(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
11. November 2004 (11.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/096724 A1

(51) Internationale Patentklassifikation[7]: C03C 21/00, 23/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/004642

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. April 2004 (30.04.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 19 708.7 2. Mai 2003 (02.05.2003) DE

(71) Anmelder und
(72) Erfinder: **HESSENKEMPER, Heiko** [DE/DE]; Am Hasenborn 22, 09603 Grossschirma (DE). **LANDERMANN-HESSENKEMPER, Heide** [DE/DE]; Am Hasenborn 22, 09603 Grossschirma (DE).

(74) Anwalt: **EISENFÜHR, SPEISER & PARTNER**; Anna-Louisa-Karsch-Str. 2, 10178 Berlin (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** ALKALINE GLASSES WITH MODIFIED SURFACES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) **Bezeichnung:** ALKALIHALTIGE GLÄSER MIT MODIFIZIERTEN GLASOBERFLÄCHEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG

(57) **Abstract:** The invention concerns alkaline glasses with modified surfaces. The invention aims at stabilizing the modified surfaces so as to substantially prevent a sodium reverse diffusion from the volume even at high temperatures and, in particular in case of flame reprocessing. Quite unexpectedly, it has been observed that the modified surface of an alkaline glass is, at high temperatures, substantially resistant to sodium reverse diffusion from the volume if the internal chemism of the surface has an aluminium concentration much higher than that of the volume. This is due to the very high negative enthalpy of formation . The invention is characterized in that the surface of such glasses is contacted with high aluminium concentrations and is heat-treated.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft alkalihaltige Gläser mit modifizierten Glasoberflächen. Technische Aufgabe der Erfindung ist es, die modifizierte Glasoberfläche so zu stabilisieren, dass eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen auch bei höheren Temperaturen und insbesondere bei Nachbearbeitungen mit der Flamme weitgehend vermieden werden. Überraschend wurde gefunden, dass eine modifizierte Glasoberfläche eines alkalihaltigen Glases gegen eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen bei höheren Temperaturen weitgehend resistent ist, wenn der Chemismus innerhalb der Oberfläche eine gegenüber dem Volumen deutlich erhöhte Aluminiumkonzentration aufweist. Die Ursache kann in der sehr hohen negativen Bildungsenthalpie von Albitphasen liegen. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche dieser Gläser in Kontakt mit erhöhten Aluminiumkonzentrationen gebracht und einer thermischen Behandlung unterworfen wird.

WO 2004/096724 A1

Alkalihaltige Gläser mit modifizierten Glasoberflächen und Verfahren zu ihrer Herstellung

Innerhalb der Anwendung von Gläsern spielen die Oberflächeneigenschaften im Hinblick auf die Wechselwirkung mit der Umgebung eine wesentliche Rolle, wobei hier insbesondere chemische und mechanische Eigenschaften zu nennen sind. Aus unterschiedlichen Gründen, die u. a. in der Schmelzbarkeit und Schmelztechnologie liegen, sind häufig relativ hohe Alkaligehalte gewünscht, die auf der anderen Seite aber zu einer Verminderung der hydrolytischen Beständigkeit und der mechanischen Eigenschaften führen. Eine bisher übliche Lösung aus diesem Dilemma ist eine Oberflächenbehandlung, die im Allgemeinen durch Entalkalisierungsprozesse beschrieben werden, wie sie zusammengefasst in [1: Glastechnische Fabrikationsfehler, H. J. Jebsen-Marwedel, R. Brückner: Springer-Verlag 1980, Seite 507-508]

und in [2: Patentanmeldung Deutsches Patent- und Markenamt. Verfahren zur Herstellung von Emails, Aktenzeichen 102 46 928.8] dargestellt sind. Bei dieser Problematik der Entalkalisierung, z. B. durch Schwefelwasserdampfeinfluss etc. taucht ein grundsätzliches Problem auf, das darin begründet ist, dass für eine hohe Reaktivität im Allgemeinen hohe Reaktionstemperaturen notwendig sind, die allerdings wieder zu einer Natriumrückdiffusion aus dem Volumen an die Oberfläche führen können. Insbesondere bei späteren Behandlungsprozessen wie eine Nachbearbeitung unter der Flamme, die mit hohen Temperaturen verbundenen ist, kann die thermisch angeregte Natriumrückdiffusion aus dem Volumen zu einer signifikanten Verschlechterung der ursprünglich erreichten Eigenschaften führen.

Technische Aufgabe der Erfindung ist es, die modifizierte Glasoberfläche so zu stabilisieren, dass im Gegensatz zum Stand der Technik eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen auch bei höheren Temperaturen und insbesondere bei Nachbearbeitungen mit der Flamme weitgehend vermieden werden.

