

(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
1. September 2011 (01.09.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/104018 A2

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C03C 3/097 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2011/000888
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
24. Februar 2011 (24.02.2011)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2010 009 585.0
26. Februar 2010 (26.02.2010) DE
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** SCHOTT AG [DE/DE]; Hattenbergstrasse 10, 55122 Mainz (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** BRIX, Peter [DE/DE]; Stadthausstrasse 17, 55116 Mainz (DE). BEIER, Wolfgang [DE/DE]; Windhäuser Weg 4a, 55270 Essenheim (DE). ALKEMPER, Jochen [DE/DE]; Konsul-Vejento-Str. 9A, 55270 Klein-Winternheim (DE).
- (74) **Anwalt:** HERDEN, Andreas; Blumbach & Zinngrebe, Alexandrastrasse 5, 65187 Wiesbaden (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) **Title:** LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASS HAVING A HIGH E-MODULE AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) **Bezeichnung :** LITHIUM-ALUMINOSILICATGLAS MIT HOHEM E-MODUL UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to lithium aluminosilicate glass and to a method for the production of lithium aluminosilicate glass, the glass having the following composition (in mol%): 60 - 70 SiO₂; 10 - 13 Al₂O₃; 0.0 - 0.9 B₂O₃; 9.6 - 11.6 Li₂O; 8.2 - < 10 Na₂O; 0.0 - 0.7 K₂O; 0.0 - 0.2 MgO; 0.2 - 2.3 CaO; 0.0 - 0.4 ZnO; 1.3 - 2.6 ZrO₂; 0.0 - 0.5 P₂O₅; 0.003 - 0.100 Fe₂O₃; 0.0 - 0.3 SnO₂; 0.004 - 0.200 CeO₂. The following ratios and conditions apply to the glass according to the invention: (Li₂O+Al₂O₃) / (Na₂O+K₂O) > 2; 0.47 < Li₂O / (Li₂O+Na₂O+K₂O) < 0.70; 0.8 < CaO+Fe₂O₃+ZnO+P₂O₅+B₂O₃+CeO₂ < 3, wherein at least four of the six oxides are contained. Such a lithium aluminosilicate glass has an E-module of at least 82 GPa. Moreover, it has a glass transition temperature T_g of less than 540 °C and/or a processing temperature of less than 1150 °C. The glass is suitable for shaping by means of a float process and can be chemically and/or thermally tempered so that it can have a bending strength of at least 550 N/mm².

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft Lithium-Aluminosilicatglas sowie ein Herstellungsverfahren für dieses Lithium-Aluminosilicatglas, wobei das Glas eine Zusammensetzung in Mol-% aus: 60 - 70 SiO₂; 10 - 13 Al₂O₃; 0,0 - 0,9 B₂O₃; 9,6 - 11,6 Li₂O; 8,2 - < 10 Na₂O; 0,0 - 0,7 K₂O; 0,0 - 0,2 MgO; 0,2 - 2,3 CaO; 0,0 - 0,4 ZnO; 1,3 - 2,6 ZrO₂; 0,0 - 0,5 P₂O₅; 0,003 - 0,100 Fe₂O₃; 0,0 - 0,3 SnO₂; 0,004 - 0,200 CeO₂ umfasst. Für das erfindungsgemäße Glas gelten folgende Verhältnisse und Bedingungen: (Li₂O+Al₂O₃) / (Na₂O+K₂O) > 2; 0,47 < Li₂O / (Li₂O+Na₂O+K₂O) < 0,70; 0,8 < CaO+Fe₂O₃+ZnO+P₂O₅+B₂O₃+CeO₂ < 3, wobei zumindest vier aus den sechs Oxiden enthalten sind. Ein solches Lithium-Aluminosilicatglas weist einen E-Modul von zumindest 82 GPa auf. Darüber hinaus hat es eine Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als 540°C und/oder eine Verarbeitungstemperatur von kleiner als 1150°C. Das Glas ist für eine Formgebung mittels eines Floatprozesses geeignet und chemisch und/oder thermisch vorspannbar, so dass es eine Biegebruchfestigkeit von zumindest 550 N/mm² aufweisen kann.

WO 2011/104018 A2

**Lithium-Aluminosilicatglas mit hohem E-Modul und Verfahren
zu dessen Herstellung**

5 Die Erfindung betrifft Lithium-Aluminosilicatgläser,
insbesondere Lithium-Aluminosilicatglas-Gegenstände mit
einem hohen Elastizitätsmodul, sowie ein Verfahren zur
Herstellung solcher Gläser oder Gegenstände.

10

Stand der Technik

Für zahlreiche Spezialglas-Anwendungen wird Flachglas
benötigt, beispielsweise in Form von Glasscheiben als
15 Sichtfenster, Fensterglas oder in Displays oder aber auch
in Form von Substratgläsern, beispielsweise für Harddisks
oder Elektroanwendungen. Die Herstellung von solchem
Flachglas aus einer Glasschmelze erfolgt nach bekannten
Verfahren, beispielsweise durch Walzen, Ziehen, Gießen oder
20 Floaten. Aufgrund seiner hohen Wirtschaftlichkeit hat das
Floaten eine weite Verbreitung.

Für solche Anwendungen werden typischerweise
Kalknatrongläser oder auch Aluminosilicatgläser verwendet.
25 Bekannte Kalknatron-Gläser, zum Beispiel das gewöhnliche
Fensterglas, und bekannte Aluminosilicatgläser wie
beispielsweise das „Gorilla™“ der Firma Corning
Incorporated oder das Glas der Marke „eXtraDur®“ der Firma
Schott AG weisen jedoch einen relativ niedrigen
30 Elastizitätsmodul (E-Modul) von 72 bis 73 GPa bei
gleichzeitig relativ hohen Glasübergangstemperaturen (T_g)
auf. So hat Kalknatron-Glas typischerweise einen T_g -Wert um

550°C, während eXtraDur typischerweise einen T_g -Wert von etwa 600°C aufweist.

5 Diese Gläser erfüllen damit nur unzureichend die Forderung nach Substraten, die einerseits nur schwer durchzubiegen sind (hoher E-Modul) und die andererseits bei möglichst niedriger Temperatur verarbeitet und chemisch vorgespannt werden können.

10 Eine niedrige Temperatur für die chemische Vorspannung ist insbesondere vorteilhaft, weil sie zum einen eine Energieersparnis darstellt und andererseits auch eine Anpassung an die Schmelztemperaturen der Salze und Salzmischungen für den Ionenaustausch ermöglicht. Darüber
15 hinaus ist ein niedriger Wert für den T_g auch für die Bearbeitung solcher Substrate vorteilhaft, wenn diese beispielsweise verpresst oder gebogen werden sollen. Dies ist zum einen energetisch sinnvoll und schont andererseits auch die Materialien, die zum Verarbeiten der Gläser
20 benötigt werden.

