

(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
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163977 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C03C 17/00 (2006.01) C23C 16/453 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/060170
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. Mai 2012 (30.05.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 076 830.0 31. Mai 2011 (31.05.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): INNOVENT E.V. [DE/DE]; Prüssingstraße 27B, 07745 Jena (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRÜNLER, Bernd [DE/DE]; Kirchstraße 14, 07937 Zeulenroda (DE). HEFT, Andreas [DE/DE]; Florian-Geyer-Straße 7, 07545 Gera (DE). STRUPPERT, Thomas [DE/DE]; Fichteplatz 7, 07745 Jena (DE). RÜFFER, Paul [DE/DE]; Mittelstraße 2, 07745 Jena (DE).
- (74) Anwalt: LIEDTKE, Markus; Liedtke & Partner, Elisabethstraße 10, 99096 Erfurt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COATING A FLOAT GLASS STRIP

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESCHICHTEN EINES FLOATGLASBANDES

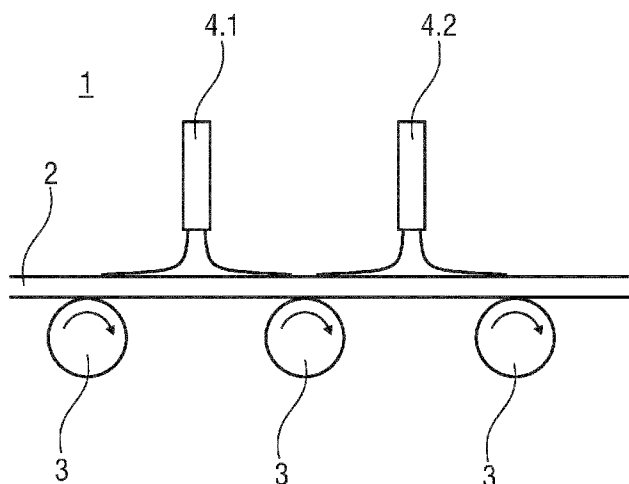


FIG 1

(57) Abstract: The invention relates to a method for coating a float glass strip (2) following the production process of the float glass strip, wherein the float glass strip (2) is transported from a float glass bath by a conveying device (3), in which the float glass strip (2) cools and/or is cooled, wherein coating is performed in at least two coating devices (4.1 to 4.n) arranged one after the other along the conveying device (3), wherein coating is performed by each of the coating devices (4.1 to 4.n) at a location at which the temperature of the float glass strip (2) lies within a temperature range that is different from the temperature ranges of the float glass strip (2) in the region of the other coating devices (4.1 to 4.n). The coating is performed preferably by means of flame pyrolysis (combustion CVD) at normal atmospheric pressure.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Floatglasbandes (2) im Anschluss an dessen Herstellungsprozess, wobei das Floatglasband (2) aus einer Floatglaswanne durch eine Fördereinrichtung (3) transportiert wird, in der das Floatglasband (2) abkühlt und/ oder abgekühlt wird, wobei

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2012/163977 A1



Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

eine Beschichtung in mindestens zwei nacheinander entlang der Fördereinrichtung (3) angeordneten Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) erfolgt, wobei durch jede der Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) eine Beschichtung an einem Ort durchgeführt wird, an dem eine Temperatur des Floatglasbandes (2) in einem Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen des Floatglasbandes (2) im Bereich der anderen Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) verschieden ist. Die Beschichtung erfolgt vorzugsweise flammenpyrolytisch (combustion CVD) bei normalem Atmosphärendruck.

Verfahren und Vorrichtung zum Beschichten eines Floatglasbandes

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten eines Floatglasbandes gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und eine Vorrichtung zum Beschichten eines Floatglasbandes gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 10.

Um die Oberflächeneigenschaften verschiedener Substrate zu beeinflussen, sind seit geraumer Zeit Beschichtungsverfahren gebräuchlich, bei denen Beschichtungsstoffe aus einer Gasphase auf einer Oberfläche abgeschieden werden. Dabei wird unter anderem zwischen chemischen und physikalischen Gasphasenabscheidungen unterschieden. Bei den chemischen Verfahren werden meist so genannte Precursoren, Vorläuferstoffe der Beschichtungsstoffe, mittels Energiezuführung umgesetzt, Reaktionsprodukte der Precursoren auf die Oberfläche geleitet und dort abgelagert. Die Energiezuführung kann beispielsweise mittels Beflammung erfolgen. Der der Flamme zugeführte Precursor bildet bei seiner thermischen Umsetzung Partikel, insbesondere Nanopartikel, die noch in der Flamme agglomerieren und sich dann an der Oberfläche absetzen. Auf diese Weise ist eine homogene und dichte Beschichtung möglich, jedoch unter hohem Energieeinsatz. Eine andere Möglichkeit bieten so genannte Niederdruckplasmaverfahren, bei denen der Precursor in einer Plasmaquelle oder in deren räumlicher Nähe auf den zu beschichtenden Oberflächen zu Dünnschichten umgesetzt wird. Dieses energetisch vorteilhafte Verfahren benötigt allerdings evakuierte Prozesskammern und ist daher aufwändig und unflexibel.

Seit einigen Jahren sind so genannte Normaldruckplasmaverfahren bekannt geworden, bei denen die zu beschichtenden Oberflächen nicht in ein Vakuum eingebracht werden müssen. Die Partikelbildung erfolgt hierbei schon im Plasma. Die Größe der dabei entstehenden Agglomerate und somit wesentliche Eigenschaften der Beschichtung lassen sich unter anderem durch den Abstand der

Plasmaquelle von der Oberfläche einstellen. Die Homogenität der abgeschiedenen Schichten ist, eine geeignete Führung des Substrats vorausgesetzt, mit der Homogenität durch Beflammung abgeschiedener Schichten vergleichbar, der erforderliche Energieeintrag ist jedoch wesentlich geringer.

Die Veredelung von Glasoberflächen mittels PVD-Verfahren (physical vapor deposition – physikalische Gasphasenabscheidung) ist seit langem bekannt. Durch Beschuss von Atomen eines Materials mit hochenergetischen Edelgasionen (Sputter-Prozess) ist es möglich, diese aus dem Verbund herauszureißen und auf dem Substrat (Flachglasscheiben der Größe ca. $3 \times 6 \text{ m}^2$) abzuscheiden.

Zum Abscheiden von Schichten wird häufig das Sputterverfahren eingesetzt. Dies geht jedoch mit einem sehr aufwendigen und zugleich sehr kostenintensiven Apparaturaufbau einher, da niedrige Drücke und/oder spezielle Atmosphären benötigt werden.

Bekannt sind auch Verfahren, bei denen metallorganische und/oder metallanorganische Verbindungen (Precursor) in eine Flamme eingebracht, durch Verbrennungsprozesse zersetzt und auf einer Oberfläche abgeschieden wurden. Diese Verfahren werden als C-CVD-Verfahren (combustion chemical vapor deposition – verbrennungsbasierte chemische Gasphasenabscheidung) oder Flammenpyrolyseverfahren bezeichnet. Ein solches Verfahren zur Beschichtung von heißen Glasoberflächen ist in der DE 10 2006 029 617 A1 offenbart.

