**PCT** ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

**(51) Classification internationale des brevets** 6 :
**C03B 33/095, B23K 26/00**

**A1**

**(11) Numéro de publication internationale:** **WO 98/56722**

**(43) Date de publication internationale:** 17 décembre 1998 (17.12.98)

**(21) Numéro de la demande internationale:** PCT/BE98/00085

**(22) Date de dépôt international:** 10 juin 1998 (10.06.98)

**(30) Données relatives à la priorité:**
9700505 11 juin 1997 (11.06.97) BE

**(71)(72) Déposant et inventeur:** CUVELIER, Georges [BE/BE]; Rue de la Corderie 11, B–7110 Houdeng–Goegnies (BE).

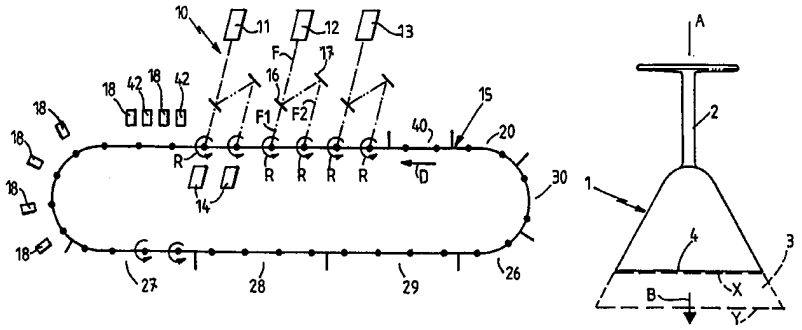
**(74) Mandataires:** POWIS DE TENBOSSCHE, Roland etc.; Bureau Vander Haeghen S.A., Rue Colonel Bourg 108A, B–1030 Bruxelles (BE).

**(81) Etats désignés:** AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée**
*Avec rapport de recherche internationale.*

**(54) Title:** METHOD FOR CRACKING OFF GLASSWARE

**(54) Titre:** PROCEDE DE DECALOTTAGE DE PIECES EN VERRE




**(57) Abstract**

The invention concerns a method for cracking off glassware (1) whereby the glass pieces (1) are subjected to a laser radiation treatment (F), characterised in that it consists in: subjecting, in a first step, the part of the piece to be cracked off (3) to the action of a continuous laser radiation beam (F) or to continuous laser radiation beams (F) such that said beams touch said part (4) in one of the zones with power density per unit area less than 30 W/mm$^2$; and in a second step in subjecting the points in the part to be cracked off, which has been subjected in the first step to the action of a continuous laser radiation beam (F), to the action of a focused pulsating laser beam (F) with power less than 250W and the points (4) of the part to be cracked off to the action of a pulsed laser beam (F) such that during this step two points in the line of the focused laser beam successive impact points on the part to be cracked off (3) are distant from each other.

**(57) Abrégé**

Procédé de décalottage de pièces en verre (1) dans lequel on soumet les pièces en verre (1) à un traitement au moyen d'un rayon laser (F), caractérisé en ce que, dans une première étape, on soumet une partie à décalotter (3) d'une pièce à l'action d'un faisceau de rayons lasers (F) continu ou à des faisceaux de rayons lasers (F) continus de manière à ce que lesdits faisceaux touchent ladite partie (4) en une ou des zones avec une densité de puissance par unité de surface inférieure à 30 $W/mm^2$ et en ce que dans une deuxième étape, on soumet des points de la partie à décalotter (3), qui a été soumise dans la première étape à l'action d'un faisceau de rayons lasers (F) continu, à l'action d'un faisceau laser pulsé focalisé (F) d'une puissance inférieure à 250 W et on soumet les points (4) de la partie à décalotter à l'action du faisceau laser pulsé (F) de manière à ce qu'au cours de cette étape deux points en la ligne de points d'impact successifs du faisceau laser focalisé sur la partie à décalotter (3) sont distants l'un de l'autre.

*UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION*

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **AL** | Albanie | **ES** | Espagne | **LS** | Lesotho | **SI** | Slovénie |
| **AM** | Arménie | **FI** | Finlande | **LT** | Lituanie | **SK** | Slovaquie |
| **AT** | Autriche | **FR** | France | **LU** | Luxembourg | **SN** | Sénégal |
| **AU** | Australie | **GA** | Gabon | **LV** | Lettonie | **SZ** | Swaziland |
| **AZ** | Azerbaïdjan | **GB** | Royaume-Uni | **MC** | Monaco | **TD** | Tchad |
| **BA** | Bosnie-Herzégovine | **GE** | Géorgie | **MD** | République de Moldova | **TG** | Togo |
| **BB** | Barbade | **GH** | Ghana | **MG** | Madagascar | **TJ** | Tadjikistan |
| **BE** | Belgique | **GN** | Guinée | **MK** | Ex-République yougoslave de Macédoine | **TM** | Turkménistan |
| **BF** | Burkina Faso | **GR** | Grèce | | | **TR** | Turquie |
| **BG** | Bulgarie | **HU** | Hongrie | **ML** | Mali | **TT** | Trinité-et-Tobago |
| **BJ** | Bénin | **IE** | Irlande | **MN** | Mongolie | **UA** | Ukraine |
| **BR** | Brésil | **IL** | Israël | **MR** | Mauritanie | **UG** | Ouganda |
| **BY** | Bélarus | **IS** | Islande | **MW** | Malawi | **US** | Etats-Unis d'Amérique |
| **CA** | Canada | **IT** | Italie | **MX** | Mexique | **UZ** | Ouzbékistan |
| **CF** | République centrafricaine | **JP** | Japon | **NE** | Niger | **VN** | Viet Nam |
| **CG** | Congo | **KE** | Kenya | **NL** | Pays-Bas | **YU** | Yougoslavie |
| **CH** | Suisse | **KG** | Kirghizistan | **NO** | Norvège | **ZW** | Zimbabwe |
| **CI** | Côte d'Ivoire | **KP** | République populaire démocratique de Corée | **NZ** | Nouvelle-Zélande | | |
| **CM** | Cameroun | | | **PL** | Pologne | | |
| **CN** | Chine | **KR** | République de Corée | **PT** | Portugal | | |
| **CU** | Cuba | **KZ** | Kazakstan | **RO** | Roumanie | | |
| **CZ** | République tchèque | **LC** | Sainte-Lucie | **RU** | Fédération de Russie | | |
| **DE** | Allemagne | **LI** | Liechtenstein | **SD** | Soudan | | |
| **DK** | Danemark | **LK** | Sri Lanka | **SE** | Suède | | |
| **EE** | Estonie | **LR** | Libéria | **SG** | Singapour | | |

# PROCEDE DE DECALOTTAGE DE PIECES EN VERRE

La présente invention a pour objet un procédé de décalottage de pièces de verre, en particulier des verres à boire, des vases, etc... c'est-à-dire de tous articles de verrerie ou de cristallerie, au moyen d'un rayon laser.

