

Brevet N°
du 20.1.1981
Titre délivré : **4 JUIN 1981**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

LL-3039/PA/ing



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

La soc.dite: JENAer GLASWERK SCHOPT & GEN, Hattenbergstr. 10, D-6500 Mainz, R.F.A. (1)

représentée par MM.E.Meyers et E.T.Freylinger, ing.cons.en propr.ind. (2)
46,rue du Cimetière,Luxembourg,agissant en qualité de mandataires

dépose(nt) ce vingt janvier mil neuf cent quatre-vingt-un (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant : (4)
Verfahren zum thermischen Vorspannen von Gläsern

2. la délégation de pouvoir, datée de le
1.Werner Kieffer, Jupiterweg 19, 6500 Mainz, R.F.A. en deux exemplaires;
2.Klaus Stetter, Neue Strasse 45, 8521 Mührendorf, R.F.A. en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le
déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) **Mainz** (5) (sont) :
allemande

huit janvier mil neuf cent quatre-vingt-un
revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de (6)
brevet déposée(s) en (7) **Allemagne Fédérale**
le **vingt-et-un janvier mil neuf cent quatre-vingts** sous le (8)
No P 30 01 944.4

au nom de la déposante (9)
élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg (10)
46, rue du Cimetière
sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à (11)
Le **un des mandataires** mois.

E. Meyers

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

20.1.1981

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
p. d.

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu d'être représenté par un agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet certifié d'adoption, modèle d'utilité — (7) pays — (8) date — (9) déposant original — (10) adresse — (11) date de dépôt

3
Prioritätsbeanspruchung einer
Patentanmeldung eingereicht in
Deutschland am 21.1.1980 unter
Nr P 30 01 944.4

BL-3039

P A T E N T A N M E L D U N G
=====

JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN
Hattenbergstr. 10
6500 Mainz
Deutschland

Verfahren zum thermischen Vorspannen von Gläsern
=====

3

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vorspannen von Glas.

Das thermische Vorspannen von Glas besteht bekanntlich aus einem Aufheizprozeß und einem Abkühlprozeß.

Bei Glasscheiben kann die Aufheizung sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Lage erfolgen. Die maximale Aufheiztemperatur wird durch die Deformation der Scheibe bedingt. Sie liegt daher meist unterhalb der Erweichungstemperatur des Glases ($10^{6,6}$ Pa x s, vorzugsweise unterhalb der Temperatur für eine Glasviskosität von 10^8 Pa x s). Die minimale Aufheiztemperatur wird durch die gewünschte Vorspannung und durch die Ausbildung von Rissen während des Abschreckens bestimmt. Mit steigender Aufheiztemperatur nimmt die Vorspannung bis zu einem Sättigungswert zu. Liegt die Aufheiztemperatur zu niedrig, dann kann es bereits während des Abschreckprozesses zu Rissen in der Oberfläche des Glases kommen.

Die waagerechten Aufheizöfen haben den Vorteil, daß ein hoher Durchsatz bei geringem Personalaufwand erzielt wird und die Glasscheiben keine Längeneindrücke besitzen, die eine mechanische Schwachstelle darstellen.

Für Glas mit einem Wärmespannungsfaktor $\mathcal{P} \gg 0,5$ N/(mm²K) und einer Glasdicke ≥ 5 mm reicht zum Vorspannen ein Anblasen mit Preßluft aus. Als Wärmespannungsfaktor \mathcal{P} gilt das Verhältnis $\mathcal{L} \cdot E / (1 - \mu)$ N/(mm²K), wobei \mathcal{L} der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient (K⁻¹) zwischen 20 und 300°C, E der Elastizitätsmodul (N/mm²) und μ die Poissonsche Zahl des Glases sind. Für Gläser mit einer Wandstärke < 5 mm Dicke oder mit einem Wärmespannungsfaktor $\mathcal{P} < 0,5$ N/(mm²K) reicht das Abschrecken mit Luft zur Erzielung einer ausreichenden Vorspannung nicht mehr aus.

