

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2013 (07.02.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/017448 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
F41H 5/04 (2006.01) *C30B 29/26* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/064372
- (22) Internationales Anmeldedatum:
23. Juli 2012 (23.07.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 080 378.5
3. August 2011 (03.08.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KRELL, Andreas** [DE/DE]; Oskar-Seyffert-Str. 60a, 01189 Dresden (DE).
STRASSBURGER, Elmar; Soufflenheimer Str. 5, 79400 Kandern (DE).
- (74) Anwalt: **RAUSCHENBACH, Marion**; Bienertstr. 15, 01187 Dresden (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: TRANSPARENT COMPOSITE PANE FOR SAFETY APPLICATIONS

(54) Bezeichnung : TRANSPARENTE KOMPOSIT-SCHEIBE FÜR SICHERHEITSANWENDUNGEN

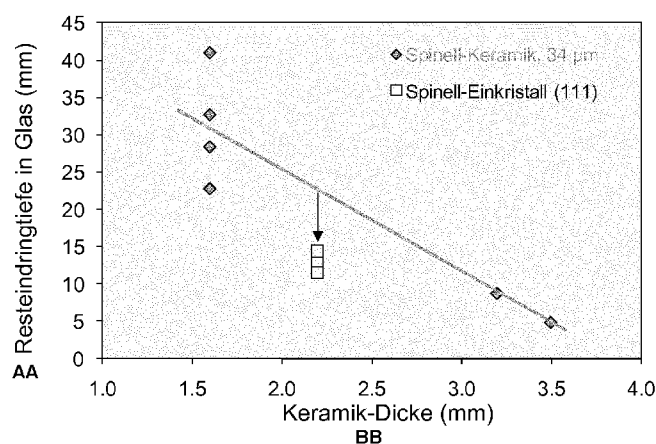


Fig. 2

AA Resteindringtiefe in Glas (mm) AA Residual penetration depth in glass (mm)
BB Keramik-Dicke (mm) BB Ceramic thickness (mm)
Spinel-Keramik 34µm Spinel ceramic 34 µm
Spinel-Einkristall (111) Spinel monocrystal (111)

(57) Abstract: The invention relates to the field of ceramics and concerns transparent composite panes for safety applications, which are usually constructed from several layers of ceramic, glass and plastic panes connected to one another by a joining means and which have an increased load-bearing capacity. The problem addressed by the invention is that of providing a transparent composite pane for safety applications, which avoids the previous transmission and quality disadvantages of transparent polycrystalline ceramics, as well as the disadvantages of the protection effect that the Al_2O_3 monocrystals exhibit compared to fine-crystalline, transparent sintered Al_2O_3 or spinel ceramics. The problem is solved by a transparent composite pane for safety applications, the composite comprising several layers arranged one after another, and at least one layer being a monocrystalline magnesium-aluminate spinel pane or panes arranged in a mosaic or in series.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und betrifft transparente Komposit-Scheiben für Sicherheitsanwendungen,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



die üblicherweise aus mehreren Lagen von ggf. untereinander durch ein Verbindungsmittel verbundener Keramik-, Glas- und Kunststoff-Platten aufgebaut sind und eine erhöhte Belastbarkeit aufweisen. Die Aufgabe der Erfindung besteht in der Angabe einer transparenten Komposit- Scheibe für Sicherheitsanwendungen, welche die bisherigen Transmissions- und Qualitätsnachteile transparenter polykristalliner Keramiken ebenso vermeidet wie die Nachteile in der Schutzwirkung, wie sie Al_2O_3 -Einkristalle im Vergleich mit feinkristallinen transparenten Al_2O_3 - oder Spinell-Sinterkeramiken zeigen. Gelöst wird die Aufgabe durch eine transparente Komposit-Scheibe für Sicherheitsanwendungen, wobei der Komposit aus mehreren Lagen besteht, die hintereinander angeordnet sind, und mindestens eine Lage eine Platte oder mosaik- oder serienmäßig angeordnete Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell sind.

Transparente Komposit-Scheibe für Sicherheitsanwendungen

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Keramik und betrifft transparente Komposit-Scheiben für Sicherheitsanwendungen, die üblicherweise aus mehreren Lagen von ggf. untereinander durch ein Verbindungsmittel verbundener Keramik-, Glas- und Kunststoff-Platten aufgebaut sind und eine erhöhte Belastbarkeit aufweisen. Sie werden als transparente Schutzkomponenten insbesondere dort eingesetzt, wo eine leichte und sichere transparente Scheibe oder Fenster erwünscht ist, wie für Fahrzeuge, Flugobjekte oder Personenschutz.

