

(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
10. März 2022 (10.03.2022)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2022/049203 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C03C 21/00 (2006.01) C03B 27/03 (2006.01)
C03C 23/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2021/074281

(22) Internationales Anmeldedatum:
02. September 2021 (02.09.2021)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
LU102043 03. September 2020 (03.09.2020) LU

(71) Anmelder: **TECHNISCHE UNIVERSITÄT BERG-
AKADEMIE FREIBERG** [DE/DE]; Akademiestraße 6,
09599 Freiberg Freiberg (DE). **2MH GLAS GMBH**
[DE/DE]; Alsfelder Straße 17, 63128 Dietzenbach (DE).

(72) Erfinder: **VOLAND, Thomas**; Döbelner Str. 19,
04720 Grossweitzschen (DE). **HÖNIG, Sabine**; Bahn-
hofstr. 1, 09629 Dittmannsdorf (DE). **GROSS, Mar-
tin**; George-Bähr-Str. 119, 09509 Pockau-Lengefeld (DE).
HESSENKEMPER, Heiko; Am Hasenborn 22, 09603
Großschirma (DE).

(74) Anwalt: **HOFFMANN, Jürgen**; ARROBA GbR, Bahn-
hofstraße 2, 65307 Bad Schwalbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, ST,
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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: METHOD OF INCREASING THE STRENGTH AND/OR HARDNESS OF A GLASS ARTICLE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ERHÖHEN DER FESTIGKEIT UND/ODER DER HÄRTE EINES GLASGEGENSTANDES

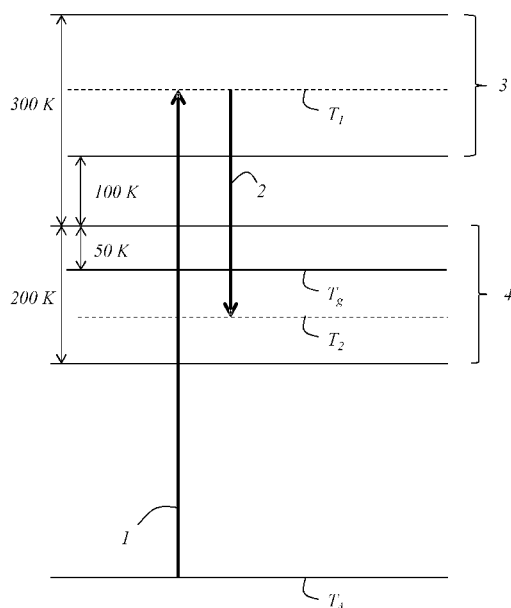


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to methods of increasing the strength, especially the flexural strength, of a glass article produced from a glass material. The method includes the step of heating the glass article to a first temperature above the transformation temperature of the glass material, the step of shock cooling the glass article to a second temperature below the transformation temperature of the glass material, and the step of performing an ion exchange process at the second temperature.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Verfahren zum Erhöhen der Festigkeit, insbesondere der Biegebruchfestigkeit, eines aus einem Glasmaterial hergestellten Glasgegenstandes. Das Verfahren beinhaltet den Schritt des Erwärmens des Glasgegenstandes auf eine erste Temperatur, die über der Transformationstemperatur des Glasmaterials liegt, den Schritt des Schockkühlens des Glasgegenstandes auf eine zweite Temperatur, die unter der Transformationstemperatur des Glasmaterials liegt sowie den Schritt des Durchführens eines Ionenaustauschprozesses bei der zweiten Temperatur.

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*
- *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)*

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

Verfahren zum Erhöhen der Festigkeit und/oder der Härte eines Glasgegenstandes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Erhöhen der Festigkeit, insbesondere der Biegebruchfestigkeit, eines aus einem Glasmaterial, nämlich Alkali-Erdalkali-Silikatglas oder Borosilikatglas, hergestellten Glasgegenstandes.

Die Erfindung betrifft außerdem einen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Glasgegenstand.

Es sind verschiedene Härte- und Verfestigungsverfahren bekannt, um Glas als vielseitiges Hightech Material der jeweiligen Verwendung ideal anzupassen. Die meisten Härte- und Verfestigungsverfahren sind entweder nur sehr aufwändig anwendbar und/oder setzen die Verwendung von zumeist teurem Spezialglas voraus.

Beispielsweise ist es bekannt, die Bruchfestigkeit von Glas durch sog. thermisches Vorspannen (umgangssprachlich auch thermisches Härten oder Tempern genannt) zu erhöhen. Hierbei wird das zu verfestigende Glaswerkstück in einem Ofen auf ca. 600 °C erhitzt und dann schnell auf Raumtemperatur abgeschreckt. Durch dieses Abschrecken erstarrt die Oberfläche und die äußeren Abmessungen des Bauteiles ändern sich nun nur noch wenig. Es entstehen an der Oberfläche des Glaswerkstücks Druckspannungen, die im Ergebnis zu einer höheren Bruchfestigkeit führen. Das thermische Vorspannen kommt insbesondere bei der Herstellung von Einscheiben-Sicherheitsglas (ESG) zum Einsatz. Das Spannungsprofil von Einscheiben-Sicherheitsglas weist über die Glasdicke im Inneren hohe Zugspannungen auf, die im Versagensfall der Scheibe zu einem charakteristischen Krümelbruchbild führen.

Es ist auch bekannt, Glasgegenstände durch chemisches Vorspannen zu verfestigen. Beim chemischen Vorspannen wird zwischen Verfahren mit einem sogenannten Hochtemperatur-Ionenaustausch und Verfahren mit einem sogenannten Niedertemperatur-Ionenaustausch unterschieden. Lediglich Verfahren mit Niedertemperatur-Ionenaustausch, bei dem ein Alkali-Ion durch ein größeres Alkali-Ion ersetzt wird, haben bislang industriellen Einsatz gefunden. Bei diesen Verfahren wird eine Druckspannungszone an der Oberfläche des Glases durch einen Ionenaustausch erreicht, der zumeist in einem Bad aus geschmolzenem Salz zwischen der