Besonders für das Vorspannen von dünnem (0,5 bis 3,5 mm) Natrium-Silicat-Glas ($\alpha_{20-300} > 8,5 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) wurde eine Vielzahl von Vorspannungsverfahren entwickelt. Beispielsweise kann zur Erzielung einer rascheren Abkühlung das Glas mit einer Flüssigkeit angesprüht oder in eine Flüssigkeit eingetaucht werden. Sowohl zum Sprühen als auch zum Tauchen werden vorzugsweise organische Flüssigkeiten verwendet. In der US-PS 3 186 816 wird darauf hingewiesen, daß bei dem Tauchverfahren Wasser, Methanol, Glykol und Glycerin als Abschreckflüssigkeit ungeeignet sind, da bei dem Verfahren die sich bildende Dampfschicht und nicht die umgebende Flüssigkeit das wirksame Abschreckmittel sind. Bei der Verwendung von Wasser wird der sich bildende Wasserdampfmantel nicht lange genug aufrecht erhalten bis das Glas ausreichend tief abgekühlt ist, um einen direkten Kontakt mit dem Wasser auszuhalten. Beim Abschrecken durch Tauchen wurden auch Mischungen zweier organischer Flüssigkeiten zur Erhöhung der Vorspannung eingesetzt (DE-OS 1 596 712).

Es wurde auch bereits versucht, Glas mit einem Wärmespannungsfaktor von 0,2 bis 0,5 N/(mm²K) in Mineralölen und Salzschnmelzen vorzuspannen (1). Rißfreie Proben wurden dabei erst bei Aufheiztemperaturen nahe oder oberhalb der Erweichungstemperatur erhalten. Diese hohen Aufheiztemperaturen sind wegen Deformationsgefahr für die Praxis unbrauchbar.

Die Rißbildung beim Vorspannen in Flüssigkeiten tritt besonders an der Kante auf, die zuerst in die Flüssigkeit eintaucht. Dies wird auf hydrodynamische Vorgänge an der eintauchenden Kante zurückgeführt (DE-OS 2 238 645).

(1) Gora, P., Kiefer W., Sack W. und Seidel H.: "Thermisches Vorspannen von Spezialgläsern durch Abschrecken in Mineralölen und geschmolzenen Salzen". Glastechn. Ber. 50 (1977), Nr. 12; S. 319-327

Neben dem Eintauchen in Flüssigkeiten wird auch das Sprühen mit Flüssigkeiten durchgeführt. In erster Linie werden hierfür organische Flüssigkeiten eingesetzt. Bei Verwendung von Wasser als Sprühmittel entstehen aufgrund der starken Kühlwirkung Oberflächenrisse oder die Gläser zerspringen. Nur wenn das Wasser in feinverteiltem Zustand und in geringen Mengen auf die Glasoberfläche auftritt und dort sofort verdampft, können Risse vermieden werden.

Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen durch Anblasen mit Luft (DD-PS 74 326) oder Ansprühen mit einer Flüssigkeit (US-PS 3 706 544) eine Vorkühlung erfolgt, bevor die endgültige Abschreckung in einer organischen Flüssigkeit stattfindet.

Mit den bisher beschriebenen Verfahren ist es nicht möglich, dünnes (≤ 5 mm) Glas mit einem niedrigen Wärmespannungsfaktor ($\sigma < 0,5$ N/(mm²K)) so hoch vorzuspannen, daß es bei mechanischer Zerstörung in feine Krümel zerfällt. Gerade für solche vorgespannten Gläser besteht aber ein zunehmendes Bedürfnis. Solche Gläser könnten beispielsweise als Brandschutz-Sicherheitsgläser eingesetzt werden, da sie sowohl die Eigenschaften von gegen Feuer widerstandsfähigen Verglasungen nach DIN 4102 als auch die von Sicherheitsgläsern besitzen würden.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein Verfahren zum thermischen Vorspannen von Gläsern, mit dem auch dünne Gläser mit niedrigem Wärmespannungsfaktor hoch vorgespannt werden können.

