelastisch und zeigt eine ausgezeichnete Haftung, so daß beim Glasbruch oder dem Bersten der Flasche die Glassplitter innerhalb der Schutzschicht verbleiben. Nach der Zerstörung der Glasflasche bleibt die Flaschenform vollständig erhalten. Die auftretende kinetische Energie wird durch Streckung und Erwärmung des Kunststoffüberzugs umgesetzt.

Von besonderem Vorteil ist die Beständigkeit der Beschichtung gegenüber heißen, alkalihaltigen Spüllaugen, in denen die Flaschen vor dem Abfüllen der Getränke gereinigt werden. Dieses trifft in besonderem Maße für Mehrwegflaschen zu, die vor jedem Füllvorgang einer intensiven Reinigung unterzogen werden.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Beschichtung liegt darin, daß auch nach wiederholtem Spülen in der heißen, alkalischen Waschlauge keine Verluste der mechanischen Kenndaten und keinerlei Haftungsverlust auftreten. Die mit einem derartigen Kunststoffüberzug versehenen Glasflaschen können ohne Bedenken als Behälter für kohlensäurehaltige Getränke verwendet werden, da keine Gefahr beim Zubruchgehen oder Zerplatzen für den Menschen mehr auftreten kann.

Bei ihrer Verwendung als Mehrwegflasche ist die Gebrauchsdauer einer beschichteten Flasche wesentlich länger als die der unbeschichteten Flasche, die infolge der Bewegungsabläufe durch Gegeneinanderreiben an scharfen Kanten und Spülvorgängen in heißen Lösungen oberflächenmäßig stark beansprucht bzw. leicht beschädigt werden.

Zur Durchführung dieses Verfahrens wird die gereinigte Glasoberfläche beispielsweise einer Glasflasche zunächst mit einer wässrigen oder alkoholischen Silanschlichte behandelt. Für diese Behandlung werden Silane mit Resten verwendet, die zwei verschiedenen Funktionsgruppen zuzuordnen sind. Dieses sind zum einen niedere Alkoxyreste, insbesondere Methoxy- und Äthoxyreste, die mit den OH-Gruppen der Glasoberfläche reagieren und zum anderen organische Reste mit solchen funktionellen Gruppen, die mit den Isocyanatgruppen reagieren können, wie Amino-, Epoxi-, Mercaptogruppen usw., z.B. γ -Aminopropyl-trimethoxysilan, Glycidylxypropyl-triäthoxy-silan, γ -Mercaptopropyl-

trimethoxy-silan, γ -Mercaptopropyl-triäthoxy-silan usw.. Die Behandlung der Glasoberfläche kann beispielsweise durch Tauchen oder Besprühen mit dem Schlichtemittel erfolgen. Die so behandelten Flaschen können entweder separat bei 25 °C - 100 °C getrocknet werden oder die Trocknung erfolgt durch das Erwärmen der Glasflasche auf 80 °C - 100 °C, d.h. auf eine Temperatur, wie sie bei der Flaschenherstellung im Laufe des Abkühlprozesses auftritt.

Die Applikation der nachfolgend beschriebenen lösungsmittelfreien PUR-Zweikomponentenbeschichtungsmassen auf die so vorbehandelten, vorgewärmten Glasflaschen erfolgt nach bekannten Verfahren, wie Gießen, Spritzen, Tauchen u.ä..

Die Wärmezufuhr kann nach der Applikation der Beschichtungsmaterialien bis zur vollständigen Reaktion fortgesetzt werden, wenn die vorhandene Wärmekapazität zur Härtung selbst nicht ausreichen sollte.

Die so beschichtete Glasflasche wird dann der eigentlichen Härtung bei einer Temperatur im Bereich von 150 - 240 °C, vorzugsweise 180 - 210 °C unterworfen.