Überraschend wurde gefunden, dass eine modifizierte Glasoberfläche eines alkalihaltigen Glases gegen eine Natriumrückdiffusion aus dem Volumen bei höheren Temperaturen weitgehend resistent ist, wenn der Chemismus innerhalb der Oberfläche eine gegenüber dem Volumen deutlich erhöhte Aluminiumkonzentration aufweist. Die Ursache kann in der sehr hohen negativen Bildungsenthalpie von Albitphasen liegen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass die Oberfläche dieser Gläser in Kontakt mit erhöhten Aluminiumkonzentrationen gebracht und einer thermischen Behandlung unterworfen wird. Dadurch werden thermisch stabile Oberflächenschichten erhalten, die mit den gebildeten Natriumalumosilikaten im oberflächennahen Bereich gegen eine thermisch bedingte Natriumrückdiffusion eine Resistenz besitzen, da keine Konzentrationsgradienten existieren und das Natrium in dieser mit Aluminium modifizierten Struktur fester gebunden ist.

Das Verfahren zum Aufbringen dieser Schichten wird vorzugsweise dadurch realisiert, dass aluminiumhaltige Lösungen, wie z. B. wässrige Lösungen von Aluminiumchlorid und/oder Alaun auf die Oberfläche des Glases gebracht werden z. B. durch Tauch- oder Sprühverfahren, wobei anschließend dann die Glasoberfläche bis in den Bereich der Transformationstemperatur für einige Minuten erhitzt wird. Die Aluminiumverbindungen werden dabei in einer Menge von mindestens 0,1 g/m^2

Glasfläche eingesetzt, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 g/m^2 Glasfläche. Die jeweiligen Obergrenzen ergeben sich aus der Sättigungskonzentration der Aluminiumverbindungen in der Lösung. Die Glasoberfläche wird vorzugsweise in den Bereich der Transformationstemperatur ± 150 K erhitzt. Das Arbeiten mit aluminiumhaltigen Lösungen führt aufgrund des Benetzungsverhaltens teilweise zu optischen Beeinträchtigungen.

Optische Beeinträchtigungen können vermieden werden, wenn bei hohen Temperaturen das aluminiumhaltige Material sich aus der Gasphase an der Glasoberfläche niederschlägt und dabei gleichzeitig die notwendigen Verbindungen eingeht. Das Aluminiumchlorid wird dabei mindestens in einer Menge von 0,1 g/m^3 kontaktierenden Volumens eingesetzt, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 g/m^3. Die Obergrenze wird durch den Sättigungsdampfdruck bestimmt. Die Temperatur der Aluminiumchlorid-verbindungen liegt zwischen der Sublimationstemperatur von 170 °C und bis zu 600 K oberhalb der Transformationstemperatur des Glases. Die Dauer der Kontaktierung der Gläser mit Aluminiumchloridverbindungen aus der Gasphase beträgt mindestens 0,1 Sekunden bei hohen Temperaturen und bis zu einer Stunde bei niedrigen Temperaturen. Die Probentemperatur der Glasoberfläche wird nach unten durch die Temperaturwechselbeständigkeit des Glases begrenzt. Die obere Grenze kann bis 600 K oberhalb der Transformationstemperatur des Glases liegen. Beim Arbeiten mit Aluminiumchloriden in der Gasphase sind mögliche schwache Rückstände einfach auszuwaschen. Beim Einsatz von Aluminiumchlorid ist zwischen dem Einsatz mit Kristallwasser und ohne Kristallwasser zu differenzieren. Mit Kristallwasser ist eine stärkere Oberflächenmodifizierung und Steigerung der hydrolytischen Beständigkeit und der Mikrohärte der Gläser festzustellen, ohne optische Beeinträchtigung. Beim Einsatz von wasserfreiem Aluminiumchlorid sind eher erkennbare optische Beeinträchtigungen zu beobachten.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch vorteilhaft hei der Röhrenglasherstellung Anwendung finden. Bei der Röhrenglasherstellung wird als Ausblasmedium mit Überdruck beim Vello- oder Dannerverfahren Luft an die Innenoberflächen der Glasröhren gebracht. Es bietet sich an, erwärmte Luft mit über 170°C zu verwenden, in der sich verdampftes $AlCl_3$ befindet. Damit wird zunächst eine Kondensation vermieden. Dieses Gas kommt dann nach der Ziehzwiebel in den Kontakt mit der heißen Innenoberfläche des Glases, wobei dann die Modifikation der Glasoberfläche stattfinden kann. Das Gas strömt dann am kalten Ende des Rohrstranges aus der

Rohröffnung heraus und hat damit über einen Zeitraum von bis zu mehreren Minuten und von hohen Temperaturen (bis zu 600 K oberhalb Tg) bis hin zum Schneiden des Glases Zeit, mit der Glasoberfläche zu reagieren. Hierbei kann es zur Vermeidung von Kondensationen notwendig sein, die Schneidetemperatur des Rohres oberhalb von 170°C zu halten.

