(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 21 646 T2** 2006.11.30

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 127 854 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 21 646.6**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 104 834.5**
(96) Europäischer Anmeldetag: **27.02.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **29.08.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **26.07.2006**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **30.11.2006**

(51) Int Cl.[8]: ***C03B 9/31*** (2006.01)

(30) Unionspriorität:
513949 **28.02.2000** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR

(73) Patentinhaber:
Owens-Brockway Glass Container Inc., Toledo, Ohio, US

(74) Vertreter:
Blumbach Zinngrebe, 65187 Wiesbaden

(72) Erfinder:
Cirincione, Ronald A., Sylvania, OH43560, US; Poolos, W. Alan, Waterville, OH43566, US; Myers, Ronald T., Whitehouse, OH43571, US

(54) Bezeichnung: **Flint/bernsteinfarbig beschichteter Glascontainer und Verfahren zu seiner Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist auf ein Verfahren zur Bildung eines Glasbehälters aus einem überfangenen Glasstrang sowie auf in solcher Weise hergestellte Glasbehälter ausgerichtet.

Hintergrund und Aufgaben der Erfindung

[0002] Glasbehälter werden herkömmlich in entweder klarer oder farbiger Ausführung bereitgestellt. Klare Behälter aus einer Flintglaszusammensetzung werden beispielsweise als Lebensmittelverpackungen bei Anwendungen eingesetzt, bei denen es wünschenswert ist, das Produkt durch die Behälterwand sehen zu können. Andererseits wird bersteinfarbenes Glas für solche Produkte wie z.B. Bier verwendet, so dass die Absorptionseigenschaften des Glases den Durchlass von Lichtwellenlängen, die das Produkt möglicherweise verschlechtern könnten, durch den Behälter hindurch verringern.

[0003] Es ist ebenfalls bekannt, dass Flintglas und Braunglas miteinander reagieren können, und zwar zumindest teilweise aufgrund der unterschiedlichen Oxidationszustände dieser Gläser. Eine gängige Methode zur Quantifizierung dieser unterschiedlichen Oxidationszustände bezieht die Verwendung einer so genannten "Redoxzahl" ein, wie bei Simpson und Myers, "The Redox Number Concept and Its Use by the Glass Technologist", Glass Technology, Bd. 19, Nr. 4, 4. August 1978, Seiten 82–85 beschrieben ist. Braunglas kann als reduziertes Glas charakterisiert werden, mit einer Redoxzahl im negativen Bereich. Andererseits kann Flintglas als ein oxidiertes Glas mit einer Redoxzahl von Null oder höher charakterisiert werden. Die Chemie der Farbgebung von Braunlas ist kompliziert, und man nimmt an, dass ein komplexes Chromophor aus Eisenion und Sulfidionen beteiligt ist, das in einer reduzierenden Atmosphäre gebildet wird. Bei Bildungstemperaturen, bei denen die Gläser geschmolzen sind, reagieren die Flint- und Braungläser miteinander unter Bildung von Lufteinschlüssen oder Schaum in einer Oxidations-Reduktions-Reaktion. Daher ist es bei der Umstellung einer Produktionslinie für Glasbehälter von der Herstellung von Flintglasbehältern auf Braunglasbehälter beispielsweise notwendig, etwaige Flintglasreste im Schmelzofen und in Vorheizeinrichtungen vollständig zu entfernen, um die Bildung von Lufteinschlüssen in den Braunglasbehältern durch Redoxreaktionen innerhalb des Braunglases zu vermeiden.

[0004] Die US-A-4,740,401 offenbart eine Vorrichtung und ein Verfahren zum Ausbilden von laminierten Glasbehältern, die ein inneres Kernglas, umgeben von einem Außenhautglas oder Überfangglas, umfassen. Die in diesem Patent offenbarten Verfahren wurden zur Herstellung von Flintglasbehältern angewandt, d.h. Behältern mit einer Kernschicht aus Flintglas, die von einer Überfangschicht aus Flintglas umgeben ist, die einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten aufweist, so dass bei Abkühlung die Überfangschicht unter Kompression gesetzt wird und für zusätzliche Festigkeit der gesamten Behälterseitenwand sorgt. Jedoch sind Probleme zu erwarten, wenn diese Technologie auf die Bildung von Behältern mit einer braunen Kernglasschicht, umgeben von einer braunen Überfangglasschicht, angewendet werden soll. Die geringere Strahlungswärmeleitfähigkeit von Barunglas macht die Temperaturkontrolle für das Überfangglas wegen der relativ niedrigen Fliessrate des Überfangglases schwieriger. Außerdem könnten etwaige Flintglasreste oder andere Kontaminationen in dem Überfangglas-Vorherd oder anderen Fliesseinrichtungen aus den zuvor angegebenen Gründen die Bildung von Keimen und Einschlüssen durch Redoxreaktionen verursachen. Überdies könnte die reduzierte Glaszusammensetzung des braunglases eine Erosion von Edelmetallschichten aus Platin und Rhodium in dem Glasschmelzsystem verursachen. Es ergäben sich außerdem erhebliche Kasten in Verbindung mit einem häufigeren Austausch von Fliesseinrichtungen für Überfangsglas, wenn Braunglas statt Flintglas benutzt würde.

