

(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  
19. Januar 2012 (19.01.2012)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2012/006748 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

**B32B 17/10** (2006.01) **C03C 17/245** (2006.01)  
**C03C 17/23** (2006.01) **C03C 17/25** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH201 1/000148

(22) Internationales Anmeldedatum:  
16. Juni 2011 (16.06.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
1164/10 16. Juli 2010 (16.07.2010) CH

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **GEVARTIS AG** [CH/CH]; Haltenstrasse 23b, CH-63 18 Walchwil (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SEIDEL, Horst** [DE/CH]; Haltenstrasse 23b, CH-63 18 Walchwil (CH).

(74) Anwalt: **E. BLUM & CO. AG**; Vorderberg 11, CH-8044 Zürich (CH).

(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, DE, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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 V)

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING HEAT-PROTECTION GLAZINGS BY PREVENTING GLASS CORROSION CAUSED BY ALKALINE GLASS ATTACK AND BY PRIMING

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR VERBESSERUNG VON HITZESCHUTZVERGLASUNGEN DURCH VERHINDERUNG DER GLASKORROSION, VERURSACHT DURCH ALKALISCHEN GLASANGRIFF, UND DURCH PRIMERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a translucent and preferably transparent fire protection element, which has at least two glass panes, between which there is at least one transparent fire-resistant protection layer made of a cured and water-containing alkali polysilicate, wherein each glass surface in contact with the protection layer is provided with a lye-resistant coating (a blocking layer) having a thickness of less than 100 nm, said coating being substantially made of oxides of multivalent cations and the reaction product thereof with the Silicate of the glass surface. Said layers are preferably applied by means of reactive sputtering and are used to reduce (or prevent) glass corrosion and to provide priming that improves tear-off behavior in the event of a fire, thus increasing fire resistance capability.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein lichtdurchlässiges und vorzugsweise transparentes Brandschutzelement, welches mindestens zwei Glasscheiben aufweist, zwischen denen sich mindestens eine transparente feuerwiderstandsfähige Schutzschicht aus einem ausgehärteten und wasserhaltigen Alkali-Polysilikat befindet, wobei die jeweils mit der Schutzschicht in Kontakt stehende Glasoberfläche mit einer laugenresistenten Beschichtung (einer Blockerschicht) mit einer Dicke von kleiner 100 nm versehen ist, die im wesentlichen aus Oxiden mehrwertiger Kationen sowie deren Reaktionsprodukt mit dem Silikat der Glasoberfläche besteht. Diese Schichten werden vorzugsweise mittels reaktivem Sputtern aufgebracht und dienen einerseits zur Verminderung (bzw. Verhinderung) der Glaskorrosion und andererseits einer das Abrissverhalten im Brandfall verbessernden Primerung und damit Erhöhung der Feuerwider-Standsfähigkeit.

WO 2012/006748 A1

**Verfahren zur Verbesserung von Hitzeschutz-  
verglasungen durch Verhinderung der Glaskorrosion, verur-  
sacht durch alkalischen Glasangriff, und durch Primerung**

5                   Hintergrund

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Ver-  
fahren zur Verminderung oder Verhinderung des alkalischen  
Glasangriffs durch Oberflächenbehandlung, vorzugsweise  
10 bei gleichzeitiger Verbesserung der Eigenschaften im Fal-  
le eines Brandes.

Stand der Technik

15                   Glasangriff, sei er sauer oder alkalisch be-  
dingt, ist schon lange bekannt und es wurden schon diver-  
se Ansätze zur Verminderung dieser Korrosion ausprobiert.  
Zu diesen zählen insbesondere spezielle Zusätze zum Glas,  
wie Aluminiumoxid und/oder Boroxid, aber auch korrosions-  
20 mindernde Zusätze zu Spülmitteln für die Verwendung in  
Geschirrspülmaschinen.

Bei grossflächiger Anwendung hat sich bis  
heute mehrheitlich die Verwendung speziell korrosionsbe-  
ständiger Gläser durchgesetzt.

25                   Bei Brandschutzverglasungen bzw. Hitzeschutz-  
verglasungen, die mit einer intumeszierenden Schicht auf  
der Basis von Alkalisilikat ausgerüstet sind, und die  
sich oft durch hohen pH-Wert auszeichnen, ist das Problem  
der alkalischen Glaskorrosion von hoher Bedeutung. Abhän-  
30 gig von der Topfzeit zeigt sich der alkalische Glasan-  
griff früher oder später.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es des-  
halb, die Glaskorrosion bei Brandschutz- bzw. Hitze-  
schutzverglasungen zu vermindern, ohne auf teurere Gläser  
35 umsteigen zu müssen, bzw. die Bereitstellung solcher Ver-  
glasungen .

Darstellung der Erfindung

Dieses Ziel wurde erreicht, durch die Bereitstellung von Brandschutz- bzw. Hitzeschutzverglasungen oder -elementen, die durch die Verwendung von Glasplatten, die mit einer speziellen Oberflächenbehandlung versehen sind, korrosionsresistenter oder korrosionsresistent sind.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung solcher oberflächenmodifizierter Gläser.

In der Folge werden im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung die Begriffe Brandschutz und Hitzeschutz austauschbar verwendet.

Ein erfindungsgemässes lichtdurchlässiges und vorzugsweise transparentes Brandschutzelement weist mindestens zwei Glasscheiben auf, zwischen denen sich mindestens eine transparente feuerwiderstandsfähige Schutzschicht aus einem ausgehärteten und wasserhaltigen Alkali-Polysilikat befindet. Eine geeignete Schutzschicht, üblicherweise eine intumeszierende Schicht, hat ein  $\text{SiO}_2$  : Alkalimetalloxid (Me<sub>2</sub>O) -Verhältnis von wenigstens 2 : 1 und einen Wassergehalt bis 60 Gew.-%. Die jeweils mit der Alkali-Polysilikatschicht in Kontakt stehende Glasoberfläche ist erfindungsgemäss mit einer Beschichtung (einer Blockerschicht oder Diffusionssperrschicht) versehen, die im wesentlichen aus Oxiden mehrwertiger Kationen sowie deren Reaktionsprodukt mit dem Silikat der Glasoberfläche besteht, wobei sowohl die Oxide als auch die Reaktionsprodukte im alkalischen Milieu schwerlöslich sind, und die laugenresistente Blockerschicht eine Dicke von kleiner 100 nm aufweist.