- Glasoberfläche und dem Salzbad stattfindet. Es werden beispielsweise Natriumionen gegen Kaliumionen ausgetauscht, wodurch in der Glasoberfläche eine Druckspannungszone entsteht, weil die Kaliumionen größer sind als die Natriumionen. Für handelsübliche Gläser (Alkali-Erdalkali-Silikatgläser) ist die Behandlungszeit in der Salzschmelze nachteiliger Weise sehr lang. Sie beträgt üblicherweise zwischen 8 und 36 Stunden. Das Problem der langen Prozesszeiten kann durch die Verwendung teurer Spezialgläser bei gleichzeitiger Anwendung komplizierter, insbesondere mehrstufiger, Behandlungsverfahren vermindert werden.
- 10 Aus DD 1579 66 ist ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Verfestigung von Glaserzeugnissen durch Ionenaustausch bekannt. Die Glaserzeugnisse werden dabei durch Alkaliionenaustausch zwischen der Glasoberfläche und Alkalisalzschmelzen verfestigt. Zur Verfestigung werden Hohlglaserzeugnisse mit nach unten gekehrter Öffnung oder Hohlglaserzeugnisse, die um eine horizontale Achse gedreht oder
- 15 geschwenkt werden, mit der Salzschmelze beregnet. Hierbei wird das Salz ständig umgewälzt und durch Lochbleche geleitet, um für die in mehreren Lagen angeordneten Glaserzeugnisse eine Regenkaskade zu erzeugen. Nachteiliger Weise ist dieses Verfahren nur unter Verwendung von vergleichsweise teurem Spezialglas wirtschaftlich sinnvoll nutzbar.
- 20 Aus DE 195 10 202 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Hohlglaskörpern nach dem Blas-Blas- und Press-Blas-Formgebungsverfahren mit erhöhter mechanischer Festigkeit bekannt. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass der Blaspressluft in der Vor- und/oder Fertigform des Blas-Blas-Formgebungsverfahrens oder in der Fertigform des
- 25 Press-Blas-Formgebungsverfahrens nebelförmige wässrige Alkalimetallsalzlösungen beigemischt werden.
- Aus DE 11 2014 003 344 T5 ist ein chemisch gehärtetes Glas für Flachbildschirme von Digital-Kameras, Mobiltelefonen, digitalen Organizern usw., bekannt. Das chemisch
- 30 gehärtete Glas weist eine Druckbelastungsschicht auf, die mit einem Ionenaustausch-Verfahren erzeugt wird, wobei das Glas eine Oberflächen-Rauigkeit von 0,20 nm oder höher aufweist und wobei die Wasserstoffkonzentration Y im Bereich zu einer Tiefe X von einer äußersten Oberfläche des Glases der Gleichung $Y = aX + b$ bei $X =$ von 0,1 bis 0,4 (μm) genügt. Das Glas wird auf eine Temperatur von 100 °Celsius vorgeheizt und dann

in geschmolzenes Salz eingetaucht.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, das es bei vergleichsweise schneller Durchführbarkeit erlaubt, auch Glasgegenstände zu
5 verfestigen, die nicht aus teurem und speziell angepasstem Spezialglas hergestellt sind.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren gelöst, das durch folgende Schritte gekennzeichnet ist:

- 10 a. Erwärmen des Glasgegenstandes auf eine erste Temperatur, die über der Transformationstemperatur des Glasmaterials liegt,
- b. Schockkühlen des Glasgegenstandes auf eine zweite Temperatur, die unter der Transformationstemperatur des Glasmaterials liegt, wobei das Schockkühlen durch ein In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit einem
15 Abkühlmittel erfolgt, das die zweite Temperatur aufweist,
- c. Durchführen eines Ionenaustauschprozesses bei der zweiten Temperatur für einen Zeitraum im Bereich von 15 Minuten bis 45 Minuten.

Das erfindungsgemäße Verfahren basiert auf einer geschickten Kombination von
20 thermischem und chemischem Härten und ist in vorteilhafter und überraschender Weise vergleichsweise einfach, schnell und unkompliziert durchführbar. Dennoch bietet das erfindungsgemäße Verfahren sowohl wesentliche Vorteile des thermischen Vorspannens als auch wesentliche Vorteile des chemischen Vorspannens.

25 Insbesondere können mit dem erfindungsgemäßen Verfahren sehr hohe Festigkeitswerte, insbesondere im Hinblick auf Biegebruchfestigkeit, Mikrohärte und Kratzfestigkeit, erreicht werden, die die Festigkeitswerte von unbehandeltem Glas um ein Vielfaches übersteigen, wobei die erforderlichen Prozesszeiten jedoch sehr kurz sind im Vergleich zu den Prozesszeiten, die übliche Verfahren des chemischen
30 Vorspannendes aufweisen. Es hat sich gezeigt, dass die Ionenaustauschzeit bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Regel weniger als 30 Minuten zu betragen braucht, um ähnlich gute Festigkeitswerte erzielen zu können wie durch bisher übliche chemische Verfestigungsverfahren mit sehr langen Prozesszeiten und dass bessere

Festigkeitswerte erzielt werden, als bei einem reinen thermischen Verfestigen. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich daher besonders vorteilhaft für eine industrielle Massenproduktion von gehärteten Glasgegenständen.

- 5 Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, dass es eine sehr hohe Flexibilität hinsichtlich der möglichen Wandstärken und der möglichen Formen der zu behandelnden Glasgegenstände bietet. Das erfindungsgemäße Verfahren ist sowohl zum Erhöhen der Festigkeit von Flachglas, beispielsweise für Fenster oder Displays, als auch zum Erhöhen der Festigkeit von anders geformten
- 10 Glasgegenständen, insbesondere Gefäßen und/oder Geschirrgegenständen, geeignet.

- Die Erfindung hat insbesondere den ganz besonderen Vorteil, dass insbesondere vergleichsweise kostengünstiges Glasmaterial, wie beispielsweise einfaches
- 15 Gebrauchsglas, insbesondere Behälterglas, als Ausgangsmaterial verwendet werden kann, um im Ergebnis ganz besonders bruchfeste Glasgegenstände zu erhalten.

- Die Erfindung hat außerdem den ganz besonderen Vorteil, dass insbesondere für Gebrauchsgegenstände des täglichen Bedarfs auf Grund der erhöhten Bruchfestigkeit
- 20 eine geringere Wandstärke des Glasgegenstandes erforderlich ist. Dies hat zur Folge, dass bei der Herstellung der Glasgegenstände gegenüber herkömmlich aus demselben Glasmaterial hergestellten Glasgegenständen Glas eingespart werden kann. Insbesondere können die erfindungsgemäß behandelten Glasgegenstände daher ein geringeres Eigengewicht aufweisen, als herkömmlich aus demselben Glasmaterial
- 25 hergestellte Glasgegenstände.

- Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn die erste Temperatur in einem Bereich von 100 Kelvin bis 300 Kelvin über der Transformationstemperatur liegt. Insbesondere kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass die erste Temperatur in einem Bereich von 50
- 30 Kelvin unter und 30 Kelvin über dem Littleton-Punkt des Glasmaterials liegt.