[0005] Es ist daher eine Hauptaufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Bildung eines überfangenen Glasstrangs und zur Herstellung von laminierten Glasbehältern bereitzustellen, bei denen die Glasschichten aus chemisch inkompatiblen Zusammensetzungen bestehen. Eine andere und konkretere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Aufbau eines laminierten braunen Glasbehälters bereitzustellen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, einen für Lebensmittelprodukte und dergleichen ausgelegten Glasbehälter bereitzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0006] Die Erfindung ist in den Ansprüchen 1, 9, 12, 13, 14 und 15 definiert.

[0007] Kurz gesagt, und zwar im Zuge einer Zusammenfassung und nicht Einschränkung, wurde entsprechend der vorliegenden Erfindung festgestellt, dass laminierte Glasbehälter der oben genannten Gattung mit

einer inneren Kernschicht aus braunem Glas und einer äußeren Überfangschicht aus Flintglas unter Verwendung von Herstellungsvorrichtungen und Verfahren der Art, wie sie in der US-A-4,740,401 gezeigt sind, gebildet werden können, ohne Blasen oder Lufteinschlüsse an der Grenzfläche zwischen der braunen Kernglasschicht und der Flintglas-Überfangschicht zu bilden. Im Speziellen wurde festgestellt, dass bei Anwendung dieser Vorrichtungen und Technologie die Gesamtzeitdauer, während der das Flint- und das braune Glas bei reaktiven (Schmelz-) Temperaturen zusammen sind, hinreichend klein ist, dass die Glasbehälter unter die Glasschmelztemperaturen gekühlt werden, bevor Redoxreaktionen auftreten können. Folglich werden laminierte Glasbehälter mit einer inneren Kernschicht aus Braunglas und einer äußeren Überfangschicht aus Flintglas bereitgestellt, ohne dass sich Blasen oder Lufteinschlüssenan an der Grenzfläche der Glasschichten bilden, deren Auftreten andernfalls zu erwarten wäre. Durch die Verwendung von Flintglas als Überfangglasschicht werden die Probleme überwunden, die andernfalls mit der Verwendung von braunem Überfangglas verbunden wären, wie oben erörtert, d.h. geringe Strahlungswärmeleitfähigkeit, Bildung von Keimen und Blasen sowie Angriff der in dem Glasschmelzsystem eingesetzten Edelmetalle. Der erhöhte optische Transmissionsgrad der gesamten Behälterseitenwand kann bei Bedarf durch Vermindern der optischen Durchlässigkeit der braunen inneren Glasschicht, d.h. durch Erhöhen der Intensität der Braunfärbung, behoben werden.

[0008] Folglich wird entsprechend der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Bildung eines überfangenen Glasstrangs bereitgestellt, der ein Kernglas umgeben von einem Überfangglas umfasst, wobei der Glasstrang ein reduziertes Kernglas, vorzugsweise Braunglas, und ein oxidiertes Überfangglas, vorzugsweise Flintglas, umfasst. In der bevorzugten Umsetzung der Erfindung wird der überfangene Glasstrang zu einem Glasbehälter ausgebildet, indem ein Formchargentropfen von dem Strang abgeschnitten wird und der Tropfen hinreichend schnell zu einem laminierten Glasbehälter geformt wird, so dass die Gläser keine Möglichkeit haben, miteinander zu reagieren. Wenn die Erfindung in Verbindung mit einer Einzelabschnittsmaschine zur Glaswarenherstellung realisiert wird, werden bevorzugt mehrere überfangene Glasstränge, mehrere Klumpen und mehrere Glasbehälter gleichzeitig in jedem Abschnitt der Maschine gebildet.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0009] Die Erfindung wird zusammen mit ihren weiteren Aufgaben, Merkmalen und Vorteilen am besten anhand der folgenden Beschreibung, der anhängenden Ansprüche und der beigefügten Zeichnungen nachzuvollziehen sein, wobei:

[0010] Fig. 1 einen Aufriss eines laminierten Glasbehälters entsprechend einer gegenwärtig bevorzugten Ausführungsform der Erfindung darstellt; und

[0011] Fig. 2 eine im Wesentlichen entlang der Linie 2-2 in Fig. 1 genommene, fragmentarische Schnittansicht in vergrößertem Maßstab ist.