Aus der DE 42 37 921 A1 ist ein Verfahren zum Modifizieren der Oberflächenaktivität, wie Hydrophilieren, eines Silicatglassubstrates durch Aufbringen einer siliciumhaltigen Beschichtung unter Verwendung wenigstens einer siliciumorganischen Substanz bekannt, wobei die siliciumhaltige Beschichtung durch flammenpyrolytische Zersetzung der siliciumorganischen Substanz(en) als SiO_x-Beschichtung aufgebracht wird. Als Glassubstrat kann ein Floatglasband in erzeugungswarmem Zustand beschichtet werden. Dabei ist eine Anzahl von Stabbrennern nacheinander entlang einer auf eine Floatglaswanne folgenden

Transporteinrichtung für das Floatglasband angeordnet. Die Beschichtung des Floatglasbandes erfolgt auf einer Unterseite des Floatglases, die ein Zinnbad durchlaufen hat. Diese wird aufgrund ihrer schlechten Benetzbarkeit mittels einer in den Floatglasproduktionsprozess integrierten Apparatur mit einer aus mindestens zwei Einzelschichten bestehenden SiO_x -Schicht hydrophiliert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein verbessertes Verfahren und eine verbesserte Vorrichtung zum Beschichten eines Floatglasbandes anzugeben.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruchs 10.

Bei einem erfindungsgemäßen Verfahren zum Beschichten eines Floatglasbandes im Anschluss an dessen Herstellungsprozess wird das Floatglasband aus einer Floatglaswanne durch eine Fördereinrichtung transportiert, in der das Floatglasband abkühlt und/oder abgekühlt wird, wobei eine Beschichtung in mindestens zwei Gruppen von nacheinander entlang der Fördereinrichtung angeordneten Beschichtungseinrichtungen erfolgt. Jede der Gruppen umfasst mindestens eine Beschichtungseinrichtung. Durch jede der Gruppen wird eine Beschichtung in einem Bereich des Floatglasbandes durchgeführt, in dem eine Temperatur des Floatglasbandes in einem Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen des Floatglasbandes im Bereich der anderen Gruppe oder Gruppen verschieden ist.

Die Gruppen können beispielsweise je eine Beschichtungseinrichtung oder zwei oder mehr Beschichtungseinrichtungen umfassen.

Die Fördereinrichtung für das Floatglasband kann eine erhebliche Länge, beispielsweise 200 m, aufweisen. Das zunächst noch erzeugungswarme Floatglas kühlt auf dieser Strecke von einer Temperatur von etwa 650 °C meist bis auf Raumtemperatur ab oder wird aktiv gekühlt, beispielsweise durch Lüfter. Die

Kühlung erfolgt so, dass sich im Floatglasband ein Temperaturabfall von nur wenigen Kelvin pro Meter ergibt, um Verspannungen im Floatglas zu vermeiden. Daher bleibt das Floatglas über lange Strecken von mehreren Metern im Wesentlichen im gleichen Temperaturbereich. Dementsprechend sind die Gruppen von Beschichtungseinrichtungen erfindungsgemäß in einem Abstand von mehreren Metern zueinander angeordnet, um eine Beschichtung in voneinander verschiedenen Temperaturbereichen zu erzielen.

Durch die Integration des erfindungsgemäßen Verfahrens und der erfindungsgemäßen Vorrichtung in Anlagen zur Produktion von Floatglas können aufwendige und kostenintensive Nebenprozesse zur Generierung funktioneller Schichten auf Flachglasoberflächen eingespart werden. Durch den vergleichsweise einfachen und kostengünstigen Anlagenaufbau dieses Beschichtungsverfahrens ist eine Integration in bereits bestehende Fertigungslinien problemlos möglich. Darüber hinaus können die hohen Substrattemperaturen, welche das Glas während des Herstellungsprozesses durchläuft, hervorragend zur Schichtbildung verwendet werden.

Durch die erfindungsgemäße Beschichtung mittels mehrerer Beschichtungseinrichtungen kann eine gewünschte hohe Schichtdicke der Beschichtung erreicht werden, die mittels einer einzigen Beschichtungseinrichtung bei der relativ hohen Vorschubgeschwindigkeit des Floatglasbandes nicht erzielbar ist. Bei aus dem Stand der Technik bekannter Beschichtung mittels einer großen Anzahl Beschichtungseinrichtungen im gleichen Temperaturbereich wird das Floatglas durch den relativ hohen Energieeintrag in einem Bereich wieder aufgeheizt, wobei es zu Spannungen im Floatglas kommt, die zu Inhomogenitäten bis hin zum Reißen des Floatglases führen können. Im Gegensatz dazu erfolgt im erfindungsgemäßen Verfahren die Beschichtung in voneinander verschiedenen Temperaturbereichen, wobei der Energieeintrag durch jede einzelne der Gruppen von Beschichtungseinrichtungen so gering ist, dass eine Wiedererwärmung weitgehend vermieden wird, so dass kaum Spannungen auftreten.

Bei mehreren Beschichtungseinrichtungen innerhalb einer Gruppe können diese ebenfalls voneinander so voneinander beabstandet sein, dass ihr Energieeintrag in das Floatglasband so gering ist, dass eine Wiedererwärmung weitgehend vermieden wird, so dass kaum Spannungen auftreten.

Die Transporteinrichtung ist meist als ein geschlossener Tunnel ausgestaltet, in den Kühlluft eingeblasen wird. Die Beschichtungseinrichtungen können in im Verlaufe des Tunnels vorgesehenen Fenstern im Tunnel angeordnet sein.

Das erfindungsgemäße Inline-Beschichtungsverfahren eignet sich, um Glasoberflächen mit funktionellen Schichten zu versehen. Die Beschichtung kann unter Normaldruck (auch Atmosphärendruck genannt) erfolgen. Die Abscheidung der Schicht oder mehrerer Schichten auf der Glasoberfläche kann durch eine Flamme oder ein Plasma erfolgen. Die abgeschiedenen Schichten finden beispielsweise Verwendung als Korrosionsschutzschicht und/oder Barrierschicht.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens kann ein mehrschichtiger Aufbau der Beschichtung realisiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in den Floatglasproduktionsprozess integriert sein, um die Glasoberfläche wie gewünscht zu modifizieren. Hierbei steht vor allem der Korrosionsschutz im Vordergrund. Es ist bekannt, dass die Oberseite des Floatglases, die nicht mit dem Zinnbad in Berührung kommt (auch Atmosphärenseite genannt) in Verbindung mit Wasser chemisch weitaus aktiver ist als die Zinnbadseite. Korrosion von Flachglas erfolgt daher hauptsächlich an der Atmosphärenseite. Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgetragenen Schichten werden daher insbesondere auf der Atmosphärenseite aufgebracht, um diese Korrosion der Flachglasoberfläche zu verringern bzw. vollständig zu verhindern. Es ist jedoch auch eine Beschichtung auf der Zinnbadseite oder auf beiden Seiten möglich.

Die abgeschiedenen Schichten können auf vorteilhafte Weise mit weiteren Eigenschaften, wie z.B. Haftvermittlung oder einer Antireflexwirkung, versehen werden.