On connaît un procédé de décalottage utilisant un rayon laser pour échauffer la zone du verre à décalotter, suivi éventuellement d'un contact mécanique avec une pièce froide pour créer une fissure.

Ce procédé de décalottage permet le décalottage de pièces en verre cylindriques et de faible épaisseur. Ce procédé est inapte pour le décalottage de pièces en verre rentrant, de forme évasée, d'épaisseur importante ou encore riche en plomb, au vu du nombre de verres non correctement décalottés, fissurés ou cassés.

L'opération de décalottage est une opération importante en verrerie et en cristallerie, car un décalottage correct permettra de réduire au maximum le temps nécessaire au flettage du verre, voire permettra d'éviter tout flettage dans certains cas. L'opération de flettage est décrite dans le document BE 670504.

La présente invention a pour objet un procédé de décalottage de pièces en verre permettant un décalottage correct de pièces en verre évasées, de pièces en verre rentrants, de pièces en verre avec des épaisseurs de 2 à 5 mm, voire plus, de pièces en verre riche en plomb. Pour certaines pièces en verre, en particulier pour les pièces de forme simple (par exemple cylindrique ou sensiblement cylindrique) et pour des pièces en verre d'épaisseur inférieure à 2 mm, le procédé suivant l'invention permet d'obtenir un bord décalotté apte à être traité directement dans une station de rebrûlage, c'est-à-dire ne devant pas être fletté.

On a également remarqué que le procédé suivant l'invention permettait pour les pièces devant subir une opération de flettage, un flettage plus rapide et plus aisé.

Le procédé suivant l'invention est un procédé de décalotage de pièces en verre dans lequel on soumet les pièces en verre mise en rotation autour d'un axe à un traitement au moyen d'un rayon laser. Il se caractérise en ce que,

dans une première étape, on soumet une pièce à décalotter en rotation à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus

* de manière à définir sur la pièce à décalotter une zone continue touchée par le ou lesdits faisceaux lasers continus, et

* de manière à ce que ledit ou lesdits faisceaux touchent une ou des parties de ladite zone avec une densité de puissance par unité de surface inférieure à 30W/mm$^2$, avantageusement moins de 25W/mm$^2$, en particulier de 5 à 20 W/mm$^2$, et en ce que,

dans une deuxième étape, pendant sensiblement une rotation de la pièce à décalotter ou pendant au moins une rotation de la pièce à décalotter, on soumet la zone qui a été soumise dans la première étape à l'action d'un ou de faisceaux de rayons lasers continu, à l'action d'un faisceau laser pulsé focalisé d'une puissance inférieure à 250W de manière à former une série de points successifs distants l'un de l'autre, ladite série définissant une ligne sensiblement continue dans ladite partie, le décalottage s'effectuant sensiblement le long de ladite ligne.

Par laser focalisé pulsé on entend un laser émettant de façon intermittente un faisceau ou un rayon laser ou émettant un faisceau ou rayon laser dont la puissance varie avec le temps entre une puissance faible, par exemple minimale (en particulier nulle) et une haute puissance, par exemple maximale, pour former sur la pièce en verre en rotation une série de points d'impact au moyen du faisceau ou rayon de forte ou haute puissance, deux points d'impacts successifs étant distants l'un de l'autre. Forte puissance ou haute puissance pour le faisceau ou rayon signifie une puissance suffisante pour former une micro perforation dans le verre, ladite micro perforation présentant une profondeur comprise entre 10 et 100µm, de préférence entre 15 et 60 µm, en particulier entre 20 et 50 µm, tandis

que faible puissance du faisceau ou rayon laser signifie une puissance au plus suffisante pour chauffer le verre sans ou sensiblement sans perforation du verre (perforation du verre d'une profondeur de moins de 10µm, de préférence de moins de 2 µm, en particulier de moins de 1 µm).

De façon avantageuse, le laser pulsé focalisé forme à la surface (de préférence extérieure) du verre une série d'impacts, défauts ou micro perforations distincts les uns des autres, lesdits impacts, défauts ou micro perforations présentant une profondeur dans le verre comprise entre 15 et 60 µm, la distance séparant deux impacts, défauts ou perforations successifs étant avantageusement supérieure à la profondeur d'un impact, défaut ou perforation, mais est de préférence comprise entre 3 et 20 fois la profondeur, en particulier 4 à 10 fois la profondeur du défaut, impact ou microperforation.

De préférence, dans la première étape, on soumet, pendant au moins 3 rotations, de préférence au moins 5 rotations, en particulier plus de 10 rotations de la pièce à décalotter, la zone à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus de manière à ce que lesdits faisceaux touchent ladite zone en une ou des parties avec une densité de puissance par unité de surface inférieure à 25W/mm², en particulier comprise entre 5W/mm² et 20W/mm².

De façon avantageuse, on contrôle la pulsation du ou des faisceaux laser dans la deuxième étape et/ou la vitesse de rotation de la pièce à décalotter, de manière à ce que deux points d'impact successifs du faisceau laser pulsé sont distants l'un de l'autre d'une distance inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm, en particulier d'une distance comprise entre 10µm et 1 mm, et plus spécifiquement d'une distance comprise entre 100µm et 800µm.

Avantageusement, on contrôle la pulsation du faisceau laser de manière à ce que la fréquence de pulsation est comprise entre 500 et 1500 Hz, en particulier entre 800 et 1200 Hz.

Selon une forme de mise en oeuvre, on soumet dans la première étape une zone de 2 à 8 mm de largeur à l'action d'un ou de faisceaux lasers.

Selon une forme de mise en oeuvre avantageuse, entre la première étape et la deuxième étape, on ne soumet pas pendant une période de temps déterminé, la zone à l'action d'un faisceau laser, cette période de temps correspondant de préférence à au moins 5% de la période de temps pendant laquelle la zone est soumise à l'action d'un faisceau ou de faisceaux lasers dans la première étape.