Detaillierte Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0012] Die Fig. 1 und Fig. 2 veranschaulichen einen laminierten Glasbehälter **10** entsprechend einer derzeit bevorzugten Ausführungsform der Erfindung, bestehend aus einer inneren oder Kernschicht **12** aus Braunglas, die von einer äußeren oder Überfangschicht **14** aus Flintglas umgeben ist. Der Ausdruck "Braunglas" (Englisch: „Amber glass") wird in der Glastechnologie in seinem herkömmlichen Sinn zur Bezeichnung eines Glases verwendet, das eine bernsteinfarbene, d.h. braune Färbung aufweist, welche den Durchlass von Licht durch den Glasbehälter reduziert, welches das Produkt in dem Behälter, beispielsweise Bier, verschlechtern würde. Braunglas ist ein reduziertes Glas, das typischerweise eine Redoxzahl in der Größenordnung von –20 oder niedriger aufweist. Ein gegenwärtig bevorzugtes braunes Glas hat die folgende Zusammensetzung:

Tabelle 1

Analyse (Gew.-%)		Eigenschaften	
SiO_2	72,173	Redoxzahl	-27,7
Al_2O_3	1,711	Viskosität	
Na_2O	13,840	log 2	2638,3
K_2O	0,226	log 3	2169,5
MgO	1,090	log 7	1404,7
CaO	10,351	Erweichungspunkt	1343,9
TiO_2	0,065	Temperpunkt	1020,2
SrO	0,009	Liquidus	1867,8
SO_3	0,161	Abkühlzeit(s)	100,0
Fe_2O_3	0,348	Ausd. (0-300°)	88,3
Cr_2O_3	0,013	Dichte (g/cm³)	2,5036
BaO	0,011	USPXXIII	7,1

[0013] Dies ist ein standardmäßiges Braunglas, das von dem Abtretungsempfänger des Anmelders eingesetzt wird, um braune Bierflaschen herzustellen.

[0014] Der Ausdruck "Flintglas" (manchmal auch "Klarglas" genannt), wird ebenfalls in seinem herkömmlichen Sinn verwendet, um ein Glas von im Wesentlichen klarer oder transparenter Ausführung zu bezeichnen. Flintglas ist ein oxidiertes Glas, das typischerweise eine Redoxzahl von Null oder darüber aufweist. Ein gegenwärtig bevorzugtes Flintglas hat folgende Zusammensetzung und Eigenschaften:

Tabelle 2

Analyse (Gew.-%)		Eigenschaften	
SiO_2	71,455	Redoxzahl	1,9
Al_2O_3	1,117	Viskosität	
Na_2O	11,274	log 2	2601,2
K_2O	0,152	log 3	2159,4
MgO	2,911	log 7	1417,6
CaO	11,360	Erweichungspunkt	1357,8
TiO_2	0,033	Temperpunkt	1044,8
B_2O_3	1,249	Liquidus	1972,6
SO_3	0,166	Abkühlzeit(s)	95,6
Fe_2O_3	0,041	Ausd. (0-300°)	81,6
Cr_2O_3	0,000	Dichte (g/cm³)	2,5128
Li_2O	0,242	USPXIII	6,7

[0015] Dies ist eine vom Abtretungsempfänger des Anmelders verwendete Flintglaszusammensetzung, bei welcher der Wärmeausdehnungskoeffizient verringert wurde. Der Wärmeausdehnungskoeffizient für das Kernglas kann in der Größenordnung von $88 \cdot 10^{-7}$/°C liegen, während der Wärmeausdehnungskoeffizient des Überfangglases in der Größenordnung von $82 \cdot 10^{-7}$/°C liegen kann. Bei dem Behälter **10** aus den Fig. 1 und Fig. 2 macht die braune Kernglasschicht **12** größenordnungsmäßig 93 bis 95% des gesamten Behältergewichts aus und kann eine Dicke in der Größenordnung von 0,040 Zoll (1,016 mm) aufweisen. Die Flint-

glas-Überfangschicht **14** kann eine Dicke in der Größenordnung von 0,005 Zoll (0,127 mm) aufweisen. Das Flintglas und das Braunglas haben im Wesentlichen dieselben Viskositätseigenschaften bei der Glasschmelztemperatur, bei welcher der Überfangglasstrang gebildet wird, typischerweise im Bereich von 2050 bis 2200°F (1125 bis 1200°C).