Beispielsweise kann mindestens eine Siliciumoxid –Schicht (SiO_x) durch ein Flammenpyrolyse-Verfahren (C-CVD) mittels eines Flammenbrenners zumindest auf der Atmosphärenseite des Flachglases aufgebracht werden. Die Abscheidung kann unter Atmosphärendruck und ohne Schutzgase erfolgen.

Im Falle der Verwendung eines Flammenbrenners als Beschichtungseinrichtung wird im Flammenbrenner aus einem Brenngas eine Flamme erzeugt und dem Brenngas oder der Flamme mindestens ein Precursor zugeführt, wobei mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf einer Oberfläche des Floatglasbandes abgeschieden wird.

Alternativ oder in einem anderen Temperaturbereich kann als Beschichtungseinrichtung eine Plasmaquelle verwendet werden, in der aus einem Arbeitsgas ein Plasma erzeugt und dem Arbeitsgas oder dem Plasma mindestens ein Precursor zugeführt wird, wobei mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf einer Oberfläche des Floatglasbandes abgeschieden wird.

Die Abscheidung in verschiedenen Temperaturbereichen kann bewirken, dass die jeweils abgeschiedenen Schichten oder Teile der Schicht unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Beispielsweise ist eine bei einer hohen Temperatur, bei der das Glas noch plastisch ist, abgeschiedene Schicht besonders dünn und dicht und weist daher gute Barriereigenschaften auf, die die Diffusion aus dem Glas und/oder in das Glas behindern. Hingegen weist eine bei einer niedrigen Temperatur abgeschiedene Schicht eine höhere Rauigkeit auf und eignet sich daher als Streuschicht, um Reflexion an der Oberfläche des Glases zu verringern und die Transmission von Licht durch das Glas zu verbessern.

Vor dem Beschichten kann mit einer oder einem im Verlauf des Floatglasbandes vor der ersten Beschichtungsvorrichtung angeordneten Plasmaquelle oder Flammenbrenner eine Aktivierung der Oberfläche des Floatglasbandes durchgeführt werden. Die Flamme oder das Plasma ist dabei undotiert.

Auch die Aktivierung kann in einem Temperaturbereich durchgeführt werden, der von den Temperaturbereichen jeder der Beschichtungseinrichtungen verschieden ist.

In einer Ausführungsform des Verfahrens kann in jeder der Beschichtungseinrichtungen der gleiche Precursor verwendet und das gleiche Reaktionsprodukt abgeschieden werden. Ebenso ist es möglich, in verschiedenen Beschichtungseinrichtungen unterschiedliche Precursoren zu verwenden und entsprechend unterschiedliche Reaktionsprodukte abzuscheiden, so dass unterschiedliche Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen.

Insbesondere kann ein siliciumhaltiger Precursor, beispielsweise Hexamethyldisiloxan (HMDSO) oder Tetraethylorthosilicat (TEOS) verwendet werden, so dass als Reaktionsprodukt ein Siliciumoxid, insbesondere Siliciumdioxid oder ein modifiziertes Siliciumoxid abgeschieden wird.

Beispielsweise kann eine erste Beschichtung bei einer Temperatur von 450 °C bis 650 °C, insbesondere etwa 500 °C, eine zweite Beschichtung bei einer Temperatur von 200 °C bis 450 °C, insbesondere 250 °C bis 300 °C, vorzugsweise etwa 250 °C und eine dritte Beschichtung bei einer Temperatur von kleiner als 200 °C, vorzugsweise kleiner als 160 °C durchgeführt werden. Eine vierte Beschichtung kann unterhalb dieser Temperatur folgen, beispielsweise bei einer Temperatur von etwa 20 °C. Für die Beschichtungen gewählte benachbarte Temperaturbereiche können eine Differenz von 50 °C, vorzugsweise 100 °C oder mehr aufweisen.

Der erste Beschichtungsvorgang kann unmittelbar im Anschluss an einen Herstellungsprozess des Glases stattfinden, wenn das Glas im noch heißen

Zustand die Floatwanne verlässt. Die Haftung einer so aufgetragenen Schicht ist besonders gut, da eine frische Glasoberfläche besonders reaktiv ist. Glasoberflächen nehmen relativ schnell Wasser, Kohlendioxid und andere Substanzen aus der Atmosphäre auf und verlieren dabei einen beträchtlichen Teil ihrer Reaktivität.

Wird statt des Flammenbrenners eine Plasmaquelle zum Beschichten verwendet, bewirkt dies, dass das Plasma die heiße Glasoberfläche anders als eine Flamme oder deren Verbrennungsgase weniger stark erwärmt und so eine Verformung, beispielsweise eine Wellenbildung, vermieden wird. Zudem ist der Energieaufwand wesentlich geringer als für eine Beflammung, so dass Kosten reduziert werden. Verglichen mit dem einfachen Aufsprühen einer Beschichtungslösung oder der Ablagerung von Partikeln aus einem Gasstrom, bei denen die für die Reaktion zur Bildung der Schicht erforderliche Energie aus der Wärme des Glases entnommen wird und so, zusammen mit Konvektion, zu einer unerwünscht raschen Abkühlung des Glases führt, liefert das Plasmabeschichtungsverfahren einerseits die Reaktionsenergie und heizt andererseits die Oberfläche nicht zusätzlich auf.

Ein Ausschluss von Luft und Wasserdampf bzw. Reaktionsprodukten daraus ist bei einem Plasmabeschichtungsverfahren im Gegensatz zu einer Beflammung problemlos möglich, beispielsweise durch geeignete Wahl des Arbeitsgases. Auf diese Weise können beispielsweise Luft oder Sauerstoff aus den zu bildenden Schichten und von der Oberfläche ferngehalten werden. Das beschriebene Verfahren ist auch auf einem bereits mit mindestens einer Schicht versehenen Substrat anwendbar.

Die Abscheidung der Schicht kann sowohl bei Beflammung als auch bei Plasmabehandlung bei Atmosphärendruck (auch Normaldruck genannt) stattfinden. Normaldruckplasmaverfahren erfordern einen wesentlich geringeren technischen Aufwand als Niederdruck- oder Vakuumverfahren, da eine zu evakuierende Reaktionskammer entfällt. Beim Normaldruckplasmaverfahren

bilden sich die Partikel im Plasmastrom. Die Größe der Agglomerate aus diesen Partikeln und somit wesentliche Eigenschaften der Beschichtung lassen sich unter anderem durch den Abstand der Plasmaquelle von der Oberfläche einstellen. Die Homogenität der abgeschiedenen Schichten ist mit der Homogenität durch Beflammung abgeschiedener Schichten vergleichbar. Alternativ kann das Verfahren auch bei leicht reduziertem Normaldruck durchgeführt werden.