Beispiel 1

Als typische Ergebnisse sind im Bild 1 die hydrolytische Beständigkeit weißer Flaschen aus Kalknatronsilikatglas mit der Zusammensetzung: 71,0% SiO_2, 1,7% Al_2O_3, 0,02% Fe_2O_3, 1,3% K_2O, 15,5% Na_2O, 9,4% CaO, 2,7% MgO und 0,25 SO_3 dargestellt, wobei die Proben mit verschiedenen Mengen $AlCl_3$ * 6 H_2O in einem Ofen auf Temperaturen von 550°C gebracht wurden und dann dort abkühlten. Die in den Behälter eingebrachten Aluminiumchloridmengen bezogen sich auf eine angebotene Glasoberfläche von 3814 mm^2 und ein Volumen von 20 ml, wobei wasserfreies Aluminiumchlorid bei 180°C in die Dampf-phase übergehen sollte, bzw. nach eigenen DTA-Messungen sich das Material mit Kristallwasser erst bei Temperaturen von 203°C zersetzt. Die Behälter wurden über das Probenmaterial übergestülpt und nach 15 Minuten Behandlungszeit im Muffelofen mit abgekühlt. In der Tabelle 1 sind ver-schiedene Behandlungsschritte in ihrer Wirkung auf die hydrolytische Beständigkeit dargestellt.

Tabelle 1:

Proben-bezeichnung	**Leitfähigkeit µS** Messung 1	Messung 2	**Behandlung**
I	6,5	5,9	0,01 g $AlCl_3$ * 6 H_2O+ 4,49 µl H_2O
II	12,0	6,7	0,01 g $AlCl_3$ * 6 H_2O
III	4,1	4,2	0,0055 g $AlCl_3$ + 4,49 µl H_2O
IV	4,2	5,2	0,0055 g $AlCl_3$ + 13,3 µl H_2O
V	27,6	29,8	10,37 µl HCl
VI	19,0	18,0	31 µl HCl
VII	63,9	61,9	4,49 µl H_2O
VIII	65,1	61,4	13,5µl H_2O
IX	67,1	56,4	40 µl H_2O
WF20	61,2	60,4	unbehandelt

T = 550°C, 10 Minuten Behandlungszeit
Gemessene Leitfähigkeit:
48 h bei 90 °C im destillierten Wasser
20 ml Innenvolumen mit Al-Folie abgedeckt.

Die Bilder 2a (unbehandeltes Glas) und 2b (erfindungsgemäß behandeltes Glas) zeigten den mit einer Mikrosonde aufgenommenen Line scan über eine Länge von 30 µm mit den elementspezifischen Signalintensitäten dieses untersuchten Weißglases. Deutlich wird die Aluminiumanreicherung an der Oberfläche in einem Bereich kleiner 1 µm nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Die thermische Stabilität der Schichten wird im Bild 3 verdeutlicht, aus dem auch die Behandlungsschritte hervorgehen. Nach Abschluss der Behandlung wurden die Gläser im kalten Zustand einer Flammenbehandlung unterzogen. Es zeigte sich, dass die deutlich verbesserten hydrolytischen Beständigkeiten reproduzierbar erhalten bleiben.

Beispiel 2

Bei einem Bleikristallglas wurde in einem Muffelofen eine definierte Menge (0,05g und 0,15g) $AlCl_3$ zusammen mit einer Glasprobe von 25 cm^2 in einen Korundtiegel gegeben, der mit Aluminiumfolie abgedeckt wurde. Nach einer Erhitzung auf 470°C und einer Haltezeit von 15 min bei abschließendem Ausschalten des Muffelofens und Abkühlen der Proben in dem Tiegel wurden die Gläser bezüglich der Mikrohärte analysiert. Die Ergebnisse sind im Bild 4 dargestellt und zeigen eine um gut 100% erhöhte Mikrohärte nach 150 nm Eindringtiefe, die bei noch geringeren Eindringtiefen sogar weit höhere Werte annehmen kann.

Patentansprüche

1. Alkalihaltige Gläser mit modifizierter Glasoberfläche, gekennzeichnet dadurch, dass deren Chemismus innerhalb der Oberfläche eine gegenüber dem Volumen deutlich erhöhte Aluminiumkonzentration aufweist.