Selon une forme de réalisation préférentielle de la première étape, on soumet la zone à l'action d'un ou de faisceaux laser pendant au moins une première et une deuxième périodes de temps distinctes, tandis qu'on ne soumet pas la zone à l'action d'un faisceau laser pendant une période de temps intermédiaire entre les périodes de traitement au moyen d'un ou de faisceaux laser. Avantageusement, la période intermédiaire correspond au moins à 5% de la première période de temps pendant laquelle la zone est soumise à l'action d'un faisceau ou de faisceaux lasers dans la première étape.

Selon une forme de réalisation possible, dans la deuxième étape, on soumet simultanément des parties distinctes de la zone respectivement à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus, et à l'action d'un faisceau laser pulsé focalisé, de manière à ce que chaque partie de la zone soit touchée par le faisceau de rayons lasers continu ou les faisceaux de rayons lasers continus, avant d'être touchée par le faisceau laser pulsé focalisé. Avantageusement, dans la deuxième étape, on soumet simultanément des parties distinctes de la zone respectivement à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus, et à l'action d'un faisceau laser pulsé focalisé, de manière à ce que chaque partie de la zone soit touchée par le faisceau de rayons lasers continus ou les faisceaux de rayons lasers continus, au

moins 0.05 seconde, de préférence au moins 0.1 seconde, avant d'être touchée par le faisceau laser pulsé focalisé. De façon avantageuse, chaque partie de la zone est touchée par le faisceau de rayons lasers continus ou les faisceaux de rayons lasers continus, au plus 1 seconde, de préférence au plus 0,5 seconde, avant d'être touchée par le faisceau laser pulsé focalisé. En d'autres termes, la période de temps comprise entre le moment de l'impact du faisceau laser continu sur une partie de la zone et le moment de l'impact du faisceau laser pulsé sur ladite partie de la zone est de préférence comprise entre 0.1 et 0,5 seconde.

Dans le procédé suivant l'invention, le faisceau de rayons laser focalisé pulsé touche la zone en des points avec une densité de puissance de plus de 500W, de préférence plus de 800W, par points d'impact. La puissance du laser pulsé nécessaire pour le procédé dépendra de l'épaisseur du verre.

Dans le procédé selon l'invention, on soumet avantageusement la zone à l'action d'un faisceau de rayon laser focalisé pulsé, dont on a réglé la fréquence de pulsation de manière à former une serie de points d'impact dans la zone de moins de 500µm, avantageusement de moins de 250 µm, de préférence de moins de 100µm, en particulier de moins de 50 µm de diamètre.

De façon avantageuse, on utilise dans la première étape un faisceau laser colimaté, dont la puissance est par exemple inférieure à 300W.

L'invention a encore pour objet une installation de décalottage en continu de pièces en verre pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention, ladite installation comprenant :

* un dispositif comportant un laser pour effectuer une opération de décalottage d'une pièce en verre formant un bord décalotté pour la pièce,
* un dispositif comportant un système d'entraînement pas à pas pour amener successivement les pièces en verre vers le dispositif de décalottage, et

* un système d'entraînement en rotation des pièces en verre autour d'un axe au moins lors de leur opération de décalottage. L'installation selon l'invention se caractérise en ce qu'elle comporte deux lasers, un premier formant un faisceau de rayons lasers continus, tandis que le second est un laser pulsé formant un faisceau laser pulsé focalisé.

Avantageusement, elle comporte au moins un déviateur pour diviser le faisceau de rayon laser continu sortant du premier laser en au moins en un premier et un deuxième faisceaux distincts, et des moyens pour diriger lesdits premier et deuxième faisceaux distincts respectivement vers une première et une deuxième zone de traitement, de manière à ce qu'une pièce à décalotter soit traitée par le premier faisceau dans la première zone, avant d'être transférée par le système d'entraînement pas à pas vers la deuxième zone où la pièce traitée par le premier faisceau est traitée par le deuxième faisceau. Le déviateur permet également de pouvoir utiliser un laser pour le traitement en parallèle de plusieurs pièces en verre.

Selon une autre forme de réalisation, elle comporte au moins un déviateur pour diviser le faisceau de rayon laser continu sortant du premier laser en au moins en un premier et un deuxième faisceaux distincts, et des moyens pour diriger lesdits premier et deuxième faisceaux distincts respectivement vers une première et une deuxième zone de traitement, de manière à ce qu'une pièce à décalotter soit traitée par le premier faisceau dans la première zone, avant d'être transférée par le système d'entraînement pas à pas vers la deuxième zone où la pièce traitée par le premier faisceau est traitée par le deuxième faisceau avant d'être traitée par le faisceau de rayon laser pulsé focalisé.

De préférence, l'installation suivant l'invention comporte des moyens pour régler la puissance du laser pulsé, la fréquence de pulsation du rayon laser pulsé, et la vitesse de rotation des pièces en verre à décalotter.

Dans des formes de réalisations possibles, l'installation peut comporter une station de refroidissement et/ou une station de flettage du bord décalotté de la pièce en verre et/ou une station de brûlage du bord décalotté de la pièce en verre.

Enfin l'invention a encore pour objet une pièce en verre présentant un bord décalotté, ledit bord étant adjacent d'une ligne constituée de points d'impact d'un rayon laser séparés les uns des autres ou correspondant au moins partiellement à une ligne constituée de points d'impact d'un rayon laser séparés les uns des autres, lesdits points d'impact ayant un diamètre de moins de 500µm, de préférence de moins de 250µm, en particulier de moins de 100µm, et plus particulièrement de moins de 50µm, et étant séparés successivement l'un de l'autre d'une distance inférieure à 2 mm, de préférence de moins de 1 mm, en particulier comprise entre 100µm et 800µm. Une telle pièce peut soit aisément être flettée, soit peut simplement subir un brûlage sans opération de flettage préalable.

Des exemples de réalisation de procédé de décalottage sont décrits ci-après, avec référence aux dessins ci-annexés. Dans ces dessins,

- la figure 1 montre schématiquement un verre à décalotter ;
- la figure 2 est une vue schématique d'une installation suivant l'invention ;
- la figure 3 est une vue à plus grande échelle et en coupe, montrant l'action du laser pulsé focalisé sur la pièce en verre ;
- les figures 4 et 5 sont des graphiques montrant la densité de puissance variable d'un rayon ou faisceau laser au cour du temps pour deux lasers pulsés focalisés différents.