Die Erzeugung des Plasmas kann in einer Freistrahplasmaquelle erfolgen. Bei diesem Verfahren wird eine Hochfrequenzentladung zwischen zwei konzentrischen Elektroden gezündet, wobei durch einen angelegten Gasstrom das sich bildende Hohlkathodenplasma als Plasmajet aus der Elektrodenanordnung in aller Regel mehrere Zentimeter in den freien Raum und zur zu beschichtenden Oberfläche herausgeführt wird. Der Precursor kann sowohl vor der Anregung in das Arbeitsgas (direct plasma processing) als auch danach in das bereits gebildete Plasma oder in dessen Nähe (remote plasma processing) eingeleitet werden. Eine weitere Möglichkeit der Plasmaerzeugung ist das Ausnutzen einer dielektrisch behinderten Entladung. Dabei wird das als Dielektrikum dienende Arbeitsgas, insbesondere Luft, zwischen zwei Elektroden hindurchgeleitet. Die Plasmaentladung erfolgt zwischen den Elektroden, welche mit hochfrequenter Hochspannung gespeist werden. Ebenso kann das Glassubstrat selbst als Dielektrikum genutzt werden, indem der Gasstrom zwischen einer metallischen Flächenelektrode und dem flachen Gassubstrat hindurch geführt wird.

Der Precursor wird vorzugsweise im gasförmigen Zustand in die Flamme, das Arbeitsgas oder den Plasmastrom eingeleitet. Flüssige oder feste, insbesondere pulverförmige Precursoren sind ebenfalls einsetzbar, werden jedoch bevorzugt vor der Einleitung, beispielsweise durch Verdampfung, in den gasförmigen Zustand oder einen aerosolartigen Zustand überführt. Ebenso kann der Precursor zunächst in ein Trägergas eingeleitet, davon mitgerissen und zusammen mit diesem in die Flamme, das Arbeitsgas oder den Plasmastrom eingeleitet werden.

Der Durchsatz des Brenngases, des Arbeitsgases und/oder des Precursors ist vorzugsweise variabel und steuerbar und/oder regelbar. Insbesondere sind die Durchsätze von Brenngas, Arbeitsgas und Precursor unabhängig voneinander steuerbar und/oder regelbar. Neben dem Abstand der Beschichtungseinrichtung zu der zu beschichtenden Oberfläche steht so ein weiteres Mittel zur Beeinflussung der Schichteigenschaften, wie beispielsweise der Schichtdicke oder der Brechzahl, zur Verfügung. Ebenso sind auf diese Weise Gradientenschichten realisierbar. Durch geeignete Wahl dieser Prozessparameter und der verwendeten Precursoren sind beispielsweise folgende Eigenschaften des Substrats gezielt veränderbar: Kratzfestigkeit, Selbstheilungsfähigkeit, Barriereverhalten, Reflexionsverhalten, Transmissionsverhalten, Brechungsindex, Transparenz, Lichtstreuung, elektrische Leitfähigkeit, antibakterielles Verhalten, Reibung, Haftung, Hydrophilie, Hydrophobie, Oleophobie, Oberflächenspannung, Oberflächenenergie, antikorrosive Wirkung, schmutzabweisende Wirkung, Selbstreinigungsfähigkeit, photokatalytisches Verhalten, Antistressverhalten, Verschleißverhalten, chemische Widerstandsfähigkeit, biozides Verhalten, biokompatibles Verhalten, elektrostatisches Verhalten, elektrochrome Aktivität, photochrome Aktivität, gasochrome Aktivität.

Die abgeschiedene Schicht kann mindestens eine der Komponenten Silicium, Silber, Gold, Kupfer, Eisen, Nickel, Cobalt, Selen, Zinn, Aluminium, Titan, Zink, Zirconium, Tantal, Chrom, Mangan, Molybdän, Wolfram, Bismut, Germanium, Niob, Vanadium, Gallium, Indium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Lithium, Lanthanide, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Fluor, Halogene und Wasserstoff enthalten. Insbesondere enthalten die Schichten oxidische oder/und nitridische Verbindungen von Silicium, Titan, Zinn, Aluminium, Zink, Wolfram und Zirconium enthalten.

Als Precursor wird bevorzugt eine siliciumorganische Verbindung verwendet, beispielsweise Hexamethyldisioxan, Tetramethylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, verschiedene ringförmige Siloxane (z.B. Decamethylcyclopenta-

siloxan). Ebenso können titanorganische Verbindungen, beispielsweise Titantetraisopropylat oder Titantetraisobutylat verwendet werden.

Auf diese Weise sind beispielsweise Barrierschichten realisierbar, die die Durchlässigkeit für Gase, Ionen und Wasser verringern.

In einer Ausführungsform wird eine erste Schicht mit einer Barrierewirkung und anschließend mindestens eine weitere Schicht als Funktionsschicht, vorzugsweise mit mindestens einer der oben genannten Eigenschaften auf einem Kalk-Natrium-Silicatglas (Standard-Floatglas) abgeschieden. Die Barrierschicht verringert zum einen den Durchtritt von Wasser, Kohlendioxid und anderen Substanzen aus der Atmosphäre zur Oberfläche des Glassubstrats. Andererseits wird eine Migration insbesondere von Natrium aus dem Glas in die Funktionsschicht verringert, so dass deren Aktivität erhalten bleibt. Die Funktionsschicht kann dabei mittels des gleichen Verfahrens oder mittels eines anderen Beschichtungsverfahrens auf dem noch heißen oder bereits abgekühlten Glas aufgebracht werden.

Eine erfindungsgemäße Vorrichtung zum Beschichten eines Floatglasbandes im Anschluss an dessen Herstellungsprozess umfasst eine Fördereinrichtung zum Transport des Floatglasbands aus einer Floatglaswanne, wobei mindestens zwei nacheinander entlang der Fördereinrichtung angeordnete Beschichtungseinrichtungen vorgesehen sind, wobei jede der Beschichtungseinrichtungen an einem Ort angeordnet ist, an dem eine Temperatur des Floatglasbandes in einem Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen der anderen Beschichtungseinrichtungen verschieden ist.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert.

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung zum Beschichten eines Floatglasbandes im Anschluss an dessen Herstellungsprozess, umfassend eine Fördereinrichtung zum Transport des Floatglasbands, wobei zwei nacheinander entlang der Fördereinrichtung angeordnete Beschichtungseinrichtungen vorgesehen sind.

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung 1 zum Beschichten eines Floatglasbandes 2 im Anschluss an dessen Herstellungsprozess. Die Vorrichtung 1 umfasst eine Fördereinrichtung 3 zum Transport des Floatglasbandes 2. Die Fördereinrichtung 3 umfasst eine Anzahl von Transportrollen, auf denen das Floatglasband 2 geführt wird. Entlang der Fördereinrichtung 3 sind zwei aufeinander folgend angeordnete Beschichtungseinrichtungen 4.1, 4.2 vorgesehen.

Das Floatglasband 2 wird aus einer nicht dargestellten Floatglaswanne durch die Fördereinrichtung 3 transportiert, beispielsweise durch Ziehen des Floatglasbandes 2 am von der Floatglaswanne entfernten Ende, an dem das Floatglasband 2 bereits weitgehend abgekühlt ist. Die Abkühlung des Floatglasbandes 2 kann passiv oder aktiv mittels Belüftung erfolgen. Durch jede der Beschichtungseinrichtungen 4.1, 4.2 wird eine Beschichtung an einem Ort durchgeführt, an dem eine Temperatur des Floatglasbandes 2 in einem Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen der anderen Beschichtungseinrichtungen 4.2, 4.1 verschieden ist.