2. Verfahren zur Herstellung alkalihaltiger Gläser mit modifizierter Glasoberfläche, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche dieser Gläser in Kontakt mit erhöhten Aluminiumkonzentrationen gebracht und einer thermischen Behandlung unterworfen wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche dieser Gläser in Kontakt mit Alaun (K Al $(SO_4)_2$ x 12 H_2O) und/oder $AlCl_3$ mit und ohne Kristallwasser gebracht und thermisch behandelt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2 und 3, gekennzeichnet dadurch, dass Aluminiumverbindungen in löslicher Form an die Oberfläche dieser Gläser durch Tauchen oder Sprühen gebracht und anschließend thermisch behandelt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 2 bis 4, gekennzeichnet dadurch, dass die eingesetzten Aluminiumverbindungen einer Menge von mindestens 0,1 g/m^2 Glasfläche entsprechen und die Glasoberfläche anschließend in den Bereich der Transformationstemperatur ± 150 K erhitzt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Oberfläche dieser Gläser mit Aluminiumchloridverbindungen aus der Dampfphase 0,1 Sekunden bis zu einer Stunde lang in Kontakt gebracht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 2 und 6, gekennzeichnet dadurch, dass die eingesetzten Aluminiumchloridverbindungen einer Menge von mindestens 0,1 g/m^3 kontaktierenden Volumens entsprechen und die untere Probetemperatur der Glasoberfläche durch die Temperaturwechselbeständigkeit des Glases begrenzt wird und die obere Probetemperatur der Glasoberfläche bis 600 K oberhalb der Transformationstemperatur des Glases liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 2 und 6, gekennzeichnet dadurch, dass die Temperatur der Aluminiumchloridverbindungen zwischen der Sublimationstemperatur von 170°C und bis zu 600 K oberhalb der Transformationstemperatur des Glases liegt.

9. Verfahren nach Anspruch 2 und 6, gekennzeichnet dadurch, dass bei der Röhrenglasproduktion der innere Ausblasdruck mittels einer gasförmigen Phase inklusive der Aluminiumchloridverbindungen realisiert wird und diese gasförmige Phase durch das Rohr gedrückt wird analog der Luft beim Vello- oder Dannerverfahren.