Die Transformationstemperatur ist die Temperatur, bei der das Glas während der Abkühlung aus dem plastischen Bereich in den starren Zustand übergeht; insbesondere die Temperatur, bei der die Viskosität $\eta = 10^{12,3} \text{ Pa s}$ (zehn hoch zwölf Komma drei Pascal

mal Sekunde) beträgt.

Der Littleton-Punkt ist die Temperatur, bei der die Viskosität η $10^{6.6}$ Pa s (Pascal mal Sekunde) beträgt.

5

Insbesondere kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass der Glasgegenstand derart erwärmt wird, dass die anfängliche Aufheizrate 100 Kelvin pro Minute, insbesondere über 250 Kelvin pro Minute, liegt.

- 10 Das Erwärmen des Glasgegenstandes auf eine erste Temperatur kann vorteilhaft dadurch geschehen, dass der Glasgegenstand (insbesondere zusammen mit weiteren Glasgegenständen einer Charge) in einen Ofen überführt wird. Der Ofen kann vorteilhaft eine Ofentemperatur aufweisen, die dem Littleton-Punkt des Glasmaterials entspricht oder die höchstens 50 Kelvin unter und höchstens 30 Kelvin über dem
- 15 Littleton-Punkt des Glasmaterials des Glasgegenstandes liegt. Insbesondere kann der Ofen vorteilhaft eine Ofentemperatur aufweisen, die in einem Bereich von 10 Kelvin bis 40 Kelvin über der ersten Temperatur liegt. Insbesondere bei der Verwendung von Alkali-Erdalkali-Silikatglas als Glasmaterial kann die Ofentemperatur vorteilhaft im Bereich von 650 °Celsius bis 770 °Celsius, insbesondere im Bereich von 740 °Celsius bis
- 20 760 °Celsius oder im Bereich von 680 °Celsius bis 730 °Celsius, liegen oder 750 °Celsius betragen.

Es ist wichtig darauf zu achten, dass der Glasgegenstand ausreichend lange im Ofen verbleibt, um (zumindest an seiner äußersten Schicht) die erste Temperatur zu erreichen.

- 25 Allerdings darf der Glasgegenstand nicht zu lange in dem Ofen verbleiben, um ungewollte Verformungen des Glasgegenstands zu vermeiden. Es hat sich gezeigt, dass bei Glasgegenständen, die als Hohlkörper mit einer Wandung ausgebildet sind, die eine Wanddicke aufweist, besonders gute Ergebnisse erzielt werden, wenn der Glasgegenstand für eine Aufheizzeit im Bereich von 35 Sekunden bis 90 Sekunden,
- 30 insbesondere von 45 Sekunden bis 70 Sekunden pro Millimeter Wanddicke, insbesondere für eine Aufheizzeit von 55 Sekunden pro Millimeter Wanddicke, in dem Ofen verbleibt. Bei einem Glasgegenstand, dessen Wandung an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich dick ist, ist vorzugsweise die Wanddicke an der dünnsten Stelle ausschlaggebend für die Aufheizzeit. Bei einem Glasgegenstand, der flach ausgebildet

ist und eine Dicke aufweist, werden besonders gute Ergebnisse erzielt, wenn der Glasgegenstand für eine Aufheizzeit im Bereich von 35 Sekunden bis 90 Sekunden, insbesondere von 45 Sekunden bis 70 Sekunden, pro Millimeter Dicke, insbesondere für eine Aufheizzeit von 55 Sekunden pro Millimeter Dicke, in dem Ofen verbleibt. Bei einem
5 Glasgegenstand, der an unterschiedlichen Stellen unterschiedlich dick ist, ist vorzugsweise die Dicke an der dünnsten Stelle ausschlaggebend für die Aufheizzeit.

Insbesondere bei Glasgegenständen, die eine Wanddicke bzw. eine Dicke von mehr als 2 Millimetern, insbesondere von mehr als 3 Millimetern, aufweisen und/oder
10 Glasgegenständen, die in unterschiedlichen Bereichen sehr unterschiedliche Wanddicken bzw. Dicken aufweisen, kann das Erwärmen in ganz besonders vorteilhafter Weise in einem mehrstufigen, insbesondere zweistufigen, Prozess erfolgen. Insbesondere kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass der Glasgegenstand zunächst langsam auf eine Zwischentemperatur aufgeheizt wird und anschließend schnell auf
15 die erste Temperatur aufgeheizt wird. Insbesondere kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass der Glasgegenstand zunächst mit einer ersten Aufheizrate auf eine Zwischentemperatur aufgeheizt wird und anschließend mit einer zweiten Aufheizrate, die über der ersten Aufheizrate liegt, auf die erste Temperatur aufgeheizt wird.

20 Diese Vorgehensweise hat den ganz besonderen Vorteil, dass ungewollte Verformungen des Glasgegenstandes wirkungsvoll vermieden werden, da alle Bereiche des Glasgegenstandes die erste Temperatur gleichzeitig oder wenigstens innerhalb eines vorgegebenen oder vorgebbaren Zeitfensters erreichen. Es wird so vermieden, dass die Bereiche des Glasgegenstandes, die sich schneller aufheizen lassen, sich
25 bereits (ungewollt) verformen, während noch gewartet werden muss, bis andere Bereiche, die sich weniger schnell aufheizen lassen, die erste Temperatur erreichen.

Außerdem hat diese Vorgehensweise den ganz besonderen Vorteil, dass insbesondere bei hohen Temperaturen auftretende Wechselwirkungen des Glasgegenstandes mit
30 dem Halter, der den Glasgegenstand während der Ausführung des Verfahrens hält und/oder transportiert, vermieden oder wenigstens reduziert werden.

Vorzugsweise liegt die Zwischentemperatur in einem Bereich von 50 Grad Kelvin unter bis 100 Kelvin über der Transformationstemperatur des Glasmaterials, insbesondere in

einem Bereich von 0 Kelvin bis 50 Kelvin über der Transformationstemperatur des Glasmaterials.

Um dies zu erreichen, kann beispielsweise die Ofentemperatur nach der ersten
5 Aufheizphase erhöht werden. Es ist alternativ auch möglich, zwei Öfen mit unterschiedlichen Ofentemperaturen zu verwenden, wobei der Glasgegenstand nach der ersten Aufheizphase von dem ersten Ofen in den zweiten Ofen, der eine höhere Ofentemperatur aufweist, für die zweite Aufheizphase überführt wird. Bei einer ganz besonders vorteilhaften Ausführung wird ein Ofen verwendet, der Ofenbereiche
10 unterschiedlicher Temperatur aufweist, so dass der Glasgegenstand nach der ersten Aufheizphase in einem ersten Ofenbereich für die zweite Aufheizphase in einen zweiten Ofenbereich überführt werden kann.