EXEMPLE 1(Comparatif)

On a traité des verres à pied cylindrique présentant un bord évasé, un diamètre d'environ 7 cm et une épaisseur d'environ 2 mm au voisinage du bord à décalotter.

On a entraîné en rotation les verres à décalotter à une vitesse comprise entre 142 et 320 tours/minute.

Les verres en rotation ont été traités dans une première étape au moyen d'un faisceau laser sortant d'un collimateur, le diamètre du faisceau étant compris entre 4 et 5,5 mm, tandis que la puissance du faisceau était de 170 W. Lors de cette étape, le bord à décalotter a été chauffé. Cette opération de chauffage au laser a été effectuée en 5 secondes.

Après cette étape de chauffage au laser, les verres ont été soumis à une irradiation continue d'un rayon laser focalisé de puissance de 170 W.

Les résultats de décalottage obtenus dans cet exemple sont aléatoires et dépendent de la qualité du verre.

EXEMPLE 2 (Invention)

On a répété l'exemple 1, si ce n'est :

- que la première étape de chauffage a été opérée en deux périodes de 2,5 secondes, séparées l'une de l'autre par une pause de 0,8 seconde au cours de laquelle le verre n'est pas soumis à l'action d'un rayon laser,
- qu'on a soumis les verres chauffés dans la première étape à l'action d'un rayon laser focalisé pulsé, la fréquence de pulsation étant de 999 Hz, et
- qu'entre la première étape de chauffage du verre et l'étape de traitement au rayon laser focalisé pulsé, on ne soumet pas les verres à l'action d'un rayon laser pendant 0,8 seconde.

Les résultats de décalottage des verres obtenus par ce procédé sont excellents, et ce pour des vitesse de rotation des verres de 142 tours/minute, 200 tours/minute et 320 tours/minute. Dans l'étape d'irradiation des verres au moyen du rayon laser pulsé, on crée une série de défauts (points d'impact du rayon laser sur le verre) d'une profondeur de ± 60µm et de moins de 100µm de diamètre, lesdits défauts étant séparés l'un de l'autre d'une distance comprise entre 500µm et

1mm, cette distance dépendant de la vitesse de rotation des verres pour une fréquence déterminée de pulsation du laser.

Grâce à la zone de tension ou de traction créée lors de la première étape de chauffage, un ou des défauts se transforment en une fracture qui se propage alors de défaut en défaut, ou au voisinage des défauts, mais toujours dans ce cas dans la partie à décalotter ou la partie opposée à celle présentant un fond.

La figure 3 montre à plus grande échelle la série d'impacts ou micro perforations D sur la surface extérieure FE, la profondeur des défauts ou micro perforations ne correspondant qu'à une fraction de l'épaisseur E du verre.

La distance W entre deux impacts ou micro perforations successives est égale à environ 5 fois la profondeur d'une micro perforation.

Les figures 4 et 5 montrenet, en fonction du temps, la variation de densité de puissance ($W/mm^2$) d'un rayon ou faisceau émis par deux lasers pulsés et focalisés différents.

EXEMPLE 3 (invention)

On a répété le procédé de l'exemple 2 si ce n'est que la vitesse de rotation des verres était de 256 tours/minute et que l'on a traité des verres rentrant (du type à cognac).

Les résultats de décalottage sont excellents d'un point de vue qualité et quantité (pas de pertes sur un test de 34 verres).

La figure 1 montre schématiquement un verre décalotté obtenu dans cet exemple. Le verre évasé 1 est porté par son pied 2 (verre tourné vers le bas) lors du traitement. Lors du décalottage, la partie 3 tournée vers le bas B se détache du verre. Cette partie 3 s'étend entre deux extrémités ouvertes X,Y. Lors du décalottage, le verre et la partie 3 sont entraînés en rotation autour de leur axe de symétrie A. Le bord 4 du verre décalotté 1 correspond sensiblement à la ligne des

points d'impact du rayon laser pulsé. Les aspérités que présentent ce bord ont une hauteur réduite, de sorte qu'un flettage peu important est nécessaire pour obtenir un verre avec un bord supérieur parfait. Lors du flettage du verre, on a remarqué que le flettage était plus aisé.

EXEMPLE 4 (invention)

On a traité des verres à pied dont le bord supérieur circulaire a une épaisseur de 2.5mm et un diamètre de 90 mm.

le traitement des verres a été le suivant:

- vitesse de rotation des verres de 192 tours/minute
- premier traitement du bord au moyen d'un faisceau laser colimaté de 5mm de diamètre d'une puissance de 170 W, pendant 3,8 s
- pause pendant 0.8 s
- deuxième traitement du bord au moyen d'un faisceau laser colimaté de 5mm de diamètre d'une puissance de 170 W, pendant 3,8 s
- pause pendant 0.8 s
- traitement du bord au moyen d'un faisceau laser focalisé et pulsé, d'une puissance de 170 W et d'une fréquence de pulsation de 999Hz

Tous les verres traités ont été correctement décalottés.

Une installation pour la mise en oeuvre du procédé des exemples 2 et 3 est décrite dans la figure 2 ci-jointe.

Cette installation comprend :

* un dispositif 10 comportant des lasers 11,12,13,14 pour effectuer l'opération de décalottage d'une pièce en verre formant un bord décalotté pour la pièce,

* une bande transporteuse 15 comportant un système d'entraînement pas à pas à double indexage pour amener (flèche D) successivement les pièces en verre vers le dispositif de décalottage 10. ladite bande 15 portant les verres par leur pied, et
* un système (non montré) d'entraînement en rotation (flèche R) des pièces en verre autour d'un axe au moins lors de leur opération de décalottage. L'installation selon l'invention comporte plusieurs lasers. des lasers 11,12,13 produisant un faisceau de rayons lasers continus. tandis que les lasers 14 produisent un faisceau laser pulsé focalisé.

Les lasers 11,12,13 sont associés chacun à un déviateur 16 pour diviser le faisceau F de rayon laser continu sortant du laser en au moins en un premier et un deuxième faisceaux distincts F1,F2 . et des moyens 17 pour diriger lesdits premier et deuxième faisceaux distincts F1,F2 respectivement vers une première pièce et une deuxième pièce.

De préférence, l'installation suivant l'invention peut comporter en outre des moyens pour régler la puissance du laser pulsé. pour régler la position du rayon laser pulsé. la fréquence de pulsation du rayon laser pulsé, la vitesse de rotation des pièces en verre à décalotter. des moyens pour diriger le rayon laser pulsé dans un plan autre qu'un plan perpendiculaire à l'axe de rotation ou de symétrie de la pièce en verre.

