



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106795033 B

(45)授权公告日 2020.02.07

(21)申请号 201580054570.1

(22)申请日 2015.10.07

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 106795033 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(30)优先权数据  
102014114543.7 2014.10.07 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.04.07

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2015/073160 2015.10.07

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02016/055524 DE 2016.04.14

(73)专利权人 肖特股份有限公司  
地址 德国美因茨

(72)发明人 F·瓦格纳 A·奥特纳

(74)专利代理机构 北京思益华伦专利代理事务  
所(普通合伙) 11418

代理人 彭臻臻 赵飞

(51)Int.Cl.  
C03B 23/037(2006.01)  
C03B 23/047(2006.01)  
C03B 23/20(2006.01)  
C03B 23/207(2006.01)  
C03C 3/085(2006.01)  
C03C 3/091(2006.01)

(56)对比文件  
TW 201144242 A,2011.12.16,  
JP 2004067393 A,2004.03.04,  
CN 103702952 A,2014.04.02,  
CN 101679131 A,2010.03.24,

审查员 杨慧

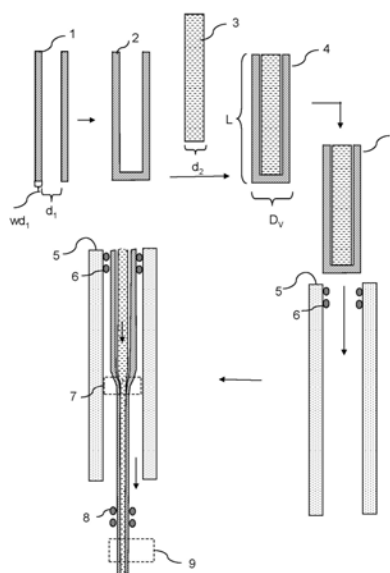
权利要求书6页 说明书18页 附图6页

(54)发明名称

具有提高的强度的玻璃层压材料

(57)摘要

本发明涉及一种通过对具有矩形横截面的预制件进行再拉伸来生产在表面附近具有压应力区的玻璃制品的方法。该预制件至少包含第一和第二玻璃,其中这两种玻璃在预制件中不以力配合方式彼此连接。第二玻璃具有比第一玻璃更高的热膨胀系数,并且在预制件中位于第一玻璃的玻璃管内部。本发明进一步涉及一种具有提高的强度的玻璃层压材料,其组成为至少两种不同玻璃的至少三层复合材料。层复合材料的单独的层在整个表面区域上以及以力配合的方式而彼此连接,特别是通过熔合,并且玻璃层压材料具有在层复合材料表面附近的区域中的热稳定的压应力区,和在层复合材料的内部区域中的拉应力区。



1. 一种通过再拉伸来生产在表面附近具有压应力区的玻璃制品的方法,其至少包括以下步骤:

a) 提供预制件(4),预制件(4)至少包含第一和第二玻璃(3);

其中第二玻璃(3)具有比第一玻璃更高的热膨胀系数;

其中第一玻璃以长度为L的玻璃管(1)的形式提供,其两侧以宽度B延伸,并且其中第二玻璃(3)位于玻璃管(1)内;

b) 再拉伸预制件(4),其中预制件(4)穿过热区以形成拉伸洋葱,随后通过施加机械力进行再成型。

2. 通过再拉伸来生产在表面附近具有压应力区的玻璃制品的方法,其至少包括以下步骤:

a) 提供预制件(42),预制件(42)至少包含第一和第二玻璃(3);

其中第二玻璃(3)具有比第一玻璃更高的热膨胀系数;

其中第一玻璃具有长度L,其两侧以宽度B延伸,并且其中第二玻璃(3)布置于第一玻璃以长度L延伸的两侧之间;

b) 其中第一玻璃具有在其侧面延伸到第二玻璃之外的侧向部分(44、45、46、47);

c) 再拉伸预制件(42),其中预制件(42)穿过热区以形成拉伸洋葱,随后通过施加机械力进行再成型;

d) 其中在再拉伸期间,在其侧面延伸到第二玻璃之外的第一玻璃的侧向部分(44、45、46、47)形成侧向闭合的主体,其包围第二玻璃。

3. 如权利要求2所述的方法,其中所述侧向闭合的主体为非圆形横截面的玻璃管(1)的形式。

4. 如权利要求1所述的方法,其中所述长度为L的玻璃管(1)具有以宽度B延伸且在其间以间距 $d_1$ 布置的两个平面平行侧,并且其中第二玻璃(3)位于第一玻璃的玻璃管(1)内部,并且其中 $L > B > d_1$ 。

5. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述预制件(4)具有矩形或椭圆样横截面形状。

6. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)为平板玻璃。

7. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第一玻璃和第二玻璃(3)在所述预制件(4)中不以力配合的方式彼此连接。

8. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第一玻璃为硼硅酸盐玻璃、玻璃陶瓷或碱性硅酸盐玻璃,并且/或者其中所述第二玻璃为钠钙玻璃、水玻璃或碱性硅酸盐玻璃。

9. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中将真空施加于步骤a)中提供的预制件(4)。

10. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在步骤a)中提供平的预制件(4),其中预制件(4)的提供至少包括以下步骤:

-制造有角或椭圆样的玻璃管(1),所述玻璃管(1)由所述第一玻璃制成;

-通过熔合所述玻璃管(1)来密封该玻璃管的一端;

-将所述第二玻璃(3)引入在其一端密封的玻璃管(1)中。

11. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在步骤b)中将所述预制件(4)的上端连接至真空发生设备。

12. 如权利要求10所述的方法,其中所述玻璃管(1)通过基于激光的再成型工艺而生产,在该工艺中,由所述第一玻璃制成的平板玻璃的热成形。

13. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中紧接着步骤b)之后将所述玻璃制品在其一面或两面上进行涂覆。

14. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中向所述玻璃制品提供涂层(14)。

15. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中向所述玻璃制品提供用于增加耐刮擦性的涂层(14)、蓝宝石玻璃涂层、易清洁涂层、抗指纹涂层、抗眩光涂层、抗反射涂层和/或抗菌涂层。

16. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述玻璃制品在紧接着步骤b)之后的步骤中进行热钢化 and/或化学钢化。

17. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在步骤b)中,将所述预制件(4)再成型为厚度<3mm的平板玻璃。

18. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在步骤b)中,将所述预制件(4)再成型为厚度<1mm的平板玻璃。

19. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在步骤b)中,将所述预制件(4)再成型为厚度<0.5mm的平板玻璃。

20. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在步骤b)中,将所述预制件(4)再成型为厚度<0.2mm的平板玻璃。

21. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第一玻璃具有在 $-0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $12 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数。

22. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第一玻璃具有在 $2.5 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.5 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数。

23. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第一玻璃具有在 $2.5 \times 10^{-6}/K$ 至 $9.1 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数。

24. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)具有在 $0 \times 10^{-6}/K$ 至 $12.1 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数。

25. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)具有在 $2.6 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.6 \times 10^{-6}/K$ 的范围内的热膨胀系数。

26. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)具有在 $2.6 \times 10^{-6}/K$ 至 $9.2 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数。

27. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_a$

$$r_a = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>1.03$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

28. 如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_a$

$$r_a = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>2$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

29.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_{\alpha}$

$$r_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>2.5$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

30.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_{\alpha}$

$$r_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>5$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

31.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间的热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $12 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

32.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间的热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

33.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间的热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $2.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

34.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间的热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $0.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

35.如权利要求1至4中任一项所述的方法,其中在步骤a)中提供的预制件(4)额外地包含第三玻璃,其中第三玻璃以具有矩形横截面形状的玻璃管(50)的形式来提供,并且其中第三玻璃的玻璃管(50)设置于所述第一玻璃的玻璃管(1)的内部,并且其中所述第二玻璃(3)设置于第三玻璃的玻璃管(50)的内部。

36.一种具有提高的强度的玻璃层压材料,所述玻璃层压材料为通过根据权利要求1至35中任一项所述的方法生产的玻璃制品,其包含具有由两种不同玻璃制成的至少三层(11a、11b、12)的层复合材料,其中层在它们的整个表面区域上以及以力配合方式而彼此连接;其特征在于在所述层复合材料的表面附近的区域内的压应力区和在所述层复合材料的内部区域内的拉应力区,其中,所述层复合材料的外层(11a、11b)由第一玻璃制成,而设置于所述层复合材料的外层(11a、11b)之间的内层(12)由第二玻璃(3)制成,其中第一玻璃具有第一热膨胀系数,而第二玻璃(3)具有第二热膨胀系数,并且其中第一热膨胀系数小于第二热膨胀系数,并且其中所述压应力区是热稳定的。

37.一种具有提高的强度的玻璃层压材料,所述玻璃层压材料为通过根据权利要求1至35中任一项所述的方法生产的玻璃制品,其包含具有由两种不同玻璃制成的至少三层

(11a、11b、12)的层复合材料,其中,层在它们的整个表面区域上以及以力配合的方式而彼此连接;其特征在于在所述层复合材料表面附近的区域内的压应力区和在所述层复合材料的内部区域内的拉应力区,其中所述层复合材料的外层(11a、11b)由第一玻璃制成,而设置于所述层复合材料的外层(11a、11b)之间的内层(12)由第二玻璃(3)制成,其中第一玻璃具有第一热膨胀系数,而第二玻璃(3)具有第二热膨胀系数,并且其中第一热膨胀系数小于第二热膨胀系数;其中在 $10^4$ - $10^5$ dPa·s的粘度范围内,第一玻璃和/或第二玻璃(3)显示出 $>0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 的结晶速率;并且其中所述压应力区是热稳定的。

38.一种具有提高的强度的玻璃层压材料,其包含具有由三种不同玻璃制成的至少五层(11a、11b、12、16a、16b)的层复合材料,其中,层在它们的整个表面区域上以及以力配合的方式而彼此连接,其中所述层复合材料的外层(11a、11b)由第一玻璃制成,而所述层复合材料的最内层(12)由第二玻璃(3)制成,并且其中由第三玻璃制成的层(16a、16b)设置于所述层复合材料的各外层和最内层(12)之间;

其特征在于在所述层复合材料表面附近的区域内的压应力区和在所述层复合材料的内部区域内的拉应力区,其中所述层复合材料的外层(11a、11b)由第一玻璃制成,而设置于所述层复合材料的外层(11a、11b)之间的内层(12)由第二玻璃(3)制成;其中第一玻璃具有第一热膨胀系数,而第二玻璃(3)具有第二热膨胀系数,并且其中第一热膨胀系数小于第二热膨胀系数;并且其中所述压应力区是热稳定的。

39.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料具有不超过800MPa的压应力。

40.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料具有不超过600MPa的压应力。

41.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料具有不超过400MPa的压应力。

42.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料具有至少为20MPa的压应力。

43.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第一玻璃具有在 $-0.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $12 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。

44.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第一玻璃具有在 $2.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $10.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。

45.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第一玻璃具有在 $2.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $9.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。

46.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)具有在 $0 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $12.1 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。

47.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)具有在 $2.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $10.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。

48.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)具有在 $2.6 \times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $9.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。

49.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_a$

$$r_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>1.03$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

50.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_{\alpha}$

$$r_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>2$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

51.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_{\alpha}$

$$r_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>2.5$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

52.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_{\alpha}$

$$r_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $>5$ ,并且其中该比值具有小于125的绝对值。

53.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $12 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

54.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

55.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $2.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

56.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第二玻璃(3)与所述第一玻璃之间热膨胀系数的差值 $\Delta_{\alpha}$

$$\Delta_{\alpha} = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

为 $0.1 \times 10^{-6} / \text{K}$ 至 $0.8 \times 10^{-6} / \text{K}$ 。

57.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第一玻璃为硼硅酸盐玻璃、玻璃陶瓷、可通过陶瓷化转化为玻璃陶瓷的毛坯玻璃或碱性硅酸盐玻璃,并且/或者其中所述第二玻璃为钠钙玻璃、水玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃或碱性硅酸盐玻璃。

58.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述第一玻璃包含碱离子。

59.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料为平板玻璃,并且/或者其中所述玻璃层压材料具有 $<3\text{mm}$ 的厚度。

60.如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料为平板玻璃,并且/或者其中所述玻璃层压材料具有 $<1\text{mm}$ 的厚度。

61. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料为平板玻璃,并且/或者其中所述玻璃层压材料具有 $<0.5\text{mm}$ 的厚度。

62. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料为平板玻璃,并且/或者其中所述玻璃层压材料具有 $<0.2\text{mm}$ 的厚度。

63. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料为平板玻璃,并且/或者其中所述玻璃层压材料具有 $0.1\text{mm}$ 、 $0.05\text{mm}$ 或 $0.025\text{mm}$ 的厚度。

64. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料为平板玻璃,并且/或者其中所述玻璃层压材料厚度的下限为 $5\mu\text{m}$ 。

65. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料为平板玻璃,并且/或者其中所述玻璃层压材料的厚度的下限为 $3\mu\text{m}$ 。

66. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中层厚度之比 $d_2/d_1$ 为3:2。

67. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中层厚度之比 $d_2/d_1$ 为4:1。

68. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中层厚度之比 $d_2/d_1$ 为9:1。

69. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中在 $10^4$ – $10^5\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的粘度范围内,所述第一玻璃和/或所述第二玻璃(3)显示出 $>0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 的结晶速率。

70. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中在 $10^4$ – $10^5\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的粘度范围内,所述第一玻璃和/或所述第二玻璃(3)显示出 $>1\mu\text{m}/\text{min}$ 的结晶速率。

71. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中在 $10^4$ – $10^5\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的粘度范围内,所述第一玻璃和/或所述第二玻璃(3)显示出 $>5\mu\text{m}/\text{min}$ 的结晶速率。

72. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料另外经过热钢化和/或化学钢化。

73. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料在其一面或两面上具有单层或多层涂层。

74. 如权利要求73所述的玻璃层压材料,其中所述涂层(14)为用于增加耐刮擦性的涂层、蓝宝石玻璃涂层、易清洁涂层、抗指纹涂层、抗眩光涂层、抗反射涂层和/或抗菌涂层。

75. 如权利要求36、37或38所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料通过再拉伸和/或再成型工艺生产。

76. 如权利要求36或37所述的玻璃层压材料,其中所述玻璃层压材料包含具有由三种不同玻璃制成的至少五层(11a、11b、12、16a、16b)的层复合材料,其中,层在它们的整个表面区域上以及以力配合的方式彼此连接,其中所述层复合材料的外层(11a、11b)由所述第一玻璃制成,而所述层复合材料的最内层(12)由所述第二玻璃(3)制成,并且其中由第三玻璃制成的层(16a、16b)布置在所述层复合材料的各外层和最内层(12)之间。

77. 如权利要求76所述的玻璃层压材料,其中所述第三玻璃具有第三热膨胀系数,并且其中第三热膨胀系数小于第二热膨胀系数且大于第一热膨胀系数。

## 具有提高的强度的玻璃层压材料

### 技术领域

[0001] 本发明总体上涉及玻璃制品,特别是具有提高的强度的玻璃层压材料(glass laminate),并且涉及用于生产上述制品的方法。更具体地,本发明涉及通过对前体制品进行再拉伸来制造具有提高的强度的玻璃制品。

### 背景技术

[0002] 玻璃制品的强度对于其用途(例如用作电子设备的显示屏盖)而言是重要的选择标准。例如,特别是在用于触摸显示屏的薄玻璃的情况下,必须保证高断裂强度和足够的耐刮擦性。

[0003] 具有高断裂强度的玻璃可通过钢化工艺获得,借此在玻璃表面产生压应力并在玻璃内部产生拉应力。

[0004] 获得断裂具有提高的强度的玻璃的一种可行方法是相应的平板玻璃的热钢化。出于此目的,将该玻璃加热到软化点 $T_g$ 以上的温度,然后进行淬火。从而,玻璃在表面上冻结,而玻璃内部缓慢收缩。由于玻璃在表面处已经呈固体,因此玻璃内部的应力不再能得到补偿。这导致在玻璃表面附近的区域中形成压应力区,并在玻璃内部形成拉应力区。然而,热钢化方法局限于最小厚度为约1mm的玻璃,所以此方法无法用于厚度小于1mm的薄玻璃。然而,特别是在触摸显示屏领域,迫切需要非常薄的强化玻璃。

[0005] 因此,此类薄玻璃只能通过化学钢化来强化。出于此目的,将待钢化的玻璃引入处于 $300^\circ\text{C}$ 至 $500^\circ\text{C}$ 范围内的温度的熔融盐(例如熔融的硝酸钾)中。从而,在玻璃表面或表面附近的区域引起了离子交换,在此期间,玻璃的较小离子部分地被熔融盐的较大离子取代。由于向玻璃内纳入较大离子,因此在表面形成了压应力,这特别取决于离子的交换层深度(DOL)。借助化学钢化,在4-8小时的加工持续时间可获得约 $30\text{-}50\mu\text{m}$ 的DOL,工艺参数取决于所用玻璃的类型和组成。由于较长的加工持续时间和较高的温度,化学钢化工艺是经济方面的决定性因素。另外,只有碱性玻璃可进行化学钢化,故并非所有玻璃都适于化学钢化。

[0006] 热钢化或化学钢化玻璃的另一缺点是,当再加热钢化玻璃时,作为暴露时间和与软化温度 $T_g$ 的温度差的函数,预应力得到减轻或抵消。如果加热到软化温度 $T_g$ ,则预应力将完全消失。

[0007] 因此,钢化玻璃不能再成型。在高温下采用后续工艺步骤进行进一步加工(例如在涂覆工艺中)也存在问题。

[0008] 因此,另一种途径考虑在无须对玻璃进行化学或热钢化的情况下提供具有提高的强度的玻璃。例如,专利申请US 2011/0318555A1公开了一种平板玻璃,其被配置为由具有不同热膨胀系数的两种不同玻璃制成的至少三层的层压材料。形成层压材料最内层的玻璃比形成内层上方和下方的层的玻璃具有更高的热膨胀系数。由于热膨胀系数的差异,在层压材料的表面处形成了压应力区,并在层压材料内部形成了拉应力区。该层压材料通过所谓的熔合-拉伸工艺来生产。然而,制造工艺相当复杂,因为两种玻璃以分离的熔融玻璃来提供,且随后在装置中组合以形成层压材料。



[0009] 然而,熔合-拉伸工艺涉及单独的玻璃层在组合之前发生原位结晶的风险,其可能对如此获得的玻璃的透明度有不利影响。此外,起始玻璃作为熔融玻璃来提供是复杂的,所以熔合-拉伸工艺通常对于相当大的批量是有利的。熔合-拉伸工艺的另一个缺点是该工艺易受如此生产的玻璃中的厚度偏差影响。进一步的问题是熔体中可能容易形成气泡,它们难以释放。此外,熔合-拉伸工艺局限于在 $10^4$ - $10^5$ dPa·s的粘度范围内显示出小于 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 的结晶速度的玻璃,因为否则的话将存在反玻璃化风险。

[0010] US 2011/200804 A1公开了一种通过对具有不同热膨胀系数的玻璃进行再拉伸来生产具有提高的强度的玻璃层压材料的方法,其中采用由三种不同的平板玻璃组成的预制件(preform)。

[0011] US 2013/7314940 A1涉及具有光导元件和散射元件的侧面发射玻璃元件,它们在其外部的包围表面不可拆卸地彼此连接。如此连接的元件具有包层玻璃的外层。为了制造,首先使用包含光导元件和散射元件的预制件,并将其插入下端密封的套管中。然后,将具有预制件的套管加热并拉伸,借此使包层管熔合并包住该预制件。这旨在提供侧面发射玻璃元件,其中可选择性地调节侧向光发射的位置。因此,在这种情况下,相关的是所采用的玻璃组件的光学性质,而非其热膨胀系数。

[0012] 发明目的

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种用于生产玻璃制品、特别是具有提高的强度的平板玻璃的方法,所述玻璃制品特别是具有热稳定的压应力区,所述方法未表现出上述缺点,并且其允许加工具有不同组成的玻璃。另一目的是提供相应的玻璃制品,特别是具有提高的强度的相应平板玻璃。