Insbesondere kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass der Glasgegenstand zuerst bei
15 einer ersten Ofentemperatur und danach bei einer zweiten Ofentemperatur, die höher ist, als die erste Ofentemperatur, erhitzt wird. Hierbei ist es von besonderem Vorteil, wenn der Glasgegenstand für eine Aufheizzeit im Bereich von 30 Sekunden bis 120 Sekunden, insbesondere von 80 Sekunden bis 100 Sekunden, oder für eine Aufheizzeit von 90 Sekunden der zweiten Ofentemperatur ausgesetzt wird. Auf diese Weise wird
20 erreicht, dass der Glasgegenstand überall die Primärtemperatur erreicht, ohne dass es zu Verformungen des Glasgegenstandes kommt.

Bei Alkali-Erdalkali-Silikatglas kann die obere Ofentemperatur vorteilhaft im Bereich von
25 680 °Celsius bis 730 °Celsius liegen.

Bei einer vorteilhaften Ausführung wird das Schockkühlen ohne Verzögerung durchgeführt, sobald der Glasgegenstand die erste Temperatur erreicht hat. Zumindest erfolgt das Schockkühlen vorzugsweise mit einer Verzögerung von maximal einer Minute, nachdem der Glasgegenstand die erste Temperatur erreicht hat. Auf diese
30 Weise wird vermieden, dass sich der auf die erste Temperatur erwärmte Glasgegenstand zunächst langsam, insbesondere auf eine Temperatur außerhalb eines Bereichs von 100 Kelvin bis 300 Kelvin über der Transformationstemperatur, wieder abkühlt, bevor das Schockkühlen erfolgt.

Besonders gute Festigkeitswerte werden erreicht, wenn die zweite Temperatur in einem Bereich von 50 Kelvin bis 200 Kelvin unter der Transformationstemperatur liegt.

Bei einer ganz besonders vorteilhaften Ausführung erfolgt das Schockkühlen durch ein
5 In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit einem Abkühlmittel, das eine Flüssigkeit oder eine Suspension ist.

Das Abkühlmittel weist die zweite Temperatur auf. Insbesondere kann das Schockkühlen durch ein Eintauchen des Glasgegenstandes in ein Abkühlbad, das das Abkühlmittel
10 beinhaltet, erfolgen. Es ist alternativ beispielsweise auch möglich, dass das In-Kontakt-Bringen durch Besprühen oder durch Berieseln mit dem Abkühlmittel, das vorzugsweise die zweite Temperatur aufweist, erfolgt.

In erfindungsgemäßer Weise wurde insbesondere erkannt, dass besonders gute
15 Ergebnisse erzielt werden, wenn der Glasgegenstand – anders als beispielsweise bei dem herkömmlichen Tempern – nicht auf Raumtemperatur abgeschreckt wird, sondern auf die zweite Temperatur, bei der auch der Ionenaustauschprozess durchgeführt wird. Vorzugsweise gibt es zwischen dem Vorgang des Schockkühlens durch das In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit dem Abkühlmittel und dem Beginn des
20 Ionenaustauschprozesses keine zeitliche Verzögerung und/oder kein erneutes Aufheizen des Glasgegenstandes. Eine solche Vorgehensweise ist besonders effizient und führt zu ganz besonders guten Ergebnissen im Hinblick auf die Festigkeit, insbesondere die Biegebruchfestigkeit, des Glasgegenstandes.

25 Es wurde weiter erkannt, dass die anfängliche Abkühlrate im Wesentlichen durch die Differenz zwischen der Primärtemperatur und der Abkühlmittelttemperatur sowie durch den materialspezifischen Wärmeübergangskoeffizient bestimmt ist. Insbesondere werden besonders gute Ergebnisse hinsichtlich der Bruchfestigkeit erzielt, wenn die erste Temperatur und die Abkühlmittelttemperatur derart gewählt werden, dass die
30 anfängliche Abkühlrate im Bereich vom 80 Kelvin bis 120 Kelvin pro Sekunde liegt, insbesondere im Bereich vom 90 Kelvin bis 110 Kelvin pro Sekunde liegt, oder 100 Kelvin pro Sekunde beträgt.

Vorzugsweise beinhaltet der Ionenaustauschprozess, Ionen, insbesondere Alkali-Ionen,

ganz insbesondere Natrium-Ionen, aus dem Glasgegenstand zu entfernen und durch räumlich größere Ionen, insbesondere Alkali-Ionen, ganz insbesondere Kalium-Ionen, zu ersetzen. Vorzugsweise beinhaltet der Ionenaustauschprozess, wie bereits erwähnt, ein In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit einem Austauschmittel.

5

Bei einer ganz besonders vorteilhaften Ausführung wird ein Austauschmittel in Form einer Austauschsalz-Schmelze oder in Form einer ein Austauschsalz beinhaltenden Paste oder Suspension verwendet wird. Insbesondere hierbei kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass das Austauschsalz Kaliumnitrat ist oder Kaliumnitrat beinhaltet.

10

Insbesondere kann das In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit dem Austauschmittel durch Eintauchen oder durch Besprühen oder durch Berieseln erfolgen.

Bei einer ganz besonders vorteilhaften Ausführung ist das Abkühlmittel gleichzeitig auch
15 das Austauschmittel. Insbesondere kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass der Glasgegenstand nach dem Erwärmen auf die erste Temperatur in das Austauschmittel, das gleichzeitig als das Abkühlmittel fungiert, eingetaucht wird, wodurch unmittelbar das Schockkühlen erfolgt und unmittelbar der Ionenaustauschprozess beginnt. Diese Vorgehensweise ist insbesondere im Hinblick auf eine kurze Prozesszeit ganz besonders
20 vorteilhaft.

Erfindungsgemäß wird der Ionenaustauschprozess für einen Zeitraum im Bereich von 15 Minuten bis 45 Minuten durchgeführt. Es hat sich jedoch gezeigt, dass sehr hohe Festigkeitswerte erreicht werden, wenn der Ionenaustauschprozess für einen Zeitraum
25 im Bereich von 20 Minuten bis 40 Minuten, insbesondere für ca. 30 Minuten, andauert.