Sicherheitsfenster, insbesondere als durchschusshemmender transparenter Schutz, unterliegen insbesondere für Fahrzeuge und Flugobjekte ständig steigenden Forderungen nach geringerem Gewicht oder - mit Blick auf den Platzbedarf - dünneren Scheiben bei gleichzeitig wachsendem Sicherheitsbedürfnis. Traditionell bekannte Panzerglasfenster können diese Forderungen nicht für alle

Einsatzfälle erfüllen, so dass seit ca. 10 Jahren breite internationale Entwicklungen zur Substitution vor allem der äußeren Schicht (bzw. Schichten) laminierter Komposit-Fenster durch ein- oder polykristalline keramische Materialien bekannt sind. Eine Beschreibung des typischen Designs und einer ballistischen Erprobung wurde z.B. von Patel u.a. für ein Keramik/Glas/Polycarbonat-Kompositfenster gegeben, bei dem die Keramik ein gesintertes (d.h. polykristallines) AlON-Material war (P.J. Patel u.a.: AMPTIAC Newsletter 4(2000)3, 1-5+13).

Die Anzahl der für die keramische Komponente von Sicherheitsscheiben in Frage kommenden Material-Kandidaten ist bis heute recht übersichtlich und entspricht noch einer u.a. in US 7,584,689 B2 gegebenen Auflistung:

- farblose Al_2O_3 -Einkristalle (meist als "Saphir" oder Korund bezeichnet),
- polykristalline Al_2O_3 -Sinterkeramik (nur sehr begrenzt nutzbar, weil wegen der Doppelbrechung des Lichtes in den nicht-kubischen Korund-Kristalliten Streuverluste auftreten, die diese Keramik bei Dicken > 1 mm eher transluzent als transparent erscheinen lassen),
- polykristalline Sinterkeramik aus Aluminiumoxynitrid ("AlON", kubisches Kristallsystem),
- polykristalline Sinterkeramik aus Magnesium-Aluminat-Spinell (meist als $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $n \approx 1$ und daher oft als MgAl_2O_4 bezeichnet, kubisches Kristallgitter).

Die Vielzahl anderer bekannter transparenter Sinterkeramiken kubischer Kristallstruktur spielt aus preislichen Gründen oder wegen zu niedriger mechanischer Parameter für den transparenten Schutz bis heute keine Rolle.

Bekanntermaßen bezeichnen die Begriffe transparent oder Transparenz eine klare Durchsichtigkeit in Abgrenzung von nur transluzenten, das heißt durchscheinenden Komponenten.

Die Entwicklung der Materialien auf diesem Gebiet konzentrierte sich in den letzten 10 Jahren vor allem unter Verweis auf kritisierte generelle Nachteile der Ein-

kristalle (hohe Kosten bei wenig flexibler, schwieriger Herstellung größerer oder nicht-ebener Formen) stark auf das Gebiet der polykristallinen Sinterkeramiken.

Im Ergebnis überraschten diese mit dem Befund, dass

- nicht nur transparente Al_2O_3 -Sinterkeramik (mit Sub- μm -Gefüge) sich als ballistisch stabiler als Al_2O_3 -Einkristalle unterschiedlicher Orientierung erwies (was angesichts höherer Härte, Festigkeit und Bruchzähigkeit der feinkristallinen Sinterkeramik als naheliegend erscheinen könnte),
- sondern auch transparente feinkristalline *Spinell*-Keramiken im ballistischen Test eine höhere Schutzwirkung als Saphir aufweisen - trotz *niedrigeren* Niveaus fast aller mechanischen Kenngrößen der Spinell-Keramiken

(A. Krell u.a.: J. Europ. Ceram. Soc. 29 (2009) 2, 275-281).

Dieses Verhalten wird bisher dahingehend interpretiert, dass die polykristallinen Sinterkeramiken beim Auftreffen eines Projektils ein für die Schutzwirkung günstigeres Bruchverhalten zeigen als Einkristalle, so dass anders geformte Fragmente gebildet werden und schließlich die polykristalline Scheibe oder ihre Fragmente stärker auf das Projektil einwirken, als dies bei Verwendung von Einkristallen der Fall ist (A. Krell u.a.: Am. Ceram. Soc. Bull 86 (2007) 4, 9201-9207; E. Strassburger u.a.: in: 25th International Symposium on Ballistics, Peking 2010, S. 1172-1179).

Andererseits hat die Forschung der letzten Jahre aber auch ernsthafte Schwierigkeiten der Entwicklung geeigneter polykristalliner Schutzkeramiken gezeigt. Diese betreffen sowohl die Transparenz wie auch den erreichbaren Grad an Defektfreiheit (d.h. die Minimierung von Anzahl und Größe sichtbarer Defekte im durchsichtigen Material). So erscheinen Literatur-Ergebnisse mit einer In-Line-Transmission von z.B. 82% für eine 1 mm dünne Spinell-Probe zwar recht nahe der theoretisch erreichbaren Obergrenze von 87%, könnten aber für eine Nutzung als transparenter Schutz dennoch unzureichend sein: wenn zum sicheren Stopp eines mit 850 m/s auftreffenden Stahlkernprojektils eine Keramik-Dicke von z.B. 3.5 mm erforderlich ist (was für viele reale Anwendungen eine *untere*

Grenze darstellen dürfte), so hätte die angesprochene Spinell-Keramik bei dieser Dicke nur noch eine Transmission von $\{(82/87)^{3.5}\} \cdot 87\% = 71\%$ - was zusammen mit den ebenfalls nicht vollkommen vernachlässigbaren Verlusten an den anderen Komponenten des Komposit-Fensters (Glas- und Polycarbonat-Backing, Grenzflächen) zumindest für eine Straßenverkehrszulassung grenzwertig werden könnte.