Es wurde nun entgegen den bisher bekannten Erfahrungen gefunden, daß sich dünne Gläser und Gläser mit kleinem Wärmespannungsfaktor ($\sigma \leq 0,5$ N/(mm²K)) durch Eintauchen in Wasser sehr gut thermisch vorspannen lassen, wenn das Glas kurzzeitig in einer über dem Wasser befindlichen organischen Flüssigkeit vorgekühlt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Glas, z.B. dann, wenn es sich um eine Scheibe handelt, sowohl senkrecht als auch waagrecht aufgeheizt werden. Beim senkrechten Aufheizen müssen nicht unbedingt spitze Zangen verwendet werden, da die Zangen vor dem Eintauchen gelöst werden können. Bei einer senkrechten Aufheizung kann entweder das Tauchbad angehoben oder die Scheibe abgesenkt werden. Das Tauchbad kann in diesem Falle sowohl neben dem Ofen als auch unter der letzten Aufheizkammer angeordnet sein. Die Verweilzeit des Glases in der Flüssigkeit niedriger Dichte kann durch die Absenkgeschwindigkeit und die Höhe der Flüssigkeit eingestellt werden.

Bei einer waagerechten Aufheizung befindet sich das Härtebad im Anschluß an den Ofen. Die Scheiben können dann beispielsweise über Rollen durch das Medium geringer Dichte in das Medium hoher Dichte überführt werden. Der Gleitwinkel und die Höhe der Flüssigkeit niedriger Dichte bestimmen die Aufenthaltsdauer in der Flüssigkeit niedriger Dichte.

Oberflächenrisse, die durch die Reibung der Glasoberfläche mit den Transportrollen beim schnellen Ausfahren der Scheibe aus dem Ofen entstehen, können vermieden werden, indem die Rollengeschwindigkeit dem Gleitwinkel angepaßt wird.

Das Tauchbad kann im oberen Teil in ein Eintauch- und Entnahmeteil getrennt werden. Die Flüssigkeit niedriger Dichte befindet sich dann nur im Eintauchteil. Im Entnahmeteil kann die Flüssigkeit höherer Dichte mit einer spezifisch leichteren, nicht mischbaren Flüssigkeit überschichtet werden, die zur Reinigung der Scheiben geeignet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht darauf, daß in der Flüssigkeit mit der höheren Dichte ein höherer Wärmeübergang zwischen Glas und Flüssigkeit besteht als in der Flüssigkeit mit der niedrigen Dichte.

Als Flüssigkeit hoher Dichte werden vorzugsweise Wasser oder wässrige Lösungen verwendet.

Als Flüssigkeit niedriger Dichte werden vorzugsweise organische Flüssigkeiten, wie z.B. handelsübliche Härteöle oder Silikonöle verwendet.

Die Leistungsfähigkeit organischer Flüssigkeiten, wie z.B. von Härteölen ist aus der Patentliteratur bekannt. Die maximale Temperaturdifferenz, die in organischen Flüssigkeiten erzeugt werden kann, ist im wesentlichen abhängig von der Glastemperatur und -dicke sowie der Temperatur, Viskosität, Dichte und Wärmeleitung der Flüssigkeit. Durch Zugabe von leichter siedenden organischen Flüssigkeiten läßt sich die Effektivität des Öls erhöhen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind solche Zusätze ebenfalls möglich, solange sie nicht in der Flüssigkeit höherer Dichte stark löslich sind.

Der Flüssigkeit mit der höheren Dichte, wie z.B. Wasser, können ebenfalls organische Lösungsmittel beigemischt werden. Diese organischen Lösungsmittel müssen sich in der Flüssigkeit höherer Dichte lösen, nicht jedoch in der Flüssigkeit niedriger Dichte. Diese organischen Lösungsmittel sollten einen niedrigeren Siedepunkt aufweisen als die Flüssigkeit hoher Dichte. Durch die Beimischung der organischen Lösungsmittel wird der Wärmeentzug in der Flüssigkeit hoher Dichte herabgesetzt und somit abgemildert. Als organische Lösungsmittel können beispielsweise Methanol und Äthanol eingesetzt werden.