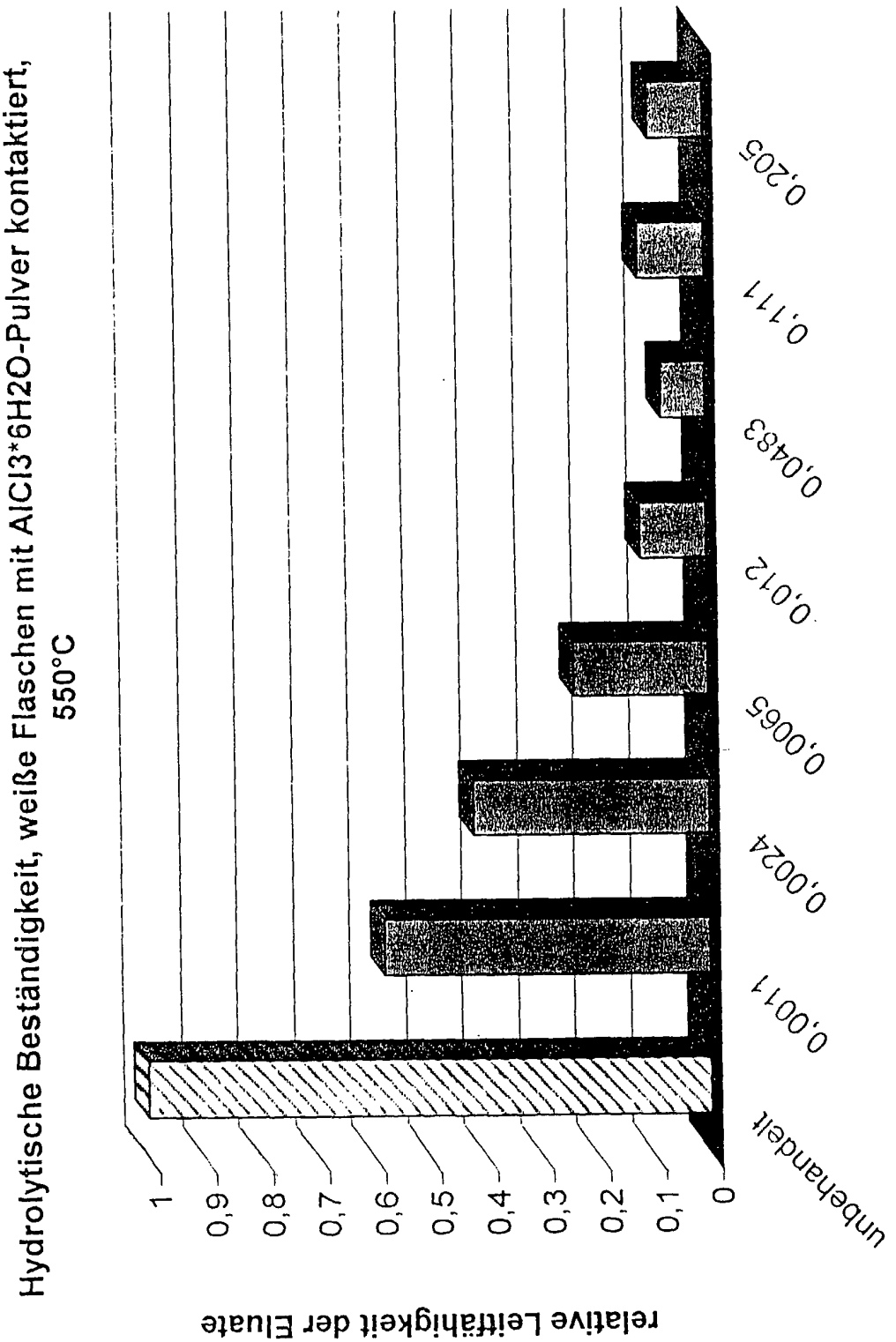
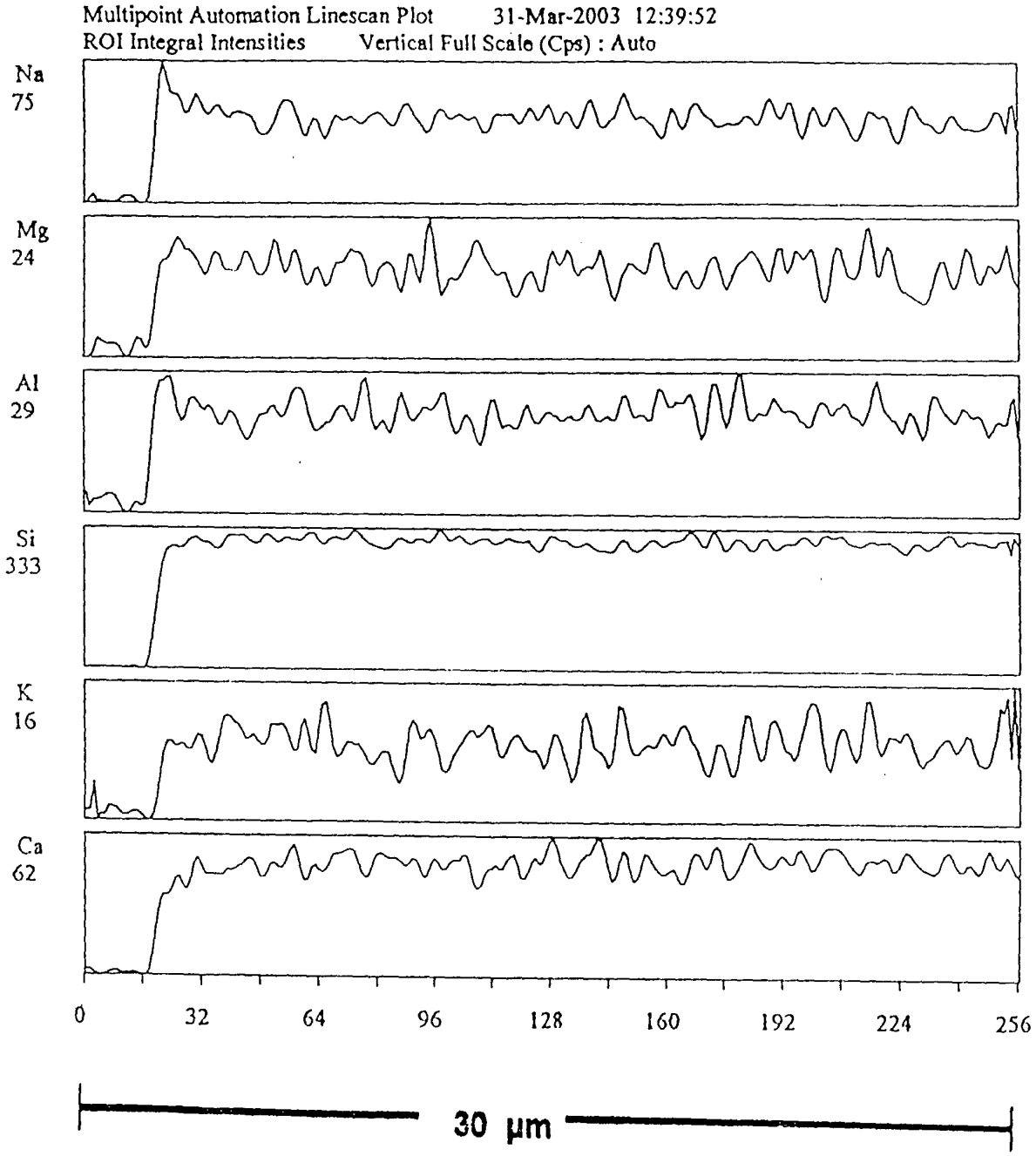