Das Glasmaterial ist vorzugsweise kein Alumosilikatglas, weil derartiges Glas zu aufwendig und insbesondere zu teuer in der Herstellung ist. Vorzugsweise weist das Glasmaterial einen Aluminiumoxidanteil von weniger als 5 % (Massenprozent) ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 5$
30 %), insbesondere von weniger als 4,5 % (Massenprozent) ($\text{Al}_2\text{O}_3 < 4,5 \%$), auf.

Insbesondere Alkali-Erdalkali-Silikatglas hat den besonderen Vorteil, dass es kostengünstig erhältlich ist, aber dennoch mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zu besonders bruchfesten Glasgegenständen verarbeitet werden kann. Insbesondere bei

der Verwendung von Alkali-Erdalkali-Silikatglas als Glasmaterial kann die erste Temperatur vorteilhaft im Bereich vom 700 °Celsius bis 760 °Celsius, insbesondere im Bereich von 720 °Celsius bis 740 °Celsius liegen. Entsprechend kann die Abkühlmitteltemperatur, insbesondere wenn es sich bei dem Abkühlmittel
5 beispielsweise um ein geschmolzenes Salz, wie beispielsweise geschmolzenes Natriumsalz oder geschmolzenes Kaliumsalz handelt, vorteilhaft im Bereich von 350 °Celsius bis 500 °Celsius, insbesondere im Bereich vom 390 °Celsius bis 450 °Celsius oder im Bereich von 420 °Celsius bis 440 °Celsius liegen, insbesondere um die oben genannte, vorteilhafte Abkühlrate zu erzielen.

10

Das Glasmaterial kann vorteilhaft einen Siliziumdioxidanteil (SiO_2) von mehr als 58 % (Massenprozent) und von weniger als 85 % (Massenprozent), insbesondere von mehr als 70 % (Massenprozent) und von weniger als 74 % (Massenprozent) aufweisen. Insbesondere ein Glasmaterial, das ein Alkali-Erdalkali-Silikatglas ist, kann vorteilhaft
15 einen Siliziumdioxidanteil von mehr als 70 % (Massenprozent) und von weniger als 74 % (Massenprozent) aufweisen.

20

Alternativ oder zusätzlich kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass das Glasmaterial einen Alkalioxidanteil, insbesondere Natriumoxidanteil (Na_2O) und/oder Lithiumoxidanteil (Li_2O), im Bereich von 5 % (Massenprozent) bis 20 % (Massenprozent), insbesondere im Bereich von 10 % (Massenprozent) bis 14,5% (Massenprozent) oder im Bereich von 12 % (Massenprozent) bis 13,5 % (Massenprozent) aufweist.

25

Das Glasmaterial kann (alternativ oder zusätzlich) vorteilhaft einen Kaliumoxidanteil (K_2O) von höchstens 7 % (Massenprozent), insbesondere von höchstens 3% (Massenprozent) oder von höchstens 1 % (Massenprozent), aufweisen. Insbesondere kann das Glasmaterial einen Kaliumoxidanteil im Bereich von 0,5% (Massenprozent) bis 0,9 % (Massenprozent) aufweisen.

30

Alternativ oder zusätzlich kann vorteilhaft vorgesehen sein, dass das Glasmaterial einen Bortrioxidanteil (B_2O_3) von weniger als 15 % (Massenprozent), insbesondere von höchstens 5 % (Massenprozent), aufweist.

Wie bereits erwähnt, weist ein Glasgegenstand, der nach dem erfindungsgemäßen

Verfahren behandelt wurde, ganz besonders gute Festigkeitswerte auf, obwohl er aus einem kostengünstigen Glasmaterial hergestellt sein kann. Insbesondere kann eine Festigkeit des Glasgegenstandes, insbesondere eine Festigkeit gemessen gemäß DIN EN 1288-5, erreicht werden, die wenigstens 1,5 mal, insbesondere wenigstens zweimal oder
5 wenigstens dreimal oder wenigstens viermal oder wenigstens fünfmal, höher ist, als die Festigkeit eines gleichen unbehandelten Glasgegenstandes, insbesondere eines Glasgegenstandes gleicher Form und Größe und gleichen Glasmaterials.

Beispielsweise konnte nachgewiesen werden, dass handelsübliches Floatglas mit einer
10 Dicke von 0,95 mm, das aus Alkali-Erdalkali-Silikatglas als Glasmaterial hergestellt ist, nach einer erfindungsgemäßen Behandlung, bei der ein 30-minütiger Ionenaustauschprozess durchgeführt wurde, in einem Doppelringbiegeversuch nach DIN EN 1288-5 eine vielfach höhere Festigkeit zeigt, als gleiches unbehandeltes Floatglas. Floatglas mit einer Dicke von 0,95 mm wird beispielsweise für Displays
15 eingesetzt. Konkret betrug die mittlere Doppelringbiegezugfestigkeit bei den Proben von unbehandeltem Floatglas 550 MPa, während die mittlere Doppelringbiegezugfestigkeit bei den erfindungsgemäß behandelten Proben 1.600 MPa betrug.

20 Beispielsweise können daher mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Festigkeitswerte erreicht werden, die mit der Festigkeit herkömmlicher Displaygläser (insbesondere Displaygläser hergestellt aus Spezialglas und mit aufwändigeren herkömmlichen Verfahren behandelt) zumindest vergleichbar sind.

25 Der Glasgegenstand kann beispielsweise als ein Hohlkörper, insbesondere ein Trinkglas, eine Vase, ein Becher, eine Schüssel oder eine Flasche, ausgebildet sein. Es ist auch möglich, dass der Glasgegenstand als Geschirrgegenstand, insbesondere als Teller oder Platte, ausgebildet ist. Der Glasgegenstand kann auch als Flachglas, beispielsweise für einen Flachbildschirm, ausgebildet sein.

30 In der Zeichnung ist der Erfindungsgegenstand beispielhaft und schematisch dargestellt und wird anhand der Figuren nachfolgend beschrieben, wobei gleiche oder gleich wirkende Elemente auch in unterschiedlichen Ausführungsbeispielen zumeist mit denselben Bezugszeichen versehen sind. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine Darstellung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Hinblick auf die unterschiedlichen Temperaturen bei der Ausführung, und

- 5 Fig. 2 eine Darstellung der Temperaturverhältnisse bei der Ausführung eines Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Verfahrens.

Fig. 1 zeigt schematisch eine nicht maßstabsgerechte Darstellung der Temperaturverhältnisse bei der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zum Erhöhen der Festigkeit, insbesondere der Biegebruchfestigkeit, eines aus einem Glasmaterial hergestellten Glasgegenstandes.