Dans l'installation représentée. une zone des pièces en verre à décalotter est d'abord chauffée par le laser 13. ensuite transférée vers la zone d'action du laser 12. enfin traitée par le laser 12. Par après. la pièce est transférée dans la zone d'action des lasers 11 et 14.

Les pièces une fois décalottées sont soumises à un refroidissement par un ou plusieurs injecteurs d'air 18. Les pièces refroidies passent ensuite dans :
- une section de flettage ou de meulage 27 du bord des verres décalottés
- une section de lavage et de chanfreinage 28
- une section de lavage 29 et de meulage, et
- une section d'essorage 26.

L'installation montrée à la figure 2 est une installation à double indexage, c'est-à-dire avec traitement en parallèle de deux verres. L'installation aurait pu dans des formes de réalisation être à simple indexage, à triple indexage, etc.

Les lasers de chauffage peuvent avoir une puissance nominale de 500 W, voire plus. Le rayon sortant alors de ce laser est divisé en plusieurs sous faisceaux de puissance inférieure à 250 W. Les lasers pulsés ont avantageusement une puissance de l'ordre de 50 W, pour obtenir une densité de puissance au point d'impact de 1000W.

Le procédé selon l'invention et son installation permettent de traiter des verres de table de provenance diverse, à savoir :

* verre sodo-calcique, cristal au plomb, verre au baryum....
* verre soufflé bouche dans des unités de productions manuelles;
* verre soufflé automatiquement sur des machines soufflé-soufflé ou pressé-soufflé;
* verre pressé;
* verres de formes diverses et complexes (cylindriques, évasés, rentrants, circulaires, polygonaux, ...);

etc

L'installation suivant l'invention permet de faire varier la cadence de production de quelques pièces à la minute à 90 pièces à la minute, voire plus.

Le procédé suivant l'invention permet d'éviter tout contact mécanique lors de l'opération de décalottage.

# REVENDICATIONS

1 Procédé de décalotage de pièces en verre dans lequel on soumet les pièces en verre mise en rotation autour d'un axe à un traitement au moyen d'un rayon laser, caractérisé en ce que,

dans une première étape, on soumet une pièce à décalotter en rotation à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus

* de manière à définir sur la pièce à décalotter une zone continue touchée par le ou lesdits faisceaux lasers continus, et

* de manière à ce que ledit ou lesdits faisceaux touchent une ou des parties de ladite zone avec une densité de puissance par unité de surface inférieure à 30W/mm$^2$, et en ce que,

dans une deuxième étape, pendant sensiblement une rotation de la pièce à décalotter ou pendant au moins une rotation de la pièce à décalotter, on soumet la zone qui a été soumise dans la première étape à l'action d'un ou de faisceaux de rayons lasers continu, à l'action d'au moins un faisceau laser pulsé focalisé d'une puissance inférieure à 250W de manière à former une série de points successifs distants l'un de l'autre, ladite série définissant une ligne sensiblement continue dans ladite partie, le décalottage s'effectuant sensiblement le long de ladite ligne.

2 Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on contrôle la pulsation du faisceau laser dans la deuxième étape et/ou la vitesse de rotation de la pièce à décalotter, de manière à ce que deux points d'impact successifs du ou des faisceaux pulsés sont distants l'un de l'autre d'une distance inférieure à 2 mm, de préférence inférieure à 1 mm.

3 Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on contrôle la pulsation du ou des faisceaux lasers pulsés dans la deuxième étape et/ou la vitesse de rotation de la pièce à décalotter, de manière à ce que deux points d'impact successifs du ou des faisceaux sur la pièce à décalotter sont distants l'un de l'autre d'une distance comprise entre 10µm et 1 mm, de préférence entre 100µm et 800µm.

4 Procédé suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans la première étape, pendant au moins 3 rotations, de préférence au moins 5 rotations de la pièce à décalotter, on soumet la zone à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus de manière à ce que lesdits faisceaux touchent ladite zone en une ou des parties avec une densité de puissance par unité de surface inférieure à 25W/mm².

5 Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, dans la première étape, pendant au moins 3 rotations, de préférence au moins 5 rotations de la pièce à décalotter, on soumet la zone à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus de manière à ce que lesdits faisceaux touchent ladite zone en une ou des parties avec une densité de puissance par unité de surface comprise entre 5W/mm² et 20W/mm².

6 Procédé suivant l'une quelconque des revendication 1 à 5, caractérisé en ce qu'on contrôle la pulsation du faisceau laser de manière à ce que la fréquence de pulsation est comprise entre 500 et 1500 Hz, en particulier entre 800 et 1200 Hz.

7 Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans la première étape, on soumet une zone de 2 à 8 mm de largeur à l'action d'un ou de faisceaux lasers.

8 Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'entre la première étape et la deuxième étape, on ne soumet pas pendant une période de temps déterminé, la zone à l'action d'un faisceau laser.

9 Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce qu'entre la première étape et la deuxième étape, on ne soumet pas la zone à l'action d'un faisceau laser pendant une période de temps correspondant au moins à 5% de la période de temps pendant laquelle la zone est soumise à l'action d'un faisceau ou de faisceaux lasers dans la première étape.

10 Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que dans la première étape, on soumet la zone à l'action d'un ou de faisceaux laser pendant au moins une première et une deuxième périodes de temps distinctes, et en ce qu'on ne soumet pas la zone à l'action d'un faisceau laser pendant une période de temps intermédiaire entre les périodes de traitement au moyen d'un ou de faisceaux laser.

11. Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce caractérisé en ce que la période intermédiaire correspond au moins à 5% de la première période de temps pendant laquelle la zone est soumise à l'action d'un faisceau ou de faisceaux lasers dans la première étape.

12. Procédé suivant l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que dans la deuxième étape, on soumet simultanément des parties distinctes de la zone respectivement à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus, et à l'action d'un faisceau laser pulsé focalisé, de manière à ce que chaque partie de la zone soit touchée par le faisceau de rayons lasers continu ou les faisceaux de rayons lasers continus, avant d'être touchée par le faisceau laser pulsé focalisé.

13 Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que dans la deuxième étape, on soumet simultanément des parties distinctes de la zone respectivement à l'action d'un faisceau de rayons lasers continu ou à des faisceaux de rayons lasers continus, et à l'action d'un faisceau laser pulsé focalisé, de manière à ce que chaque partie de la zone soit touchée par le faisceau de rayons lasers continus ou les faisceaux de rayons lasers continus, au moins 0,05 seconde, de préférence au moins 0,1 seconde, avant d'être touchée par le faisceau laser pulsé focalisé.