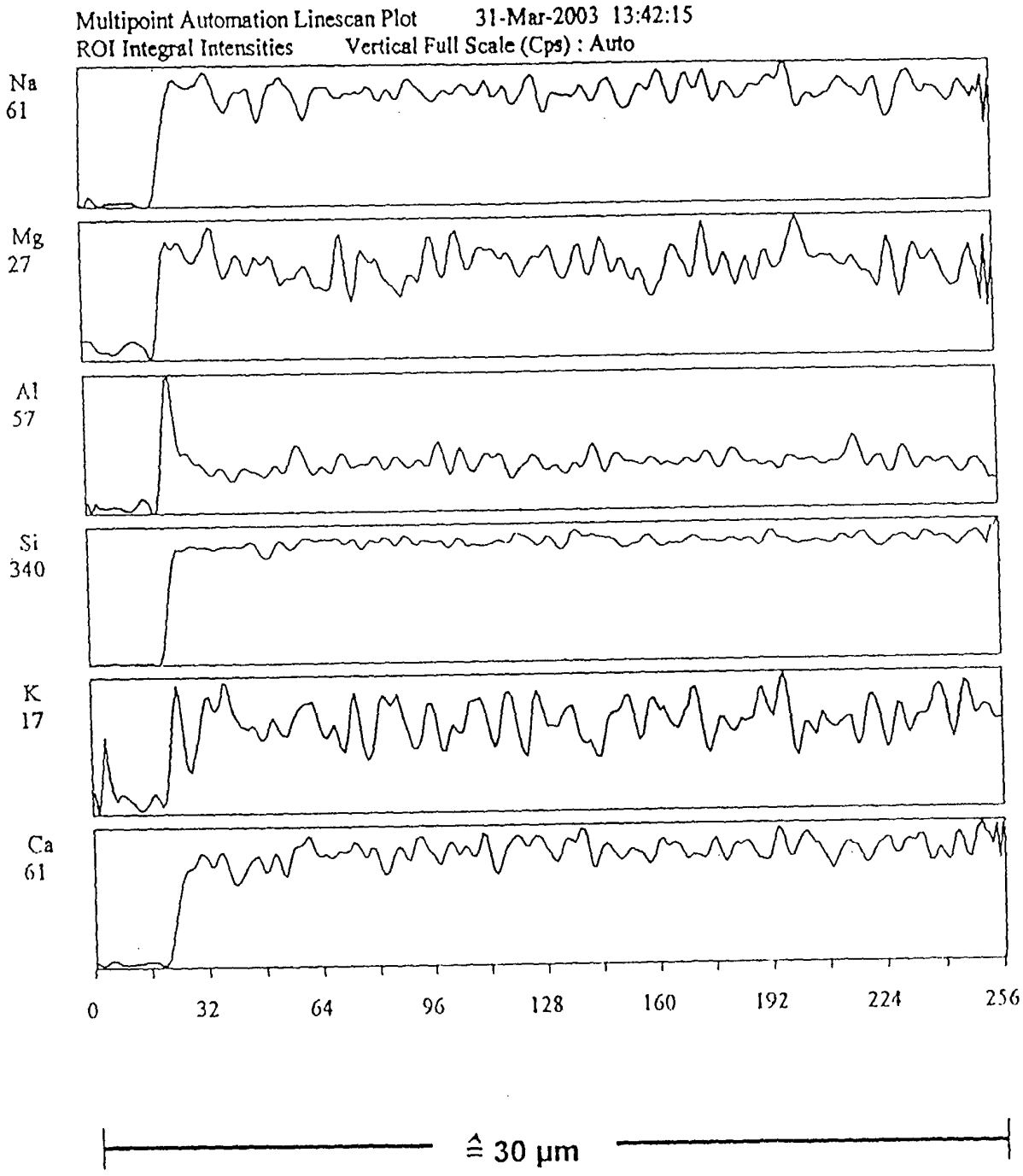