[0014] 此目的通过独立权利要求1、2和20的特征来实现,并且进一步有利的实施方式通过从属权利要求来具体限定。

## 发明内容

[0015] 根据本发明的方法,通过再拉伸来生产在表面附近具有压应力区的玻璃制品,特别是平板玻璃。根据本发明的玻璃制品以两种不同玻璃的至少三层的层压材料来提供。在本文上下文中,层压材料是指包含不同膜或层的复合材料,该层或膜在它们的整个表面区域上以及以力配合的(德文为Kraftschlüssig,或non-positive)方式而彼此连接。特别地,层压材料的单独的层无须粘合促进剂而彼此结合。

[0016] 根据本发明的方法,首先提供了由至少两种单独部件(即不以力配合(force-fitted)方式连接的部件)组成的预制件。根据优选的实施方式,位于预制件单独部件之间的空气在后续步骤中通过施加真空而去除。

[0017] 为了生产玻璃层压材料,预制件穿过热区以便形成拉伸洋葱(德文为Ziehzwiebel,或drawing onion),并在其粘性状态下再拉伸。

[0018] 所述预制件至少包含具有不同热膨胀系数的第一和第二玻璃,第二玻璃具有比第一玻璃更高的热膨胀系数。

[0019] 第一玻璃以具有以宽度B延伸的两侧或两面且长度为L的玻璃管的形式提供。

[0020] 该玻璃管可具有椭圆样(ovaloide)形状,术语椭圆样或椭圆样管不限于椭圆形管,尽管包括椭圆形管。椭圆样管被定义为具有非圆形横截面的管,其代表在垂直于该管的

纵轴的纵向延伸的第一方向上比垂直于该管的纵向延伸的第二方向上具有更长延伸的管。

[0021] 例如,椭圆样管可通过借助于两个辊对管进行热成型而获得,借此,该管的横截面在垂直于该管的纵轴的一个方向上减小。

[0022] 然而,优选地,第一玻璃以长度为L的玻璃管的形式来提供,其具有两个以宽度B延伸的平面平行的侧或面,它们以距离 $D_v$ 彼此隔开。下式适用于量B和 $D_v$ : $L > B > D_v$ 。优选矩形的横截面形状。在此情况下,预制件被配置为使得第二玻璃位于该玻璃管内。在下面,第二玻璃也将称作内部玻璃,而第一玻璃称作外部玻璃。在预制件中,内部玻璃和外部玻璃不以力配合方式彼此连接,这意味着,与本发明的层压材料相比,该预制件并非复合材料。更具体地,该预制件并非通过结合两种玻璃来提供。

[0023] 如引言部分所述,US 2011/200804 A1描述了一种通过再拉伸具有不同热膨胀系数的玻璃而生产具有提高的强度的玻璃层压材料的方法,其中采用由三种不同的平板玻璃组成的预制件。但是,因为平板玻璃通常可表现出厚度变化和其组成中的偏差,因此这类方法通常将涉及引入翘曲的风险,因此涉及引入由不对称应力引起的扭曲的风险,这一般是不期望的。厚度变化和玻璃组成的偏差二者可在再拉伸期间和冷却期间引起局部偏向力,并可引起上述的扭曲。相比之下,本方法的优点是采用玻璃管代替外层平板玻璃。如此,内部玻璃的边缘被包围,并且力的补偿可在穿过该管玻璃的内部玻璃的边缘之外至少在玻璃的粘性阶段期间完成,其将有规律地导致较少的翘曲,并因此导致更好的和在尺寸上更稳定的成型结果。

[0024] 所述玻璃管的两个小侧面或边缘可具有任何可选择的轮廓。可想到的是直线、三角形、半椭圆形、半圆形轮廓、自由形式的表面等。玻璃管小侧面处逐渐变细防止凸起边缘的形成或至少使其降至最低。

[0025] 第一玻璃管优选地具有矩形或至少近似矩形的横截面形状,这意味着直的小侧面,并且在该管的下端熔合,也就是说,外部玻璃管在其一端密封。第二玻璃插入在下端熔合的第一玻璃管中。

[0026] 第二玻璃是固体材料。在优选的实施方式中,第二玻璃是平板玻璃。根据此实施方式,预制件包含由第一玻璃制成的外部玻璃和由第二玻璃制成的平板玻璃芯。

[0027] 优选地,预制件具有平面形状。平面预制件是指宽度B大于其厚度 $D_v$ 的预制件。

[0028] 根据本发明的一个实施方式,预制件的外部玻璃管通过熔融工艺由平板玻璃板来生产。外部矩形玻璃管也可通过圆形横截面的常规玻璃管的再成型而获得。例如,一种合适的方法描述于专利文件DE 10 2006 015 223 B3中。

[0029] 另一个实施方式涉及通过基于激光的再成型工艺由平板玻璃生产外部矩形玻璃管。为此,相关平板玻璃利用激光至少热成形四次,其中在每次再成型工艺中都形成 $90^\circ$ 或至少约 $90^\circ$ 的角。然后将两个开放边缘熔合在一起,以便生产具有矩形或近似矩形横截面的玻璃管。优选地,但并非必须地,该开放边缘在矩形管的小侧面处熔合在一起。

[0030] 借助于激光辐射的再成型是非常有利的,原因在于玻璃仅在局部地有限区域内加热并再成型。因此,起始玻璃的表面性质将得以保留。基于激光的再成型的另一个优点在于使用平板玻璃作为起始玻璃。因此,在制造期间不同类型的玻璃之间或不同厚度的玻璃之间的迅速且灵活的变化是可行的,所以外部玻璃管可由不同玻璃制成和/或制造为不同的壁厚度而不需要较多的工艺工程努力。

[0031] 此外,一个进一步优选的实施方式包括一种通过再拉伸来生产在表面附近具有压应力区的玻璃制品的方法,其至少包括以下步骤:

[0032] a) 提供预制件,该预制件至少包含第一和第二玻璃,其中第二玻璃具有比第一玻璃更高的热膨胀系数,其中第一玻璃具有长度L,其两侧以宽度B延伸,并且其中第二玻璃位于第一玻璃以长度L延伸的两侧之间;

[0033] b) 其中第一玻璃具有在其侧面延伸到第二玻璃之外的侧向部分;

[0034] c) 再拉伸该预制件,其中该预制件穿过热区以形成拉伸洋葱,随后通过施加机械力进行再成型;