[0016] Die US-A-4,740,401, US-A-5,855,646 und US-A-5,935,286 zeigen Beispiele für Verfahren und Vorrichtungen auf, die zur Bildung eines überfangenen Glasstrangs entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Die US-A-5,824,128 zeigt ein Beispiel für eine Vorrichtung zum Schneiden des überfangenen Glasstrangs in einzelne Formchargen oder -tropfen auf, und die US-A-5,683,485 zeigt ein Beispiel für eine Vorrichtung zur Verteilung der Schmelzglastropfen auf die einzelnen Abschnitte einer Einzelabschnittsmaschine zur Glaswarenherstellung auf. Die US-A-4,362,544 zeigt ein Beispiel für eine Einzelabschnittsmaschine auf, in welcher Schmelzglaschargen oder -tropfen unter Anwendung entweder eines Press-Blas- oder eines Blas-Blas-Formungsvorgangs zu einzelnen Behältern geformt werden. Die einzelnen Maschinenabschnitte sind einander identisch und werden phasenverschoben zueinander betrieben, um Glasbehälter herzustellen, die mittels einer Fördereinrichtung zu einem Vergütungskühlofen transportiert werden. Der Offenbarungsgehalt aller in dieser Anmeldung erwähnten Patente wird hier durch Bezugnahme einbezogen. Der Offenbarungsgehalt der o.g. Publikation von Simpson und Myers wird hier ebenfalls durch Bezugnahme einbezogen. Wenn solche Vorrichtungen verwendet werden, beträgt die Gesamtzeitdauer zwischen dem Bilden des überfangenen Glasstrangs und dem Abkühlen des gebildeten Behälters unter die Glasschmelztemperatur typischerweise nicht mehr als 10 Sekunden. Es wird angenommen, dass das Glas bis zu 50 Sekunden lang oberhalb der Schmelztemperatur gehalten werden könnte und zufriedenstellende Behälter entsprechend der vorliegenden Erfindung ergeben könnte.

[0017] Es wurden also ein laminierter Glasbehälter sowie ein Verfahren zur Ausbildung eines solchen zur Verfügung gestellt, die alle gesteckten Aufgaben und Ziele voll erfüllen. Verschiedene Alternativen und Modifikationen wurden offengelegt. Obwohl die Erfindung speziell in Verbindung mit Flintglas über Braunglas beschrieben wurde, sind die Prinzipien der Erfindung gleichermaßen auf andere Glaskombinationen anwendbar, bei denen sich die Redoxzahlen deutlich unterscheiden, wie braunes über Flint-, Flint- über smaragdgrünem (Redoxzahl in der Größenordnung von –5), Flint- über blaugrünem (Redoxzahl in der Größenordnung von –10) oder Flint- über UVA-grünem Glas (Redoxzahl in der Größenordnung von +20). Die Erfindung wird am vorteilhaftesten eingesetzt, wenn sich die Redoxzahlen um mindestens 20 unterscheiden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bilden eines Glasbehälters, mit folgenden Schritten:
(a) Ausbilden eines überfangenen Glasstrangs, der ein geschmolzenes Kernglas (**12**) umfasst, das von einem geschmolzenen Überfangglas (**14**) umgeben ist, wobei das Kernglas und das Überfangglas als Flintglas und entweder Braunglas oder smaragdgrünes Glas oder blaugrünes Glas oder UVA-grünes Glas definiert sind, wobei das Kern- und das Überfangglas chemische Zusammensetzungen aufweisen, die bei Glasschmelztemperatur miteinander reagieren, und
(b) Ausbilden eines Glasbehälters (**10**) aus diesem Glasstrang hinreichend schnell, dass diese Gläser nicht die Möglichkeit haben, chemisch miteinander zu reagieren.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Kernglas (**12**) und das Überfangglas (**14**) Redoxzahlen aufweisen, die sich um mindestens 20 unterscheiden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei welchem der überfangene Glasstrang gebildet wird durch Bereitstellen eines Strangs aus reduziertem Kernglas und Umgeben dieses Strangs aus reduziertem Kernglas mit einer Schicht aus oxidiertem Überfangglas.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem das reduzierte Kernglas Braunglas umfasst und das oxidierte Überfangglas Flintglas umfasst.