Hydrolytische Beständigkeit, weiße Flaschen mit AlCl3*6H2O-Pulver kontaktiert,
550°C
relative Leitfähigkeit der Eluate
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
unbehandelt
0,0011
0,0024
0,0065
0,012
0,0483
0,111
0,205
Masse AlCl3*6H2O in g pro 20 ml-Flasche

Bild 1



Weiße Flasche, unbehandelt



Weiße Flasche mit $AlCl_3$ (wasserfrei) aus der Dampfphase bei 550 °C behandelt

Bild: 2b

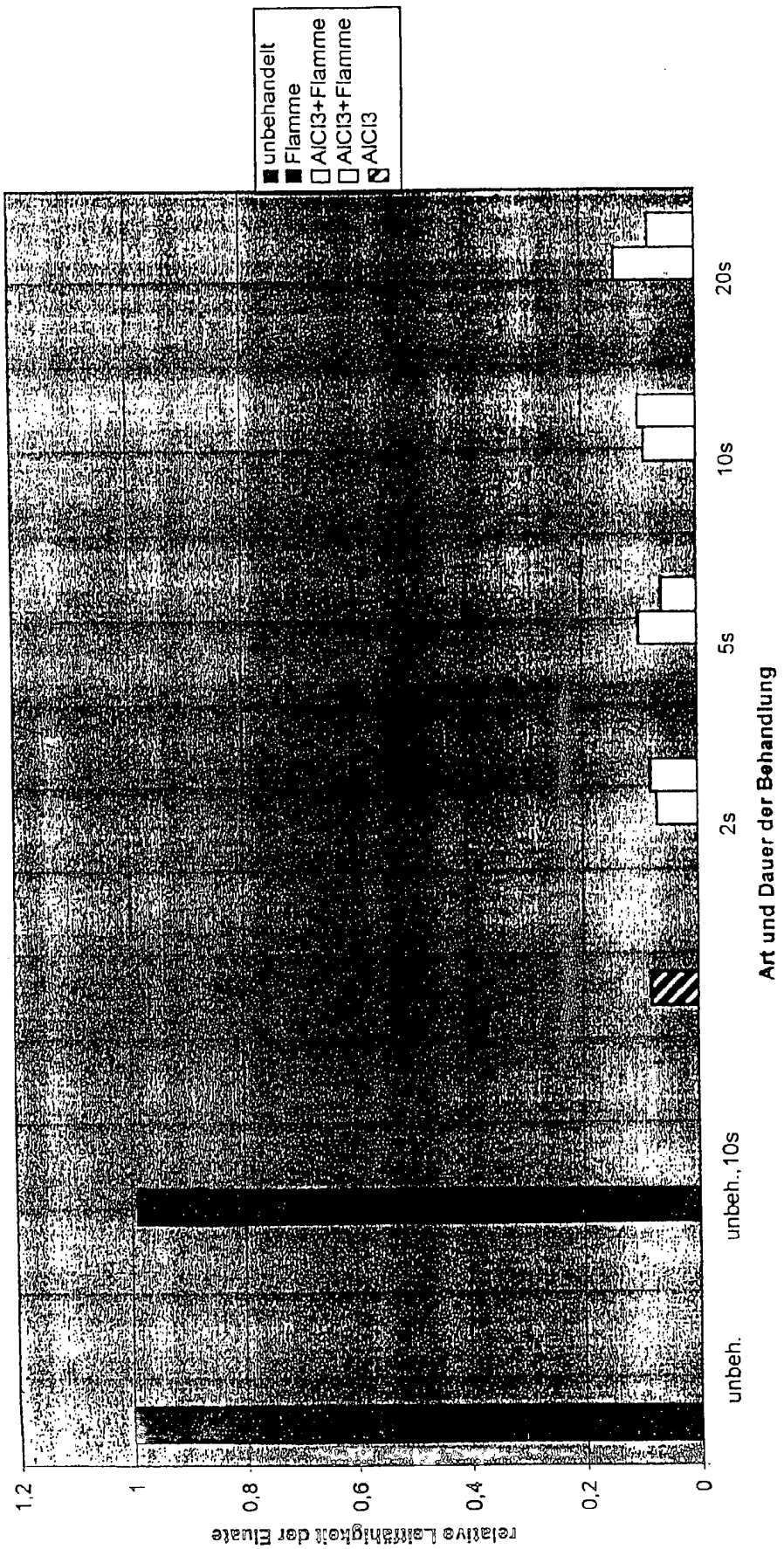

Hydrolytische Beständigkeit weißer Flaschen (20ml) mit AlCl3*6 H2O-Pulver (0,01g) aus der Dampfphase kontaktiert bei 550 °C für 15 min
unbehandelt
Flamme
AlCl3+Flamme
AlCl3+Flamme
AlCl3
relative Laugfähigkeit der Eluate
1,2
1
0,8
0,6
0,4
0,2
0
unbeh.
unbeh.,10s
2s
5s
10s
20s
Art und Dauer der Behandlung