[0035] d) 其中在再拉伸期间,第一玻璃的在其侧面处延伸到第二玻璃之外的侧向部分形成侧向闭合的主体,特别是非圆形横截面的玻璃管的形式,其包围第二玻璃。

[0036] 根据本发明优选的实施方式,将真空施加于所提供的预制件。以这种方式,去除位于预制件的单独玻璃之间的空气。此工艺步骤在冷区中进行,即在远低于玻璃转变温度的温度下(例如在室温下)进行。以这种方式,防止了气穴在后续工艺步骤中保留在玻璃中。此外,在此工艺步骤中可比在热区中更容易去除空气。为此,例如,可将真空施加于外部玻璃管,使得借助大气压力将该外部玻璃管压靠在外部玻璃管内的第二玻璃上。这防止了在界面处形成气穴。出于此目的,外部玻璃管的上端可连接至产生真空的设备,例如真空泵。该设备可同时用作再拉伸工艺的保持设备。

[0037] 所提供的预制件穿过热区,借此在其被称为变形区的小区域内加热该预制件,以便在玻璃的粘性状态下形成拉伸洋葱。借助预制件中单独玻璃的排列,可以实现由两种玻璃形成常见的拉伸洋葱。如此,可确保预制件的外部 and 内部玻璃在后续施加机械力期间共同再拉伸,因为它们彼此紧密附接的。因此,这样获得的玻璃制品以包含外部和内部玻璃的复合材料的形式提供,外部玻璃由第一玻璃限定,而内部玻璃由第二玻璃限定,并且内部玻璃被外部玻璃完全包围。外部和内部玻璃在它们的整个表面区域上以及以力配合的方式而彼此连接,特别是通过熔合在一起。

[0038] 在热区中,将预制件加热至使玻璃具有足够低的粘度以提供用于形成拉伸洋葱的温度,并因此允许再拉伸和任选的再成型。随着拉伸洋葱的形成,预制件中所含的空气可轻松地向上逸出。在此情况下,再拉伸玻璃的总厚度可明显小于预制件的总厚度。再拉伸玻璃的总厚度可通过再拉伸工艺参数,例如拉伸速率或变形区的玻璃粘度来调节。因此,可由预制件获得不同厚度的玻璃层压材料。然而,内部与外部玻璃的厚度比保持不变。因此,内部与外部玻璃的厚度比由预制件中采用的玻璃管的壁厚度与第二玻璃的厚度之比来决定。此外,根据本发明的制造方法允许以高精度(即,以紧密度公差)产生玻璃厚度和玻璃厚度比,并因此允许调节玻璃中产生的机械应力。

[0039] 因为内部玻璃比外部玻璃具有更大的热膨胀系数,因此在加热后和在后续冷却过程中内部玻璃将比外部玻璃更强地收缩,从而在层压材料的外部玻璃区域形成了压应力区,并在内部玻璃限定的区域中形成了拉应力。因此,本发明的方法允许获得预应力而无需如通常认为的那样使玻璃经受钢化工艺(即热钢化或化学钢化)。更确切地说,借助上述方法产生了压应力区,并且玻璃制品在再拉伸期间强化,所以所述工艺步骤可省略。另外,通过本发明的方法产生的压应力区优于通过热钢化或化学钢化产生的压应力区,因为根据本发明产生的预应力将可逆地恢复,甚至在再加热、冷却后的情况下,并因此将整体上得到保

持。因而,所述压应力区是热稳定的。因此,再拉伸步骤之后可以是再加热玻璃的工艺步骤。

[0040] 在此情况下,在再拉伸时,位于更内部的玻璃在其横向延伸(即在垂直于其厚度的方向)上可比位于更外部的相应玻璃的横向延伸更小或变得更小。

[0041] 根据本发明的另一实施方式,再拉伸工艺之后是玻璃层压材料的再成型。

[0042] 根据本发明的方法的另一个优点是,例如,不像溢流熔融工艺一样,这两种玻璃无需以熔体来提供。这在显示出强结晶倾向的玻璃的情况下特别有利。因此,根据本发明的方法与溢流熔融工艺相比的优点是甚至可使用在 $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ 至 $10^5\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的粘度范围内显示出大于 $0.5\mu\text{m}/\text{min}$ 的晶体生长速率的玻璃。例如,一个实施方式使用在 $10^4\text{dPa}\cdot\text{s}$ 至 $10^5\text{dPa}\cdot\text{s}$ 的粘度范围内具有 $>0.5\mu\text{m}/\text{min}$ ,特别是 $>1\mu\text{m}/\text{min}$ 或甚至 $>5\mu\text{m}/\text{min}$ 的结晶速率的玻璃作为第一和/或第二玻璃。

[0043] 此外,在根据本发明的方法中可容易替换所用的玻璃。

[0044] 此外,如上所述,甚至预先制造的玻璃管和/或平板玻璃可用于生产预制件。相关的玻璃管和/或玻璃可以低成本获得,且具有较小的公差,以便借助根据本发明的方法可获得多种具有不同压应力和/或组成的选择性预应力的玻璃制品。

[0045] 根据本发明的第一实施方式,第一玻璃具有在 $0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $8\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内、优选 $0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $6\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内且更优选 $0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $3.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数,并且/或者第二玻璃具有在 $6\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $20\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内、优选 $8.7\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $20\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内且更优选 $10\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $20\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。在本说明书各处,热膨胀系数是指线性热膨胀系数,优选在 $20^\circ\text{C}$ 至 $300^\circ\text{C}$ 的温度范围内。

[0046] 根据又一个实施方式,第一玻璃具有在 $-0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $12\times 10^{-6}/\text{K}$ 、优选 $2.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $10.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 且更优选 $2.5\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $9.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数,并且/或者第二玻璃(3)具有在 $0\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $12.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内、优选 $2.6\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $10.6\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内且更优选 $2.6\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $9.2\times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的热膨胀系数。

[0047] 第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_\alpha$

[0048]  $r_\alpha = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$

[0049] 为 $>1.03$ ,优选 $>2$ ,更优选 $>2.5$ ,且最优选 $>5$ ,并且该比值优选具有小于125的绝对值。

[0050] 此外,第二玻璃(3)与第一玻璃间的热膨胀系数的差值 $\Delta\alpha$

[0051]  $\Delta\alpha = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$

[0052] 为 $0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $12\times 10^{-6}/\text{K}$ ,优选 $0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $5\times 10^{-6}/\text{K}$ ,更优选 $0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $2.5\times 10^{-6}/\text{K}$ ,且最优选 $0.1\times 10^{-6}/\text{K}$ 至 $0.8\times 10^{-6}/\text{K}$ 。

[0053] 例如,第一玻璃可为硼硅酸盐玻璃、玻璃陶瓷、可通过陶瓷化转化为玻璃陶瓷的毛坯玻璃或碱性硅酸盐玻璃,和/或第二玻璃可为钠钙玻璃、水玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃或碱性硅酸盐玻璃。通过以其热膨胀系数选择性地挑选玻璃,可以调节压应力的量以及预应力玻璃的其他性质,例如耐化学性或折射率。