Es ist zweckmäßig, die beiden Flüssigkeiten durch zwei getrennte mit geeigneten Filtern und Wärmeaustauschern versehene Umwälzanlagen strömen zu lassen, um vor allem im Öl thermische Zersetzungsprodukte zu entfernen und die Temperaturen des Bades konstant zu halten. Das Bad kann zum Schutze der Flüssigkeit niedriger Dichte mit einem Inertgas überschichtet werden.

Ein wesentlicher Vorteil des beanspruchten Verfahrens liegt darin, daß zur Steuerung des Wärmeentzugs eine Vielzahl von Parametern zur Verfügung steht.

Neben den bekannten Parametern der organischen, spezifisch leichteren Flüssigkeit, wie Temperatur, Viskosität, Verdampfung leicht flüchtiger Bestandteile, kommen bei dem beanspruchten Verfahren noch die Verweilzeit in der Flüssigkeit niedriger Dichte und der Aufbau einer vorübergehenden Dampfschicht durch Zugabe niedriger siedender Flüssigkeiten zu der Flüssigkeit hoher Dichte hinzu.

Aufgrund dieser Parameter läßt sich der Wärmeentzug beim Abschreckvorgang besser steuern und somit eine wesentlich höhere Vorspannung erzeugen.

So lassen sich nach den beanspruchten Verfahren sogar 2 bis 3 mm dicke Glasgegenstände aus einem Glas, das einen Wärmespannungsfaktor von $0,25 \text{ N}/(\text{mm}^2\text{K})$ besitzt, so hoch vorspannen, daß es bei seiner mechanischen Zerstörung in feine Krümel zerfällt.

Das beanspruchte Verfahren kann auch zum thermischen Vorspannen von dünnen Hohlgläsern eingesetzt werden. In diesem Falle wird der Hohlglasbehälter mit der Flüssigkeit niedriger Dichte gefüllt und in die Flüssigkeit hoher Dichte abgesenkt.

- 2 -

Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens liegt in seiner leichten technologischen Handhabbarkeit.

Während zum Vorspannen dünner Gläser bisher dem Ölbad leicht siedende Flüssigkeiten, wie z.B. CCl_4 beigegeben werden mußten, kann auf diese z.T. giftige Beimischungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren verzichtet werden.

Es sei noch einmal erwähnt, daß die Zumischung leichter siedender Flüssigkeiten auch bei dem beanspruchten Verfahren grundsätzlich möglich ist, jedoch in den meisten Fällen nicht nötig ist.

Ein wesentlicher Vorteil des Verfahrens sind auch die geringen Herstellungskosten, da der Wärmeentzug bereits durch Öl und Wasser erfolgen kann.

Obwohl die Reaktionen, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren im einzelnen ablaufen, nicht vollständig aufgeklärt sind, läßt sich der positive Ablauf des Abschreckvorganges wie folgt vorstellen: Beim thermischen Vorspannen sind stets zwei Vorgänge zu beachten. Zum einen ist dies die Erzeugung einer möglichst hohen Druckvorspannung und zum anderen die Vermeidung von Rissen an der Glasoberfläche. Für eine vorgegebenes Glas ist die erzeugte Druckvorspannung umso größer, je größer die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen Glasoberfläche und Glasinnerem zu dem Zeitpunkt ist, zu dem das Glasinnere die Einfriertemperatur erreicht. Je nach der Geschwindigkeit des Abkühlvorganges liegt diese Einfriertemperatur mehr oder weniger oberhalb der Transformationstemperatur nach DIN 52324.