Zur Herstellung der Beschichtung eignen sich beispielsweise aliphatische und/oder cycloaliphatische Diisocyanate, wie sie beispielsweise in dem Artikel von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75 - 136, beschrieben sind, wie Äthylendiisocyanat-1,2, Tetramethylenendiisocyanat-1,4, Hexamethylenendiisocyanat-1,6, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-hexamethylen-diisocyanat-1,6 (TMDI), Dodecandiisocyanat-1,12, ω , ω' -Diisocyanatodipropyläther, Lysindiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3 und 4,4-diisocyanat, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat, welches auch als Isophorondiisocyanat bezeichnet und mit IPDI abgekürzt wird, Decahydro-8-

methyl (1,4-methanoaphthalen-2 (oder 3) 5-ylendimethylen-diisocyanat, Decahydro-4,7-methano-indan-1 (oder 2) 5 (oder 6) ylendimethylen-diisocyanat, Hexahydro-4,7-methanindan-1-(oder 2) 5 (oder 6)-ylen-diisocyanat, Hexahydrotoluylen-diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenylmethan-diisocyanat sowie beliebige Gemische der Isomeren. Weitere geeignete Isocyanate werden in dem genannten Artikel in den Annalen auf Seite 122 f. beschrieben. Selbstverständlich können auch Mischungen der Isocyanate eingesetzt werden. Es eignen sich weiter die Umsetzungsprodukte dieser Diisocyanate mit Wasser im Molverhältnis von $2 : \leq 1$, insbesondere das in der DT-OS 23 41 065 beschriebene.

Die Umsetzung des Polyesters mit dem Diisocyanat erfolgt in solchen Mengen, daß auf 1 OH-Gruppe 0,8 - 1,2, vorzugsweise 0,95 - 1,1 Isocyanatgruppen kommen.

Zur Herstellung der lösungsmittelfreien PUR-Zweikomponentenbeschichtungen eignen sich besonders trifunktionelle, hydroxylgruppenhaltige Polyester aus ω -Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen, wobei unter trifunktionellen Polyester solche mit 3 OH-Gruppen verstanden werden. Das Molekulargewicht der Polyester sollte in dem angegebenen Bereich liegen. Die Hydroxycarbonsäure oder deren Lactone haben mindestens 4 C-Atome in der Kette. Als obere Grenze können solche mit 7 C-Atomen verwendet werden. Typische Beispiele für geeignete Lactone sind: γ -Butyrolacton, δ -Valerolacton, ϵ -Caprolacton, Methyl- ϵ -caprolacton u.ä.

Die Herstellung dieser Lactonpolyesterpolyole kann in bekannter Weise nach einem in den US-PSsen 2.890.208, 2.977.885 oder 2.933.478 beschriebenen Verfahren erfolgen, in denen man Triole als Initiator mit den Lactonen unter Erhitzen mit oder ohne Katalysator umsetzt. Geeignete Triole sind beispielsweise

Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Triäthan lamin u.ä.. Anstelle der Lactone können auch aus den entsprechenden ω -Hydroxycarbonsäuren und Triolen nach bekannten Verfahren die erfindungsgemäß einsetzbaren hydroxylgruppenhaltigen Polyester hergestellt werden.

Erfindungsgemäß können bis zu 90 Gew.% des trifunktionellen Polyesters auch durch bifunktionelle ersetzt werden, d.h. solche mit 2 OH-Gruppen. Diese können auch entsprechend den in den genannten US-Patentschriften beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Als Initiatoren werden in diesem Fall Diole verwendet, wie Äthylenglykol, Neopentylglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4 und -1,3 Hexandiol-1,6, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol u.ä.

Erfindungsgemäß wurden insbesondere Mischungen der tri- und bifunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Polyester untersucht, wobei das Mischungsverhältnis zwischen 90 : 10 und 10 : 90, vorzugsweise 80 : 20 bis 40 : 60 lag. Diese Zahlenangaben sind Gewichtsprozent.

Die Reaktion zwischen Polyisocyanat und hydroxylgruppenhaltigen Polyester kann durch Katalysatoren in Gang gesetzt bzw. beschleunigt werden. Geeignet sind: metallorganische Verbindungen, wie Zinn- und Zinkoctoat, Di-n-butylzinndilaurat, Di-n-butylzinn-diacetat usw..

Zur Verbesserung der Verlaufeigenschaften der Überzüge werden bei der Zubereitung sogenannte Verlaufmittel zugesetzt. Bei diesen Mitteln kann es sich um chemische Verbindungen bzw. deren Gemische unterschiedlicher chemischer Art handeln, z.B. polymere oder monomere Verbindungen, z.B. Acetale, Äther, Mischpolymerisate aus n-Butylacrylat und Vinylisobutyläther,

Siliconharze, fluorierte Alkylester etc.. Derartige Verlaufsmittel können den Formulierungen in Mengen von 0,05 - 0,5 Gew.% bezogen auf den Gesamtansatz zugesetzt werden.