Beispielsweise wird ein Schichtsystem bestehend aus Nichtmetall- und/oder Metalloxiden und/oder Mischungen daraus abgeschieden. Als Substrat wird im gezeigten Beispiel die Atmosphärenseite des Flachglasbandes 2 verwendet. Ebenso können auch die Zinnbadseite oder beide Seiten beschichtet werden.

Statt der einzelnen Beschichtungseinrichtungen 4.1, 4.2 können jeweils Gruppen von Beschichtungseinrichtungen 4.1 bis 4.n vorgesehen sein, wobei durch jede der Gruppen von Beschichtungseinrichtungen 4.1, 4.2 eine Beschichtung in einem Bereich durchgeführt, in dem eine Temperatur des Floatglasbandes 2 in einem

Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen der anderen Gruppen von Beschichtungseinrichtungen 4.2, 4.1 verschieden ist.

Beispiel 1 – SiO_x

Es wird ein Siliciumoxid-Schicht-System (SiO_x) abgeschieden. Die Abscheidung dieses Schichtsystems auf dem Floatglasband 2 kann als Korrosionsschutz, Haftvermittler und Antireflexschicht Anwendung finden. Als Precursorsubstanzen für die flammenpyrolytische Abscheidung dieser Schichten können siliciumorganische Verbindungen, insbesondere HMDSO und TEOS, verwendet werden.

Beispiel 2 – SiO_x/ Al₂O₃

Es wird ein mit Aluminiumoxid (Al₂O₃) dotiertes Siliciumoxid-Schicht-System (SiO_x) abgeschieden. Dieses Schichtsystem dient hauptsächlich als Barrierschicht. Als Precursorsubstanzen für die flammenpyrolytische Abscheidung dieser Schichten können siliciumorganische Verbindungen mit gelösten aluminiumorganischen Verbindungen, zum Beispiel Aluminiumacetylacetonat, verwendet werden.

Beispiel 3 – SiO_x/ P₂O₅

Es wird ein mit Phosphoroxid (P₂O₅) dotiertes Siliciumoxid-Schicht-System (SiO_x) abgeschieden. Auch dieses Schichtsystem dient hauptsächlich als Barrierschicht. Als Precursorsubstanzen für die flammenpyrolytische Abscheidung dieser Schichten können siliciumorganische Verbindungen mit gelösten phosphororganischen Verbindungen, zum Beispiel Triethylphosphat, verwendet werden.

Für die flammenpyrolytische Abscheidung der vorgenannten Beispiele können beispielsweise folgende Parameter verwendet werden:

Gas-Mischung:		Brenngasgemisch (Propan/Luft)
Volumenstrom Luft:		450 l/min bis 600 l/min
Verhältnis Propan/ Luft:		1:15 bis 1:25, vorzugsweise 1:20
Brenner:		2 Standardbrenner mit 300 mm Breite
Substrattemperatur:		260 °C, 160 °C und 20 °C
Substratgeschwindigkeit:		503cm/min bis 880cm/min
Substratabstand vom Brenner:		20 mm bis 30 mm
Brenneranzahl:		2 je Temperaturbereich
Brennerbreite:		300 mm
Precursoren:	SiO _x	HMDSO, TEOS
	Al ₂ O ₃	Aluminiumacetylacetonat
	P _x O _y	Triethylphosphat

Bei höherer Brennerbreite sind größere Volumenströme der Luft erforderlich, beispielsweise 5000 l/min bis 7000 l/min bei einer Brennerbreite von 3600 mm.

Als Brenngas können beispielsweise Propan, Butan, Methan, Erdgas verwendet werden. Als Oxidans eignen sich beispielsweise Luft oder Sauerstoff. Die Temperaturbereiche, in denen die Beschichtungseinrichtungen 4.1, 4.2 angeordnet sind, können beispielsweise Substrattemperaturen von 20 °C bis 650 °C aufweisen. Der Abstand der Beschichtungseinrichtung 4.1, 4.2 vom Floatglasband 2 kann beispielsweise zwischen 5 mm und 100 mm liegen. Es kann eine größere Anzahl von Beschichtungseinrichtungen 4.1 bis 4.n vorgesehen sein. Eine Breite der Beschichtungseinrichtung 4.1 bis 4.n ist beispielsweise entsprechend einer Breite des Floatglasbandes 2 gewählt, beispielsweise 3400 mm.

Statt des Flammenbrenners kann als Beschichtungseinrichtung eine Plasmaquelle verwendet werden, in der aus einem Arbeitsgas ein Plasma erzeugt und dem Arbeitsgas oder dem Plasma mindestens ein Precursor zugeführt wird, wobei mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf einer Oberfläche des Floatglasbandes abgeschieden wird.

Für eine homogene und haftfeste Plasmabeschichtung unter Verwendung eines aus beispielsweise 14 Einzeldüsen bestehenden Freistrahplasmabrenners mit 10cm Behandlungsbreite können beispielsweise folgende Parameter verwendet werden:

Anzahl der Durchläufe:	6 x 10
Versatz senkrecht zur Probenentrichtung:	0; 3,5; 7; 7; 3,5; 0 mm
Verfahrensgeschwindigkeit:	100 mm/sec
Brennerabstand:	10 mm
Precursor:	HMDSO
Precursordosis:	20 ml/min HMDSO-Gas
Plasmavoraktivierung:	ja

Vor dem Beschichten kann mit einer oder einem im Verlauf des Floatglasbandes 2 vor der ersten Beschichtungseinrichtung 4.1 angeordneten Plasmaquelle oder Flammenbrenner eine Aktivierung der Oberfläche des Floatglasbandes 2 durchgeführt werden.

Die Aktivierung kann in einem Temperaturbereich durchgeführt werden, der von den Temperaturbereichen jeder der Beschichtungseinrichtungen 4.1 bis 4.n verschieden ist.

Es kann in jeder der Beschichtungseinrichtungen der gleiche Precursor verwendet und das gleiche Reaktionsprodukt abgeschieden wird. Ebenso ist es möglich, in verschiedenen Beschichtungseinrichtungen 4.1 bis 4.n unterschiedliche Precursoren zu verwenden und entsprechend unterschiedliche Reaktionsprodukte abzuscheiden, so dass unterschiedliche Schichten mit unterschiedlichen Eigenschaften entstehen.

Beispielsweise kann eine erste Beschichtung bei einer Temperatur von 450 °C bis 650 °C, insbesondere etwa 500 °C, eine zweite Beschichtung bei einer Temperatur von 200 °C bis 450 °C, insbesondere 250 °C bis 300 °C, vorzugsweise etwa 250 °C und eine dritte Beschichtung bei einer Temperatur von kleiner als 200 °C,

vorzugsweise kleiner als 160 °C durchgeführt werden. Eine vierte Beschichtung kann unterhalb dieser Temperatur folgen, beispielsweise bei einer Temperatur von etwa 20 °C. Für die Beschichtungen gewählte benachbarte Temperaturbereiche können eine Differenz von 50 °C, vorzugsweise 100 °C oder mehr aufweisen.

Die Abscheidung der Schichten kann insbesondere bei Atmosphärendruck durchgeführt werden.