[0054] 根据本发明生产的玻璃中的压应力和压应力分布或应力分布不仅可通过所用玻璃的热膨胀系数来调节,还可通过用于生产预制件的玻璃管或平板玻璃的壁厚度以及通过预制件的内部玻璃与外部玻璃的壁厚度之比来调节。如此,可获得具有定制性质的玻璃。例如,可调节玻璃的应力分布,使得适当大尺寸的预应力玻璃可轻易切割成一定尺寸,即使其

具有高强度。

[0055] 根据本发明的改进方案,预期提供的预制件除了第一玻璃和第二玻璃之外还包含第三玻璃。在此情况下,第三玻璃以玻璃管的形式提供,并且在预制件中布置在第一玻璃与第二玻璃之间。第三玻璃是具有矩形或至少基本为矩形的横截面形状的玻璃管,并且位于由第一玻璃制成的外部玻璃管内。第二玻璃设置于由第三玻璃制成的玻璃管内,优选以平板玻璃的形式。换言之,在预制件中,第三玻璃设置于第一玻璃与第二玻璃之间。

[0056] 在另一实施方式中,第三玻璃也可以由设置于第二玻璃的右侧和左侧的两块平板玻璃组成。

[0057] 这样的实施方式是有利的,例如,如果需要具有极高预应力的玻璃层压材料的话。在这种情况下,第一和第二玻璃的膨胀系数之间必须有很大差异。然后,例如可选择热膨胀系数在第一和第二玻璃的膨胀系数之间的玻璃作为第三玻璃。在这样的实施方式中,第三玻璃是用于适应第一和第二玻璃的热膨胀系数的过渡玻璃。有利地,第三玻璃具有小于第二热膨胀系数且大于第一热膨胀系数的第三热膨胀系数。

[0058] 在上述改进的另一实施方式中,采用着色的第三玻璃。这将使得可以影响玻璃层压材料的颜色外观,而无需必须向第一或第二玻璃中添加额外的着色组分。

[0059] 除了根据本发明的制造方法的高灵活性外,另一个优点是由于上述压应力区的温度稳定性,从而可接着进行另外的工艺步骤。

[0060] 根据本发明的另一实施方式,预期再拉伸步骤之后是另外的工艺步骤,例如涂覆工艺。例如,玻璃制品可在其一面或其两面上进行涂覆。例如,涂层可包括用于增加耐刮擦性的涂层,特别是蓝宝石玻璃涂层,或疏油涂层,例如易清洁和抗指纹涂层。涂层还可为抗眩光涂层、抗反射涂层和/或抗菌涂层。也可以是多层涂层。

[0061] 这样的涂层在最高达500°C的温度下部分施加,使得与根据本发明生产的玻璃相比,热钢化或化学钢化的玻璃的压应力将至少部分被抵消。

[0062] 根据本发明的另一个实施方式,预期根据本发明的方法生产的玻璃另外在后续步骤中进行热钢化或化学钢化。这样,压应力可进一步增加。热钢化或化学钢化优选地在由第一玻璃(在此情况下为外部玻璃)限定的玻璃区域中实现。因此,在外部玻璃的表面处形成了额外的压应力,而在外部玻璃的下部区域中形成了拉应力。这改变了玻璃的应力分布。因此,额外的热钢化或化学钢化提供了调节玻璃的压应力和应力分布的另外的选择权。然而,由热钢化或化学钢化产生的额外压应力可被高温抵消。

[0063] 本发明的方法特别适合于生产薄平板玻璃,特别是用于生产厚度<3mm的玻璃。它甚至可能生产厚度<0.5mm、<0.2mm、<0.1mm或甚至<0.05mm或甚至0.025mm的预应力平板玻璃。

[0064] 特别地,通过本方法生产的玻璃制品还包括厚度小于350 $\mu\text{m}$ 、优选小于250 $\mu\text{m}$ 、更优选小于100 $\mu\text{m}$ 、更优选小于50 $\mu\text{m}$ 、最优选小于25 $\mu\text{m}$ 的薄玻璃带或玻璃膜,并且其下限为5 $\mu\text{m}$ ,优选3 $\mu\text{m}$ 。优选的玻璃膜厚度包括5 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、15 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 、35 $\mu\text{m}$ 、50 $\mu\text{m}$ 、55 $\mu\text{m}$ 、70 $\mu\text{m}$ 、80 $\mu\text{m}$ 、100 $\mu\text{m}$ 、130 $\mu\text{m}$ 、145 $\mu\text{m}$ 、160 $\mu\text{m}$ 、190 $\mu\text{m}$ 、210 $\mu\text{m}$ 和280 $\mu\text{m}$ 。

[0065] 根据本发明的具有提高的强度的玻璃以玻璃层压材料的形式提供。玻璃层压材料包括具有包括两种不同玻璃的至少三层的层复合材料。层复合材料的单独层在他们的整个表面区域上以及以力配合的方式而彼此连接,特别是通过熔合在一起。层复合材料的两个

外部层由第一玻璃形成。在下面,第一玻璃也称作外部玻璃。层复合材料的最内层由第二(内部)玻璃形成。层复合材料被配置为使得由第二玻璃制成的层设置于由第一玻璃制成的两个层之间。层复合材料的各个层通过共有界面彼此连接。特别地,各个层在无需粘合促进剂的情况下而彼此附接。

[0066] 第一玻璃具有第一热膨胀系数,而第二玻璃具有第二热膨胀系数。第一玻璃的膨胀系数小于第二玻璃的膨胀系数。作为其结果,根据本发明的玻璃或玻璃层压材料在表面附近的区域中具有压应力区,并在其内部区域中具有拉应力区。根据本发明的玻璃的压应力区是热稳定的。

[0067] 在本发明的改进方案中,除了由第一和第二玻璃制成的层之外,玻璃层压材料还包含由第三玻璃制成的至少两层。由第三玻璃制成的层排列在由第一和第二玻璃制成的层之间。在此情况下,层复合材料的所有单独层也在它们的整个表面区域上经由各自的共有界面与相邻层连接,特别是通过熔合在一起。

[0068] 在此情况下,如上所述,在制造工艺期间采用第二玻璃管或两个平板玻璃引入附加层。

[0069] 在本发明的上下文中,热稳定的压应力区是指当加热玻璃时,特别是当玻璃被加热到接近软化温度 $T_g$ 或更高的温度时,显示出不会不可逆地减轻或减小,而是将在冷却后恢复的压应力的压应力区。因此,根据本发明的玻璃,即使在若干次加热和冷却循环之后,也将显示出恒定或至少基本上恒定的压应力。

[0070] 根据本发明的一个实施方式,压应力最高为800MPa,优选最高600MPa,并且更优选最高400MPa,并且优选至少20MPa。

[0071] 根据本发明的第一实施方式,第一玻璃具有在 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $8 \times 10^{-6}/K$ 范围内、优选 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $6 \times 10^{-6}/K$ 范围内且更优选 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $3.5 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数,和/或第二玻璃具有在 $6 \times 10^{-6}/K$ 至 $20 \times 10^{-6}/K$ 范围内、优选 $8.7 \times 10^{-6}/K$ 至 $20 \times 10^{-6}/K$ 范围内且更优选 $10 \times 10^{-6}/K$ 至 $20 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数。