In einem ersten Schritt erfolgt ein Erwärmen 1 des Glasgegenstandes von einer Anfangstemperatur T_A , die beispielsweise die Raumtemperatur sein kann, auf eine erste Temperatur T_1 , die über der Transformationstemperatur T_g des Glasmaterials des Glasgegenstandes liegt. Vorzugsweise liegt die erste Temperatur T_1 in einem ersten Bereich 3 von 100 Kelvin bis 300 Kelvin über der Transformationstemperatur T_g des Glasmaterials.

20 In einem zweiten Schritt erfolgt ein Schockkühlen 2 des Glasgegenstandes auf eine zweite Temperatur T_2 , die unter der Transformationstemperatur T_g des Glasmaterials liegt. Die zweite Temperatur liegt vorzugsweise in einem zweiten Bereich 4 von 50 Kelvin bis 200 Kelvin unter der Transformationstemperatur T_g .

25 Vorzugsweise erfolgt das Schockkühlen 2 durch ein In-Kontakt-Bringen mit einem Abkühlmittel, das die zweite Temperatur T_2 aufweist und das gleichzeitig auch ein Austauschmittel für den dritten (nicht dargestellten) Schritt des Durchführens eines Ionenaustauschprozesses bei der zweiten Temperatur T_2 ist.

30 Vorzugsweise wird der Ionenaustauschprozess für einen Zeitraum im Bereich von 15 Minuten bis 300 Minuten, insbesondere im Bereich von 20 Minuten bis 40 Minuten, insbesondere für ca. 30 Minuten, durchgeführt.

Fig. 2 zeigt schematisch eine nicht maßstabsgerechte Darstellung der

Temperaturverhältnisse bei der Ausführung eines Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Verfahrens zum Erhöhen der Festigkeit, insbesondere der Biegebruchfestigkeit, eines aus Kalknatronglas hergestellten Glasgegenstandes.

- 5 In einem ersten Schritt erfolgt ein Erwärmen 1 des Glasgegenstandes von einer Anfangstemperatur T_A , die beispielsweise 20 °C betragen kann, in einem (nicht dargestellten) Ofen auf eine erste Temperatur T_1 von 745 °C, die über der Transformationstemperatur T_g von 530 °C des Glasmaterials des Glasgegenstandes liegt.
- 10 In einem zweiten Schritt folgt unmittelbar ein Schockkühlen 2 des Glasgegenstandes auf eine zweite Temperatur T_2 , die 420 °C beträgt. Das Schockkühlen 2 erfolgt durch ein Eintauchen des Glasgegenstandes in ein (nicht dargestelltes) Abkühlbad, das als Abkühlmittel eine Salzschnmelze aus Kaliumnitrat beinhaltet. Die Salzschnmelze hat eine Temperatur von 420 °C.
- 15 Die Salzschnmelze ist gleichzeitig auch das Austauschmittel für den dritten (nicht dargestellten) Schritt des Durchführens eines Ionenaustauschprozesses, der bei der zweiten Temperatur T_2 von 420 °C durchgeführt wird ist. Hierfür wird der Glasgegenstand für einen Zeitraum im Bereich von 15 Minuten bis 300 Minuten, insbesondere im Bereich
- 20 von 20 Minuten bis 40 Minuten, insbesondere für ca. 30 Minuten, in der Salzschnmelze belassen.
- Danach wird der Glasgegenstand aus dem Abkühlbad heraus genommen und in einer Abkühlposition außerhalb des Abkühlbades weiter bis auf Raumtemperatur abgekühlt
- 25 und schließlich gereinigt.

Bezugszeichenliste:

	1	Erwärmen
	2	Schockkühlen
5	3	Erster Bereich
	4	Zweiter Bereich
	T_1	Erste Temperatur
	T_2	Zweite Temperatur
10	T_A	Anfangstemperatur
	T_g	Transformationstemperatur

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erhöhen der Festigkeit, insbesondere der Biegebruchfestigkeit, eines aus einem Glasmaterial, nämlich Alkali-Erdalkali-Silikatglas oder Borosilikatglas, hergestellten Glasgegenstandes, gekennzeichnet durch folgende Schritte:
 - a. Erwärmen des Glasgegenstandes auf eine erste Temperatur, die über der Transformationstemperatur des Glasmaterials liegt,
 - b. Schockkühlen des Glasgegenstandes auf eine zweite Temperatur, die unter der Transformationstemperatur des Glasmaterials liegt, wobei das Schockkühlen durch ein In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit einem Abkühlmittel erfolgt, das die zweite Temperatur aufweist,
 - c. Durchführen eines Ionenaustauschprozesses bei der zweiten Temperatur für einen Zeitraum im Bereich von 15 Minuten bis 45 Minuten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Temperatur in einem Bereich von 100 Kelvin bis 300 Kelvin über der Transformationstemperatur liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Temperatur in einem Bereich von 50 Kelvin unter und 30 Kelvin über dem Littleton-Punkt des Glasmaterials liegt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasgegenstand derart erwärmt wird, dass die anfängliche Aufheizrate 100 Kelvin pro Minute, insbesondere über 250 Kelvin pro Minute, liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Schockkühlen ohne Verzögerung durchgeführt wird, sobald der Glasgegenstand die erste Temperatur erreicht hat, oder dass das Schockkühlen mit einer Verzögerung von maximal einer Minute durchgeführt wird, nachdem der Glasgegenstand die erste Temperatur erreicht hat.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasgegenstand zum Erhitzen in einen Ofen überführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Ofen eine Ofentemperatur aufweist, die über der ersten Temperatur liegt oder dass der Ofen eine Ofentemperatur aufweist, die in einem Bereich von 10 Kelvin bis 40 Kelvin über der ersten Temperatur liegt.
- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasgegenstand eine Dicke aufweist und dass der Glasgegenstand für eine Aufheizzeit im Bereich von 35 Sekunden bis 45 Sekunden pro Millimeter Dicke, insbesondere für eine Aufheizzeit von 40 Sekunden pro Millimeter Dicke, in dem Ofen verbleibt.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasgegenstand ein Hohlkörper mit einer Wandung ist, die eine Wanddicke aufweist, und dass der Glasgegenstand für eine Aufheizzeit im Bereich von 35 Sekunden bis 45 Sekunden pro Millimeter Wanddicke, insbesondere für eine Aufheizzeit von 40 Sekunden pro Millimeter Wanddicke, in dem Ofen verbleibt.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Temperatur in einem Bereich von 50 Kelvin bis 200 Kelvin unter der Transformationstemperatur liegt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlmittel eine Flüssigkeit oder eine Suspension ist.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Schockkühlen durch ein Eintauchen des Glasgegenstandes in ein Abkühlbad, das das Abkühlmittel beinhaltet, oder durch ein Besprühen oder durch ein Berieseln mit dem Abkühlmittel erfolgt.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Temperatur und die Abkühlmitteltemperatur des Abkühlmittels derart gewählt werden, dass die anfängliche Abkühlrate im Bereich vom 80 Kelvin bis 120 Kelvin pro Sekunde liegt, insbesondere im Bereich vom 90 Kelvin bis 110 Kelvin pro Sekunde liegt, oder 100 Kelvin pro Sekunde beträgt.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauschprozess beinhaltet, Ionen, insbesondere Alkali-Ionen, ganz insbesondere Natrium-Ionen, aus dem Glasgegenstand zu entfernen und durch