Aus dem Stand der Technik sind Gläser bekannt, die in Bezug auf einzelne Eigenschaften den genannten Voraussetzungen entsprechen, jedoch in Bezug auf die weiteren genannten
25 Eigenschaften deutlich nachteilig sind. D.h. es sind durchaus Gläser bekannt, die beispielsweise einen hohen E-Modul aufweisen; gleichzeitig haben diese Gläser jedoch auch einen hohen T_g -Wert und/oder hohe Verarbeitungstemperaturen oder sind nicht optimal -
30 insbesondere chemisch - vorspannbar.

So beschreibt beispielsweise die US 2008/0020919 A1 getemperte Aluminosilicatgläser, deren T_g -Wert bei kleiner als 580°C und bevorzugt bei kleiner als 490°C liegt, dessen E-Moduln jedoch bei maximal 77 GPa liegen. Die Gläser weisen somit zwar einen niedrigen T_g -Wert auf, die erreichten E-Moduln sind jedoch nicht ausreichend.

Darüber hinaus sollen diese Aluminosilicatgläser ein molares Verhältnis zwischen $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$ zu $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ aufweisen, das kleiner als zwei ist. Für den Austausch von Li-Ionen aus dem Glas gegen Na- und/oder K-Ionen ist jedoch ein Verhältnis kleiner zwei nicht optimal, da im Verhältnis zum Gesamtalkalitionen-Gehalt die Li-Ionen unterrepräsentiert sind. Für eine gute chemische Vorspannbarkeit durch den Austausch von Li-Ionen, die ökonomisch deutliche Vorteile gegenüber dem Austausch von anderen Alkaliionen aufweisen, ist ein höherer Lithiumoxid-Gehalt wünschenswert.

In der JP 20060276510 werden TiO_2 -haltige Aluminosilicatgläser beschrieben, die chemisch vorgespannt werden können. Durch den vorgeschriebenen TiO_2 -Gehalt kann es jedoch zur Ausbildung eines stark braun färbenden Fe-Ti-Komplexes im Glas kommen, insbesondere wenn Eisenoxid aus anderen Gründen bewusst zugesetzt werden soll. Außerdem ist TiO_2 als polyvalentes Ion für die Darstellung von Gläsern durch einen Floatprozess ungünstig, da sich leicht Beläge auf der Glasoberfläche durch zu Ti^{3+} reduziertes Ti^{4+} bilden können.

30

Die Offenlegungsschrift US 2009/0142568 A1 beschreibt feste und kratzbeständige Silicatgläser, wobei die Festigkeit

durch die Minimierung von Sauerstoffatomen, die keine Brückenbindung eingehen, erreicht wird. Es werden Aluminoborosilicat-Gläser offenbart, für die gilt: 15 Mol-% $\leq (R_2O + R'O-Al_2O_3-ZrO_2)-B_2O_3 \leq 4$ Mol-%, wobei R für Li, Na, K, Rb und Cs und R' für Mg, Ca, Sr und Ba steht. Die in der Druckschrift explizit beschriebenen Gläser erreichen jedoch maximal einen E-Modul von 76 GPa, der für Anwendungen, in denen hochfeste Gläser benötigt werden, nicht ausreichend ist.

10

Beschreibung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist daher die Bereitstellung eines Glases oder Glas-Gegenstands mit einem hohen E-Modul, das zugleich niedrige Verarbeitungs- und/oder Glasübergangstemperaturen aufweist sowie eines Verfahrens zu dessen Herstellung.

20 Eine weitere Aufgabe der Erfindung betrifft ein solches Glas oder einen solchen Glas-Gegenstand, das oder der chemisch und/oder thermisch stark vorspannbar ist.

Noch eine Aufgabe der Erfindung ist die kostengünstige Herstellung solcher Gläser oder Glas-Gegenstände.

Demgemäß umfasst ein erfindungsgemäßes Lithium-Aluminosilicatglas, im Folgenden auch LAS-Glas genannt, Gläser, die eine Zusammensetzung in Mol-% aus folgenden Bereichen aufweisen:

60 -70 SiO₂

	10 - 13	Al ₂ O ₃
	0,0 - 0,9	B ₂ O ₃
	9,6 - 11,6	Li ₂ O
	8,2 - < 10	Na ₂ O
5	0,0 - 0,7	K ₂ O
	0,2 - 2,3	CaO
	0,0 - 0,4	ZnO
	1,3 - 2,6	ZrO ₂
	0,0 - 0,5	P ₂ O ₅
10	0,003 - 0,100	Fe ₂ O ₃
	0,0 - 0,3	SnO ₂
	0,004 - 0,200	CeO ₂ ,

Die Glaszusammensetzung soll darüber hinaus folgende
15 Verhältnisse aufweisen:

$$(\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > 2,$$

$$0,47 < \text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 0,70 \text{ und}$$

$$0,8 < \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 < 3.$$

20

Darüber hinaus weisen erfindungsgemäße LAS-Gläser einen E-
Modul von zumindest 82 GPa und bevorzugt zumindest 84 GPa
auf.

25 Die Erfindung umfasst darüber hinaus ein Verfahren zur
Herstellung von Lithium-Aluminosilicatglas-Gegenständen,
wobei zunächst aus den oben genannten Bestandteilen unter
Einhaltung der genannten Verhältnisse und Summen eine
Schmelze hergestellt wird, aus der anschließend ein
30 Lithium-Aluminosilicatglas-Gegenstand geformt wird,
insbesondere bevorzugt mittels eines Floatverfahrens.

Zusätzlich zu den oben genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen LAS-Gläser auch geringe Mengen unterschiedlicher Substanzen enthalten, die zum Läutern der Schmelze zugegeben wurden.

5

Die Erfinder haben festgestellt, dass LAS-Gläser aus diesem speziellen Zusammensetzungsbereich, die den genannten Verhältnissen gerecht werden, besonders hohe E-Moduln aufweisen. Dies ist insbesondere überraschend, da aus dem Stand der Technik, beispielsweise der US 2008/0020919 A1, Gläser bekannt sind, die ähnliche Zusammensetzungen, aber deutlich geringere E-Moduln aufweisen. Die Erfinder vermuten, dass die hohen E-Moduln auf die besonderen Rahmenbedingungen der Glaszusammensetzung, namentlich die beanspruchten Alkali-Verhältnisse sowie die Minimalbestandteile, die einen Anteil zwischen 0,8 und 3 Mol-% der Gesamtzusammensetzung ausmachen, zurückzuführen sind.