Darunter, dass die Oxide und/oder deren Reaktionsprodukte mit dem Silikat der Glasoberfläche schwerlösliche Verbindungen sein sollen, wird im Rahmen dieser Erfindung verstanden, dass die beschichtete Seite einer Glasscheibe während 24 Std. bei 60°C einem flüssigen ba-

sischen Medium von pH 12, insbesondere sogar pH 13, ausgesetzt werden kann, ohne dass nachher bei lichtmikroskopischer Betrachtung ein Glasangriff feststellbar ist.

Die Beschichtungsmaterialien werden auch als  
5 Netzwerkbildner oder Netzwerkwandler bezeichnet. Bei diesen handelt es sich um Oxide mehrwertiger Kationen, die als solche im alkalischen Bereich schwer lösliche Verbindungen sind oder durch Reaktion mit der Glasoberfläche im alkalischen Bereich schwer lösliche Verbindungen bilden,  
10 und die als Blocker- bzw. Diffusionssperrschichten wirken, welche in der Grenzfläche Glas/Schutzschicht bevorzugt einen Ionenaustausch von Natrium- und Kalium-Ionen gegen Wasserstoff-Ionen bzw. von Natrium-Ionen gegen Kalium-Ionen vermindern oder vorzugsweise verhindern und  
15 eine Konkurrenzadsorption von Hydroxidionen und insbesondere von den Fremdionen Natrium und Kalium blockieren.

Hinsichtlich der Wirkungsweise dieser Blockerschichten wird angenommen, dass sie das Aufbrechen der Sauerstoffbrücken der Siloxangruppen durch die feuerwiderstandsfähige basische Schutzschicht und damit die  
20 Spaltung in Si-O-Me-Gruppen (Me = Alkalimetall, insbesondere Na) und Silanol-Gruppen verhindern. Diese Annahme soll den Erfindungsgegenstand aber in keiner Weise beschränken .

25 Da solche Blockerschichten - um für das menschliche Auge unsichtbar zu sein - sehr dünn (<100nm) oder transparent sein müssen und gleichzeitig sehr gute Haftung an der Glasoberfläche aufweisen müssen, kann für deren Herstellung nicht jedes Verfahren eingesetzt werden. Sehr gute Eigenschaften wurden mit dem sogenannten  
30 „reaktiven Sputtern“ erhalten. Dieses hat den Vorteil, dass damit durch die Zusammensetzung des Targets der Gehalt der einzelnen Kationen im Oxid weitgehend festgelegt werden kann. Durch die gezielte Beimischung von Sauerstoff zum Gas lässt sich die Oxidation steuern.  
35

Beim reaktiven Sputterverfahren werden insbesondere zwei Varianten unterschieden, das DC- und das HF-

Verfahren. Diese sind beide geeignet. Daneben existiert die Möglichkeit das Sputtern als Magnetron-Sputtern durchzuführen .

Alternative Beschichtungsverfahren sind chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition (CVD) ) oder Sol-Gel-Verfahren .

Im CVD-Verfahren wird eine geeignete, leichtflüchtige Beschichtungsquelle, z.B.  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{SnCl}_2\text{Et}_2$ . (Et = Ethylat) , verdampft und in Gegenwart von Sauerstoff als  $\text{SnO}_2$  auf dem zu beschichtenden Substrat abgeschieden.

Beim Sol-Gel-Verfahren erfolgt die Beschichtung bevorzugt im Tauchverfahren unter Verwendung eines geeigneten Precursors (z.B. für Aluminium: Aluminium- (2-propylat), Aluminium- (2-butylat) ; für Zirkon: Zirkonpropylat oder für Titan: Titanethylat , Titan- (2-propylat) ,  $\text{TiCl}_2\text{Et}_2$ ), unter einem bestimmten Eintauchwinkel und mit bestimmter Geschwindigkeit sowie vorzugsweise bei einer Temperatur von ca.  $25^\circ\text{C}$  -  $30^\circ\text{C}$  und einer Luftfeuchtigkeit von  $8\text{-}10\text{ g/cm}^3$ . Die Metallalkoholate reagieren mit Wasser unter Bildung von M-OH-Gruppen, welche untereinander durch Kondensation unter Wasserabspaltung vernetzen können. Dem Beschichtungsverfahren nachgeschaltet ist eine Trocknung bei ca.  $175^\circ\text{C}$ , dann eine Temperung bei Temperaturen von ca.  $450^\circ\text{C}$  bis maximal ca.  $500^\circ\text{C}$ , insbesondere bis maximal ca.  $480^\circ\text{C}$  mit anschließender kontrollierter Abkühlung .

Sowohl das CVD-, wie auch das Sol-Gel-Verfahren haben den Nachteil, dass sie auf spezielle Ausgangsprodukte angewiesen sind, beim CVD-Verfahren auf leichtflüchtige Verbindungen, beim Sol-Gel-Verfahren auf in Hydroxy-Verbindungen umwandelbare metallhaltige Vorläuferstoffe. Das reaktive Sputtern dagegen erlaubt praktisch jede Zusammensetzung, da diese primär durch das Metall bzw. die Legierung des Targets bestimmt wird.

Dem Beschichtungsverfahren, z.B. dem reaktiven Sputtern, dem CVD oder dem Sol-Gel-Verfahren, kann eine Temperung oder ein thermisches Vorspannen nachge-

schaltet sein. Durch diese Verfahren werden die Haftung, die Chemie und die Kohäsion der Blockerschicht auf dem Substrat verbessert und - beim thermischen Vorspannen - wird gleichzeitig auch noch die Glasqualität verbessert.

5 Geeignete Bedingungen sind:

- für das Tempern eine Temperaturbehandlung bei einer Temperatur unterhalb des Transformationspunkts ( $T_g$ )

10 - für das thermische Vorspannen eine Temperaturbehandlung bei einer Temperatur unterhalb des Erweichungspunktes (softening point, abgekürzt  $E_w$ ) unter Vorspannung.