Die Beschichtungsmasse kann auch gebräuchliche Zusätze, wie in den Polyolen lösliche Farbstoffe, Stabilisatoren, Entschäumer etc. enthalten. Diese können, bezogen auf Bindemittel - Polyol, Isocyanat - innerhalb eines weiten Bereichs schwanken. Die Menge richtet sich nach den Anforderungen an die Qualität der Überzüge.

Vor der Applikation der Beschichtungsmassen werden die Komponenten A und B innig gemischt und solange evakuiert, bis keine Blasen mehr aufsteigen. Falls erforderlich muß der Mischungs- und Entgasungsvorgang je nach Viskosität bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Die Schichtdicken der ausgehärteten Überzüge können je nach Beanspruchung der Glasoberfläche oder Glasflaschen zwischen 50 und 250 μm schwanken.

Gegenstand der Erfindung sind weiter die gemäß den vorstehend beschriebenen Verfahren beschichtete Gläser, insbesondere Glasflaschen.

Die in den Beispielen genannten mechanischen Kenndaten von PUR-Flaschenbeschichtungen wurden nach folgenden Methoden bestimmt:

Zugfestigkeit	}	gemäß DIN 53 455
Dehnung		
σ_{100} -Spannung		

Außerdem wurden Testfolien folgenden Stabilitätsprüfungen unterworfen:

Waschlaugentest: 4 Gew.%ige NaOH, 0,4 Gew.% Na-glyconat
1 Zyklus: 30 Minuten/80 °C

Tropentest : 70 °C/100 % rel. LF

Sterilisation : 121 °C/2h

Weiterhin wurden Haftung und Splitterschutz getestet. Der Splitterschutz wurde in einem sog. Falltest geprüft. Zu diesem Zweck wurde in eine beschichtete 0,7 l Getränkeflasche 6,3 g H_2SO_4 (98 Gew.%ig) und 9 g $NaHCO_3$ gegeben und verschlossen. Die entstehende CO_2 -Menge erzeugt bei 25 °C einen Innendruck von ca. 4,0 atü. Die so vorbereitete Testflasche wurde aus einer Höhe von 1,2 m auf eine Betonplatte fallen gelassen und die Streuung der Glassplitter beobachtet.

Beschreibung der in den Beispielen verwendeten Ausgangssubstanzen:

1. Komponente A: (hydroxylgruppenhaltiger Polyester)

Als mehrwertige, hydroxylgruppenhaltige Polyester wurden die Polycaprolactone der Fa. Union Carbide eingesetzt und zwar die bifunktionellen Typen auf Basis von Diäthylenglykol und ϵ -Caprolacton.

Polyester A₁: mit der Hydroxylzahl von 212 mg KOH/g
einer Säurezahl von 0,3 mg KOH/g und
einem mittleren Molekulargewicht von 530

Polyester A₂: mit einer Hydroxylzahl von 135 mg KOH/g
-----₂-----
einer Säurezahl von 0,3 mg KOH/g und
einem mittleren Molekulargewicht von 830

und die trifunktionelle Type auf Basis von 1,1,1-Trimethylo-
propan und ϵ -Caprolacton

Polyester A₃: mit einer Hydroxylzahl von 310 mg KOH/g
-----₃-----
einer Säurezahl von 0,3 mg KOH/g und
einem mittleren Molekulargewicht von 540.

Die mittleren Molekulargewichte dieser Polyester wurden aus
der bestimmten Hydroxylzahl rechnerisch ermittelt.

2. Komponente B: (Diisocyanate)

Neben dem monomeren Isophorondiisocyanat (Härter B₁) wurden
zwei in Isophorondiisocyanat gelöste Harnstoffaddukte, die
gemäß der DT-OS 23 41 065 aus IPDI und Wasser hergestellt
wurden verwendet, u. zw. das

IPDI-Addukt B₂: mit einem NCO-Gehalt von 28,7 Gew.%,
-----₂-----
einem Äquivalentgewicht von 146,3 und
einer Viskosität bei 25 °C von 8100 cP

IPDI-Addukt B₃: mit einem NCO-Gehalt von 31,5 Gew.%
-----₃-----
einem Äquivalentgewicht von 133,3 und
einer Viskosität bei 25 °C von 450 cP.