20 LAS-Gläser, die nach der oben beschriebenen Zusammensetzung hergestellt sind, sind sehr gut chemisch vorspannbar. Insbesondere bevorzugt ist dabei der Austausch von Li-Ionen aus dem Glas gegen einwertige Kationen mit einem größeren Ionenradius, beispielsweise aus einer Salzschnmelze. Es kann jedoch auch ein mehrstufiger Austauschprozess durchgeführt werden, bei dem auch unterschiedliche Kationen, wie Li-, Na- und/oder K-Ionen, in unterschiedlichen tiefen Oberflächenbereichen bevorzugt ausgetauscht werden. Über einen solchen Vorspannprozess sind vorteilhaft
25
30 Vorspannverläufe mit Gradienten vom Inneren eines LAS-Glas-Gegenstands nach außen zur Oberfläche des LAS-Glas-Gegenstands erzeugbar.

Darüber hinaus kann das LAS-Glas vorteilhaft auch thermisch
vorspannbar sein. Es weist dann bevorzugt einen linearen
thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(20-300)}$ auf, zwischen
5 $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt.

Bevorzugt kann das LAS-Glas unter Verwendung einer
herkömmlichen Luftvorspannanlage für Kalk-Natron-Glas mit
Wärmeübergangskoeffizienten zwischen 200 und $500 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$
10 bei 1 bis 9 kPa Anblasdruck thermisch vorgespannt werden.
Solche LAS-Gläser können vorteilhaft als thermisch
vorgespannte Glaskörper für Fahrzeugverglasungen verwendet
werden.

15 Natürlich können auch thermisches und chemisches Vorspannen
kombiniert angewendet werden. Das Vorspannen erhöht dabei
vorteilhaft die Festigkeit und die Kratzbeständigkeit des
Glases, und erweitert so die Bereiche seiner
Einsatzmöglichkeiten.

20 Gemäß einer besonders bevorzugten Weiterbildung der
Erfindung weist ein LAS-Glas eine Glasübergangstemperatur
 T_g von weniger als 540°C , bevorzugt einen T_g -Wert, der
zwischen 500 und 540°C liegt und/oder eine
25 Verarbeitungstemperatur (V_A) bei einer Viskosität der
Schmelze von $10^4 \text{ dPa}\cdot\text{s}$ von weniger als 1150°C , bevorzugt
zwischen 900 und 1100°C auf. Ein niedriger T_g -Wert und eine
niedrige V_A sind prozessökonomisch sehr vorteilhaft. Sie
sparen Energiekosten, Beheizungszeit und schonen die
30 Anlagenteile, die mit der Schmelze oder dem heißen Glas in
Berührung kommen. Niedrige Glasübergangs- und
Verarbeitungstemperaturen sind jedoch in Bezug auf sehr

steife Gläser mit einem hohen E-Modul nicht selbstverständlich, da es sich hierbei im Allgemeinen um sehr zähe, hochviskose Hartgläser handelt. Daher stellen die niedrigen Glasübergangs- und Verarbeitungstemperaturen für Gläser mit einem hohen E-Modul einen der wesentlichen Vorteile dieser Erfindung dar.

Das erfindungsgemäße Glas enthält zwischen 62 und 68 Mol-% SiO_2 . Unter dem Begriff Mol-% wird im Rahmen der Erfindung ein prozentualer Stoffmengengehalt auf Molbasis verstanden. SiO_2 ist der Hauptnetzwerkbildner des Glases und ermöglicht den Erhalt eines stabilen Glases.

Liegt der SiO_2 -Gehalt unterhalb von 62 Mol-%, verschlechtern sich die chemische Beständigkeit sowie seine Entglasungsstabilität des LAS-Glases. SiO_2 -Gehalte oberhalb von etwa 68 Mol-% führen dagegen zu unerwünscht hohen Viskositäten und einer hohen Glasübergangstemperatur T_g . Insbesondere ein hoher T_g -Wert ist jedoch technisch und wirtschaftlich für das Schmelzen und Floaten des Glases nachteilig, da er erhöhte Energiekosten verursacht und die Anlagenteile, die mit der Schmelze in Berührung kommen, d.h. Schmelzwanne und Floatbad, stärker belastet werden.

Ein erfindungsgemäßes LAS-Glas umfasst zudem zwischen 9 und 12 Mol-% Al_2O_3 . Aluminiumoxid ist neben dem SiO_2 ein wesentlicher Faktor für die Netzwerkbildung des Glases. Im Gegensatz zu SiO_2 fördert Al_2O_3 jedoch die Diffusion von Alkaliionen beim Ionenaustausch beispielsweise in chemischen Vorspannprozessen. Es dient damit der Erhöhung der Ionenaustauschbarkeit des LAS-Glases, um durch chemisches Vorspannen hohe Glasfestigkeiten erzeugen zu

können. Al_2O_3 -Gehalte oberhalb von 12 Mol-% verschlechtern jedoch die Entglasungsstabilität und führen zu hohen Schmelz- und Formgebungstemperaturen, die insbesondere wenn das Glas durch Floaten geformt wird, nachteilig sein können.

P_2O_5 gehört ebenfalls zu den Netzwerkbildnern, begünstigt jedoch niedrigere Glasübergangs- und Verarbeitungstemperaturen. Es steuert somit der T_g -erhöhenden Wirkung des Al_2O_3 entgegen. Darüber hinaus fördert P_2O_5 die Ionenaustauschbarkeit des Glases.

Alkalioxide wie Li_2O , Na_2O und K_2O ebenso wie Borsäure B_2O_3 werden Floatgläsern zugesetzt, um die Viskosität zu erniedrigen. Dies ist vorteilhaft, da durch niedrigere Viskositäten auch niedrigere Schmelz- und Formgebungstemperaturen und insbesondere niedrigere Float-Temperaturen, ermöglicht werden. Allerdings sollten die Na_2O -Gehalte generell unter 10 Mol-% liegen, da ansonsten die Eindiffusion von Na-Ionen aus dem Salz in das Glas beim chemischen Vorspannen thermodynamisch zu stark behindert würde. Außerdem vergrößern zu hohe Na_2O -Gehalte den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, was sich negativ auf die Prozessstabilität bei der Glasherstellung, insbesondere im Bereich der Kühlbahn, auswirkt.

Niedrigere Gehalte als 8 Mol-% Na_2O sollten aufgrund der starken Kristallisationsneigung Li_2O -haltiger Glassynthesen vermieden werden: die Formgebung durch den Floatprozess kann dann durch starkes Kristallwachstum, das zu Ober- und Unterseitenkristallen führt, stark erschwert werden. Ein gewisser Gehalt an Na-Ionen ist jedoch insbesondere dann

sinnvoll, wenn die Gläser chemisch vorgespannt werden sollen, die die Na-Ionen gegen K-Ionen ausgetauscht werden können.