Grundsätzlich geeignete Beschichtungen sind:

15 - Oxide von Aluminium, Bismut, Bor, Titan, Zink, Zinn oder Zirkon und deren Mischungen,  
- Zinkoxid-haltige Mischoxide, wie Zinkaluminiumoxid ( $ZnAlO_x$ ),  
- Aluminium dotierte Verbindungen wie  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ ,  
20 - Aluminate, Borate, Bismutate, Titanate, Zinkate, Stannate und Zirkonate, insbesondere mit mehrwertigen Kationen ausgewählt aus Aluminium, Bor, Bismut, Titan, Zink, Zinn und Zirkon.

25 Solche Verbindungen können als einzelne Beschichtungen oder - übereinander angeordnet - als Schichtsysteme vorhanden sein.

Ebenfalls geeignet sind Mischungen von mindestens zwei der folgenden Oxide.

30 Aluminiumoxid, Boroxid, Bismutoxid, Titanoxid, Zinkoxid, Zirkonoxid, Zinnoxid.

Beispiele für geeignete Blockerschichten umfassen:

35 - Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Bismutoxid ( $Bi_2O_3$ ), Boroxid ( $B_2O_3$ ), Titanoxid ( $TiO_2$ ), Zinkoxid ( $ZnO$ ), Zinnoxid ( $SnO_2$ ) oder Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) und deren Mischungen,  
- Zinkaluminiumoxid ( $ZnAlO_x$ ),

- Aluminium dotierte Verbindungen wie  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ ,

- Aluminiumborate, Aluminiumtitanate, Aluminiumzinkate, Aluminiumstannate, Aluminiumzirkonate, Boraluminate, Bismutaluminate, Bismuttitanate, Bismutstannate, Bismutzirkonate, Titanstannate, Titanzirkonate, Zinkborate, Zinktitanate, Zinkstannate, Zinkzirkonate, Zinnzinkate, Zinnzirkonate, Zirkonaluminate, Zirkonborate, Zirkontitanate, Zirkonzinkate und/oder Zirkonstannate.

10 Bevorzugte Blockerschichten umfassen Zinnoxid ( $SnO_2$ ), Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Bismutoxid ( $Bi_2O_3$ ), Titanoxid ( $TiO_2$ ), Zinkoxid ( $ZnO$ ), Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ), Boroxid ( $B_2O_3$ ) oder deren Mischungen, Zinkoxid-haltige Mischoxide, wie Zinkaluminiumoxide ( $ZnAlO_x$ ), Aluminium dotierte  
15 Verbindungen wie  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ , Zinkstannate ( $ZnSnO_x$ ), Boraluminate, Zirkonaluminate, Zirkonborate und/oder Zirkonzinkate.

Derzeit speziell bevorzugte Blockerschichten sind Schichten aus Zinnoxid ( $SnO_2$ ), Aluminiumoxid  
20 ( $Al_2O_3$ ), Bismutoxid ( $Bi_2O_3$ ), Titanoxid ( $TiO_2$ ), Zinkoxid ( $ZnO$ ), Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) und deren Mischungen, Zinkoxid-haltigen Mischoxiden und insbesondere Aluminium dotierten Verbindungen, wie  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ , Zirkonaten oder Zinkstannaten ( $ZnSnO_x$ ).

25 Bevorzugte Gesamtschichtdicken einer oder mehrerer übereinander angeordneter Blockerschicht(en) bewegen sich im Bereich von 10 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 60 nm und insbesondere von 10 bis 30 nm.

Die erfindungsgemässen Brandschutzverglasungen können hergestellt werden, indem entweder eine Glas-  
30 scheibe mit einer zu einem wasserhaltigen Alkali-Polysilikat mit einem  $SiO_2 : Me_2O$ -Verhältnis von wenigstens 2 : 1 und einem Wassergehalt bis 60 Gew.-% aushärtbaren Giessmasse beschichtet wird, wonach über dieser  
35 Giessmasse vor, während oder nach der Aushärtung eine zweite Glasscheibe angeordnet wird,

oder wobei zwei oder mehr Glasscheiben in einem Abstand zu einander (z.B. mit Ausnahme mindestens einer der Befüllung dienenden Öffnung) randversiegelt werden, und der mindestens eine dabei gebildete Raum mit der  
5 aushärtbaren Giessmasse gefüllt, und diese anschliessend ausgehärtet wird,

wobei die Glasscheiben mindestens auf einer Seite und bevorzugt mindestens auf der Luftseite mit einer Blockerschicht versehen sind und die Glasscheiben  
10 derart angeordnet werden, dass ihre mit einer Blockerschicht versehene Seite (n) in Kontakt mit der gegebenenfalls zur Schutzschicht ausgehärteten Giessmasse stehen.

Als Luftseite wird die Seite des Glases bezeichnet, die während der Herstellung vom Zinnbad abgewandt ist. Die dem Zinnbad zugewandte Seite wird als Bad-  
15 seite bezeichnet.

Als Schutzschicht zusammen mit den mit Blockerschicht (en) versehenen Gläsern geeignet sind insbesondere Schichten, die hergestellt werden aus nanopartikulärem SiO<sub>2</sub> in Form von Dispersionen von pyrogenem SiO<sub>2</sub>,  
20 Fällungskieselsäure, Kieselöl und Mischungen von 2 oder allen 3 dieser SiO<sub>2</sub>-Arten, und Alkalihydroxid, insbesondere Kalilauge. Solche Schichten sind beschrieben in WO 2009/155719, deren Offenbarung hier in ihrer Gesamtheit  
25 eingeschlossen ist.

Vorzugsweise wird die Blockerschicht mittels eines reaktiven DC-, HC- und/oder Magnetron-Sputterverfahrens aufgebracht und speziell bevorzugt anschliessend getempert.

Für derart aufgebrachte Blockerschichten wurde nicht nur Verhinderung oder zumindest Verminderung der Glaskorrosion festgestellt, sondern zugleich eine Verhinderung oder zumindest starke Verminderung des Abrisses der Schutzschicht im Brandfall. Die Eigenschaften von  
30 Brandschutzelementen aus erfindungsgemäss beschichteten Glasscheiben im Brandfall waren vergleichbar mit den Eigenschaften geprimierter Glasscheiben, z.B. hergestellt  
35

gemäss WO99/04970. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb die Verwendung von Beschichtungen, die mehrwertige Kationen und Sauerstoff, wie oben für die Blockerschicht definiert, enthalten, zur Verminderung der Haftung der Schutzschicht und damit der Abrisse von den Glasoberflächen sowohl von der feuerseitigen als auch von der von der Feuerseite abgewandten Glasscheibe im Brandfall.