3. Beschichtungsmassen:

In jedem der nachstehenden Beispiele wurde zunächst die
Komponente A, bestehend aus dem tri- und/oder bifunktionellen

Polyester, Katalysator und Verlaufmittel bei 40 - 50 °C am Dissolver homogenisiert und anschließend so lange evakuiert, bis keine Blasen mehr aufstiegen. Danach wurde die Komponente B - der Härter - zugesetzt, gemischt und wiederum bis zur Blasenfreiheit evakuiert. Appliziert wurde das Beschichtungsmaterial zunächst auf unbehandelte, auf 80 - 100 °C vorgewärmte Glasplatten, um Folien zur Ermittlung der mechanischen Kenndaten und für die Stabilitätsprüfungen wie Waschlaugen- und Tropentest sowie Sterilisation herzustellen. Für Haftungsversuche und Falltest wurden mit Silanschlichte vorbehandelte, auf 80 - 100 °C vorgewärmte Glasplatten und -flaschen beschichtet.

Tabelle 1 zeigt Beispiele mechanischer Kenndaten von Polyolkombinationen in Verbindung mit IPDI, IPDI-Add. B₂ und B₃. Das OH/NCO-Verhältnis betrug 1 : 1. Die Härtung erfolgte durch 15-minütiges Erhitzen auf 200 °C.

Tabelle 1:

Beispiele	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<u>Komponente A</u>											
Polyester A ₃	516,38	464,49	482,39	462,2	417,5	433,81	405,48	367,93	381,68	346,03	326,1
Polyester A ₂	129,09	116,12	120,60	198,1	178,9	185,92	270,32	245,28	254,46	346,03	326,1
Sn-octocat	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
handelsübliches Ver- laufmittel auf Basis von Alkylestern per- fluorierter Carbon- säuren	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<u>Komponente B</u>											
IPDI B ₁	351,53			336,7			321,2	383,79		304,94	
IPDI-Addukt B ₂		416,39			400,6						
IPDI-Addukt B ₃			394,01			379,17			362,76		344,8
<u>Mechanische Kenndaten</u>											
Zugfestigkeit N/mm ²	32,0	39	38	30,5	36,0	35	24	32	28	18,5	19,5
Dehnung %	190	100	140	210	140	170	260	180	200	270	230

Die Ergebnisse der Stabilitätsprüfungen - Waschlauge, Tropentest, Sterilisation - sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Haftung der Beschichtungsmassen auf vorbehandelten Glasflaschen und -platten (auch nach 5 Zyklen Waschlaugentest) war ausgezeichnet. Der Splitterschutz war in den Rezepturen mit einer Dehnung von ca. >150 % gewährleistet. Je geringer die Dehnung der Folien (siehe auch Vergleichsbeispiele), desto geringer ist auch der Splitterschutz, d.h. die Splitter der berstenden Glasflaschen sind bis in einen Umkreis von > 2m zu finden. Die gleiche Beobachtung wurde gemacht, wenn die Dehnung zwar >150% ist, jedoch die Zugfestigkeit in etwa < 28 N/mm² betrug.

Tabelle 2 zeigt einige Beispiele mechanischer Kenndaten anderer Polyesterkombinationen in Verbindung mit IPDI, IPDI-Addukt B₂ und B₃. Das OH/NCO-Verhältnis betrug 1 : 1. Die Härtung erfolgte bei 200 °C innerhalb von 15 Minuten.

0000420

Tabelle 2:

Beispiel	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
<u>Komponente A</u>											
Polyester A ₃	506,4	453,87	471,94	448,6	402,99	418,48	389,38	350,6	364,68	328,63	307,68
Polyester A ₁	126,6	113,46	117,99	192,3	172,71	179,35	259,58	233,73	243,12	328,63	307,68
Sn-octoat	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
handelsübliches Verlaufmittel auf Basis von Alkyl- estern perfluorier- ter Carbonsäuren	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<u>Komponente B</u>											
IPDI	364			356,1	421,3		348,04	412,67		339,74	
IPDI-Addukt B ₂		429,67	407,07			399,17			391,1		381,64
IPDI-Addukt B ₂											
<u>Mechanische Kenn- daten</u>											
Zugfestigkeit N/mm ²	35,0	42,5	42,0	31,5	40,5	39,0	25,5	36,0	35,0	22	24,5
Dehnung %	170	85	120	190	120	160	220	150	180	240	215