- 5 Kaliumoxid sollte dem Glas möglichst nicht zugesetzt werden oder jedenfalls einen Analysewert von 0,5 Gew.-% nicht überschreiten, da beim chemischen Vorspannen die kleineren Li-Ionen durch die größeren Na- und/oder K-Ionen aus dem Austauschsalz ersetzt werden sollen. Bereits im Glas-
- 10 Netzwerk in höheren Anteilen vorhandene K-Ionen würden diesen Prozess beeinträchtigen. Außerdem vergrößert K_2O aufgrund des größeren Ionendurchmessers die thermische Ausdehnung der Gläser sogar noch erheblich stärker als Na_2O . Kaliumoxid-Gehalte unterhalb von 0,02 Gew.-% sind
- 15 dagegen mit den verfügbaren technischen Rohstoffen kaum wirtschaftlich zu realisieren.

Alkalioxide stellen ionenaustauschbare Kationen für chemische Vorspannprozesse bereit. In diesem Zusammenhang

20 ist insbesondere das Li_2O zu nennen, da Li-Ionen in der Glasmatrix besonders gut beweglich sind und daher hohe Austauschraten bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ermöglichen. Durch die rasche Diffusion der Li-Ionen erlaubt der Einsatz von Li_2O die Erzeugung hoher

25 Druckspannungen schon bei vergleichsweise kleinen oder geringmächtigen Druckspannungsschichten. Aus dieser Kombination resultieren hohe Festigkeiten, insbesondere auch bei dünnen Glasformaten. Durch den Austausch von Li-Ionen können aber auch, in Glasgegenständen mit stärkeren

30 Wandungen, große und daher sehr starke Druckspannungsschichten erzeugt werden. Natürlich können auch Na- und K-Ionen für Ionenaustauschprozesse Verwendung

finden, die jedoch im Allgemeinen höhere Austauschtemperaturen benötigen.

Für eine gute Vorspannbarkeit sollten die Alkalioxide also
5 zu einem großen Teil als Li_2O eingeführt werden.

Andererseits verschlechtert ein zu hoher Li_2O -Gehalt die Entglasungsstabilität und die chemische Beständigkeit.

Gleichzeitig nimmt die thermische Ausdehnung des LAS-Glases mit zunehmendem Li_2O -Gehalt zu, was das Kühlen des Glases
10 in der Kühlbahn und die Bruchempfindlichkeit bei Temperaturwechseln verschlechtert. Außerdem ist Li_2O teuer. Aus diesen Gründen ist der Gehalt an Li_2O auf maximal 11,6 Mol-% beschränkt.

15 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist daher ein LAS-Glas, das chemisch vorgespannt ist, eine Biegebruchfestigkeit, gemessen mit der Doppelringmethode nach EN 1288-5, zwischen 550 und 900 N/mm^2 auf.

20 Eine gute Ionenaustauschbarkeit ist gegeben, wenn die Summe der Gehalte an Li_2O und Al_2O_3 den Gehalt der größeren Alkalioxide Na_2O und K_2O um mindestens das Doppelte übersteigt; d.h. $(\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > 2$.

25 Zirkonoxid ist ein Netzwerkbildner, ähnlich dem SiO_2 und verbessert generell die chemische Beständigkeit des LAS-Glases, insbesondere jedoch seine Alkalibeständigkeit. Dies ist vorteilhaft, wenn die aus dem Glas hergestellten
30 Gegenstände beispielsweise mittels Waschlauge gereinigt werden sollen. Darüber hinaus wird durch den vorgesehenen ZrO_2 -Gehalt der korrosive Angriff der Glasschmelze auf das

Feuerfest-Material des Schmelzaggregats gemindert, so dass dessen Lebensdauer erhöht wird.

5 Generell ist der Anteil an ZrO_2 jedoch auf einen Wert von maximal 3 Mol-% beschränkt, da es ein extrem schwer aufzuschmelzender Glasbestandteil ist und die Kristallisationsanfälligkeit des LAS-Glases erhöht. Auch können nicht aufgeschmolzene ZrO_2 -Relikte beim thermischen Vorspannen des Glases zu Spontanbrüchen führen. Bei 10 gefloateten LAS-Glas-Gegenständen kann es darüber hinaus zu unerwünschten Oberflächendefekten kommen. Zirkonoxid wird bei der Glaskeramikherstellung als Keimbildner eingesetzt und kann beim Kontakt der Glasoberfläche mit dem Zinnbad beim Floaten zur Kristallisation von bis zu mehrere 100 μm 15 großen hoch-Quarzmischkristallen im Oberflächenbereich des Glases führen.

Erdalkalioxide wie MgO , CaO und SrO sowie Zinkoxid ZnO können zur Verbesserung der Entglasungs- und 20 Entmischungsstabilität zugegeben werden. Generell verbessert eine möglichst hohe Anzahl unterschiedlicher Bestandteile die Entglasungsstabilität von Gläsern. Dieser Tatsache ist mit der Summe der Bestandteile, die nur geringe Mengen an der Gesamtzusammensetzung ausmachen, 25 Rechnung getragen:
 $0,8 < CaO+Fe_2O_3+ZnO+P_2O_5+B_2O_3+CeO_2 < 3.$

Erdalkalioxide und Zinkoxid sollten jedoch nur in geringen Mengen zugegeben werden, da sie die Diffusion der 30 Alkaliionen behindern. Dies wiederum würde, zur Erzielung einer gegebenen Vorspannung, längere Ionenaustauschzeiten nach sich ziehen. Auf eine Zugabe von MgO und SrO wird

daher ganz verzichtet. Allerdings können die Gläser Spuren dieser Verbindungen enthalten, die aufgrund nicht zu vermeidender Verunreinigungen in den Glasrohstoffen oder durch Verunreinigungen durch vorher im gleichen Tiegel geschmolzenen Gläsern oder durch Lösung aus den Feuerfest-Materialien der Randsteine in das Glas eingetragen werden. CaO und ZnO können jedoch in geringen Mengen zugegeben werden.

Das Glas sollte wegen der Unverträglichkeit mit dem Floatverfahren und nicht zuletzt auch aus Umweltschutzgründen kein As_2O_3 oder Sb_2O_3 als Läutermittel enthalten. Unter den stark reduzierenden Bedingungen der Floatbadatmosphäre können die Oxide zu den elementaren Metallen reduziert werden und das Glas unerwünschte, nicht mehr entfernbare Oberflächenverfärbungen aufweisen.