14 Procédé suivant l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que le faisceau de rayons laser focalisé pulsé touche la zone en des points avec une densité de puissance de plus de 500W, de préférence plus de 800W, par points d'impact.

15 Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce qu'on soumet la zone à l'action d'un faisceau de rayon laser focalisé pulsé, et en ce qu'on règle la fréquence de pulsation du faisceau laser de manière à former une série de points d'impact dans la zone de moins de 100µm, de préférence de moins de 50µm de diamètre.

16 Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que dans la première étape, on soumet la pièce à décalotter à l'action d'au moins un faisceau de rayons laser continu colimaté.

17 Installation de décalottage en continu de pièces en verre pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, ladite installation comprenant :

* un dispositif comportant un laser pour effectuer une opération de décalottage d'une pièce en verre formant un bord décalotté pour la pièce,

* un dispositif comportant un système d'entraînement pas à pas pour amener successivement les pièces en verre vers le dispositif de décalottage, et
* un système d'entraînement en rotation des pièces en verre autour d'un axe au moins lors de leur opération de décalottage,

caractérisée en ce qu'elle comporte au moins deux lasers, au moins un premier émettant un faisceau de rayons lasers continus, tandis qu'au moins un deuxième est un laser pulsé émettant un faisceau laser pulsé focalisé.

18 Installation suivant la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un déviateur pour diviser le faisceau de rayon laser continu sortant d'un premier laser en au moins en un premier et un deuxième faisceaux distincts, et des moyens pour diriger lesdits premier et deuxième faisceaux distincts respectivement vers une première et une deuxième zone de traitement, de manière à ce qu'une pièce à décalotter soit traitée par le premier faisceau dans la première zone, avant d'être transférée par le système d'entraînement pas à pas vers la deuxième zone où la pièce traitée par le premier faisceau est traitée par le deuxième faisceau.

19 Installation suivant la revendication 17, caractérisée en ce qu'elle comporte au moins un déviateur pour diviser le faisceau de rayon laser continu sortant d'un premier laser en au moins en un premier et un deuxième faisceaux distincts, et des moyens pour diriger lesdits premier et deuxième faisceaux distincts respectivement vers une première et une deuxième zone de traitement, de manière à ce qu'une pièce à décalotter soit traitée par le premier faisceau dans la première zone, avant d'être transférée par le système d'entraînement pas à pas vers la deuxième zone où la pièce traitée par le premier faisceau est traitée par le deuxième faisceau avant d'être traitée par le faisceau de rayon laser pulsé focalisé.

20 Installation suivant l'une des revendications 17 à 19, caractérisée en ce qu'elle comporte des moyens pour régler la puissance du laser pulsé, la fréquence

de pulsation du rayon laser pulsé, et la vitesse de rotation des pièces en verre à décalotter.

21 Installation suivant l'une des revendications 16 à 20, caractérisée en ce qu'elle comporte une station de refroidissement des pièces en verre décalottées.

22 Installation suivant l'une des revendications 16 à 21, caractérisée en ce qu'elle comporte une station de flettage du bord décalotté de la pièce en verre.

23 Installation suivant la revendication 22, caractérisée en ce qu'elle comporte en outre une station de brûlage du bord décalotté de la pièce en verre.

24 Pièce en verre présentant un bord décalotté, ledit bord étant adjacent d'une ligne constituée de points d'impact d'un rayon laser séparés les uns des autres ou correspondant au moins partiellement à une ligne constituée de points d'impact d'un rayon laser séparés les uns des autres, lesdits points d'impact ayant un diamètre de moins de 500µm, de préférence de moins de 250µm, et étant séparés successivement l'un de l'autre d'une distance inférieure à 2 mm, de préférence de moins de 1 mm.