Die Neigung zur Rißbildung wird umso größer, je höher die Temperaturdifferenz (ΔT) zwischen Glasoberfläche und Glasinnerem noch ansteigt, nachdem die Glasoberfläche die Einfriertemperatur durchlaufen hat. Zur

Vermeidung von Rissen ist es daher vorteilhaft, eine möglichst große Temperaturdifferenz zwischen Glasoberfläche und Glasinnerem zu erzeugen, bevor die Glasoberfläche die Einfriertemperatur erreicht, denn diese Temperaturdifferenz bewirkt noch keine wesentliche Zugspannung in der Glasoberfläche. Diese Temperaturdifferenz wird umso größer, je größer die Temperaturdifferenz zwischen Einfriertemperatur und Aufheiztemperatur und je rascher die Abkühlung der Glasoberfläche im Vergleich zum Glasinneren ist. Im allgemeinen ist der Aufheiztemperatur durch die Deformation des Glasartikels eine Grenze gesetzt.

Vom Blickpunkt der Druckspannungserzeugung her soll die maximale Temperaturdifferenz zwischen Oberflächenschicht und Glasinnerem herrschen, wenn das Glasinnere die Einfriertemperatur erreicht. Eine weitere Erhöhung der Temperaturdifferenz, nachdem das Glasinnere die Einfriertemperatur erreicht hat, bewirkt keine Erhöhung der Druckspannung mehr, wohl aber eine verstärkte Neigung zur Ribbildung. Wird zur Vermeidung der Ribbildung die Aufheiztemperatur erhöht, dann kann die maximale Temperaturdifferenz zwischen Oberflächenschicht und Glasinnerem bereits überschritten sein, bevor das Glasinnere die Einfriertemperatur erreicht hat.

Für die folgenden Betrachtungen wird der Einfachheit halber als Flüssigkeit niedriger Dichte Öl und als Flüssigkeit hoher Dichte Wasser eingesetzt.

Beim Abschrecken von heißem Glas in Wasser bildet sich zunächst ein Dampfmantel aus, der ein rasches Abkühlen des Glases zunächst verhindert. Sobald die Wärmeabfuhr aus dem Glasinneren nicht mehr ausreicht, um den Dampfmantel aufrecht zu erhalten, bricht dieser zusammen und das Glas kühlt sehr rasch ab. Die maximale Temperaturdifferenz zwischen Glasoberfläche und Glasinnerem wird erst erreicht,

wenn das Glasinnere bereits unter die Einfriertemperatur abgekühlt ist, d.h. die Temperaturdifferenz zwischen Glasoberfläche und Glasinnerem nimmt noch sehr stark zu, nachdem die Glasoberfläche die Einfriertemperatur durchlaufen hat.

Beim Eintauchen von Glas in Öl wird dem Glas die Wärme gleichmäßig entzogen, d.h. die Temperaturdifferenz durchläuft ein Maximum und nimmt wieder ab. Die maximale Temperaturdifferenz, die erzeugt werden kann, ist abhängig von der Aufheiztemperatur, der Glasdicke, der Öltemperatur und dem Öl selbst. Da sich das Öl nahe der Glasoberfläche sehr stark aufheizt, reicht die Wärmeabfuhr nicht aus, um beispielsweise extrem dünnes Glas ≤ 2 mm oder Glas mit niedrigem Wärmespannungsfaktor ausreichend hoch vorzuspannen.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird dem Glas die Wärme zunächst durch Eintauchen in Öl entzogen. Sobald das Öl in der Nähe der Glasoberfläche sich zu erwärmen beginnt und sich der Wärmeentzug verlangsamt, wird das Glas in das darunter befindliche Wasser überführt. Im Wasser erfolgt wieder ein rascher Wärmeentzug. Da dem Glas im Öl bereits Wärme entzogen wurde, bildet sich an der Glasoberfläche kein geschlossener Wasserdampfmantel mehr aus, der einen raschen Wärmeentzug verhindern könnte.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird davon Gebrauch gemacht, daß der stärkere Wärmeentzug bei heißem Glas in Öl und bei etwas kälteren Gläsern in Wasser stattfindet. Somit kann bei dem Verfahren in einem Glaskörper beim Abschrecken eine höhere Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Glasinnerem erzeugt werden als beim alleinigen Eintauchen in Öl. Gegenüber dem alleinigen Eintauchen in Wasser hat es den Vorteil, daß die maximale Temperaturdifferenz erzielt wird, bevor oder wenn das Glasinnere die Einfriertemperatur erreicht.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann dünnes Glas ($> 1 \text{ mm}$) mit hohem Wärmespannungsfaktor ($\sigma \gg 0,5 \text{ N}/(\text{mm}^2\text{K})$) auch vorgespannt werden. Es hat sich gezeigt, daß es in diesem Fall vorteilhaft ist, das Glas etwas länger ($> 2 \text{ s}$) in dem Öl zu belassen, bevor es in das Wasser eingetaucht wird.