Daher kann stattdessen mit einer Kombination der polyvalenten Oxide SnO_2 , CeO_2 und Fe_2O_3 geläutert werden.

Gemäß einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung sollten zumindest zwei Oxide aus der Gruppe SnO_2 , CeO_2 und Fe_2O_3 in einer Mindestmenge von 0,1 Mol-% zum Läutern eingesetzt werden. Allerdings sollte der SnO_2 -Gehalt eine Obergrenze von 0,5 Gew.-% nicht überschreiten, da ansonsten die Glasfehler durch Verdampfungs- und Kondensationserscheinungen stark zunehmen würden. Außerdem nimmt durch höhere SnO_2 -Gehalte die Entglasungsneigung des LAS-Glases überproportional zu.

Ein SnO_2 -Gehalt von maximal 0,5 Gew.-% ist jedoch nicht ausreichend, um ein blasenfreies Glas herzustellen. Durch eine Kombination von SnO_2 mit CeO_2 und/oder Fe_2O_3 kann

dieser Nachteil aber überraschenderweise wieder ausgeglichen werden.

5 Daher kann gemäß einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung der Anteil der Bestandteile SnO_2 , CeO_2 und Fe_2O_3 an der Gesamtzusammensetzung des LAS-Glases größer als 0,1 Mol-% sein, d.h. $\text{SnO}_2 + \text{CeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 0,1$.

10 Allerdings führt der Einsatz von CeO_2 und Fe_2O_3 zu einer Färbung des Glases. Je nach Verwendung kann diese Färbung mehr oder weniger störend wirken oder aber auch beabsichtigt sein. Die Grünfärbung, die beispielsweise durch die Verwendung von Eisenoxid entsteht, wirkt filternd im infraroten Wellenlängenbereich. Dies hat sich als
15 vorteilhaft beispielsweise bei der Verglasung von Fahrzeugen erwiesen. Im Sommer kommt es so zu einer geringeren Erwärmung des Fahrzeuginnenraums durch die Sonneneinstrahlung. Im Winter werden dagegen Wärmeverluste an die Umgebung gemindert.

20 Darüber hinaus ist ein gewisser Gehalt an Fe_2O_3 auch günstig, wenn in der Nachbearbeitung eine thermische Ankopplung notwendig ist. So kann durch den Eisenoxidzusatz die Temperatur, die z.B. zum Biegen einer Glasscheibe
25 notwendig ist, schneller erreicht werden.

Nachteilig am Einsatz von CeO_2 und Fe_2O_3 als Läutermittel ist allerdings die Tatsache, dass diese Oxide zusammen mit TiO_2 stark braun färbende Farbkomplexe ausbilden. Aus
30 diesem Grund sollte TiO_2 kein regulärer Bestandteil des LAS-Glases sein. Gleichzeitig sollten möglichst TiO_2 -arme Rohstoffe verwendet werden. Gemäß einer bevorzugten

Ausführungsform der Erfindung sollte das LAS-Glas auch frei von MgO und/oder As_2O_3 und/oder Sb_2O_3 und/oder V_2O_5 und/oder Bi_2O_3 und/oder PbO sein.

- 5 Der Gehalt an CeO_2 wird auf maximal 0,112 Mol-% begrenzt, da dieses Oxid sonst eine zu starke Fluoreszenz des Glases sowie eine gelbliche Färbung bewirken würde.

Als weiterer läuteraktiver Zusatz kann optional auch
10 Fluorid, beispielsweise in Form von CaF_2 oder Na_2SiF_6 , zugesetzt werden. Bereits sehr niedrige Fluorid-Gehalte von 0,025 Gew.-% F^- erleichtern das Abschmelzen des Gemengeteppichs. Zu hohe Fluorid-Gehalte verschlechtern allerdings die erreichbaren Werte für die chemische
15 Vorspannung und können zur Trübung des LAS-Glases führen.

Alternativ oder zusätzlich kann die Glasschmelze auch mit einem Halogenidsalz wie z.B. NaCl oder KCl in üblichen
Läutermittelkonzentrationen, beispielsweise 0,2 bis 2,0
20 Gew.-%, geläutert werden.

Außerdem kann auch mittel eines physikalischen
Läuterverfahrens, beispielsweise einer
Hochtemperaturläuterung - mit oder ohne Einsatz von
25 Läutermitteln wie NaCl, KCl, Sulfat, usw. - geläutert werden.

Die Glasschmelze kann auch zusätzlich oder alternativ durch den Zusatz von Sulfaten, z.B. Na_2SO_4 in üblichen
30 Läutermittelkonzentrationen, beispielsweise zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, geläutert werden.

Darüber hinaus kann das LAS-Glas gemäß einer Weiterbildung der Erfindung eine Dichte von kleiner als $2,50 \text{ g/cm}^3$ aufweisen.

5 Gemäß einer besonders bevorzugten Weiterbildung der Erfindung weist das LAS-Glas eine Zusammensetzung in Mol-% aus folgenden Bereichen auf:

	62 - 68	SiO_2
	10 - 12	Al_2O_3
10	0,0 - 0,7	B_2O_3
	10,1 - 11,1	Li_2O
	8,6 - 9,8	Na_2O
	0,0 - 0,3	K_2O
	0,00 - 0,08	MgO
15	0,5 - 1,7	CaO
	0,0 - 0,2	ZnO
	1,5 - 2,1	ZrO_2
	0,0 - 0,3	P_2O_5
	0,003 - 0,080	Fe_2O_3
20	0,05 - 0,30	SnO_2
	0,04 - 0,10	CeO_2 .

25 Gemäß einer weiteren bevorzugten Weiterbildung der Erfindung weist das LAS-Glas eine Zusammensetzung in Mol-% aus folgenden Bereichen auf:

	63 - 67	SiO_2
	10,8 - 11,5	Al_2O_3
	0,1 - 0,6	B_2O_3
30	10,3 - 10,8	Li_2O
	9,0 - 9,5	Na_2O
	0,1 - 0,3	K_2O

	0,00 - 0,05	MgO
	0,6 - 1,4	CaO
	0,0 - 0,1	ZnO
	1,6 - 2,0	ZrO ₂
5	0,0 - 0,1	P ₂ O ₅
	0,003 - 0,080	Fe ₂ O ₃
	0,1 - 0,2	SnO ₂
	0,04 - 0,07	CeO ₂ .