Hinzu kommt die Erfahrung, dass die polykristallinen Sinterkeramiken nicht selbstverständlich gleichermaßen frei von sichtbaren Defekten herstellbar sind, wie dies von der Einkristallzüchtung bekannt ist. Lieferanforderungen wie "keine Blasen, Einschlüsse oder milchigen Trübungen" werden für polykristalline Sinterkeramiken in dieser Absolutheit kaum zu erfüllen sein.

Obwohl in letzterer Hinsicht die Einkristallzüchtung gewisse Vorteile bietet, ist im Ergebnis der o.a. vergleichenden ballistischen Tests von Ein- und Polykristallen nicht nur der Al_2O_3 -Einkristall in der Diskussion transparenten keramischen Schutzes immer weniger beachtet worden. Da generell eine hohe Härte neben hohem Elastizitätsmodul als wichtigste Voraussetzung hoher Schutzwirkung gilt, die

- Härten *aller* Einkristalle aber grundsätzlich *unter* den der entsprechenden dichtgesinterten polykristallinen Keramiken liegen (zumindest beim Vergleich mit feinkörnigeren Gefügen) und
- im Vergleich mit Saphir alle anderen mit vertretbarem Aufwand herstellbaren transparenten keramischen Einkristalle noch weit geringere Härten als der Al_2O_3 -Einkristall aufweisen,

ist die Möglichkeit einer Entwicklung, Herstellung und sinnvollen Verwendung transparenter Komposit-Fenster mit *anderen* als Al_2O_3 -Einkristallen bisher nicht in Erwägung gezogen worden.

Angesichts der beschriebenen Grenzen bisheriger Entwicklungen mit ein- wie mit polykristallinen Keramiken besteht die Aufgabe der Erfindung in der Angabe einer transparenten Komposit-Scheibe für Sicherheitsanwendungen, welche die

bisherigen Transmissions- und Qualitätsnachteile transparenter polykristalliner Keramiken ebenso vermeidet wie die Nachteile in der Schutzwirkung, wie sie Al_2O_3 -Einkristalle im Vergleich mit feinkristallinen transparenten Al_2O_3 - oder Spinell-Sinterkeramiken zeigen.

Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche.

Bei der erfindungsgemäßen transparenten Komposit-Scheibe für Sicherheitsanwendungen besteht der Komposit aus mehreren Lagen, die hintereinander angeordnet sind, und mindestens eine Lage eine Platte oder mosaik- oder serienmäßig angeordnete Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell sind.

Vorteilhafterweise bestehen die weiteren Lagen aus Gläsern, Keramiken und/oder Kunststoffen.

Ebenfalls vorteilhafterweise sind die Lagen durch ein haftvermittelndes Verbindungsmittel miteinander verbunden.

Weiterhin vorteilhafterweise sind eine oder mehrere Lagen von mosaik- oder serienmäßig angeordnete Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell zu einer größeren transparenten Komposit-Scheibe zusammengesetzt.

Vorteilhaft ist es auch, wenn Fugen zwischen Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell jeweils nach außen von mindestens einer größeren Deckplatte aus einem transparenten Material bedeckt sind.

Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die mindestens eine Platte aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der Flächen-Normalen besteht.

Weiterhin von Vorteil ist es, wenn der einkristalline Magnesium-Aluminat-Spinell eine chemische Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einem Parameter n im Bereich von 0,9 bis 3,5 aufweist.

Erfindungsgemäß erfolgt die Verwendung der transparenten Komposit-Scheibe für Sicherheits- und/oder Schutzanwendungen für Scheiben oder Fenster im zivilen und militärischen Bereich.

Vorteilhafterweise erfolgt die Verwendung für Einsatzbereiche, in denen leichte Komposit-Scheiben mit besonders hoher Defektfreiheit und hoher Schutzwirkung benötigt werden.

Weiterhin vorteilhafterweise erfolgt die Verwendung für Sicherheits- und/oder Schutzscheiben oder -fenster in Fahrzeugen, Flugobjekten oder im Personenschutz.

Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird erstmals eine transparente Komposit-Scheibe für Sicherheitsanwendungen angegeben, die die bisherigen Transmissions- und Qualitätsnachteile transparenter polykristalliner Keramiken ebenso vermeidet wie die Nachteile der Schutzwirkung, wie sie Al_2O_3 -Einkristalle im Vergleich mit feinkristallinen transparenten Al_2O_3 - oder Spinell-Sinterkeramiken zeigen.

Erreicht wird dies durch eine transparente Komposit-Scheibe, bei der der Komposit aus mehreren Lagen besteht, die hintereinander angeordnet sind, und von denen mindestens eine Lage aus einer oder mehreren mosaik- oder serienmäßig angeordneten Platten aus einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinell besteht.