10

#### Wege zur Ausführung der Erfindung

Es wurden verschiedene Blockerschichten mittels reaktivem Sputtern hergestellt und mit einander und mit unbehandeltem Glas in Bezug auf Glaskorrosion (weisse Flecken) verglichen.

**Beispiel 1:** Herstellung eines mit einer Stannat schicht versehenen Glases

20

In einer industriellen Durchlauf-Magnetronanlage wurde mittels reaktiven Sputterns eine Blockerschicht auf die Feuerseite (mit Feuerseite wird die dem Zinnbad abgewandte Seite, die Nicht-Zinnbadseite bezeichnet) aufgebracht. Unter Blockerschicht kann auch eine mehrlagige Beschichtung verstanden werden. Nach Verfahren des Stands der Technik (z.B. EP 1 889 818) wurden verschiedene Schichten auf 5 mm dicke Floatglasscheiben aufgebracht, nämlich:

30

Glas / 30 nm  $ZnSnO_x$

Glas / 40 nm  $SnC_{>2}$ ,

Glas / 40 nm  $SnC_{>2}$  / 3 nm  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ ,

Alle Schichten wurden mittels reaktivem Sputtern aufgebracht, die  $SnC_{>2}$ -Schicht mit einem reinen Zinn-Target, die  $ZnSnO_x$ -Schicht mit einem Target aus 53 Gew.-% Zink und 47 Gew.-% Zinn und das  $Zn_xSn_yAl_zO_n$  wurde reaktiv von einem Target gesputtert, das aus einer Legierung aus

35

68 Gew.-% Zn, 30 Gew.-% Sn und 2 Gew.-% Al bestand. Beim Sputtern dieser Schicht wurden keine störenden Saugerabdrücke (von der Glastransportanlage) sichtbar.

5                    **Beispiel 2:** Herstellung transparenter Hitzeschutzelemente mit Schutzschichten mit Modul SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O = 5.1 : 1

## 2. Betriebsmittel :

10                    *SiO<sub>2</sub>-Dispersionen :*

10 l Reaktor, bestückt mit einem Ankerrührer, einer Heiz und Kühleinheit, einem Glasdurchlaufkühler mit einem 2 l Rundkolben als Auffanggefäß und einer Vakuumpumpe auf Druckluftbasis mit einem Venturisystem. Eine  
15 solche Pumpe ist geeignet grosse Volumina effizient zu evakuieren und dabei ein gutes Vakuum von etwa 70 mbar zu erzielen .

Ultra Turrax Rührer als Dispergator, der nach einem Rotor/Stator-Prinzip arbeitet.

20

*KOH:*

5 l Rührbehälter

25

## 2. Herstellung der Komponenten:

### *SiO<sub>2</sub>-Dispersion aus fester Kieselsäure:*

Sowohl als Fällungskieselsäure wie auch als pyrogene Kieselsäure wurde ein SiO<sub>2</sub> mit einem BET 50 m<sup>2</sup>/g  
30 und einer Primärteilchengröße von 55 nm eingesetzt.

In einem 10 l Behälter wurden vorgelegt :  
3,23 kg Wasser demineralisiert Leitwert < 10  
pS/cm

35

0,05 kg wässrige Emulsion eines Polydimethylsiloxans (50 Gew.-% Polydimethylsiloxan)

1,96 kg Glycerin > 99,9 % reinst

0,06 kg KOH >99,9 % reinst

Mit einem Rührer wurde diese Lösung etwa 5 min bis zur Homogenität gerührt. Unter Dispergieren mit einem Ultraturrax Rührer wurden 4.7 kg Kieselsäurepulver langsam zur Lösung zugegeben. Die Dispergierung wurde so lange fortgesetzt, bis eine homogene Dispersion entstanden war.

10

**Kieselsohl (mit Additiven versehen) :**

In einem 10 l Reaktor wurden vorgelegt :  
9,35 kg Kieselsohl (BET 50 m<sup>2</sup>/g; Primärteilchengrösse von 55 nm; 50 % SiO<sub>2</sub> in Wasser; eingestellt mit KOH auf pH 9 bis 11)

0,59 kg Wasser demineralisiert, Leitwert < 10 pS/cm

0,05 kg wässrige Emulsion eines Polydimethylsiloxans (50 Gew.-% Polydimethylsiloxan)

1.96 kg Glycerin > 99,9 % reinst.

Mit einem Rührer wurde die Mischung etwa 5 min bis zur Homogenität gerührt und anschliessend unter weiterem Rühren mit dem Heizmodul auf etwa 50 - 60 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde gehalten, das Sol unter Vakuum zum Sieden gebracht und 1.96 kg Wasser abgedampft. Anschliessend wurde die Mischung ohne Vakuum auf 20 °C herunterkühlen.

30

**Kalilauge :**

In einem 5 l Rührbehälter wurden vorgelegt :  
1,85 kg KOH > 99,9 % reinst

1,85 kg Wasser demineralisiert, Leitwert < 10 µS/cm

Unter Rühren wurde das KOH bis zur vollständigen Auflösung aufgerührt.

5

**3. Herstellen der Hitzeschutzglessmasse bzw. des Hitzeschutzglasses**

Es wurden folgende SiO<sub>2</sub>-Dispersionen hergestellt mit folgender SiO<sub>2</sub>-Zusammensetzung bzw. Menge bezogen auf die oben unter 2. Herstellung der Komponenten angegebenen Mengen:

- (a) 100% pyrogene Kieselsäure
- (b) 100% Fällungskieselsäure
- 15 (c) 50% pyrogene Kieselsäure und 50% Fällungskieselsäure
- (d) 100% Kieselöl
- (e) 50% Kieselöl und 50% pyrogene Kieselsäure
- (f) 50% Kieselöl und 50% Fällungskieselsäure

20

Durch Härten der oben angegebenen SiO<sub>2</sub>-Quellen (a) bis (f) mit der oben unter 2. Herstellung der Komponenten angegebenen Menge KOH-Lösung wurde eine intumeszierende Schicht mit einem Modul SiO<sub>2</sub> : K<sub>2</sub>O von 5,1 : 25 1 erhalten.