Wird ein dünnes Glas zur Vermeidung von Rissen möglichst hoch aufgeheizt und anschließend rasch abgeschreckt, dann wird die maximale Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Glasinnerem bereits erreicht, bevor das Glasinnere einfriert. Beim Erreichen der Einfriertemperatur ist das Maximum der Temperaturdifferenz bereits überschritten und es entsteht in der Oberfläche eine verminderte Druckvorspannung. Wird das Glas jedoch, kurz bevor das Glasinnere die Einfriertemperatur erreicht hat, von der organischen Flüssigkeit in das Wasser überführt, dann durchläuft die Temperaturdifferenz ein zweites Maximum, wenn das Glasinnere die Einfriertemperatur erreicht. Wie die Temperaturdifferenz durchläuft auch die Zugspannung an der Oberfläche des Glases zwei Maxima.

Dadurch, daß das Glas zunächst in die organische Flüssigkeit eintaucht, wird der zuerst eintauchenden Kante im ersten Moment nicht soviel Wärme entzogen, wie dies beim Eintauchen in Wasser bis zur Bildung des Dampfmantels der Fall sein würde. Weiterhin macht sich bei diesem Verfahren positiv bemerkbar, daß anscheinend kurzzeitig ein dünner organischer Flüssigkeitsfilm auf der Glasoberfläche haften bleibt, wenn das Glas in das Wasser eintaucht. Dieser organische Flüssigkeitsfilm verhindert anscheinend einen zu raschen Wärmeentzug. Diese Vermutung stützt sich im wesentlichen darauf, daß bei hochviskosen organischen Flüssigkeiten in der Glasoberfläche leichter Risse auftreten.

Die Erfindung wird nachstehend an den folgenden Beispielen erläutert:

Für die Versuche stand ein Aufheizofen und ein Tauchbad zur Verfügung. Der Aufheizofen hatte im Boden einen Schlitz, durch den die Glasproben in 2 - 3 Sekunden in das Tauchbad überführt werden konnten. Das Tauchbad bestand aus einem Becherglas, das etwa zu 2/3 mit Wasser und zu 1/3 mit Öl gefüllt war.

Als Gläser wurde handelsübliches Natron-Kalk-Glas (Floatglas, Kristallspiegelglas) als Vertreter der Gläser mit hohem Wärmespannungsfaktor und handelsübliches Borosilicatglas (DURAN bzw. TEMPAX der Firma JENAer GLASWERK SCHOTT & GEN) als Gläser mit niedrigem Wärmespannungsfaktor ($\beta = 0,25 \text{ N}/(\text{mm}^2\text{K})$) verwendet.

Als Härteöl wurden die Öle CS 32 und CS 460 (British Petrol) verwendet. Das Härteöl CS 32 hat die niedrigere Viskosität.

Als Probendicke wurden 2 und 5 mm beim Borosilicatglas und 2 mm beim Floatglas gewählt.