Überraschenderweise konnte in Abkehr von allen bisher bekannten Überlegungen zur Entwicklung von Komposit-Fenstern zur Anwendung als transparenter

Schutz die Aufgabe erfindungsgemäß dadurch gelöst werden, dass eine transparente Komposit-Scheibe mit der Abfolge

- einer optionalen äußeren Deckplatte, vorteilhafterweise aus relativ dünnem mineralischen Glas,
- der Besonderheit einer Platte oder einer oder mehreren Lagen von Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell,
- einem im Allgemeinen mehrfach laminierten Glas-Backing und
- einer rückwärtigen Platte aus einem transparenten Polymer (z.B. Polycarbonat),

entweder durch eine Fassung oder, vorteilhafterweise, durch möglichst dünne Schichten (≤ 0.8 mm, vorzugsweise $\leq 0,2$ mm) eines im Brechungsindex angepassten transparenten Klebers als Verbindungsmittel verbunden und zusammengehalten wird. Die Verwendung solcher Kleber ist allgemein bekannt (EP-2275772 A1, US 7,584,689 B2 und US 2009/0320675 A1). Alternativ sind auch kleber-freie chemisch-aktivierte Fügungen nutzbar (C. Myatt u.a., Precision Photonics, Doc. #20060101), deren Anwendbarkeit für polykristalline (gesinterte) Magnesium-Aluminat-Keramiken von R.O. Loutfy beschrieben wurde (www.virtualacquisitionshowcase.com/document/1480/briefing). Speziell die Bindung der Stoß-Fugen benachbarter einkristalliner Magnesium-Aluminat-Spinell-Platten kann auch durch keramische Füge-Prozesse erzeugt werden, wie z.B. in US 2011/0039094 A1 oder für Saphir-Einkristallplatten von McGuire u.a. beschrieben (Proc. SPIE AeroSense Symposium, Orlando, FL, April 16, 2001) oder auch durch - z.B. auch Laser-gestütztes - Diffusionsfügen (diffusion bonding).

Dabei können die erfindungsgemäßen transparenten Komposit-Scheiben eine Platte oder eine oder mehrere Lagen von Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell, bevorzugt mit einem Mosaik-Aufbau oder einer serienmäßigen Anordnung auf einem Backing, enthalten. Ein solcher Aufbau ist beispielsweise in US - 7,584,689 B2, US - 2009/0320675 A1 oder DE 20 2008 014 264 U1 beschrieben. Eine oder mehrere solcher Komposit-Scheiben können auch zu einem größeren Fenster verarbeitet werden.

Bei einem erfindungsgemäßen Aufbau der Komposit-Scheibe mit mehreren mosaik- oder serienmäßig nebeneinander angeordneten Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Einkristall ist es vorteilhaft, wenn diese zum Schutz eventueller Fugen noch von einer Deck-Platte aus relativ dünnem mineralischen Glas bedeckt sind.

Überraschenderweise zeigten Beschussversuche mit 7,62mm x 51APFN-Projektilen (mit Stahlkern) bei 840 m/s Projektil-Geschwindigkeit in DoP-Tests ("Depth of Penetration") mit Platten aus *einkristallinem* Magnesium-Aluminat-Spinell Al-reicher Zusammensetzung (ca. $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) eine *geringere* Eindringtiefe der Projektilfragmente in zur Messung der Schutzwirkung dahinterstehende Backings als für alle vergleichend erprobten *polykristallinen* Sinterspinell-Keramiken gleicher Dicke (unabhängig von deren Korngrößen [0,4-70 μm] und Vickers-Härten [mit Prüflast 98,1 N: HV10 = 12.0-14.7 GPa]; die Härte des geprüften einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinells war mit HV10 = 11.0 GPa signifikant geringer).

Die Orientierung der erfindungsgemäßen Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell in den transparenten Komposit-Scheiben ist für Durchsichtigkeit und Schutzwirkung ohne größere Bedeutung, allerdings sind bisher kaum Magnesium-Aluminat-Spinelle anderer als $\langle 111 \rangle$ oder $\langle 100 \rangle$ Züchtungsrichtung bekannt geworden, so dass beim Zerteilen senkrecht zur Wachstumsrichtung i.a. planare Oberflächen vorliegen, die (111)- oder (100)-Ebenen entsprechen (mit $\langle 111 \rangle$ bzw. $\langle 100 \rangle$ als Orientierung der Flächen-Normalen). Da Magnesium-Aluminat-Spinelle in $\langle 111 \rangle$ -Richtung bisher einfacher zu züchten waren, ist dies die ganz überwiegend verbreitete Orientierung und kann daher auch vorteilhafterweise eingesetzt werden.