Je eine der Dispersionen/Sole (a) bis (f) wurde vorgelegt und mit Kalilauge versetzt. Der Rührer wurde eingeschaltet und es wurde gerührt, bis die Mischung homogen war. Unter Rühren wurde mit dem Heizmodul 30 auf etwa 50 - 55 °C aufgeheizt. Bei Erreichen von 50 °C wurde die Mischung während 30 min unter Rühren auf einer Temperatur von 50 - 55 °C gehalten, bis die Masse sehr flüssig wurde. Dann wurde die Vakuumpumpe angeschaltet und ein Vakuum von 50 - 90 mbar erzeugt. Die Mischung 35 wurde unter Vakuum und Rühren auf 20 °C gekühlt. Nach 90 min unter Vakuum war das Material fertig und konnte als Füllung zwischen mindestens zwei oder mehreren Glasschei-

ben verwendet werden. Die derart hergestellten Elemente wurden dann bei 80°C 8h pro 6 mm Schichtdicke bis zur Transparenz ausgehärtet. Die Eigenschaften solcher Hitzeschutzgiessmassen sind in Tabelle 1 dargestellt:

5

Tabelle 1 :

Hitzeschutzgiess- masse	(a)	(b)	(d)	(e)	(f)
Topfzeit <sup>1)</sup> [h]	3	3	6	5	5
Viskosität nach 15 min bei 55°C [mPa*s]	150	130	60	100	80
Viskosität nach 30 min bei 55°C [mPa*s]	150	130	60	100	80
Dispergierart/Her- stellung der Dis- persion	Turrax Rotor/Strator		Propeller- rührer	Dissolver Zahnscheibe	

<sup>1)</sup> Topfzeit bei 30 min 55°C und anschliessend 20°C

10

**Beispiel 3:** Unterschiede von Eigenschaften mit beschichteten/unbeschichteten Gläsern und in Bezug auf die Zinnbadseite.

15

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele für Glaser mit und ohne Blockerschicht beschrieben.

Zur Bewertung der Schichteigenschaften wurden an den Gläsern verschiedene Tests durchgeführt, nämlich

20

#### **A Ritzhärte**

Hierbei wird eine gewichtsbelastete Nadel mit definierter Geschwindigkeit über die Schicht gezogen. Das Gewicht, bei dem Ritzspuren sichtbar werden, dient als

25

Mass für die Ritzhärte.

#### **B Ritzhärte nach Wasserlagerung**

Testdurchführung wie bei A, jedoch nach 30 min Lagerung der Proben in Wasser von 20°C.

**C Eriehsen-Waschtest nach ASTM 2486,  
Visuelle Beurteilung**

5

**D Schwitztrassertest (SWT)**

Die Proben werden über 140 h einer Temperatur von 60°C bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 100% ausgesetzt.

10

Visuelle Beurteilung.

**E Zn<sup>2+</sup> Auslaugung**

Die Messung erfolgt nach der Plattenmethode nach Kimmel et al. z. Glastechnische Berichte 59 (1986) s. 252 ff.

15

Der Test erlaubt eine Aussage über die hydrolytische Beständigkeit Zn-haltiger Schichtsysteme.

20

**F Salzsäure test**

Hierbei wird die Glasprobe 8 min lang in 0,01 n HCl von 38°C eingetaucht und der Emissivitätsverlust in % festgestellt.

25

**G Salzsäuretest visuelle Beurteilung**

Die Glasprobe wird wie bei G in Salzsäure eingetaucht. Als Beurteilungskriterium dient das Sichtbarwerden der Eintauchkante.

30

**B Wasserfilmtest**

Die Schichtseite der Proben wird 24 h lang mit einem dünnen Wasserfilm in Kontakt gebracht. Der Test erlaubt eine Aussage über das Lagerverhalten beschichteter und zu einem Paket aufgestapelter Glasscheiben, wenn Spuren von Wasser zwischen die Glasscheiben gelangen. Die Beurteilung erfolgt visuell.

35

**Untersuchte Proben:**

Folgende Glasseiten wurden untersucht:

- (a) die Stannatschicht eines gemäss Beispiel 1 beschichteten Glases (5 mm Floatglas)
- 5 (b) die Zinnbadseite eines 5 mm Floatglases
- (c) die Feuerseite eines 5 mm Floatglases.

Die mit einem erfindungsgemäss beschichteten Glas erzielten Testergebnisse im Vergleich mit der Zinnbad- bzw. der Nicht-Zinnbadseite unbeschichteter Gläser

10 ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle 2

**Tabelle 2 :**

Test	beschichtet	Zinnbadseite	Feuerseite
A [g]	34	30	22
B [g]	55	46	38
C (1000 Hübe)	Ein kleiner Kratzer	Mehrere kleine Kratzer und ein mittlerer Kratzer	Viele kleine Kratzer, mehrere mittlere Kratzer
D	Leichte Rötung	Keine Rötung <sup>1)</sup>	Keine Rötung <sup>1)</sup>
E [mg/25ml]	0,18 mg	Nicht messbar <sup>1)</sup>	Nicht messbar <sup>1)</sup>
F $\Delta E$	0 %	0,5 %	1 %
G	Ohne Fehler	Ohne Fehler <sup>1)</sup>	Ohne Fehler <sup>1)</sup>
H	Ohne Fehler	Ohne Fehler	Bildung von Rändern und Flecken

15

1) Nicht relevant, da keine Beschichtung vorhanden.

Die Tabelle 2 lässt erkennen, dass das mittels reaktiven Sputterns mit Metalloxid beschichtete Glas

20 bei fast allen Tests bessere Ergebnisse zeigt als die Gläser ohne Metalloxidbeschichtung, soweit diese messbar waren .

**Beispiel 4:** Untersuchung von Hitzeschutzelementen

Durch Vergiessen mit Hitzeschutzgussmasse wie in Beispiel 2 dargelegt, wurden Hitzeschutzgläser mit einer Hitzeschutzschicht zwischen zwei Glasscheiben hergestellt. Die Schutzschicht stand in Kontakt mit

(a) verschiedenen Blocker- bzw. Diffusionsperrschichten von gemäss Beispiel 1 mittels reaktiver Sputterverfahren beschichteten Gläsern (5 mm Floatglas, nach Beschichtung weiterverarbeitet (thermisch vorgespannt) zu ESG-Qualität )

(b) der Zinnbadseite eines 5 mm ESG

(c) der Feuerseite eines 5 mm ESG.