[0072] 在又一个实施方式中,第一玻璃具有在 $-0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $12 \times 10^{-6}/K$ 范围内、优选 $2.5 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.5 \times 10^{-6}/K$ 且更优选 $2.5 \times 10^{-6}/K$ 至 $9.1 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数,和/或第二玻璃(3)具有在 $0 \times 10^{-6}/K$ 至 $12.1 \times 10^{-6}/K$ 范围内、优选 $2.6 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.6 \times 10^{-6}/K$ 范围内且更优选 $2.6 \times 10^{-6}/K$ 至 $9.2 \times 10^{-6}/K$ 范围内的热膨胀系数。

[0073] 第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之比 $r_\alpha$

$$[0074] \quad r_\alpha = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$$

[0075] 为 $>1.03$ ,优选 $>2$ ,更优选 $>2.5$ ,且最优选 $>5$ ,并且该比值优选具有小于125的绝对值。

[0076] 此外,第二玻璃(3)与第一玻璃的热膨胀系数之间的差值 $\Delta_\alpha$

$$[0077] \quad \Delta_\alpha = \alpha_{\text{玻璃2}} - \alpha_{\text{玻璃1}}$$

[0078] 为 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $12 \times 10^{-6}/K$ ,优选 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $5 \times 10^{-6}/K$ ,更优选 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $2.5 \times 10^{-6}/K$ ,且最优选 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $0.8 \times 10^{-6}/K$ 。

[0079] 第一实施方式的玻璃层压材料(其具有在 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $8 \times 10^{-6}/K$ 范围内、优选 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $6 \times 10^{-6}/K$ 范围内且更优选 $0.1 \times 10^{-6}/K$ 至 $3.5 \times 10^{-6}/K$ 范围内的第一热膨胀系数,和/或具有在 $6 \times 10^{-6}/K$ 至 $20 \times 10^{-6}/K$ 范围内、优选 $8.7 \times 10^{-6}/K$ 至 $20 \times 10^{-6}/K$ 范围内且更优选 $10 \times 10^{-6}/K$

至 $20 \times 10^{-6}/\text{K}$ 范围内的第二热膨胀系数),以及上述进一步改进的玻璃层压材料,显示出特别高的压应力。

[0080] 压应力的量和压应力分布取决于两个热膨胀系数之间的差值和各个玻璃层的厚度。具体地,如果第二热膨胀系数与第一热膨胀系数之比 $r_a$

[0081]  $r_a = \alpha_{\text{玻璃2}} / \alpha_{\text{玻璃1}}$

[0082] 大于1.5,优选大于2,并且更优选大于2.5,则可以实现特别高的压应力。这也适用于进一步改进的玻璃,特别是如果对于这些玻璃,第二热膨胀系数与第一热膨胀系数之比 $r_a > 1.03$ ,优选 $> 2$ ,且更优选 $> 2.5$ ,并且最优选 $> 5$ ,并且如果该比值优选具有小于125的绝对值。

[0083] 玻璃层压材料可包含由不同玻璃和玻璃类型制成的层。根据一个实施方式,预期第一玻璃为硼硅酸盐玻璃、玻璃陶瓷、可通过陶瓷化转化为玻璃陶瓷的毛坯玻璃或碱性硅酸盐玻璃,并且/或者第二玻璃为钠钙玻璃、水玻璃、锂铝硅酸盐玻璃、碱金属铝硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃或碱性硅酸盐玻璃。

[0084] 根据一个实施方式,玻璃层压材料具有最大3mm、优选最大0.7mm且更优选最大0.1mm的厚度。因此,根据本发明的玻璃层压材料可为薄玻璃。由于强度提高,这样的薄玻璃可用作例如显示器盖。

[0085] 特别地,通过本方法生产的玻璃制品还包含厚度小于 $350\mu\text{m}$ ,优选小于 $250\mu\text{m}$ ,更优选小于 $100\mu\text{m}$ ,最优选小于 $50\mu\text{m}$ ,并且优选至少 $3\mu\text{m}$ ,更优选至少 $10\mu\text{m}$ ,最优选至少 $15\mu\text{m}$ 的薄玻璃带或玻璃膜。优选的玻璃膜厚度为 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $35\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $55\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 、 $130\mu\text{m}$ 、 $145\mu\text{m}$ 、 $160\mu\text{m}$ 、 $190\mu\text{m}$ 、 $210\mu\text{m}$ 和 $280\mu\text{m}$ 。

[0086] 根据本发明的一种改进,玻璃层压材料另外还经过热钢化或化学钢化。因此,除了根据本发明的预应力之外,玻璃层压材料还具有通过热钢化或化学钢化而获得的预应力。

[0087] 二者择一地或另外地,玻璃层压材料可以具有施加在其一面或两面上的涂层。该涂层可以单层涂层提供,或可包含多层。例如,该涂层可以是用于提高耐刮擦性的涂层,特别是蓝宝石玻璃涂层、易清洁涂层、抗指纹涂层、抗眩光涂层、抗反射涂层和/或抗菌涂层。在另一个实施方式中,玻璃层压材料涂有干涉光学涂层。

[0088] 根据本发明的玻璃层压材料可通过再拉伸工艺来生产。该玻璃层压材料优选通过根据本发明的方法来生产。

## 附图说明

[0089] 现将以示例性实施方式的方式并且参考图1-9对本发明进行更详细地描述,其中:

[0090] 图1图示说明了根据本发明的方法的第一实施方式;

[0091] 图2图示说明了根据本发明的方法的另一实施方式;

[0092] 图3是根据本发明的层压材料的一个实施方式的示意图;

[0093] 图4是玻璃层压材料的另一实施方式的示意图,其中该玻璃层压材料在其一面上被涂覆;

[0094] 图5是玻璃层压材料的另一实施方式的示意图,其中该玻璃层压材料包含第三玻璃;

[0095] 图6a是具有矩形横截面的玻璃管下端的视图;