Ebenso unerheblich für die erstaunlich hohe Schutzwirkung ist die chemische Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Magnesium-Aluminat-Spinells

$\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, die im Bereich von etwa $n = 0,9-3,5$ solange frei gewählt werden kann, wie die Züchtungsbedingungen noch zu einem klar durchsichtigen einphasigen Material ohne MgO - oder Al_2O_3 -Ausscheidungen führen. Zwar sinkt mit steigenden Al_2O_3 -Gehalt (steigendem n) die Härte des Spinells (A. Krell u.a.: Int. J. Appl. Ceram. Technol. 8 (2011) DOI:10.1111/j.1744-7402.2010.02583.x), der Vorteil der Schutzwirkung des Einkristalls gegenüber den polykristallinen Sinterkeramiken war in den Beschusstests jedoch selbst dann signifikant, wenn, wie oben beschrieben, ein besonders Al-reicher (d.h. weniger harter) Spinell-Einkristall mit besonders harten (d.h. feinkristallinen) Sinterspinellkeramiken einer Zusammensetzung nahe $n=1$ verglichen wurde.

Die zu fordernde Reinheit der für erfindungsgemäße Komposit-Scheiben einsetzbaren einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinelle ergibt sich ausschließlich aus den Forderungen der jeweiligen Anwender nach Farblosigkeit; so führen geringe Eisen- und/oder Cr-Verunreinigungen von z.B. 5 ppm zu einer mäßigen, erst bei Dicken > 10 mm auffälligeren rosa-bräunlichen Färbung. Üblicherweise ist die Summe aller kationischen Verunreinigungen kleiner 1000 ppm (0,1 Ma-%), vorteilhafterweise < 500 ppm mit Si als Hauptverunreinigung und einer Summe von $\text{Fe}+\text{Cr} < 10$ ppm.

Die oben angeführte Beobachtung einer hohen Schutzwirkung speziell der einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinelle ist umso überraschender, als ihr nicht nur das andere Verhalten der *polykristallinen* Spinell-Keramiken gegenübersteht sondern auch die bekanntlich signifikant *ungünstigere* ballistische Stabilität der Al_2O_3 -Einkristalle - *obwohl* letztere mit gegenüber dem einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinell gravierend höherer Härte und höherem Elastizitätsmodul im Vorteil sein sollten. Eine umfassende Erklärung der überraschenden Beobachtung höherer Schutzwirkung des in Härte, E-Modul und Festigkeitsparametern eher benachteiligten Spinell-Einkristalls ist naturgemäß noch nicht möglich: da die Möglichkeit einer die polykristallinen Spinellkeramiken und auch den Saphir übertreffenden Schutzwirkung einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinells bis-

her noch nirgends in Erwägung gezogen wurde, fehlte bisher jeder Anlass zu den für eine eventuelle Erklärung erforderlichen Untersuchungen. Einziger Ansatzpunkt ist momentan der Umstand, dass einkristalliner Magnesium-Aluminat-Spinell für seine Spaltbarkeit entlang von {001}-Ebenen bekannt ist (A. Kuramata u.a.: Appl. Phys. Lett. 67 (1995) 17, 2521-2523), während der Al_2O_3 -Einkristall (Korund) als nicht-spaltbar gilt (z.B. <http://en.wikipedia.org/wiki/Sapphire>; selbst Saphir-Ebenen niedrigsten Rissausbreitungswiderstandes zeigen einen kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} von ca. $2\text{--}2,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ [A. Krell u.a.: phys. stat. sol. (a) 52 (1979) K45-49], also immer noch auf dem Niveau spröderer *polykristalliner* Keramiken). Diese leichte Spaltfähigkeit könnte bei Aufprall eines Projektils im einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinell zu schnellerer, weiterreichender Rissausbreitung führen als in Saphir, und für schnellere Rissausbreitung sagt ein bruchmechanisches Modell die Bildung größerer Fragmente des zerfallenden spröden Körpers voraus (Zhang u.a.: Transactions of the ASME 70 (2003) 5, 454-457). Größere Keramik-Fragmente aber unterliegen einer größeren Masseträgheit und könnten, nach einem anderen Modell, auf diese Weise eine größere abrasive Einwirkung auf das eindringende Projektil ausüben (A. Krell: Am. Ceram. Soc. Bull. 86 (2007) 4, 9201-9204). Weitere Untersuchungen zur Klärung der überraschenden Wirkungen sind also künftig erforderlich.

Unter den Sicherheitsanwendungen der erfindungsgemäßen transparenten Komposit-Scheiben sollen im Rahmen dieser Erfindung Anwendungen im zivilen und militärischen Bereich verstanden werden, bei denen insbesondere leichte Komposit-Scheiben mit guter Transparenz und hoher Schutzwirkung gefragt sind und die insbesondere für Sicherheits- oder Schutzscheiben oder -fenster in Fahrzeugen, Flugobjekten oder für den Personenschutz eingesetzt werden können.

Im Weiteren wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert.

Dabei zeigen

Fig. 1 In-Line-Transmission eines 4,4 mm dicken einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinells im Vergleich mit der theoretischen Transmission.
und

Fig. 2 Gemessenen Resteindringtiefen in ein Glas-Backing in Abhängigkeit von der Dicke der zu testenden Platten

Beispiel 1

Eine transparente Komposit-Scheibe wurde folgendermaßen aufgebaut:

- Platte der Dicke 4,4 mm aus poliertem einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell der Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $n=3$, die laterale Oberfläche zeigte die kristallographische Orientierung (111),
- 3-fach laminiertes Glas-Backing (9 mm Dicke jeder Schicht),
- Rückenplatte aus Polycarbonat (3 mm Dicke),

verbunden jeweils durch eine 0,1 mm dünne Schicht aus einem organischen, unter UV-Licht konsolidiertem transparenten Kleber (Delo Photobond GB310).