Die mit einem erfindungsgemäss mit Blockerschicht versehenen Glas erzielten Testergebnisse im Vergleich mit der Zinnbad- bzw. der Nicht-Zinnbadseite unbeschichteter Gläser unterschiedlichen Alters ergeben sich aus der nachfolgenden Tabelle 3. Der für diese Versuche verwendete Aufbau des Hitzeschutzelementes war 2 x 5 mm Glas mit einer Schichtdicke der Brandschutzgussmasse von 6 mm. Die beschleunigte Alterung erfolgte bei 60°C.

Tabelle 3 :

Glasart	Glasalter	Glasseite	Testdauer [Wochen]	Ergebnis
ESG 5 mm	1-6 Tage <sup>5)</sup>	Feuerseite	15	Glaskorrosion <sup>4)</sup> sichtbar nach 9 - 13 Wochen
ESG 5 mm	> 6 Tage <sup>6)</sup>	Feuerseite	1	Glaskorrosion <sup>4)</sup> sichtbar nach 1 - 5 Tagen
ESG 5 mm	1-6 Tage <sup>5)</sup>	Zinnbadseite	15	Glaskorrosion <sup>4)</sup> sichtbar nach 9 - 13 Wochen
ESG 5 mm	> 6 Tage <sup>6)</sup>	Zinnbadseite	15	Glaskorrosion <sup>4)</sup> sichtbar nach 9 - 13 Wochen
ESG 5 mm mit Zinkstannat (ZnSnO <sub>x</sub> ) <sup>1)</sup>	1-6 Tage <sup>5)</sup>	Feuerseite	19 <sup>7)</sup>	Keine Glaskorrosion sichtbar nach 19 Wochen
ESG 5 mm mit Zinkstannat (ZnSnO <sub>x</sub> ) <sup>1)</sup>	> 6 Tage <sup>6)</sup>	Feuerseite	19 <sup>7)</sup>	Keine Glaskorrosion sichtbar nach 19 Wochen
ESG 5 mm mit Zinnoxid (SnO <sub>2</sub> ) <sup>2)</sup>	1-6 Tage <sup>5)</sup>	Feuerseite	19 <sup>7)</sup>	Keine Glaskorrosion sichtbar nach 19 Wochen
ESG 5 mm mit Zinnoxid (SnO <sub>2</sub> ) <sup>2)</sup>	> 6 Tage <sup>6)</sup>	Feuerseite	19 <sup>7)</sup>	Keine Glaskorrosion sichtbar nach 19 Wochen
ESG 5 mm mit Zinnoxid und Zinnmischoxid <sup>3)</sup>	1-6 Tage <sup>5)</sup>	Feuerseite	19 <sup>7)</sup>	Keine Glaskorrosion sichtbar nach 19 Wochen
ESG 5 mm mit Zinnoxid und Zinnmischoxid <sup>3)</sup>	> 6 Tage <sup>6)</sup>	Feuerseite	19 <sup>7)</sup>	Keine Glaskorrosion sichtbar nach 19 Wochen

- 1) Blocker- bzw. Diffusionssperrschicht: Zinkstannat (ZnSnO<sub>x</sub>) von 30 nm Dicke erhalten mit Target der Zusammensetzung ca. 53 Gew.-% Zink und ca. 47 Gew.-% Zinn.
- 2) Blocker- bzw. Diffusionssperrschicht: Zinnoxid (Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) von 40 nm Dicke erhalten mit Target aus 100 Gew.-% Zinn.

- 3) Blocker- bzw. Diffusionssperrschicht: glasseitig Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) von 40 nm erhalten mit Target aus 100 Gew.-% Zinn und darüber aufgebracht eine zusätzlichen Sperrschicht mit einer Dicke von 3 nm aus  $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$  erhalten mit einem Target der Zusammensetzung 68 Gew.-% Zn, 30 Gew.-% Sn und 2 Gew.-% Al.
- 4) Giaskorrosion äussert sich in Form von weissen Flecken
- 5) 1-6 Tage bezeichnet Glas direkt ab letztem Herstellungsschritt. Das tatsächliche Alter liegt wahrscheinlich um ca. 2-3 Tage
- 6) > 6 Tage bezeichnet Glas, das älter als 6 Tage ist und das gelagert und transportiert wurde. Das tatsächliche Alter wird auf ca. 1 Monat geschätzt
- 7) bisherige Versuchsdauer, Versuch dauert weiter an

Der alkalische Glasangriff durch die Hitze-/Brandschutzschicht zeigt sich in Form von weissen Flecken und Bändern (bei vorgeschädigten Glasoberflächen) und milder bis starken weissen Trübungen und Wolken an den Grenzflächen Glas/Hitzechutzschicht.

#### Beispiel 5 : Brandversuche

Es wurden Brandversuche nach EN 1363 und 1364 in den Glasabmessungen 120 cm x 220 cm und im Scheibenaufbau 5 mm ESG/6 mm Schutzschicht/5 mm ESG durchgeführt. Als Schutzschichten wurden Kaliumpolysilikate mit einem Modul  $\text{SiO}_2 : \text{K}_2\text{O} = 5.1 : 1$  mit und ohne Additiven auf Basis von Polydimethylsiloxan und als Blockerschichten 30 nm  $\text{ZnSnOx}$ , 40 nm  $\text{SnO}_2$  und 40 nm  $\text{SnO}_2/3\text{nm Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_n$  verwendet.

Die Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 :

Glasart	Blockerschicht	Schutzschicht	Innerer Primer	Abrisse	FWK <sup>5</sup>
ESG 5 mm	Keine	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O = 5.1 : 1	Keiner	ab 17. Minute <sup>4</sup>	EI 17
ESG 5 mm	Keine	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O = 5.1 : 1	0.5 % PDMS	Keine	EI 33
ESG 5 mm	Zinkstannat (ZnSnOx) <sup>1</sup>	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O = 5.1 : 1	Keiner	Keine	EI 36
ESG 5 mm	Zinnoxid (SnO <sub>2</sub> ) <sup>2</sup>	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O = 5.1 : 1	Keiner	Keine	EI 37
ESG 5 mm	Zinnoxid mit Zinnmischoxid <sup>3</sup>	SiO <sub>2</sub> : K <sub>2</sub> O = 5.1 : 1	Keiner	Keine	EI 35

<sup>1</sup> siehe Legende 1) zu Tabelle 3

<sup>2</sup> siehe Legende 2) zu Tabelle 3

<sup>3</sup> siehe Legende 3) zu Tabelle 3

<sup>4</sup> Abrisse mit Temperaturdurchgang von > 180 K  
über Ausgangstemperatur

<sup>5</sup> FWK = Feuerwiderstandsklasse nach EN 13501-2

10

Während in der vorliegenden Anmeldung bevorzugte Ausführungen der Erfindung beschrieben sind, ist klar darauf hinzuweisen, dass die Erfindung nicht auf diese Beschränkt ist und in auch anderer Weise innerhalb  
15 des Umfangs der folgenden Ansprüche ausgeführt werden kann .