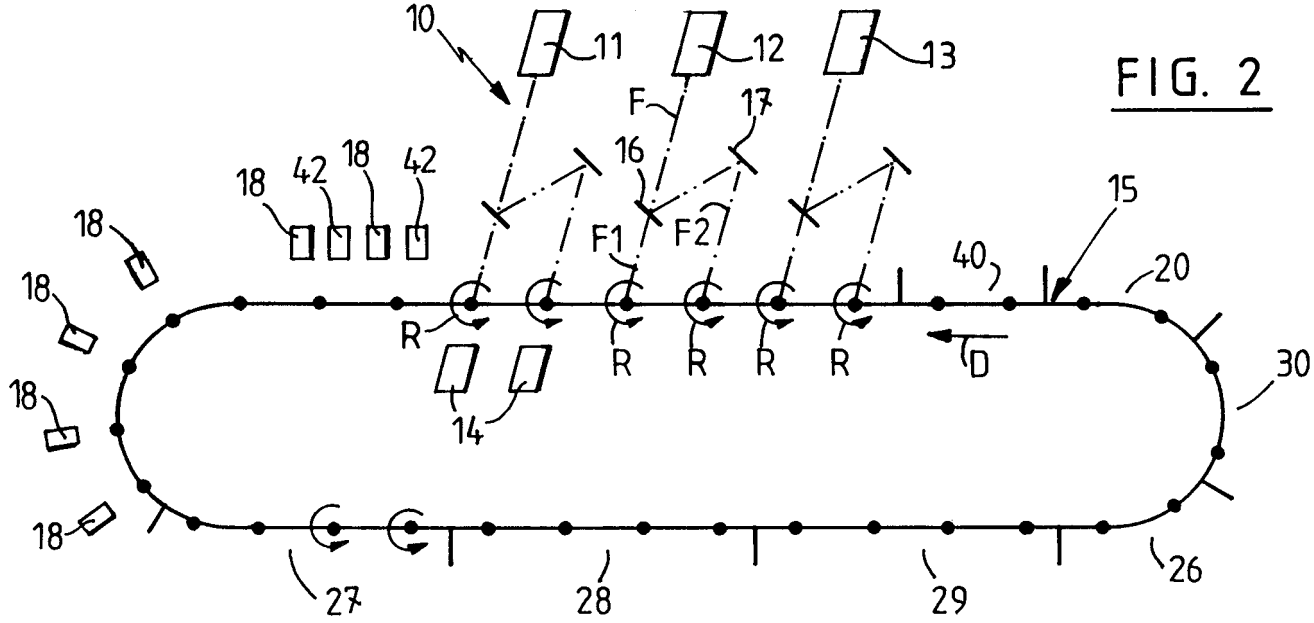

10
11
12
13
F
17
16
18
42
18
42
18
F1
F2
15
40
20
R
R
R
R
R
D
30
14
27
28
29
26

FIG. 2

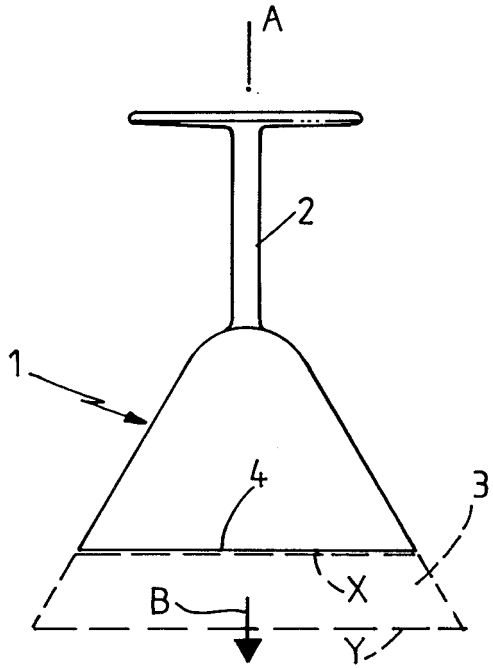
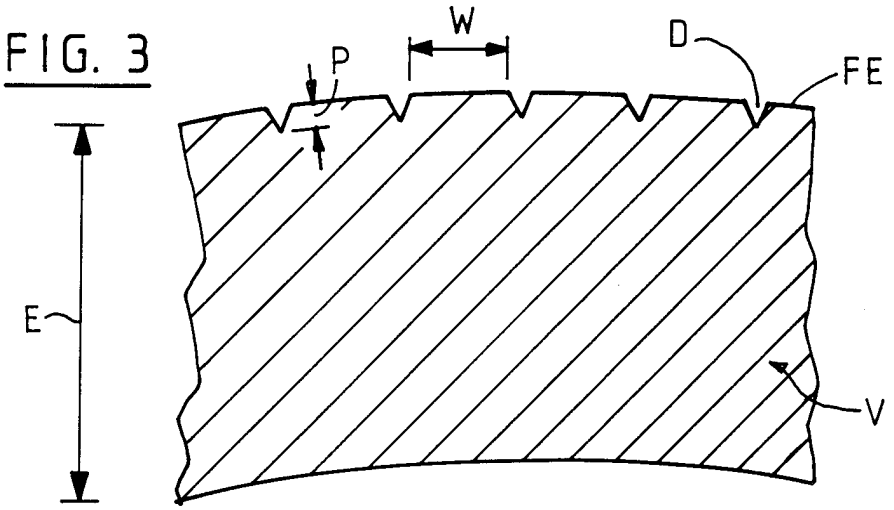

A
2
1
4
3
X
B
Y

FIG. 1

FIG. 3



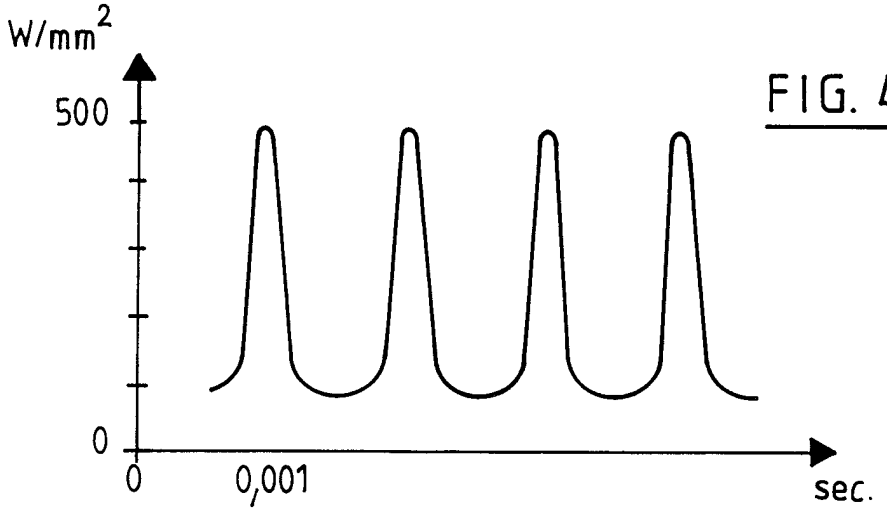




FIG. 4

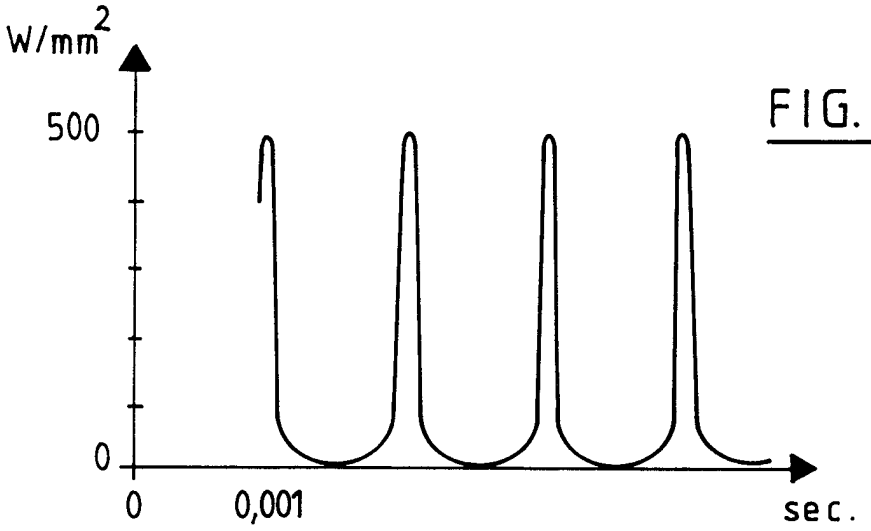



FIG. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/BE 98/00085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C03B33/095 B23K26/00

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 6 C03B B23K

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | DE 44 11 037 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 October 1994 see the whole document --- | 1-24 |
| Y | DE 44 34 648 A (GLASWERKE H.UND KL.RITZENHOFF GMBH) 4 April 1996 see the whole document --- | 1-24 |
| Y | DE 25 21 612 A (JAMES A.JOBLING&COLTD.) 4 December 1975 see the whole document --- | 1-24 |
| A | DE 43 05 106 A (FRAUNHOFER -GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHING) 25 August 1994 see the whole document --- | 1,17,24 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] 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 |
|---|---|
| 8 September 1998 | 17/09/1998 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Van den Bossche, W |