10 Der Rahmen der Erfindung umfasst darüber hinaus Lithium-
Aluminosilicatglas-Gegenstände, die mit dem oben
beschriebenen Verfahren herstellbar oder hergestellt sind.
Diese LAS-Glas-Gegenstände können in verschiedenen Stärken
hergestellt werden, so dass sie unterschiedlichen
15 Anforderungen genügen. So sind mittels Floatens
beispielsweise übliche Materialstärken für Fensterscheiben,
beispielsweise 3 bis 6 mm herstellbar. Es können jedoch
auch sehr dünne Materialstärken, beispielsweise 0,4 bis 0,7
mm, wie sie für Bedienelemente von Touchpanels typisch
20 sind, mittels Floatens hergestellt werden.
Selbstverständlich liegen auch alle anderen
Formgebungsverfahren, beispielsweise Ziehverfahren wie Down
Draw, Up Draw, Overflow Fusion, Fourcault-Verfahren usw.,
die sich für die Formung der LAS-Gläser eignen, im Rahmen
25 der Erfindung.

Die LAS-Glas-Gegenstände können vorteilhaft dort eingesetzt
werden, wo hohe Glassteifigkeiten notwendig sind.
Insbesondere vorteilhaft sind auch Bereiche, in denen es
30 auf eine hohe Steifigkeit der Gegenstände ankommt und diese
Gegenstände als Massenware produziert werden. Hier fallen
dann die vergleichsweise sehr niedrigen Energiekosten und

die Material-schonenden, weil niedrigen, Glasübergangs- und Verarbeitungstemperaturen besonders ins Gewicht.

Insbesondere bevorzugt werden solche Lithium-
5 Aluminosilicatglas-Gegenstände als hochstabile Verscheibung
oder Verglasung in Bereichen, in denen hohe
Druckfestigkeiten und Steifigkeiten benötigt werden,
insbesondere als Glaskörper für Fahrzeugverglasungen, als
Substrate für Elektronik- oder Solarmodule, als Komponenten
10 in der Solartechnik, als Bedienelemente von Touchpads oder
Touchpanels, als Substrat für Harddisks, als Cover oder
Display für Mobilfunkgeräte verwendet.

15 Detaillierte Beschreibung

Im Folgenden wird die Erfindung anhand von Beispielen
detaillierter beschrieben.

20 Für einige Ausführungsbeispiele sind in Tab. 1
Zusammensetzungen und Eigenschaften von gefloateten
Flachgläsern aufgeführt.

Die LAS-Gläser aus Tab. 1 wurden aus üblichen
25 Glasrohstoffen gemäß den genannten Zusammensetzungen in
einem Pt-Tiegel bei ca. 1620°C geschmolzen und
homogenisiert. Es wurden Scheiben von 6 mm Stärke auf einer
Floatanlage hergestellt. Aus diesen Scheiben wurden
Prüfmuster, wie beispielsweise Stäbe oder Platten, zur
30 Bestimmung der physikalischen und mechanischen
Eigenschaften geschnitten.

An einigen erschmolzenen Gläsern wurden die Dichte, der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 300°C, die Transformationstemperatur, die Viskosität bei 10^{13} , $10^{7,6}$, und 10^4 dPa·s sowie die KNOOP-Härte $HK_{0,1/20}$ gemäß
5 DIN 9385 bestimmt. Außerdem wurden der E-Modul und der Schermodul mittels der üblichen Stabbiegemethode bestimmt.

Im Anschluss an das chemische Vorspannen, das mittels einer NaNO_3 -Schmelze bei 370 bis 400°C für 15 bis 20 Stunden
10 durchgeführt wurde, wurden noch die Biegebruchfestigkeit (MOR = Modulus of Rupture) gemäß der Doppelringmethode nach EN 1288-5 und die Tiefe der Vorspannungszone (Eindringtiefe) gemessen.

15 Außerdem wurden schmelzflüssige Proben von LAS-Gläsern mit einer Probengröße von jeweils ca. 2,5 l Schmelzvolumen an den Rand eines Glasbandes im heißen Bereich eines Floatbades angegossen, um eventuelle Verfärbungen durch die stark reduzierende Floatbadatmosphäre beurteilen und
20 dadurch Rückschlüsse auf die Verarbeitbarkeit der Gläser im Floatverfahren ziehen zu können. Keines der LAS-Gläser, die in Tab. 1 aufgeführt sind, zeigte Kristalle, nachdem sie für 10 Minuten bei Temperaturen zwischen 600 und 1100°C dem Floatbad ausgesetzt waren. Die LAS-Gläser zeigen somit eine
25 außerordentlich niedrige Kristallisationsneigung und sind so problemlos mit dem Floatverfahren zu verarbeiten.

Tabelle 2 zeigt Aluminosilicat-Gläser, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Die Angaben über diese Gläser
30 sind der DE 10 2004 022 629 B9, Tab. 1, Glas 1 sowie der DE 42 06 268 C2, Tab. 1, Beispiel 4 entnommen.

Tab. 1

5

	Glas 1 (Mol-%)	Glas 2 (Mol-%)	Glas 3 (Mol-%)
SiO ₂	64,74	64,95	65,40
B ₂ O ₃	0,14	0,18	0,55
Al ₂ O ₃	11,05	11,07	11,07
Li ₂ O	10,85	10,66	10,29
Na ₂ O	9,75	9,66	8,28
K ₂ O	0,05	0,05	0,07
P ₂ O ₅	0,01	0,03	0,18
CaO	0,67	0,84	1,36
SrO	0,04	0,05	0,11
ZnO	0,05	0,06	0,12
ZrO ₂	1,84	1,84	1,95
CeO ₂	0,04	0,04	0,06
SnO ₂	0,04	0,04	0,04
Fe ₂ O ₃	0,04	0,04	0,03
$(\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	2,23	2,24	2,56
$\text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$	0,53	0,52	0,55
$\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2$	0,95	1,19	2,3
$\alpha_{(20-300)} (10^{-6} \text{ K}^{-1})$		8,50	
T _g (°C)		505	
Dichte (g/cm ³)		2,4884	
T 13 (dPa·s)		515	
T 7,6 (dPa·s)		718	
T 4 (dPa·s)		1066	
Kristallisation		keine	
E-Modul (GPa)		83,3	
Schermodul (GPa)		34,1	

Tab. 2

	Glas 4 (Mol-%)	Glas 5 (Mol-%)
SiO ₂	57,17	60,99
B ₂ O ₃		
Al ₂ O ₃	34,14	19,78
Li ₂ O	1,82	3,57
Na ₂ O	0,44	4,63
K ₂ O	0,15	
P ₂ O ₅	1,63	
MgO	0,92	
CaO		
SrO		
ZnO	0,70	
ZrO ₂	1,76	11,04
CeO ₂		
SnO ₂	1,08	
Fe ₂ O ₃		
F ⁻	0,19	
SO ₃ ²⁻		
(Li ₂ O+Al ₂ O ₃) / (Na ₂ O+K ₂ O)	60,32	5,05
Li ₂ O / (Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O)	0,75	0,44
CaO+Fe ₂ O ₃ +ZnO+P ₂ O ₅ +B ₂ O ₃ +CeO ₂	2,51	0,00
$\alpha_{(20-300)}$ (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	4,16	7,36
T _g (°C)	645	504
Dichte (g/cm ³)	2,406	2,455
T 13 (dPa·s)		
T 7,6 (dPa·s)		
T 4 (dPa·s)	1307	1078
Kristallisation		
E-Modul (GPa)	85	86