5. Verfahren nach Anspruch 3, bei welchem das reduzierte Kernglas eine Redoxzahl von –20 oder darunter aufweist und bei welchem das oxidierte Überfangglas eine Redoxzahl von Null oder darüber aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, bei welchem das reduzierte Kernglas ein bernsteinfarbenes Glas mit einer Redoxzahl von etwa –27 ist und das oxidierte Überfangglas ein Flintglas mit einer Redoxzahl von etwa +2 ist.

7. Verfahren zum Ausbilden eines Glasbehälters nach Anspruch 1, bei welchem der überfangene Glas-

strang einen Kern aus bernsteinfarbenem Glas umfasst, der von einer Überfangschicht aus Flintglas umgeben ist, wobei ein Formchargentropfen von dem überfangenen Glasstrang abgeschnitten wird, der Formchargentropfen zu einem laminierten Glasbehälter (**10**) mit einer inneren Schicht (**12**) aus dem bernsteinfarbenen Kernglas und einer äußeren Schicht (**14**) aus dem Überfang-Flintglas geformt wird, und der Behälter (**10**) unter die Glasschmelztemperatur abgekühlt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, bei welchem die Schritte aus Anspruch 7 eine Gesamtzeitdauer, während der das bezeichnete Glas geschmolzen ist, von nicht mehr als 50 Sekunden ausmachen.

9. Laminierter Glasbehälter, der eine Schicht aus bernsteinfarbenem Glas und eine Schicht aus Flintglas umfasst.

10. Laminierter Glasbehälter nach Anspruch 9, bei dem das bernsteinfarbene Glas eine innere Schicht (**12**) darstellt und das Flintglas eine äußere Schicht (**14**) darstellt.

11. Glasbehälter nach Anspruch 9, bei dem das Flintglas eine innere Schicht darstellt und das bernsteinfarbene Glas eine äußere Schicht darstellt.

12. Glasbehälter, der eine Schicht aus Kernglas, das smaragdgrün ist, und eine Schicht aus Überfangglas, das Flintglas darstellt, umfasst.

13. Glasbehälter, der eine Schicht aus Kernglas, das blaugrün ist, und eine Schicht aus Überfangglas, das Flintglas darstellt, umfasst.

14. Glasbehälter, der eine Schicht aus Kernglas, das UVA-grün ist, und eine Schicht aus Überfangglas, das Flintglas darstellt, umfasst.

15. Glasbehälter, der entsprechend dem Verfahren gemäß Anspruch 1 gebildet ist.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

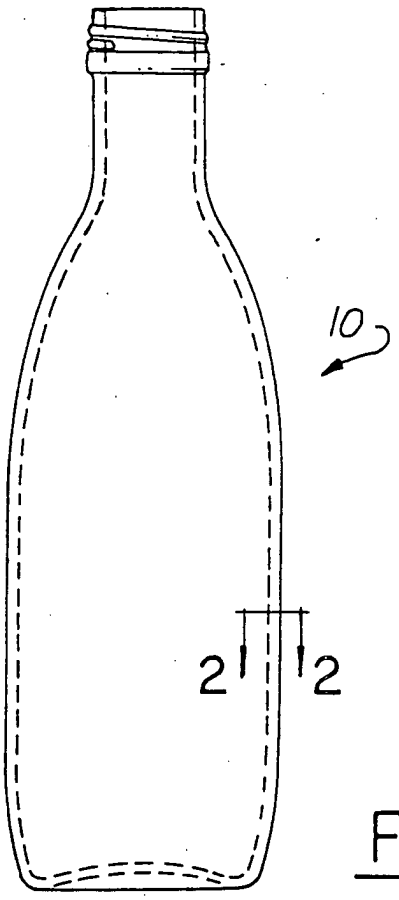


FIG. 1

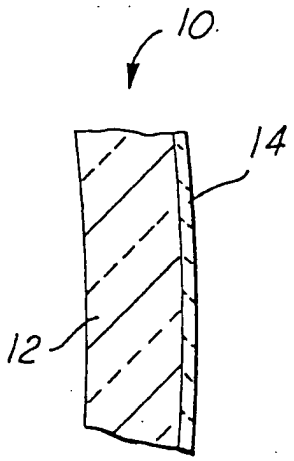


FIG. 2