räumlich größere Ionen, insbesondere Alkali-Ionen, ganz insbesondere Kalium-Ionen, zu ersetzen.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauschprozess ein In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit einem Austauschmittel, insbesondere mit einem Austauschmittel, das die zweite Temperatur aufweist, beinhaltet.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Austauschmittel in Form einer Austauschsalz-Schmelze oder in Form einer ein Austauschsalz beinhaltenden Paste oder Suspension verwendet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Austauschsalz Kaliumnitrat ist oder Kaliumnitrat beinhaltet.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass In-Kontakt-Bringen des Glasgegenstandes mit dem Austauschmittel durch Eintauchen oder durch Besprühen oder durch Berieseln erfolgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass das Abkühlmittel gleichzeitig auch das Austauschmittel ist.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Ionenaustauschprozess für einen Zeitraum im Bereich von 20 Minuten bis 40 Minuten durchgeführt wird.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial kein Alumosilikatglas ist.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial einen Aluminiumoxidanteil von weniger als 5 % (Massenprozent), insbesondere von weniger als 4,5% (Massenprozent) aufweist.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial einen Siliziumdioxidanteil von mehr als 58 % (Massenprozent) und von weniger als 85 % (Massenprozent), insbesondere von mehr als 70 % (Massenprozent) und von weniger als 74 % (Massenprozent) aufweist.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial einen Alkalioxidanteil, insbesondere Natriumoxidanteil und/oder Lithiumoxidanteil, im Bereich von 5 % (Massenprozent) bis 20 %

(Massenprozent), insbesondere im Bereich von 10 % (Massenprozent) bis 14,5% (Massenprozent) oder im Bereich von 12 % (Massenprozent) bis 13,5 % (Massenprozent), aufweist.

- 5 25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial einen Kaliumoxidanteil von höchstens 7 % (Massenprozent), insbesondere von höchstens 3% (Massenprozent) oder von höchstens 1 % (Massenprozent), aufweist oder dass das Glasmaterial einen Kaliumoxidanteil im Bereich von 0,5% (Massenprozent) bis 0,9 % (Massenprozent) aufweist.
- 10 26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, dass das Glasmaterial einen Bortrioxidanteil von weniger als 15 % (Massenprozent), insbesondere von höchstens 5 % (Massenprozent), aufweist.
27. Glasgegenstand hergestellt mittels eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 26.
- 15 28. Glasgegenstand nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasgegenstand als ein Hohlkörper, insbesondere ein Trinkglas, eine Vase, ein Becher, eine Schüssel oder eine Flasche, ausgebildet ist.
29. Glasgegenstand nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasgegenstand als Geschirrgegenstand, insbesondere als Teller, ausgebildet ist.
- 20 30. Glasgegenstand nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass der Glasgegenstand als Flachglasscheibe ausgebildet ist.