5

Ein Vergleich der LAS-Gläser, die unter die Erfindung fallen (Tab. 1) mit den Gläsern aus dem Stand der Technik

(Tab. 2) zeigt, dass die Gläser aus dem Stand der Technik zwar teilweise die Anforderungen an den E-Modul (> 82 GPa), die niedrigen Glasübergangs- ($< 540^\circ\text{C}$) und Verarbeitungstemperaturen ($< 1150^\circ\text{C}$) oder auch die beanspruchten Alkaliverhältnisse:

$$\begin{aligned} &(\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) > 2, \\ &0,47 < \text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) < 0,70 \end{aligned}$$

erfüllen. In keinem Fall jedoch liegen die vorteilhaften Merkmale alle in der beanspruchten Kombination vor. Darüber hinaus wird auch in keinem der Fälle die Voraussetzung:

$0,8 < \text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2 < 3$, wobei zumindest vier aus den sechs Oxiden enthalten sind,

erfüllt.

Glas 4 weist ein Verhältnis $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ auf, das größer als zwei ist, wie beansprucht. Der E-Modul ist mit 85 GPa hoch.

Allerdings enthält das Glas insgesamt mit etwa 3,6 Mol-% nur geringe Mengen ionenaustauschbare Alkalioxide, was eine vergleichsweise geringe Vorspannbarkeit bedingt - allein aufgrund der geringen Menge theoretisch austauschbarer Ionen.

Das Li_2O -Verhältnis zur Gesamtmenge der Alkalioxide ist mit 0,75 größer als der beanspruchte Bereich. Die T_g - und V_A -Werte sind mit 645°C und 1307°C sehr hoch, was energieintensiv und materialbelastend ist.

- Der Gehalt an den Mindermengenbestandteilen ist größer als im beanspruchten Bereich vorgesehen und wird nur durch zwei verschiedene Oxide gestellt. Darüber hinaus ist der Al_2O_3 -
- 5 Gehalt des Glases mit 34,14 Mol-% sehr hoch. Aus dieser Kombination kann vermutet werden, dass das Glas eine relativ hohen Entglasungsneigung, insbesondere bei einer Formgebung mittels Floatens, aufweist.
- 10 Darüber hinaus ist auch der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient des Glases mit $4,16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ relativ hoch, so dass es leichter zum Brechen des Glases beispielsweise in der Kühlbahn kommen kann.
- 15 Glas 5 aus Tab. 2 weist ein $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ -Verhältnis von größer als zwei auf. Auch die T_g - und V_A -Werte liegen mit 504°C und 1078°C innerhalb des beanspruchten Bereichs. Der E-Modul ist mit 86 GPa hoch.
- 20 Das Verhältnis von Li_2O zum gesamten Alkalioxid-Gehalt liegt unterhalb des beanspruchten Bereichs. Damit weist das Glas im Verhältnis relativ wenig Li_2O auf und ist somit nicht für den Li-Ionenaustausch beim chemischen Vorspannen optimiert.
- 25 Es sind keine Mindermengebestandteile wie CaO , Fe_2O_3 , ZnO , P_2O_5 , B_2O_3 oder CeO_2 enthalten. Darüber hinaus liegt der Al_2O_3 -Gehalt mit etwa 20 Mol-% relativ hoch. Diese Kombination lässt vermuten, dass dieses Glas eine relativ
- 30 hohe Entglasungsneigung aufweist und daher nur schlecht gefloatet werden kann. Darüber hinaus enthält es mit 11,04 Mol-% auch sehr viel ZrO_2 , was zu einer hoch-

Quarzmischkristall-Bildung auf der Oberfläche des Glases beim Floaten führen kann.

Somit sind die Gläser, die aus dem Stand der Technik
5 bekannt sind, zwar teilweise chemisch vorspannbar, jedoch ist davon auszugehen, dass sie keine optimale Entglasungsstabilität aufweisen, die wesentlich für die Formgebung mittels des Floatverfahrens ist. Auch sind die Glaszusammensetzungen nicht für den Li-Ionenaustausch zum
10 chemischen Vorspannen hin optimiert.

Gerade die beanspruchte Kombination der Oxid-Verhältnisse zusammen mit den übrigen Glaskomponenten ermöglicht jedoch die Herstellung von LAS-Gläsern mit einer hohen
15 Steifigkeit, niedrigen T_g - und V_A -Werten, die mittels des kostengünstigen Floatverfahrens hergestellt und durch chemisches und/oder thermisches Vorspannen Biegebruchfestigkeiten von mehr als 500 N/mm^2 aufweisen. Anders ausgedrückt ist hier erstmals ein LAS-Glas
20 beschrieben, dass eine hohe Steifigkeit und eine hohe Biegezugfestigkeit aufweist, aber trotzdem kosten- und zeitgünstig hergestellt werden kann.

Patentansprüche

1. Lithium-Aluminosilicatglas, umfassend

- eine Zusammensetzung in Mol-% aus:

5

60 - 70 SiO₂

10 - 13 Al₂O₃

0,0 - 0,9 B₂O₃

9,6 - 11,6 Li₂O

10

8,2 - < 10 Na₂O

0,0 - 0,7 K₂O

0,0 - 0,2 MgO

0,2 - 2,3 CaO

0,0 - 0,4 ZnO

15

1,3 - 2,6 ZrO₂

0,0 - 0,5 P₂O₅

0,003 - 0,100 Fe₂O₃

0,0 - 0,3 SnO₂

0,004 - 0,200 CeO₂,

20

wobei folgende Verhältnisse gelten:

$(\text{Li}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) > 2,$

$0,47 < \text{Li}_2\text{O} / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) < 0,70,$

$0,8 < \text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{CeO}_2 < 3,$ wobei