Patentansprüche

1. Lichtdurchlässiges und vorzugsweise transparentes Brandschutzelement, welches mindestens zwei  
5 Glasscheiben aufweist, zwischen denen sich mindestens eine transparente feuerwiderstandsfähige Schutzschicht aus einem ausgehärteten und wasserhaltigen Alkali-Polysilikat mit einem SiO<sub>2</sub> : Me<sub>2</sub>O-Verhältnis von wenigstens 2 : 1 und einem Wassergehalt bis 60 Gew.-% befindet, wobei die je-  
10 weils mit der Alkali-Polysilikatschicht in Kontakt stehende Glasoberfläche mit einer Beschichtung (einer Blockerschicht) versehen ist, die im wesentlichen aus Oxiden mehrwertiger Kationen sowie deren Reaktionsprodukt mit dem Silikat der Glasoberfläche besteht, wobei sowohl die  
15 Oxide als auch die Reaktionsprodukte im alkalischen Milieu schwerlöslich sind, und die laugenresistente Blockerschicht eine Dicke von kleiner 100 nm aufweist.

2. Brandschutzverglasung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Blockerschicht ausgewählt ist aus mindestens einer Schicht aus der Gruppe bestehend aus

- Oxide von Aluminium, Bismut, Bor, Titan, Zink, Zinn oder Zirkon und deren Mischungen,
- Zinkoxid-haltige Mischoxide, wie  
25 Zinkaluminiumoxid (ZnAl<sub>10</sub>O<sub>x</sub>),
- Aluminium dotierte Verbindungen wie Zn<sub>x</sub>Sny<sub>z</sub>Al<sub>z</sub>O<sub>n</sub>,
- Aluminate, Borate, Bismutate, Titanate, Zinkate, Stannate und Zirkonate, insbesondere mit mehr-  
30 wertigen Kationen ausgewählt aus Aluminium, Bor, Bismut, Titan, Zink, Zinn und Zirkon.

3. Brandschutzverglasungen gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockerschicht oder die Blockerschichten ausgewählt sind aus der Gruppe  
35 bestehend aus

- Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Bismutoxid ( $Bi_2O_3$ ), Boroxid ( $B_2O_3$ ), Titanoxid ( $TiO_2$ ), Zinkoxid ( $ZnO$ ), Zinnoxid ( $SnO_2$ ) oder Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ) und deren Mischungen,  
 - Zinkaluminiumoxid ( $ZnAlO_x$ ),  
 5 - Aluminium dotierte Verbindungen wie  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ ,  
 - Aluminiumborate, Aluminiumtitanate, Aluminiumzinkate, Aluminiumstannate, Aluminiumzirkonate, Boraluminate, Bismutaluminate, Bismuttitanate, Bismutstannate,  
 10 te, Bismutzirkonate, Titanstannate, Titanzirkonate, Zinkborate, Zinktitanate, Zinkstannate, Zinkzirkonate, Zinnzinkate, Zinnzirkonate, Zirkonaluminate, Zirkonborate, Zirkontitanate, Zirkonzinkate und/oder Zirkonstannate.

4. Brandschutzverglasungen gemäss irgendeinem  
 15 der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockerschicht oder die Blockerschichten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Zinnoxid ( $SnO_2$ ), Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Bismutoxid ( $Bi_2O_3$ ), Titanoxid ( $TiO_2$ ), Zinkoxid ( $ZnO$ ), Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ), Boroxid ( $B_2O_3$ ) oder deren  
 20 Mischungen, Zinkoxid-haltige Mischoxide, wie Zinkaluminiumoxide ( $ZnAlO_x$ ), Aluminium dotierte Verbindungen wie  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ , Zinkstannate ( $ZnSnO_x$ ), Boraluminate, Zirkonaluminate, Zirkonborate und/oder Zirkonzinkate.

5. Brandschutzverglasungen gemäss irgendeinem  
 25 der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockerschicht oder die Blockerschichten ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Zinnoxid ( $SnO_2$ ), Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), Bismutoxid ( $Bi_2O_3$ ), Zirkonoxid ( $ZrO_2$ ), Titanoxid ( $TiO_2$ ) oder Zinkoxid ( $ZnO$ ) und deren Mischungen,  
 30 Zinkoxid-haltigen Mischoxiden, Aluminium dotierten Verbindungen, wie  $Zn_xSn_yAl_zO_n$ , Zirkonaten oder Zinkstannaten ( $ZnSnO_x$ ).

6. Brandschutzverglasungen gemäss irgendeinem  
 der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die  
 35 Blockerschicht oder die Blockerschichten Gesamtschichtdicken von 10 bis 100 nm, vorzugsweise von 10 bis 60 nm und insbesondere von 10 bis 30 nm besitzen.

7. Verfahren zur Herstellung von Brandschutzverglasungen nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6, wobei entweder eine Glasscheibe mit einer zu einem wasserhaltigen Alkali-Polysilikat mit einem  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Me}_2\text{O}$ -Verhältnis von wenigstens 2 : 1 und einem Wassergehalt bis 60 Gew.-% aushärtbaren Giessmasse beschichtet wird, und wobei über dieser Giessmasse vor, während oder nach der Aushärtung eine zweite Glasscheibe angeordnet wird, oder wobei zwei oder mehr Glasscheiben in einem Abstand zu einander randversiegelt werden, und der dabei gebildete mindestens eine Raum mit der aushärtbaren Giessmasse gefüllt, und diese anschliessend ausgehärtet wird,

dadurch gekennzeichnet, dass die Glasscheiben mindestens auf einer Seite mit einer Blockerschicht versehen werden, und dass die Glasscheiben derart angeordnet werden, dass ihre mit einer Blockerschicht versehene Seite in Kontakt mit der gegebenenfalls zur Schutzschicht ausgehärteten Giessmasse stehen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockerschicht mittels eines reaktiven DC- oder HC-Sputterverfahrens aufgebracht wird.