BEZUGSZEICHENLISTE

- | | |
|-------------|---|
| 1 | Vorrichtung zum Beschichten eines Floatglasbandes |
| 2 | Floatglasband |
| 3 | Fördereinrichtung |
| 4.1 bis 4.n | Beschichtungseinrichtung |

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Beschichten eines Floatglasbandes (2) im Anschluss an dessen Herstellungsprozess, wobei das Floatglasband (2) aus einer Floatglaswanne durch eine Fördereinrichtung (3) transportiert wird, in der das Floatglasband (2) abkühlt und/oder abgekühlt wird, wobei eine Beschichtung in mindestens zwei Gruppen von nacheinander entlang der Fördereinrichtung (3) angeordneten Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) erfolgt, dadurch gekennzeichnet, dass jede der Gruppen mindestens eine Beschichtungseinrichtung (4.1 bis 4.n) umfasst, wobei durch jede der Gruppen eine Beschichtung in einem Bereich des Floatglasbandes (2) durchgeführt wird, in dem eine Temperatur des Floatglasbandes (2) in einem Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen des Floatglasbandes (2) im Bereich der anderen Gruppe oder Gruppen verschieden ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungseinrichtung (4.1 bis 4.n) ein Flammenbrenner verwendet wird, in dem aus einem Brenngas eine Flamme erzeugt und dem Brenngas oder der Flamme mindestens ein Precursor zugeführt wird, wobei mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf einer Oberfläche des Floatglasbandes (2) abgeschieden wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Beschichtungseinrichtung (4.1 bis 4.n) eine Plasmaquelle verwendet wird, in der aus einem Arbeitsgas ein Plasma erzeugt und dem Arbeitsgas oder dem Plasma mindestens ein Precursor zugeführt wird, wobei mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf einer Oberfläche des Floatglasbandes (2) abgeschieden wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Beschichten mit einer oder einem im Verlauf des Floatglasbandes (2) vor der ersten Beschichtungseinrichtung (4.1) angeordneten Plasmaquelle oder Flammenbrenner eine Aktivierung der Oberfläche des Floatglasbandes (2) durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivierung in einem Temperaturbereich durchgeführt wird, der von den Temperaturbereichen jeder der Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) verschieden ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in jeder der Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) der gleiche Precursor verwendet und das gleiche Reaktionsprodukt abgeschieden wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein siliciumhaltiger Precursor verwendet wird, so dass als Reaktionsprodukt ein Siliciumoxid, insbesondere Siliciumdioxid oder ein modifiziertes Siliciumoxid abgeschieden wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Beschichtung bei einer Temperatur von 450 °C bis 650 °C, insbesondere etwa 500 °C, eine zweite Beschichtung bei einer Temperatur von 200 °C bis 450 °C, insbesondere 250 °C bis 300 °C, vorzugsweise etwa 250 °C und eine dritte Beschichtung bei einer Temperatur von kleiner als 200 °C, vorzugsweise kleiner als 160 °C durchgeführt werden.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung bei Atmosphärendruck durchgeführt wird.
10. Vorrichtung (1) zum Beschichten eines Floatglasbandes (2) im Anschluss an dessen Herstellungsprozess, wobei eine Fördereinrichtung (3) zum Transport

des Floatglasbands (2) aus einer Floatglaswanne angeordnet ist, wobei mindestens zwei Gruppen von Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) nacheinander entlang der Fördereinrichtung (3) angeordnet sind, wobei jede der Gruppen mindestens eine Beschichtungseinrichtung (4.1 bis 4.n) umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass jede der Gruppen an einem Ort angeordnet ist, an dem eine Temperatur des Floatglasbandes (2) in einem Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen des Floatglasbandes (2) im Bereich der anderen Gruppe oder Gruppen verschieden ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungseinrichtung (4.1 bis 4.n) als ein Flammenbrenner ausgebildet ist, in dem aus einem Brenngas eine Flamme erzeugbar ist, wobei dem Brenngas oder der Flamme mindestens ein Precursor zuführbar ist, wobei mittels des Flammenbrenners mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf einer Oberfläche des Floatglasbandes (2) abscheidbar ist.
12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtungseinrichtung (4.1 bis 4.n) als eine Plasmaquelle ausgebildet ist, in der aus einem Arbeitsgas ein Plasma erzeugbar ist, wobei dem Arbeitsgas oder dem Plasma mindestens ein Precursor zuführbar ist, wobei mittels der Plasmaquelle mindestens ein Reaktionsprodukt mindestens eines der Precursoren auf einer Oberfläche des Floatglasbandes (2) abscheidbar ist.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Verlauf des Floatglasbandes (2) vor der ersten Beschichtungseinrichtung (4.1) eine Plasmaquelle oder ein Flammenbrenner zur Aktivierung der Oberfläche des Floatglasbandes (2) angeordnet ist.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Plasmaquelle oder der Flammenbrenner zur Aktivierung an einem Ort

angeordnet ist, an dem eine Temperatur des Floatglasbandes (2) in einem Temperaturbereich liegt, der von den Temperaturbereichen jeder der Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) verschieden ist.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine erste Gruppe von Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) an einem Ort angeordnet ist, an dem die Temperatur des Floatglasbandes (2) in einem Temperaturbereich von 450 °C bis 650 °C, insbesondere etwa 500 °C liegt, wobei eine zweite Gruppe von Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) an einem Ort angeordnet ist, an dem die Temperatur des Floatglasbandes (2) in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 450 °C, insbesondere 250 °C bis 300 °C, vorzugsweise etwa 250 °C liegt und wobei eine dritte Gruppe von Beschichtungseinrichtungen (4.1 bis 4.n) an einem Ort angeordnet ist, an dem die Temperatur des Floatglasbandes (2) in einem Temperaturbereich von kleiner als 200 °C, vorzugsweise kleiner als 160 °C liegt.