Die Ergebnisse der Stabilitätsprüfungen - Waschlauge, Tropen-test, Sterilisation - sind in der Tabelle 3 zusammengefaßt. Die Haftung der Beschichtungsmassen auf vorbehandelten Glasflaschen und -platten (auch nach 5 Zyklen Waschlaugentest) war ausgezeichnet. Der Splitterschutz war in den Rezepturen mit einer Dehnung von ca. $> 150\%$ gewährleistet. Je geringer die Dehnung der Folie (siehe auch Vergleichsbeispiele), desto geringer ist der Splitterschutz, d.h. die Splitter der berstenden Glasflaschen sind bis in einen Umkreis von $> 2\text{ m}$ zu finden. Die gleiche Beobachtung wurde gemacht, wenn die Dehnung zwar $> 150\%$ ist, jedoch die Zugfestigkeit in etwa $< 28\text{ N/mm}^2$ betrug.

Tabelle 3 zeigt die Waschlaugen,-Tropen- und Sterilisationsbeständigkeit ausgewählter Beispiele aus den Tabellen 1 und 2.

Tabelle 3:

Beispiel		1	4	6	8	12	15	17	20	
<u>Waschlaugentest</u>										
vor dem Test	Zugfestigkeit σ_B	31,5	30	34,5	31,0	35	32,5	38,5	34,0	
	Dehnung ϵ_B	185	205	170	185	180	190	165	185	
	σ_{100} -Spannung	14,5	14	16	15,5	16	14,5	19	15,0	
nach dem Test	σ_B	n. 5. Zyklus u. n. 24h bei RT	24	24,5	26	25	27	21,5	26	
			26	26	27	26,5	28	24	29	26,5
	ϵ_B	n. 5. Zyklus u. n. 24h bei RT	190	215	185	190	195	200	170	190
			150	170	135	155	160	150	135	140
	σ_{100}	n. 5. Zyklus u. n. 24 h bei RT	5,5	5	6,5	5,5	6,5	5,0	7,5	6,0
			15,0	14,5	15,0	14,5	15,5	14,0	19	14

Fortsetzung Tabelle 3:

Beispiel		1	4	6	8	12	15	17	20
<u>Tropentest</u>									
vor Zugfestigkeit σ_B dem Dehnung ϵ_B Test σ_{100} -Spannung σ_{100}	N/mm ²	33	31,5	35,5	33	34	34	37	35,5
	%	180	195	165	180	185	180	170	170
	N/mm ²	15,5	16	16,5	15	14	13,5	17,5	15,5
nach σ_B n.1 d + 24h bei RT dem ϵ_B n.1 d + 24h bei RT Test σ_{100} n.1 d + 24h bei RT	N/mm ²	30	28,5	32,5	31,5	32	31,5	33,5	32,5
	%	190	210	180	190	195	200	180	190
	N/mm ²	15	14,5	16	14	14	13,5	16,5	14
σ_B n.7 d + 24h bei RT ϵ_B n.7 d + 24h bei RT σ_{100} n.7 d + 24h bei RT	N/mm ²	29	27,0	30,5	29	29,5	29	29	27,5
	%	180	190	155	170	165	175	170	175
	N/mm ²	14	13	17	15	15,5	14,5	17	14,5
σ_B n.14 d + 24h bei RT ϵ_B n.14 d + 24h bei RT σ_{100} n.14 d + 24h bei RT	N/mm ²	24,5	25	27,5	26	27	25,5	27	26
	%	140	155	130	155	130	140	135	140
	N/mm ²	18	17,0	19,5	18	19	18,5	18	17,5
<u>Sterilisation</u>									
Gewichtszunahme		%	1,7	1,8	1,6	1,8	1,8	1,9	1,8

Vergleichsbeispiel 1

Komponente A

384,87 Gew.-T. Polyätherpolyol auf Basis von Äthylenoxid
(OH-Z.: 108 mg KOH/g) linear
102,68 Gew.-T. Polyätherpolyol auf Basis von Äthylenoxid
(OH-Z.: 258 mg KOH/g) linear
102,0 Gew.-T. Trimethylolpropan
2,0 Gew.-T. Sn-octoat
1,0 Gew.-T. Verlaufmittel analog den Beispielen 1 - 22

Komponente B

407,45 Gew.-T. IPDI

Mechanische Eigenschaften

Zugfestigkeit	18,0 N/mm ²
Dehnung	10 %

Kein Splitterschutz gewährleistet.