Beispiel 1: Vorspannen von 2 mm Floatglas

Das Glas wurde 2,5 min in dem 690°C heißen Ofen aufgeheizt und in 2-3 sec in das Tauchbad überführt. Der Zusammenhang zwischen Verweilzeit im Öl, bevor das Glas ins Wasser kommt, und der erzielten Druckvorspannung geht aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1

Tauchbad	Glasdicke [mm]	Zeit im Öl [s]	Druckvorspannung [N/mm ²]
CS 32 H ₂ O	2	4	118
CS 32 H ₂ O	2	3	127
CS 32 H ₂ O	2	2,5	132
CS 32 H ₂ O	2	2	140
CS 32 H ₂ O	2	1,5	Bruch

Die mit dem Verfahren erreichte Druckvorspannung reicht aus, damit die Proben bei mechanischer Zerstörung in feine Krümel zerfallen.

Beispiel 2: Vorspannen von 2 und 5 mm dickem Borosilicatglas

Das Glas wurde 2,5 bzw. 5,5 min in dem 740° C heißen Ofen aufgeheizt und in 2 - 3 sec in das Tauchbad überführt. In Tabelle 2 sind wieder die gefundenen Vorspannungen in Abhängigkeit von den Verweilzeiten im Öl, bevor das Glas ins Wasser kommt, zusammengestellt.

Tabelle 2

Tauchbad	Glasdicke [mm]	Zeit im Öl [s]	Druckvorspannung [N/mm ²]
CS 32 H ₂ O	2	0,5	103
CS 32 H ₂ O	5	0,5	102
CS 460 H ₂ O	2	0,5	100
CS 460 H ₂ O	5	0,5	103 z.T. Risse
CS 32 H ₂ O + 5 Vol.-% CH ₃ CH ₂ OH	5	1-2	90
CS 32 H ₂ O + 5 Vol.-% CH ₃ CH ₂ OH	5	0,5	99

Fortsetzung von Tabelle 2

Tauchbad	Glasdicke. [mm]	Zeit im Öl [s]	Druckvorspannung [N/mm ²]
CS 32 H ₂ O + 5 Vol.-% CH ₃ CH ₂ OH	5	0,1	99 einige Risse
CS 32 + Vol.-% CCl ₄ H ₂ O + 5 Vol.-% CH ₃ CH ₂ OH	2	2	72
CS 32 + 2 Vol.-% CCl ₄ H ₂ O + 5 Vol.-% CH ₃ CH ₂ OH	5	2	94
CS 32 + 2 Vol.-% CCl ₄ H ₂ O + 5 Vol.-% CH ₃ CH ₂ OH	2	~ 0,1	103 einige Risse
CS 32 + 2 Vol.-% CCl ₄ H ₂ O + 5 Vol.-% CH ₃ CH ₂ OH	5	0,5	97

JENAer GLASWERK
SCHOTT & GEN.

Hattenbergstr. 10
6500 Mainz

P 576

Verfahren zum thermischen Vorspannen von Gläsern

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Vorspannen von Glas, bei dem das Glas auf eine Temperatur oberhalb der Transformationstemperatur und unterhalb der Erweichungstemperatur erhitzt und dann abgeschreckt wird, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abschrecken das Glas in einen Behälter getaucht wird, in dem sich zwei miteinander nicht mischbare, übereinander geschichtete Flüssigkeiten unterschiedlicher Dichte befinden, wobei das Glas zur Vorkühlung eine bestimmte Zeit in der Flüssigkeit geringerer Dichte gehalten wird, worauf es zur endgültigen Abschreckung in die Flüssigkeit höherer Dichte gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit geringerer Dichte wasserunlösliche organische Flüssigkeiten mit Dichten $< 1 \text{ g/cm}^3$ oder Mischungen solcher organischer Flüssigkeiten verwendet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß Öle oder Siliconöl mit und ohne Zusatz geringer Mengen an leichter flüchtigen Lösungsmitteln verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Flüssigkeit hoher Dichte Wasser, gegebenenfalls unter Zusatz von wasserlöslichen, organischen Lösungsmitteln verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas in der Flüssigkeit geringerer Dichte um so länger gehalten wird, je höher der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient und je größer die Dicke des Glases ist.