Zuvor war die In-Line-Transmission der 4,4 mm dicken Platte aus poliertem einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell bei Durchstrahlung in $\langle 111 \rangle$ -Richtung nahe der theoretischen (vom wellenlängenabhängigen Brechungsindex bestimmten) Transmission mittels eines Cary 4000 Spectrometer der Fa. Varian Inc. (Mulgrave, Vic., Australia) ermittelt worden (Fig. 1).

Der Nachweis der überraschenderweise erhöhten Stabilität von transparenten Kompositen mit einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell gegenüber solchen mit polykristallinen Magnesium-Aluminat-Sinterkeramiken oder mit Saphir (einkristallinem Al_2O_3) unterschiedlicher Orientierung erfolgte durch gesonderte Be-

schuss-Prüfungen vom DoP-Typ ("Depth of Penetration"). Gemessen wird hierbei die Resteindringtiefe eines Projektils (bzw. von Projektil-Trümmern) in ein massives Backing nach Durchschlagen der zu testenden Keramik- bzw. Einkristall-Platten bestimmter Dicke. Eine erhöhte mechanische Stabilität ist dabei durch niedrigere DoP gekennzeichnet.

Zur Bewertung der Stabilität ein- oder polykristalliner durchsichtiger Oxidmaterialien in transparenten Komposit-Scheiben ist naturgemäß ein DoP-Test mit transparentem Glas-Backing besonders geeignet. Die Genauigkeit korrekter Messungen der Eindringtiefen in sprödem, zersplitterndem Glas könnte jedoch auf Zweifel treffen, weshalb zusätzliche Tests mit metallischem Backing (einer Al-Legierung) erfolgten. Die Auswahl von Aluminium war dabei dadurch begründet, dass solche Legierungen mit E-Moduln von 70-100 GPa eine ähnliche Steifigkeit aufweisen wie Glas (60-80 GPa).

Alle Tests erfolgten mit 7,62mm x 51APFN-Stahlkernprojektilen bei einer Auftreffgeschwindigkeit von 840-850 m/s.

(a) Vergleichende Stabilitätsprüfung vor Al-Backing

Im Vergleich

- mit 4,45 mm dicken Platten polykristalliner Spinell-Keramiken unterschiedlicher Korngröße und Härte aber einheitlicher Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $n=1$
- wie auch mit Al_2O_3 -Einkristallen unterschiedlicher Orientierung und 4 mm Dicke (entsprechend einem gleichen Flächengewicht verglichen mit den Spinell-Platten)

zeigte eine 4,45 mm dicke Platte aus poliertem einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell trotz ihrer geringen Härte die größere Schutzwirkung:

Keramik	Härte HV10	Eindringtiefe t_R
(111)-Einkristall $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	11.0 GPa	6.0 mm
Polykristalline Sinter-Keramiken (Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot 1\text{Al}_2\text{O}_3$)		
mit mittl. Korngröße 0.35 μm	14.7 GPa	8.0 mm
1.40 μm	13.6 GPa	7.8 mm
13.2 μm	12.7 GPa	7.1 mm
73 μm	12.0 GPa	8.2 mm
(0001)- α - Al_2O_3 -Einkristall	13.4 GPa	16.5 mm
(1120)- α - Al_2O_3 -Einkristall	14.9 GPa	11.0 mm

(b) Vergleichende Stabilitätsprüfung vor Glas-Backing

Die Stabilität von Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell (Orientierung (111), Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) wurde hier mit der Stabilität einer transparenten polykristallinen Spinell-Sinterkeramik verglichen, deren mittlere Korngröße durch geeignete thermische Behandlung auf 34 μm eingestellt worden war. Die Härte der Sinterkeramik betrug dadurch nur noch $\text{HV10} = 12.3 \pm 1.0$ GPa, war damit aber immer noch höher als die des geprüften einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinells ($\text{HV10} = 11.0 \pm 0.3$ GPa).

Dennoch weist Fig. 2 auch in diesen Tests für den einkristallinen Magnesium-Aluminat-Spinell die - dickenbezogen - geringere Eindringtiefe der Projektilrümer im Glasbacking und somit eine überraschenderweise höhere Stabilität aus.