Vergleichsbeispiel 2

Komponente A

225,12 Gew.-T. Polytetramethylenätherglykol (OH-Z.: 173,5 mg KOH/g)
262,43 Gew.-T. Polytetramethylenätherglykol (OH-Z.: 110,5 mg KOH/g)
102,0 Gew.-T. Trimethylolpropan
2,0 Gew.-T. Sn-octoat
1,0 Gew.-T. Verlaufmittel analog Vergleichsbeispiel 1

Komponente B

407,45 Gew.T. IPDI

Mechanische Eigenschaften

Zugfestigkeit	35,0 N/mm ²
Dehnung	160 %

Im Falltest wurden geringfügig streuende Glassplitter beobachtet. Außerdem zeigten die Folien nach dem Härungsprozeß eine deutliche Gelbfärbung und bereits nach 400 h Kurzbewitterung im Xenotest trat Versprödung auf und nach 650h totale Zerstörung der Folie ein.

VEBA-CHEMIE AKTIENGESSELLSCHAFT
Gelsenkirchen-Buer

Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beschichten von Glasoberflächen, insbesondere Glasflaschen, zur Verhinderung der Streuung von Glaspartikeln beim Bersten, mit einer transparenten, duroplastischen Schutzschicht von mehr als 50 Mikron durch Auftragen von Massen aus Polyisocyanaten und hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen sowie üblicher Verarbeitungszusätze und Aushärten des Überzuges bei erhöhten Temperaturen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man zunächst die reine Glasoberfläche mit einer wässrigen oder alkoholischen Silanschlichte behandelt, trocknet und anschließend die so behandelte Glasoberfläche mit einer Masse aus aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten oder deren Umsetzungsprodukte mit Wasser im Molverhältnis von $2 : \leq 1$ und einem trifunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Polyester eines mittleren Molekulargewichtes von 300 - 1400 aus ω -Hydroxycarbonsäuren oder deren Lactonen mit mindestens 4 C-Atomen beschichtet und härtet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der trifunktionelle, hydroxylgruppenhaltige Polyester ein mittleres Molekulargewicht von 500 - 800 hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß man bis zu 90 Gew.% des trifunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Polyesters, durch bifunktionelle eines mittleren Molekulargewichts von 400 - 2000 ersetzt.
4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß der bifunktionelle, hydroxylgruppenhaltige Polyester ein mittleres Molekulargewicht von 500 - 1200 hat.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man Polyester und Polyisocyanate in solchen Mengen einsetzt, daß auf eine OH-Gruppe 0,8 - 1,2 Isocyanatgruppen kommen.
6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß auf eine OH-Gruppe 0,95 - 1,1 Isocyanatgruppen kommen.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß man die beschichteten Glasflaschen bei einer Temperatur im Bereich von 150 - 240 °C der Härtung unterwirft.
8. Verfahren nach Anspruch 7, d a d u r c h g e k e n n - z e i c h n e t , daß man die Härtung bei Temperaturen im Bereich von 180 - 210 °C durchführt.
9. Beschichtete Glasflaschen mit einer transparenten, duroplastischen Schutzschicht, hergestellt nach einem der Ansprüche 1 - 8.



0000/200095

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>US - A - 4 035 548 (P.P.G.)</u> * Ansprüche 1,2; Spalte 6, Zeilen 16-18; Spalte 12, Zeilen 64-66; Spalte 14, Zeilen 1-5 *	1	C 03 C 17/28 B 65 D 23/08
P	<u>DE - A - 2 732 062 (SOCIETE FRANCAISE DUCO)</u> * Seite 21, Beispiel 7; Patentansprüche 1,10,11 *	1	
A	<u>DE - A - 2 364 157 (TOYO INK. MANUFACTURING CO.)</u> * Patentanspruch 1 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
A	<u>FR - A - 1 426 058 (OWENS ILLINOIS GLASS CO.)</u> * Zusammenfassung 1 *	1	C 03 C 17/28 C 03 C 17/32 B 65 D 23/08 C 08 G 18/42
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 29-09-1978	Prüfer VAN DEN BULCKE