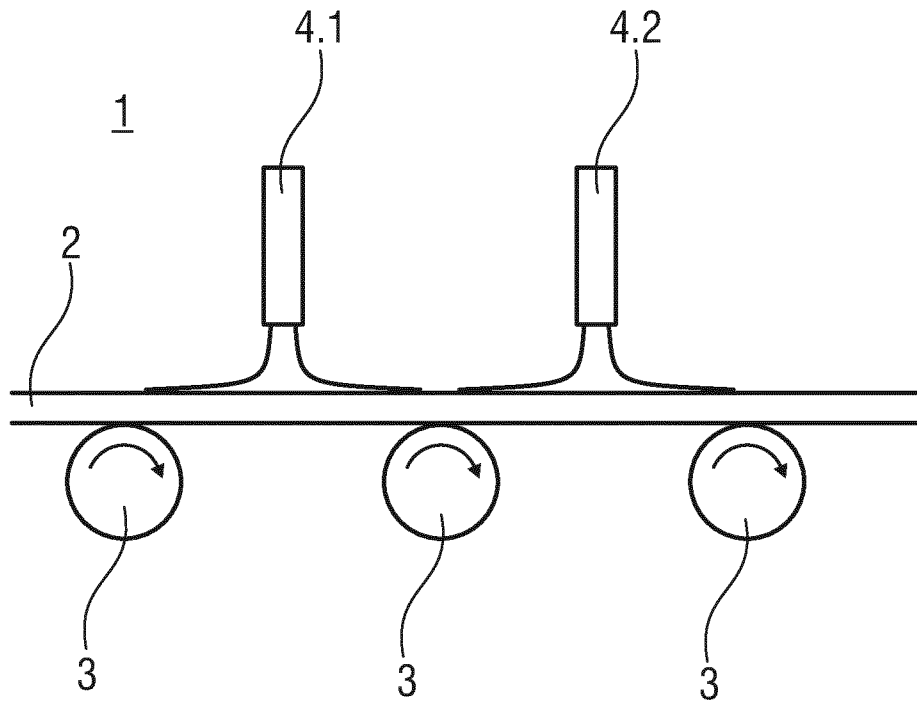


FIG 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2012/060170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C03C17/00 C03C17/245 C23C16/453 ADD.				
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C C23C				
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	WO 2009/007745 A1 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; HURST SIMON JAMES [GB]; BENITO GUTIERREZ GU) 15 January 2009 (2009-01-15) page 2, paragraph 3; figure 1 page 7, paragraph 5 -----	1-15		
X	DE 42 37 921 A1 (FLACHGLAS AG [DE]) 28 April 1994 (1994-04-28) cited in the application column 5, lines 40-45; figure 2 -----	1-15		
X	US 2003/215648 A1 (VARANASI SRIKANTH K [US] ET AL) 20 November 2003 (2003-11-20) paragraphs [0024] - [0026] -----	1-15		
X	US 6 238 738 B1 (MCCURDY RICHARD J [US]) 29 May 2001 (2001-05-29) example 6 -----	1-15		
----- -/--				
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.				
* Special categories of cited documents : <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top; padding: 2px;"> "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 </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top; padding: 2px;"> "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 </td> </tr> </table>			"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
"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	Date of mailing of the international search report			
7 September 2012	14/09/2012			
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Flügel, Alexander			

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/060170

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 444 898 B1 (FUJISAWA AKIRA [JP] ET AL) 3 September 2002 (2002-09-03) column 7, lines 14-19; figure 3 -----	1-15
X	US 6 447 921 B1 (NORIMATSU HODAKA [JP] ET AL) 10 September 2002 (2002-09-10) column 9, lines 39-54; figure 4 -----	1-15
X	US 5 395 698 A (NEUMAN GEORGE A [US] ET AL) 7 March 1995 (1995-03-07) column 8, line 65 - column 9, line 8 -----	1-15
X	US 5 745 291 A (JENKINSON TIMOTHY [GB]) 28 April 1998 (1998-04-28) column 6, lines 33-35, 42-43; figure 7 column 7, lines 16-18 column 11, line 8 -----	1-15
X	US 5 203 903 A (TERNEU ROBERT [BE] ET AL) 20 April 1993 (1993-04-20) column 4, lines 28-29, 33-37; claim 1 -----	1-15
X,P	WO 2012/038718 A2 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW [GB]; BUCKETT JOHN [GB]) 29 March 2012 (2012-03-29) claims 3, 6, 7 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/060170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009007745 A1	15-01-2009	CN 101688305 A	31-03-2010
		EP 2167702 A1	31-03-2010
		JP 2010532819 A	14-10-2010
		KR 20100035158 A	02-04-2010
		US 2011287178 A1	24-11-2011
		WO 2009007745 A1	15-01-2009

DE 4237921 A1	28-04-1994	AT 149980 T	15-03-1997
		CZ 9302226 A3	16-08-1995
		DE 4237921 A1	28-04-1994
		EP 0594171 A1	27-04-1994

US 2003215648 A1	20-11-2003	AT 327970 T	15-06-2006
		AU 2003220438 A1	02-12-2003
		BR 0309951 A	28-06-2005
		CA 2485008 A1	27-11-2003
		CN 1653011 A	10-08-2005
		DE 60305693 T2	31-05-2007
		EP 1506143 A1	16-02-2005
		ES 2266802 T3	01-03-2007
		JP 4903995 B2	28-03-2012
		JP 2005529823 A	06-10-2005
		JP 2012036089 A	23-02-2012
		MX PA04011201 A	14-02-2005
		RU 2309917 C2	10-11-2007
		TW 1289139 B	01-11-2007
		US 2003215648 A1	20-11-2003
		WO 03097549 A1	27-11-2003

US 6238738 B1	29-05-2001	US 6238738 B1	29-05-2001
		US 2006228476 A1	12-10-2006

US 6444898 B1	03-09-2002	EP 1061586 A2	20-12-2000
		JP 2001060708 A	06-03-2001
		US 6444898 B1	03-09-2002

US 6447921 B1	10-09-2002	DE 60002934 D1	03-07-2003
		EP 1038849 A1	27-09-2000
		JP 2001199744 A	24-07-2001
		US 6447921 B1	10-09-2002

US 5395698 A	07-03-1995	AT 155450 T	15-08-1997
		AU 659776 B2	25-05-1995
		BR 9402154 A	27-12-1994
		CA 2122811 C	13-02-2001
		CN 1100392 A	22-03-1995
		DE 69404225 D1	21-08-1997
		DE 69404225 T2	15-01-1998
		DK 0627391 T3	09-02-1998
		EP 0627391 A1	07-12-1994
		ES 2107083 T3	16-11-1997
		FI 942113 A	05-12-1994
		GR 3024837 T3	30-01-1998
		JP 2940903 B2	25-08-1999
		JP 7010607 A	13-01-1995
		NZ 260373 A	28-05-1996
		PH 31124 A	23-02-1998
		PT 101523 A	31-01-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2012/060170

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		RU 2159158 C2	20-11-2000
		US 5395698 A	07-03-1995
		ZA 9403468 A	20-11-1995

US 5745291	A	28-04-1998	
		AT 145195 T	15-11-1996
		AU 4152993 A	13-01-1994
		BR 9302815 A	22-02-1994
		CA 2099519 A1	12-01-1994
		CN 1081657 A	09-02-1994
		CZ 9301318 A3	16-02-1994
		DE 69305936 D1	19-12-1996
		DE 69305936 T2	17-04-1997
		DK 0583871 T3	21-04-1997
		DZ 1702 A1	17-02-2002
		EG 20125 A	31-07-1997
		EP 0583871 A1	23-02-1994
		ES 2096864 T3	16-03-1997
		FI 933164 A	12-01-1994
		GB 2268509 A	12-01-1994
		GR 3022231 T3	30-04-1997
		IL 106202 A	31-01-1996
		JP 3434320 B2	04-08-2003
		JP 6183787 A	05-07-1994
		NZ 248032 A	24-02-1995
		PL 299635 A1	21-03-1994
		RU 2120919 C1	27-10-1998
		TR 26801 A	08-08-1994
		US 5505989 A	09-04-1996
		US 5745291 A	28-04-1998

US 5203903	A	20-04-1993	
		AT 404935 B	25-03-1999
		BE 1005317 A5	29-06-1993
		CA 2049441 A1	01-03-1992
		CH 682745 A5	15-11-1993
		DE 4128600 A1	05-03-1992
		ES 2049135 A1	01-04-1994
		FR 2666325 A1	06-03-1992
		GB 2247691 A	11-03-1992
		IT 1249989 B	30-03-1995
		JP 3214713 B2	02-10-2001
		JP 4270144 A	25-09-1992
		LU 87997 A1	03-03-1992
		NL 9101446 A	16-03-1992
		NO 912905 A	02-03-1992
		SE 501632 C2	03-04-1995
		SE 9102490 A	01-03-1992
		US 5203903 A	20-04-1993