25

zumindest vier aus den sechs Oxiden enthalten sind,

und wobei

- das Lithium-Aluminosilicatglas einen E-Modul von
zumindest 82 GPa aufweist,

- eine Glasübergangstemperatur T_g von kleiner als

30

540°C und/oder eine Verarbeitungstemperatur von

kleiner als 1150°C aufweist,

- für eine Formgebung mittels eines Floatprozesses geeignet ist, und
 - chemisch und/oder thermisch vorspannbar ist, so dass es eine Biegebruchfestigkeit, gemessen mit der Doppelringmethode nach EN 1288-5, von zumindest 550 N/mm² aufweist.
- 5
2. Lithium-Aluminosilicatglas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{(20-300)}$ zwischen $8,0 * 10^{-6} K^{-1}$ und $9,0 * 10^{-6} K^{-1}$ aufweist.
- 10
3. Lithium-Aluminosilicatglas nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Gruppe der läuteraktiven Komponenten Fe₂O₃, CeO₂ und SnO₂ zumindest zwei Komponenten umfasst sind, die zusammen zumindest 0,1 Mol-% der Gesamtzusammensetzung ausmachen, d.h. SnO₂+CeO₂+Fe₂O₃ > 0,1, und/oder der SnO₂-Gehalt maximal 0,5 Gew.-% beträgt.
- 15
4. Lithium-Aluminosilicatglas nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Aluminosilicatglas bis auf technisch oder ökonomisch nicht zu vermeidende Rückstände in den Glasrohstoffen frei von TiO₂ und/oder MgO und/oder As₂O₃ und/oder Sb₂O₃ und/oder V₂O₅ und/oder Bi₂O₃ und/oder PbO ist.
- 20
5. Lithium-Aluminosilicatglas nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Lithium-Aluminosilicatglas chemisch vorgespannt ist, indem Li-Ionen aus dem Glas gegen Ionen mit einem größeren Ionenradius ausgetauscht wurden.
- 25
- 30

6. Lithium-Aluminosilicatglas nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Zusammensetzung in Mol-% aus folgenden Bereichen aufweist:

5	62 - 68	SiO ₂
	10 - 12	Al ₂ O ₃
	0,0 - 0,7	B ₂ O ₃
	10,1 - 11,1	Li ₂ O
10	8,6 - 9,8	Na ₂ O
	0,0 - 0,3	K ₂ O
	0,00 - 0,08	MgO
	0,5 - 1,7	CaO
	0,0 - 0,2	ZnO
15	1,5 - 2,1	ZrO ₂
	0,0 - 0,3	P ₂ O ₅
	0,003 - 0,080	Fe ₂ O ₃
	0,05 - 0,30	SnO ₂
	0,04 - 0,10	CeO ₂ .

20

7. Lithium-Aluminosilicatglas nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es eine Zusammensetzung in Mol-% aus folgenden Bereichen aufweist:

25	63 - 67	SiO ₂
	10,8 - 11,5	Al ₂ O ₃
	0,1 - 0,6	B ₂ O ₃
	10,3 - 10,8	Li ₂ O
	9,0 - 9,5	Na ₂ O
30	0,1 - 0,3	K ₂ O
	0,00 - 0,05	MgO
	0,6 - 1,4	CaO

	0,0 - 0,1	ZnO
	1,6 - 2,0	ZrO ₂
	0,0 - 0,1	P ₂ O ₅
	0,003 - 0,080	Fe ₂ O ₃
5	0,1 - 0,2	SnO ₂
	0,04 - 0,07	CeO ₂ .

8. Verfahren zur Herstellung eines Lithium-
 Aluminosilicatglas-Gegenstands mit einem E-Modul von
 10 zumindest 82 GPa sowie mit einer
 Glasübergangstemperatur von kleiner als 540°C und/oder
 einer Verarbeitungstemperatur von kleiner als 1150°C,
 umfassend zumindest die Schritte:

- Herstellen einer Glasschmelze mit einer
 15 Zusammensetzung in Mol-% aus dem Bereich:

	60 -70	SiO ₂
	10 - 13	Al ₂ O ₃
	0,0 - 0,9	B ₂ O ₃
20	9,6 - 11,6	Li ₂ O
	8,2 - < 10,0	Na ₂ O
	0,0 - 0,7	K ₂ O
	0,0 - 0,2	MgO
	0,2 - 2,3	CaO
25	0,0 - 0,4	ZnO
	1,3 - 2,6	ZrO ₂
	0,0 - 0,5	P ₂ O ₅
	0,003 - 0,100	Fe ₂ O ₃
	0,0 - 0,3	SnO ₂
30	0,004 - 0,2	CeO ₂ ,

wobei folgende Verhältnisse gelten:

$$(\text{Li}_2\text{O}+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) > 2,$$

$$0,47 < \text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}) < 0,70 \text{ und}$$

$$0,8 < \text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{ZnO}+\text{P}_2\text{O}_5+\text{B}_2\text{O}_3+\text{CeO}_2 < 3,$$

- 5 - Formen eines Lithium-Aluminosilikatglas-
Gegenstands, insbesondere mittels eines
Floatverfahrens.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
dass zumindest zwei der läuteraktiven Komponenten
10 Fe_2O_3 , CeO_2 und/oder SnO_2 der Schmelze zugegeben
werden, die zusammen zumindest 0,1 Mol-% der
Gesamtzusammensetzung ausmachen.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
15 dass als läuteraktive Komponenten Halogenidsalze,
insbesondere NaCl und/oder KCl , wobei der
Läutermittelgehalt im üblichen Rahmen liegt, bevorzugt
zwischen 0,2 und 2,0 Gew.-% der Gesamtzusammensetzung,
zugegeben werden.
- 20 11. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet,
dass als läuteraktive Komponente ein Sulfat zugegeben
wird.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch
gekennzeichnet, dass der Lithium-Aluminosilicatglas-
Gegenstand chemisch, insbesondere durch Austausch der
Li-Ionen aus dem Lithium-Aluminosilicatglas gegen
Ionen mit einem größeren Ionenradius, und/oder
30 thermisch vorgespannt wird.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet,
dass das Lithium-Aluminosilicat-Glas unter Verwendung
einer herkömmlichen Luftvorspannanlage für Kalk-
Natron-Glas mit Wärmeübergangskoeffizienten zwischen
5 200 und 500 W m⁻² K⁻¹ bei 1 bis 9 kPa Anblasdruck
thermisch vorgespannt wird.
14. Verwendung eines Lithium-Aluminosilicatglas-
Gegenstands nach einem der Ansprüche 8 bis 13 als
10 hochstabile Verscheibung oder Verglasung in Bereichen,
in denen hohe Druckfestigkeiten und Steifigkeiten
benötigt werden, insbesondere als Glaskörper für
Fahrzeugverglasungen, als Substrat für Elektronik-
oder Solarmodule, als Komponenten für Solarmodule, als
15 Bedienelement von Touchpads oder Touchpanels, als
Substrat für Harddisks, als Cover oder Display für
Mobilfunkgeräte.