9. Verfahren gemäss Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Blockerschichten nach dem Aufbringen mittels reaktivem Sputterverfahren getempert oder thermisch vorgespannt werden.

10. Verwendung von Glasscheiben, die mit einer Beschichtung, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, versehen sind, zur Verhinderung oder zur Verminderung von Glaskorrosion.

11. Verwendung von Beschichtungen, die mehrwertige Kationen und Sauerstoff, wie in einem der Ansprüche 1 bis 6 definiert, enthalten, zur Verminderung der Haftung der Schutzschicht und damit der Abrisse von den Glasoberflächen sowohl von der feuerseitigen als auch von der von der Feuerseite abgewandten Glasscheibe im Brandfall.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/CH2011/000148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. B32B17/10 C03C17/23 C03C17/245 C03C17/25  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) onto both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)  
 B32B C03C

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 practical, search terms used)  
 EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
X	EP 1 398 147 AI (SCHEUTEN GLASGROEP BV [NL]) 17 March 2004 (2004-03-17) paragraphs [0001] - [0025] ; Cl aims 1-10; figure 1 -----	1- 11
X	wo 2006/108873 AI (GLAVERBEL [BE] ; DURY BERTRAND [BE] ; DEGAND ETI ENNE [BE] ) 19 October 2006 (2006-10-19) page 1, line 1 - page 16, last line; Cl aims 1-17 -----	1- 11
X	EP 1 961 555 AI (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE]) 27 August 2008 (2008-08-27) paragraphs [0001] - [0078] ; Cl aims 1-17 ; figures 1-10 -----	1- 11
A	EP 1 027 404 BI (GLAVERBEL [BE] ) 18 February 2004 (2004-02-18) paragraphs [0001] - [0058] ; Cl aims 1-31 -----	1- 11

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	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  9 August 2011	Date of mailing of the international search report  18/08/2011
--	--

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  Ansorge, Markus
--	---

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2011/000148

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1398147	AI	17-03-2004	AT 349316 T 15-01-2007
			AU 2003289847 AI 30-04-2004
			DK 1539486 T3 30-04-2007
			WO 2004024441 AI 25-03-2004
			EP 1539486 AI 15-06-2005
			JP 4707392 B2 22-06-2011
			JP 2006506302 A 23-02-2006
			PT 1539486 E 30-03-2007
			US 2007011988 AI 18-01-2007
-----			
WO 2006108873	AI	19-10-2006	BE 1016494 A3 05-12-2006
			EP 1874534 AI 09-01-2008
-----			
EP 1961555	AI	27-08-2008	NONE
-----			
EP 1027404	B1	18-02-2004	AT 259873 T 15-03-2004
			AU 9424798 A 03-05-1999
			WO 9919421 AI 22-04-1999
			CN 1276001 A 06-12-2000
			CZ 20001373 A3 17-01-2001
			DE 69821789 D1 25-03-2004
			DE 69821789 T2 30-12-2004
			EP 1027404 AI 16-08-2000
			JP 4266514 B2 20-05-2009
			JP 2001520257 A 30-10-2001
			NO 20001970 A 29-05-2000
			PL 339839 AI 02-01-2001
			RU 2214372 C2 20-10-2003
			US 6379825 B1 30-04-2002
-----			

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/CH2011/000148

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
**INV. B32B17/10 C03C17/23 C03C17/245 C03C17/25**  
**ADD.**

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
**B32B C03C**

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**

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 398 147 AI (SCHEUTEN GLASGROEP BV [NL] ) 17. März 2004 (2004-03-17) Absätze [0001] - [0025] ; Ansprüche 1-10; Abbildung 1 -----	1- 11
X	wo 2006/108873 AI (GLAVERBEL [BE] ; DURY BERTRAND [BE] ; DEGAND ETI ENNE [BE] ) 19. Oktober 2006 (2006-10-19) Seite 1, Zeile 1 - Seite 16, letzte Zeile ; Ansprüche 1-17 -----	1- 11
X	EP 1 961 555 AI (AGC FLAT GLASS EUROPE SA [BE] ) 27. August 2008 (2008-08-27) Absätze [0001] - [0078] ; Ansprüche 1-17 ; Abbildungen 1-10 -----	1- 11
A	EP 1 027 404 BI (GLAVERBEL [BE] ) 18. Februar 2004 (2004-02-18) Absätze [0001] - [0058] ; Ansprüche 1-31 -----	1- 11

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"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)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p>	<p>"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</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <b>9. August 2011</b>	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts <b>18/08/2011</b>
--	--

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 <b>Ansorge, Markus</b>
--	---

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2011/000148

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1398147	AI	17-03-2004	AT 349316 T 15-01-2007
			AU 2003289847 AI 30-04-2004
			DK 1539486 T3 30-04-2007
			WO 2004024441 AI 25-03-2004
			EP 1539486 AI 15-06-2005
			JP 4707392 B2 22-06-2011
			JP 2006506302 A 23-02-2006
			PT 1539486 E 30-03-2007
			US 2007011988 AI 18-01-2007
-----			
WO 2006108873	AI	19-10-2006	BE 1016494 A3 05-12-2006
			EP 1874534 AI 09-01-2008
-----			
EP 1961555	AI	27-08-2008	KEINE
-----			
EP 1027404	B1	18-02-2004	AT 259873 T 15-03-2004
			AU 9424798 A 03-05-1999
			WO 9919421 AI 22-04-1999
			CN 1276001 A 06-12-2000
			CZ 20001373 A3 17-01-2001
			DE 69821789 D1 25-03-2004
			DE 69821789 T2 30-12-2004
			EP 1027404 AI 16-08-2000
			JP 4266514 B2 20-05-2009
			JP 2001520257 A 30-10-2001
			NO 20001970 A 29-05-2000
			PL 339839 AI 02-01-2001
			RU 2214372 C2 20-10-2003
			US 6379825 B1 30-04-2002
-----			