Bild: 3

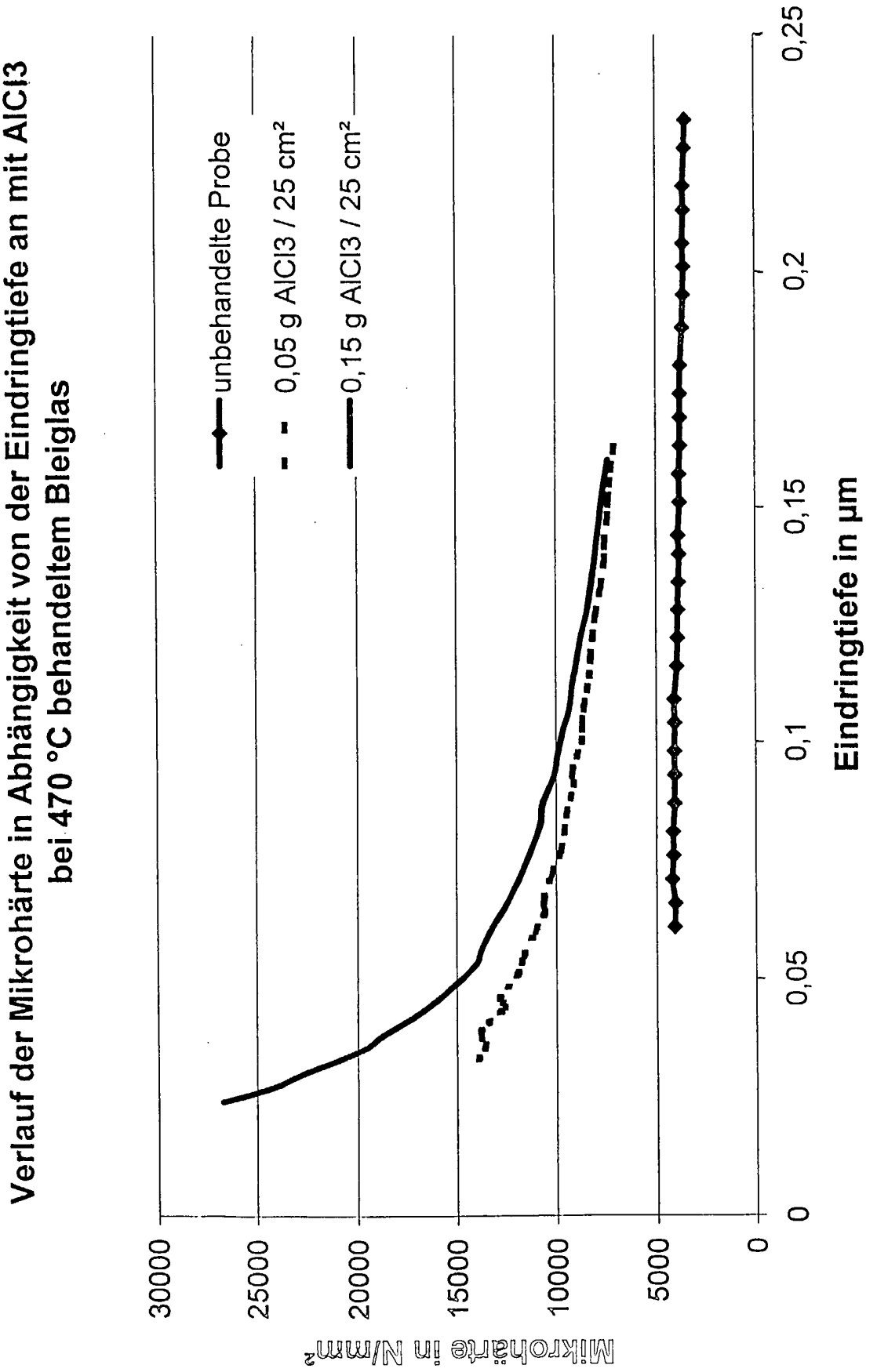

Verlauf der Mikrohärte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe an mit AlCl3 bei 470 °C behandeltem Bleiglas
unbehandelte Probe
0,05 g AlCl3 / 25 cm²
0,15 g AlCl3 / 25 cm²
Mikrohärte in N/mm²
30000
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
0,05
0,1
0,15
0,2
0,25
Eindringtiefe in µm

Bild 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/004642

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C21/00 C03C23/00

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)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0100, no. 23 (C-325), 29 January 1986 (1986-01-29) & JP 60 176952 A (ASAHI GLASS KK), 11 September 1985 (1985-09-11) abstract	1-4
X	US 5 510 144 A (CORDIE PAUL) 23 April 1996 (1996-04-23) claims	1,2,5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document 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
18 August 2004	26/08/2004

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Van Bommel, L

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2004)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/004642

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 60176952 A	11-09-1985	NONE	
US 5510144 A	23-04-1996	FR 2700764 A1	29-07-1994
		AT 138627 T	15-06-1996
		CZ 9400164 A3	14-06-1995
		DE 69400212 D1	04-07-1996
		DE 69400212 T2	23-01-1997
		DK 609116 T3	14-10-1996
		EP 0609116 A1	03-08-1994
		ES 2091096 T3	16-10-1996
		GR 3020881 T3	30-11-1996
		HU 69592 A2	28-09-1995
		JP 6279058 A	04-10-1994
		SK 6194 A3	10-08-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004642

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C03C21/00 C03C23/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C03C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0100, Nr. 23 (C-325), 29. Januar 1986 (1986-01-29) & JP 60 176952 A (ASAHI GLASS KK), 11. September 1985 (1985-09-11) Zusammenfassung -----	1-4
X	US 5 510 144 A (CORDIE PAUL) 23. April 1996 (1996-04-23) Ansprüche -----	1,2,5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. August 2004	26/08/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Van Bommel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/004642

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 60176952	A	11-09-1985	KEINE		
US 5510144	A	23-04-1996	FR	2700764 A1	29-07-1994
			AT	138627 T	15-06-1996
			CZ	9400164 A3	14-06-1995
			DE	69400212 D1	04-07-1996
			DE	69400212 T2	23-01-1997
			DK	609116 T3	14-10-1996
			EP	0609116 A1	03-08-1994
			ES	2091096 T3	16-10-1996
			GR	3020881 T3	30-11-1996
			HU	69592 A2	28-09-1995
			JP	6279058 A	04-10-1994
			SK	6194 A3	10-08-1994