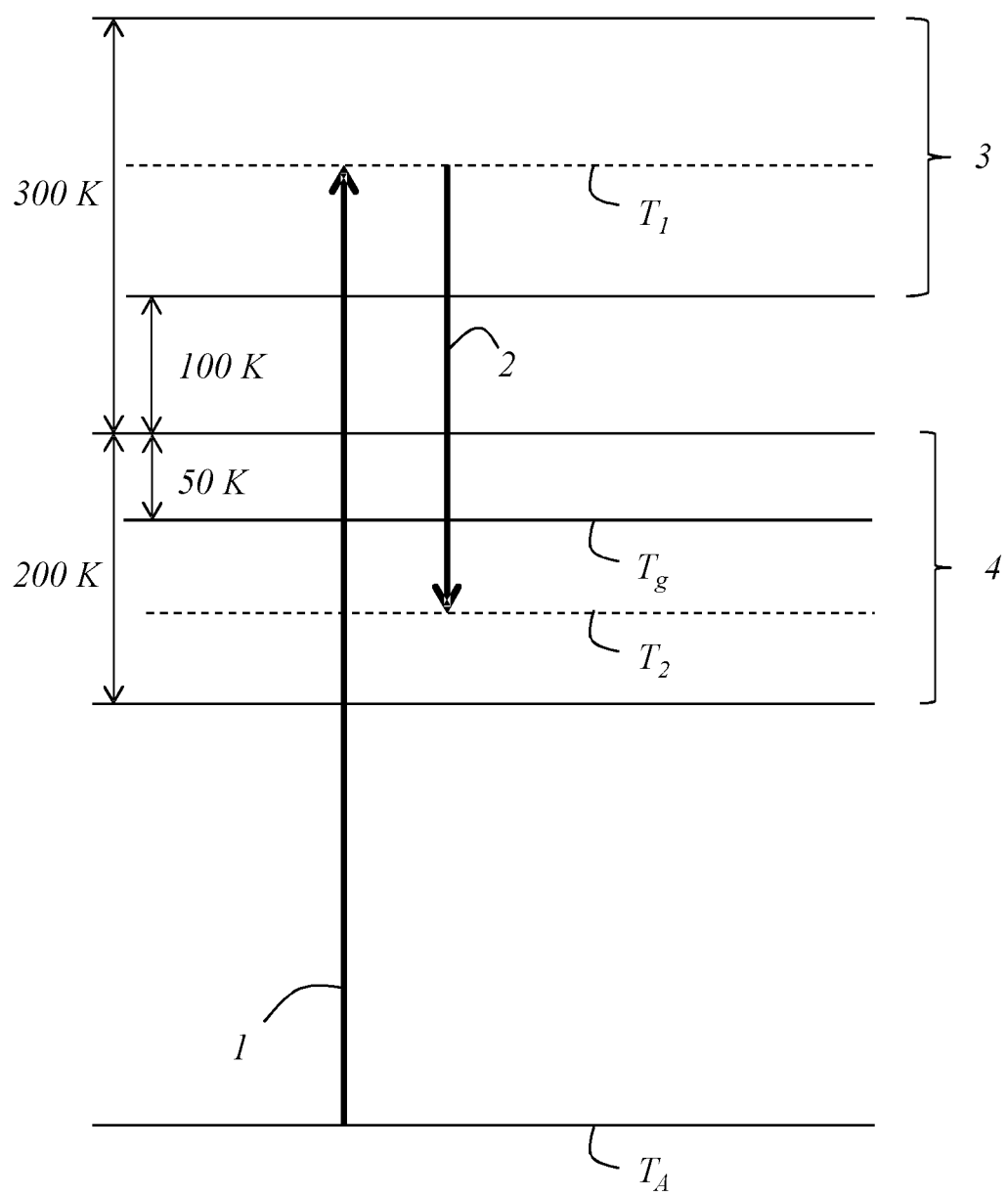


Fig. 1

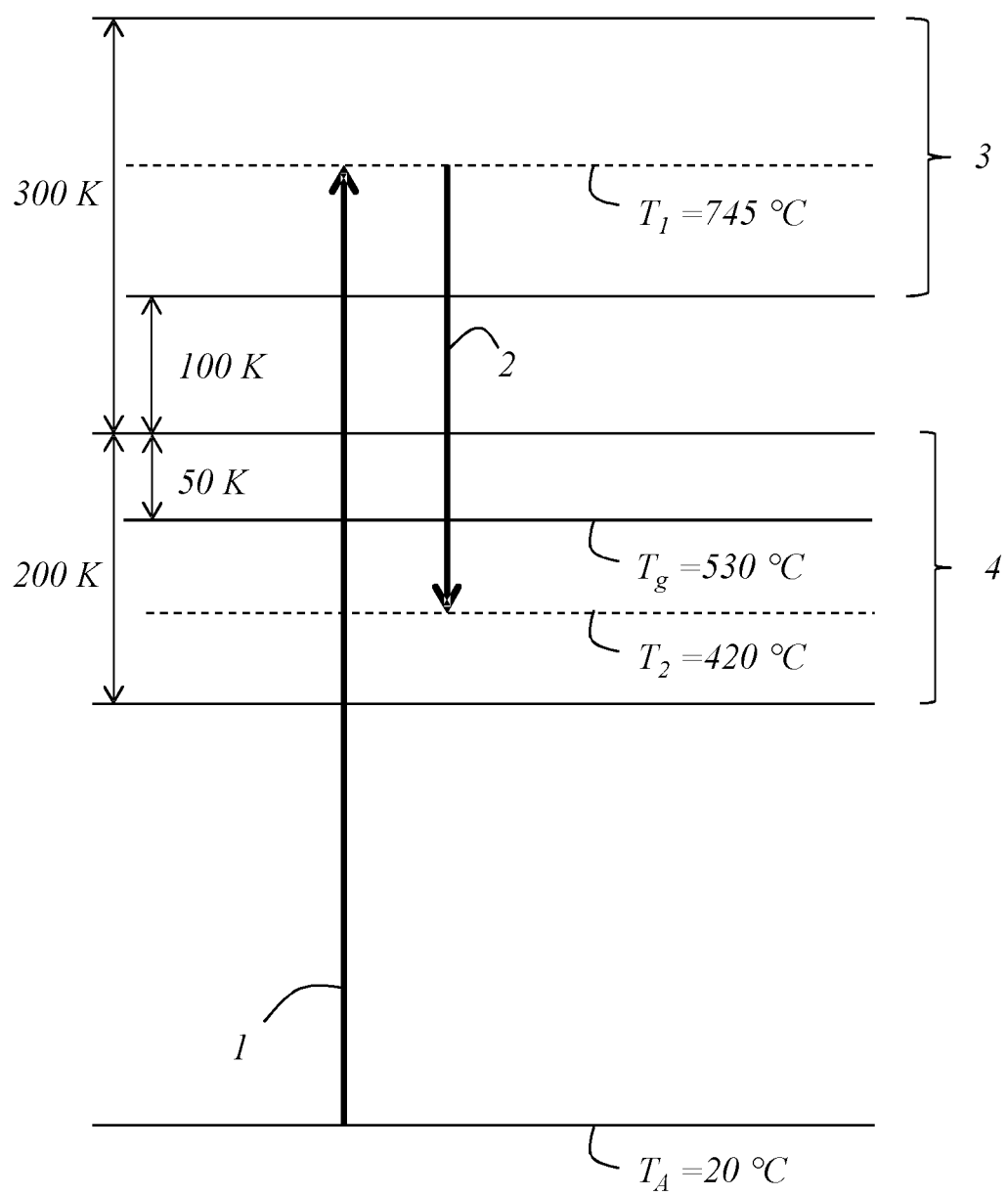


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2021/074281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C03C 21/00**(2006.01)i; **C03C 23/00**(2006.01)i; **C03B 27/03**(2006.01)i

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)

C03C; C03B

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	DE 1496095 A1 (CORNING GLASS WORKS) 14 May 1969 (1969-05-14) page 19, line 1 - line 19	1-30
X	FR 2595091 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 04 September 1987 (1987-09-04) column 1, paragraphs 1,4	1-30

☐ 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

10 December 2021

Date of mailing of the international search report

20 December 2021

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Pollio, Marco

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2021/074281

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	1496095	A1	14 May 1969	BE	652649	A	03 March 1965
				DE	1496095	A1	14 May 1969
				GB	1026770	A	20 April 1966
				NL	6410263	A	10 March 1965
FR	2595091	A1	04 September 1987	NONE			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/074281

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C03C21/00 C03C23/00 C03B27/03 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C03C C03B		
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	DE 14 96 095 A1 (CORNING GLASS WORKS) 14. Mai 1969 (1969-05-14) Seite 19, Zeile 1 - Zeile 19 -----	1-30
X	FR 2 595 091 A1 (SAINT GOBAIN VITRAGE [FR]) 4. September 1987 (1987-09-04) Spalte 1, Absätze 1,4 -----	1-30
☐ 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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Dezember 2021		20/12/2021
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 Pollio, Marco

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2021/074281

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
DE 1496095	A1	14-05-1969	BE 652649 A	03-03-1965
			DE 1496095 A1	14-05-1969
			GB 1026770 A	20-04-1966
			NL 6410263 A	10-03-1965

FR 2595091	A1	04-09-1987	KEINE	