WO 2012038718	A2	29-03-2012	NONE

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060170

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C03C17/00 C03C17/245 C23C16/453
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherhierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C03C C23C

Recherhierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherhierten 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	WO 2009/007745 A1 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; HURST SIMON JAMES [GB]; BENITO GUTIERREZ GU) 15. Januar 2009 (2009-01-15) Seite 2, Absatz 3; Abbildung 1 Seite 7, Absatz 5 -----	1-15
X	DE 42 37 921 A1 (FLACHGLAS AG [DE]) 28. April 1994 (1994-04-28) in der Anmeldung erwähnt Spalte 5, Zeilen 40-45; Abbildung 2 -----	1-15
X	US 2003/215648 A1 (VARANASI SRIKANTH K [US] ET AL) 20. November 2003 (2003-11-20) Absätze [0024] - [0026] -----	1-15
X	US 6 238 738 B1 (MCCURDY RICHARD J [US]) 29. Mai 2001 (2001-05-29) Beispiel 6 -----	1-15
	----- -/--	

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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>
--	---

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
7. September 2012	14/09/2012

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060170

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 444 898 B1 (FUJISAWA AKIRA [JP] ET AL) 3. September 2002 (2002-09-03) Spalte 7, Zeilen 14-19; Abbildung 3 -----	1-15
X	US 6 447 921 B1 (NORIMATSU HODAKA [JP] ET AL) 10. September 2002 (2002-09-10) Spalte 9, Zeilen 39-54; Abbildung 4 -----	1-15
X	US 5 395 698 A (NEUMAN GEORGE A [US] ET AL) 7. März 1995 (1995-03-07) Spalte 8, Zeile 65 - Spalte 9, Zeile 8 -----	1-15
X	US 5 745 291 A (JENKINSON TIMOTHY [GB]) 28. April 1998 (1998-04-28) Spalte 6, Zeilen 33-35, 42-43; Abbildung 7 Spalte 7, Zeilen 16-18 Spalte 11, Zeile 8 -----	1-15
X	US 5 203 903 A (TERNEU ROBERT [BE] ET AL) 20. April 1993 (1993-04-20) Spalte 4, Zeilen 28-29, 33-37; Anspruch 1 -----	1-15
X,P	WO 2012/038718 A2 (PILKINGTON GROUP LTD [GB]; RIDEALGH JOHN ANDREW [GB]; BUCKETT JOHN [GB]) 29. März 2012 (2012-03-29) Ansprüche 3, 6, 7 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060170

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2009007745 A1	15-01-2009	CN 101688305 A	31-03-2010
		EP 2167702 A1	31-03-2010
		JP 2010532819 A	14-10-2010
		KR 20100035158 A	02-04-2010
		US 2011287178 A1	24-11-2011
		WO 2009007745 A1	15-01-2009
DE 4237921 A1	28-04-1994	AT 149980 T	15-03-1997
		CZ 9302226 A3	16-08-1995
		DE 4237921 A1	28-04-1994
		EP 0594171 A1	27-04-1994
US 2003215648 A1	20-11-2003	AT 327970 T	15-06-2006
		AU 2003220438 A1	02-12-2003
		BR 0309951 A	28-06-2005
		CA 2485008 A1	27-11-2003
		CN 1653011 A	10-08-2005
		DE 60305693 T2	31-05-2007
		EP 1506143 A1	16-02-2005
		ES 2266802 T3	01-03-2007
		JP 4903995 B2	28-03-2012
		JP 2005529823 A	06-10-2005
		JP 2012036089 A	23-02-2012
		MX PA04011201 A	14-02-2005
		RU 2309917 C2	10-11-2007
		TW 1289139 B	01-11-2007
		US 2003215648 A1	20-11-2003
		WO 03097549 A1	27-11-2003
		US 6238738 B1	29-05-2001
US 2006228476 A1	12-10-2006		
US 6444898 B1	03-09-2002	EP 1061586 A2	20-12-2000
		JP 2001060708 A	06-03-2001
		US 6444898 B1	03-09-2002
US 6447921 B1	10-09-2002	DE 60002934 D1	03-07-2003
		EP 1038849 A1	27-09-2000
		JP 2001199744 A	24-07-2001
		US 6447921 B1	10-09-2002
US 5395698 A	07-03-1995	AT 155450 T	15-08-1997
		AU 659776 B2	25-05-1995
		BR 9402154 A	27-12-1994
		CA 2122811 C	13-02-2001
		CN 1100392 A	22-03-1995
		DE 69404225 D1	21-08-1997
		DE 69404225 T2	15-01-1998
		DK 0627391 T3	09-02-1998
		EP 0627391 A1	07-12-1994
		ES 2107083 T3	16-11-1997
		FI 942113 A	05-12-1994
		GR 3024837 T3	30-01-1998
		JP 2940903 B2	25-08-1999
		JP 7010607 A	13-01-1995
		NZ 260373 A	28-05-1996
		PH 31124 A	23-02-1998
		PT 101523 A	31-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/060170

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		RU 2159158 C2	20-11-2000
		US 5395698 A	07-03-1995
		ZA 9403468 A	20-11-1995

US 5745291	A	28-04-1998	
		AT 145195 T	15-11-1996
		AU 4152993 A	13-01-1994
		BR 9302815 A	22-02-1994
		CA 2099519 A1	12-01-1994
		CN 1081657 A	09-02-1994
		CZ 9301318 A3	16-02-1994
		DE 69305936 D1	19-12-1996
		DE 69305936 T2	17-04-1997
		DK 0583871 T3	21-04-1997
		DZ 1702 A1	17-02-2002
		EG 20125 A	31-07-1997
		EP 0583871 A1	23-02-1994
		ES 2096864 T3	16-03-1997
		FI 933164 A	12-01-1994
		GB 2268509 A	12-01-1994
		GR 3022231 T3	30-04-1997
		IL 106202 A	31-01-1996
		JP 3434320 B2	04-08-2003
		JP 6183787 A	05-07-1994
		NZ 248032 A	24-02-1995
		PL 299635 A1	21-03-1994
		RU 2120919 C1	27-10-1998
		TR 26801 A	08-08-1994
		US 5505989 A	09-04-1996
		US 5745291 A	28-04-1998

US 5203903	A	20-04-1993	
		AT 404935 B	25-03-1999
		BE 1005317 A5	29-06-1993
		CA 2049441 A1	01-03-1992
		CH 682745 A5	15-11-1993
		DE 4128600 A1	05-03-1992
		ES 2049135 A1	01-04-1994
		FR 2666325 A1	06-03-1992
		GB 2247691 A	11-03-1992
		IT 1249989 B	30-03-1995
		JP 3214713 B2	02-10-2001
		JP 4270144 A	25-09-1992
		LU 87997 A1	03-03-1992
		NL 9101446 A	16-03-1992
		NO 912905 A	02-03-1992
		SE 501632 C2	03-04-1995
		SE 9102490 A	01-03-1992
		US 5203903 A	20-04-1993

WO 2012038718	A2	29-03-2012	KEINE