Patentansprüche

1. Transparente Komposit-Scheibe für Sicherheitsanwendungen, wobei der Komposit aus mehreren Lagen besteht, die hintereinander angeordnet sind, und von denen mindestens eine Lage aus einer Platte oder aus mosaik- oder serienmäßig angeordneten Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell besteht.
2. Transparente Komposit-Scheibe nach Anspruch 1, bei der die weiteren Lagen aus Gläsern, Keramiken und/oder Kunststoffen bestehen.
3. Transparente Komposit-Scheibe nach Anspruch 1, bei der die Lagen durch ein haftvermittelndes Verbindungsmittel miteinander verbunden sind.
4. Transparente Komposit-Scheibe nach Anspruch 1, bei der eine oder mehrere Lagen von mosaik- oder serienmäßig angeordnete Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell zu einer größeren transparenten Komposit-Scheibe zusammengesetzt sind.
5. Transparente Komposit-Scheibe nach Anspruch 1, bei der Fugen zwischen Platten aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell jeweils nach außen von mindestens einer größeren Deckplatte aus einem transparenten Material bedeckt sind.
6. Transparente Komposit-Scheibe nach Anspruch 1, bei der die mindestens eine Platte aus einkristallinem Magnesium-Aluminat-Spinell mit $\langle 111 \rangle$ -Orientierung der Flächen-Normalen besteht.

7. Transparente Komposit-Scheibe nach Anspruch 1, bei der der einkristalline Magnesium-Aluminat-Spinell eine chemische Zusammensetzung $\text{MgO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ mit einem Parameter n im Bereich von 0,9 bis 3,5 aufweist.
8. Verwendung der transparenten Komposit-Scheibe für Sicherheits- und/oder Schutzanwendungen für Scheiben oder Fenster im zivilen und militärischen Bereich.
9. Verwendung nach Anspruch 8 für Einsatzbereiche, in denen leichte Komposit-Scheiben mit besonders hoher Defektfreiheit und hoher Schutzwirkung benötigt werden.
10. Verwendung nach Anspruch 8 für Sicherheits- und/oder Schutzscheiben oder -fenster in Fahrzeugen, Flugobjekten oder im Personenschutz.