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/BE 98/00085

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category ° | Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | DE 43 05 107 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 25 August 1994 see the whole document --- | 1,17,24 |
| A | US 4 146 380 A (CAFFARELLA) 27 March 1979 see the whole document --- | 1,17,24 |
| A | WO 92 15534 A (ETABLISSEMENTS BIEBUYCK) 17 September 1992 see the whole document --- | 1-24 |
| A | FR 2 376 828 A (ILK) 4 August 1978 see the whole document ----- | 1-24 |

1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...ormation on patent family members

Inter nal Application No
PCT/BE 98/00085

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| DE 4411037 A | 06-10-1994 | WO 9422778 A | 13-10-1994 |
| | | EP 0738241 A | 23-10-1996 |
| DE 4434648 A | 04-04-1996 | NONE | |
| DE 2521612 A | 04-12-1975 | GB 1484724 A | 01-09-1977 |
| | | US 4044936 A | 30-08-1977 |
| DE 4305106 A | 25-08-1994 | NONE | |
| DE 4305107 A | 25-08-1994 | NONE | |
| US 4146380 A | 27-03-1979 | US 4045201 A | 30-08-1977 |
| | | DE 2730138 A | 16-02-1978 |
| | | FR 2358012 A | 03-02-1978 |
| | | JP 53044997 A | 22-04-1978 |
| | | JP 53108678 A | 21-09-1978 |
| | | JP 53067272 A | 15-06-1978 |
| | | JP 53067273 A | 15-06-1978 |
| | | LU 77720 A | 07-10-1977 |
| | | NL 7707663 A | 11-01-1978 |
| WO 9215534 A | 17-09-1992 | BE 1004651 A | 05-01-1993 |
| | | AT 126502 T | 15-09-1995 |
| | | CZ 9301827 A | 14-02-1996 |
| | | DE 69204158 D | 21-09-1995 |
| | | EP 0574422 A | 22-12-1993 |
| | | HU 67204 A,B | 28-02-1995 |
| | | JP 6509538 T | 27-10-1994 |
| | | PL 169033 B | 31-05-1996 |
| | | SK 95393 A | 02-02-1994 |
| | | US 5480467 A | 02-01-1996 |
| FR 2376828 A | 04-08-1978 | DE 2700487 A | 13-07-1978 |
| | | BE 862740 A | 02-05-1978 |
| | | CS 207495 B | 31-07-1981 |
| | | DD 133658 A | 17-01-1979 |
| | | GB 1593611 A | 22-07-1981 |
| | | JP 53089093 A | 05-08-1978 |
| | | US 4185419 A | 29-01-1980 |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/BE 98/00085

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**
CIB 6 C03B33/095 B23K26/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

**B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE**

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 C03B B23K

Documentation consultée autre que la documentationminimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| X | DE 44 11 037 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 octobre 1994 voir le document en entier | 1-24 |
| Y | DE 44 34 648 A (GLASWERKE H.UND KL.RITZENHOFF GMBH) 4 avril 1996 voir le document en entier | 1-24 |
| Y | DE 25 21 612 A (JAMES A.JOBLING&COLTD.) 4 décembre 1975 voir le document en entier | 1-24 |
| A | DE 43 05 106 A (FRAUNHOFER -GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHING) 25 août 1994 voir le document en entier | 1,17,24 |

-/--

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

° Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendcation de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale |
|---|---|
| 8 septembre 1998 | 17/09/1998 |

| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale | Fonctionnaire autorisé |
|---|---|
| Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Van den Bossche, W |

1

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/BE 98/00085

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents | no. des revendications visées |
|---|---|---|
| A | DE 43 05 107 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 25 août 1994 voir le document en entier | 1,17,24 |
| A | US 4 146 380 A (CAFFARELLA) 27 mars 1979 voir le document en entier | 1,17,24 |
| A | WO 92 15534 A (ETABLISSEMENTS BIEBUYCK) 17 septembre 1992 voir le document en entier | 1-24 |
| A | FR 2 376 828 A (ILK) 4 août 1978 voir le document en entier | 1-24 |

1

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem Internationale No
PCT/BE 98/00085

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|---|---|---|
| DE 4411037 A | 06-10-1994 | WO 9422778 A | 13-10-1994 |
| | | EP 0738241 A | 23-10-1996 |
| DE 4434648 A | 04-04-1996 | AUCUN | |
| DE 2521612 A | 04-12-1975 | GB 1484724 A | 01-09-1977 |
| | | US 4044936 A | 30-08-1977 |
| DE 4305106 A | 25-08-1994 | AUCUN | |
| DE 4305107 A | 25-08-1994 | AUCUN | |
| US 4146380 A | 27-03-1979 | US 4045201 A | 30-08-1977 |
| | | DE 2730138 A | 16-02-1978 |
| | | FR 2358012 A | 03-02-1978 |
| | | JP 53044997 A | 22-04-1978 |
| | | JP 53108678 A | 21-09-1978 |
| | | JP 53067272 A | 15-06-1978 |
| | | JP 53067273 A | 15-06-1978 |
| | | LU 77720 A | 07-10-1977 |
| | | NL 7707663 A | 11-01-1978 |
| WO 9215534 A | 17-09-1992 | BE 1004651 A | 05-01-1993 |
| | | AT 126502 T | 15-09-1995 |
| | | CZ 9301827 A | 14-02-1996 |
| | | DE 69204158 D | 21-09-1995 |
| | | EP 0574422 A | 22-12-1993 |
| | | HU 67204 A,B | 28-02-1995 |
| | | JP 6509538 T | 27-10-1994 |
| | | PL 169033 B | 31-05-1996 |
| | | SK 95393 A | 02-02-1994 |
| | | US 5480467 A | 02-01-1996 |
| FR 2376828 A | 04-08-1978 | DE 2700487 A | 13-07-1978 |
| | | BE 862740 A | 02-05-1978 |
| | | CS 207495 B | 31-07-1981 |
| | | DD 133658 A | 17-01-1979 |
| | | GB 1593611 A | 22-07-1981 |
| | | JP 53089093 A | 05-08-1978 |
| | | US 4185419 A | 29-01-1980 |