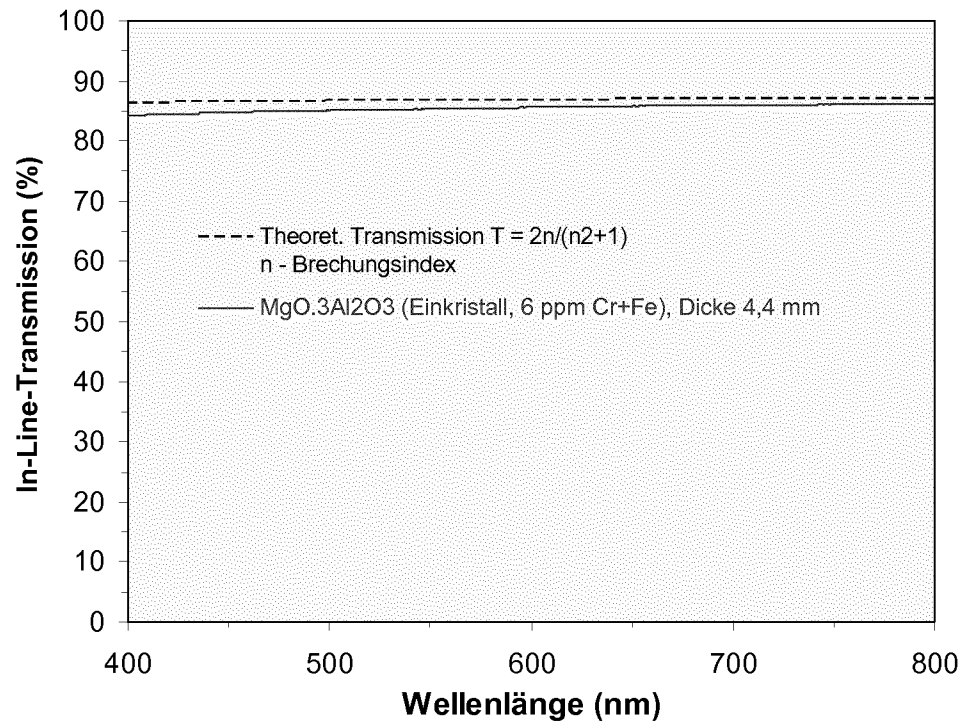


Fig. 1

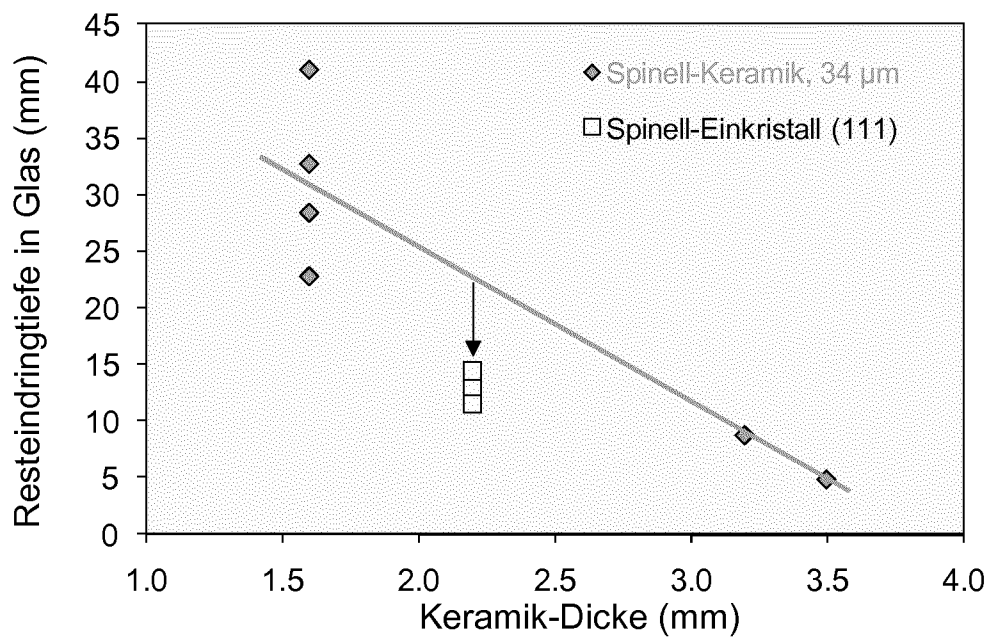


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. F41H5/04 C30B29/26
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
F41H C30B B23B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 275 772 A1 (SAINT GOBAIN CERAMICS [US]) 19 January 2011 (2011-01-19) cited in the application paragraphs [0002], [0023] - [0040]; figure 1	1-10
A	----- WO 2008/147391 A2 (NEAL MURRAY L [US]) 4 December 2008 (2008-12-04) page 7, paragraph 2 page 10, paragraph 3 page 1, paragraph 2; claim 1; figure 1 ----- -/--	1-5,7-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 November 2012

Date of mailing of the international search report

19/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beaufumé, Cédric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/064372

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ANDREAS KRELL, AXEL BALES: "Grain Size-Dependent Hardness of Transparent magnesium Aluminate Spinel", INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED CERAMIC TECHNOLOGY, vol. 8, no. 5, 28 October 2010 (2010-10-28), pages 1108-1114, XP002686620, DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02583.x page 1; figure 2 page 2, column 2 -----	1,6-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064372

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2275772	A1	19-01-2011	
		AU 2006257867 A1	21-12-2006
		AU 2010203090 A1	12-08-2010
		BR PI0611917 A2	05-10-2010
		EP 1888996 A2	20-02-2008
		EP 2275770 A1	19-01-2011
		EP 2275771 A1	19-01-2011
		EP 2275772 A1	19-01-2011
		EP 2287557 A1	23-02-2011
		JP 2008543706 A	04-12-2008
		US 2007068375 A1	29-03-2007
		US 2007068376 A1	29-03-2007
		US 2009308239 A1	17-12-2009
		US 2010288117 A1	18-11-2010
		US 2012001027 A1	05-01-2012
		WO 2006135832 A2	21-12-2006

WO 2008147391	A2	04-12-2008	
		US 2010031810 A1	11-02-2010
		US 2011017053 A1	27-01-2011
		WO 2008147391 A2	04-12-2008

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. F41H5/04 C30B29/26
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
F41H C30B B23B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 275 772 A1 (SAINT GOBAIN CERAMICS [US]) 19. Januar 2011 (2011-01-19) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0002], [0023] - [0040]; Abbildung 1	1-10
A	----- WO 2008/147391 A2 (NEAL MURRAY L [US]) 4. Dezember 2008 (2008-12-04) Seite 7, Absatz 2 Seite 10, Absatz 3 Seite 1, Absatz 2; Anspruch 1; Abbildung 1 ----- -/-	1-5,7-10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. November 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/11/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Beaufumé, Cédric

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ANDREAS KRELL, AXEL BALES: "Grain Size-Dependent Hardness of Transparent magnesium Aluminate Spinel", INTERNATIONAL JOURNAL OF APPLIED CERAMIC TECHNOLOGY, Bd. 8, Nr. 5, 28. Oktober 2010 (2010-10-28), Seiten 1108-1114, XP002686620, DOI: 10.1111/j.1744-7402.2010.02583.x Seite 1; Abbildung 2 Seite 2, Spalte 2 -----	1,6-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/064372

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2275772	A1	19-01-2011	
		AU 2006257867 A1	21-12-2006
		AU 2010203090 A1	12-08-2010
		BR PI0611917 A2	05-10-2010
		EP 1888996 A2	20-02-2008
		EP 2275770 A1	19-01-2011
		EP 2275771 A1	19-01-2011
		EP 2275772 A1	19-01-2011
		EP 2287557 A1	23-02-2011
		JP 2008543706 A	04-12-2008
		US 2007068375 A1	29-03-2007
		US 2007068376 A1	29-03-2007
		US 2009308239 A1	17-12-2009
		US 2010288117 A1	18-11-2010
		US 2012001027 A1	05-01-2012
		WO 2006135832 A2	21-12-2006

WO 2008147391	A2	04-12-2008	
		US 2010031810 A1	11-02-2010
		US 2011017053 A1	27-01-2011
		WO 2008147391 A2	04-12-2008