- [0096] 图6b是具有六边形横截面的玻璃管下端的视图;以及
- [0097] 图6c是具有圆形边缘的玻璃管下端的视图;
- [0098] 图7是根据本发明的预制件的优选实施方式在再拉伸之前的横截面示意图;
- [0099] 图8是图7所示根据本发明的预制件的优选实施方式在其热再成型期间,特别是在再拉伸期间的横截面示意图;
- [0100] 图9是图7和图8所示根据本发明的预制件的优选实施方式在其热再成型期间,特别是在施加真空后的横截面示意图。
- [0101] 优选实施方式的详细说明
- [0102] 在下列优选实施方式的详细说明中,相同的附图标记代表基本相似或相同的组件或特征。
- [0103] 图1图示说明了根据本发明方法的第一实施方式的一系列方法步骤,该方法步骤中采用的物件以纵向横截面视图示出。
- [0104] 首先,提供长度为L的玻璃管1,其具有优选为矩形或椭圆形的横截面形状。玻璃管1由第一玻璃制成,并且具有内部间距,也称作内径 $d_1$ ,以及壁厚度 $w_{d1}$ 。
- [0105] 玻璃管的长平面-平行的侧面以宽度B延伸(参见图6a-6c)并且以内部间距 $d_1$ 彼此隔开。对于这些参数,适用 $L > B > d_1$ 的关系。
- [0106] 在步骤a)中,玻璃管1优选在其一端通过熔合而密封。
- [0107] 在步骤b)中,将厚度为 $d_2$ 且由第二玻璃3制成的平板玻璃引入在一端密封的玻璃管2中。
- [0108] 平板玻璃3具有小于第一管1的内部间距 $d_1$ 的厚度 $d_2$ ,使得平板玻璃3可插入玻璃管2中。
- [0109] 第一玻璃管1和平板玻璃3的玻璃在其热膨胀系数上不同,第一玻璃的热膨胀系数小于第二玻璃的热膨胀系数。
- [0110] 两件插入的玻璃,即玻璃管2和平板玻璃3,限定了预制件4。
- [0111] 预制件4的外部尺寸,也称作外径 $D_v$ ,对应于第一玻璃管1的外部尺寸。
- [0112] 借助辊6将预制件4引入再拉伸装置10中。
- [0113] 图1中所示的装置10以简化形式示出,并且仅代表可能的再拉伸装置的一个示例。装置10的壁5包括加热器(未示出),借助于该加热器加热预制件4。
- [0114] 通过辊6和8使预制件4穿过装置10,箭头代表预制件的前进方向。
- [0115] 在再拉伸期间,在热区7内形成两块玻璃1和3在其粘性状态下的常见的拉伸洋葱。由于再拉伸,在第一和第二玻璃1和3之间形成了全表面以及力配合的连接,尤其是通过沿着其表面的熔合。
- [0116] 因此,作为再拉伸的结果提供了三层玻璃层压材料9。在第一管1的壁与平板玻璃3的表面之间建立了接触。因此,平板玻璃3形成了层压材料的内层,而层压材料的两个外层由第一玻璃管1的玻璃限定。
- [0117] 图2图示了该方法的另一实施方式的工艺顺序,这些方法步骤以纵向横截面视图示出。
- [0118] 图2中所示的另一实施方式与图1的示例性实施方式的不同在于额外使用了由第三玻璃制成的玻璃管50。



[0119] 玻璃管1由第一玻璃制成,并且具有内部间距 $d_1$ 和壁厚度 $wd_1$ 。在步骤a)中,玻璃管1在其一端通过熔合来密封。

[0120] 在步骤b)中,将具有壁厚度 $wd_2$ 的另外的玻璃管50引入这样获得的在一端密封的玻璃管2中。玻璃管50具有矩形或椭圆样的横截面和小于第一管1的内部间距 $d_1$ 的外部尺寸 $d_2$ ,使得玻璃管50可插入玻璃管2中。

[0121] 玻璃管50由第三玻璃制成。随后,将平板玻璃形式的玻璃30插入玻璃管50中。

[0122] 第一玻璃和第二玻璃在其热膨胀系数上不同,第一玻璃的热膨胀系数小于第二玻璃的热膨胀系数。

[0123] 根据该实施方式,第三玻璃,即玻璃管50的玻璃,可具有在第一与第二玻璃的膨胀系数之间的热膨胀系数。二选一地或额外地,第三玻璃可含有着色组分。

[0124] 插入的玻璃管2和50与平板玻璃30一起限定了预制件41。预制件41的外部尺寸 $D_v$ 对应于第一玻璃管1的外部尺寸。

[0125] 借助辊6将预制件41引入再拉伸装置10中。由于再拉伸,在预制件41的三个部件2、50和30之间形成了全表面以及力配合的连接,尤其是通过熔合。因此,作为再拉伸的结果提供了五层玻璃层压材料90。

[0126] 在第一管1的壁与管50的壁之间,以及在管50的两个壁之间,以及在平板玻璃30的两个面之间,建立了表面接触。平板玻璃30限定了层压材料的内部层,而玻璃管50的壁各自限定了中间层,并且第一玻璃管1的壁限定了层压材料90的两个外层。

[0127] 在此情况下,优选地,挑选相应的玻璃,以便设置于更内部的玻璃比设置于更外部的玻璃具有更高的热膨胀系数,或至少比玻璃管1的最外部的第一玻璃具有更高的热膨胀系数。如此,可实现从层压材料90的内部到外部的压应力的梯度样增加,这种增加甚至可比包含更少数目玻璃的玻璃层压材料的情况更强,然而在成型期间,特别是在再拉伸期间形成的翘曲通常将不太明显。

[0128] 图3示意性示出了玻璃层压材料9的横截面视图。在此实施方式中,玻璃层压材料包含层复合材料形式的三个玻璃层11a、12和11b。外层11a和11b由第一玻璃制成。内部玻璃层12设置于外层11a和11b之间,各个玻璃层共享共有界面。内部玻璃层12由第二玻璃制成。

[0129] 层11a和11b各自具有层厚度 $d_a$ ,内层12的层厚度由 $d_i$ 表示。玻璃层压材料9则具有总厚度 $D_L$ 。根据再拉伸工艺过程中选择的工艺参数,玻璃层压材料的总厚度 $D_L$ 小于预制件的总厚度 $D_v$ ,后者对应于玻璃管2的外部尺寸。

[0130] 图4示意性示出了根据本发明的玻璃层压材料的另一实施方式。在此实施方式中,玻璃层压材料13在其一面上被涂覆。例如,涂层14可为用于提高耐刮擦性的涂层14、蓝宝石玻璃涂层、易清洁涂层、抗指纹涂层、抗眩光涂层、抗反射涂层和/或抗菌涂层。

[0131] 图5说明了本发明的另一实施方式,其中玻璃层压材料15包含由第三玻璃制成的层16a和16b。

[0132] 层16a和16b分别设置于层11a和11b与内层12之间。在此情况下,两个外层11a和11b的厚度 $d_a$ 与层16a和16b的厚度 $d_m$ 之比对应于预制件41中两个玻璃管1和50的壁厚度 $wd_1$ 和 $wd_2$ 之比(参见图2)。因此,适用下式:

$$[0133] \quad 2d_a/d_m = wd_1/wd_2$$

[0134] 图6a、6b、6c示出了玻璃管1的下端的视图,其对应于其各自的横截面,具有小侧面

或边缘的不同外形。

[0135] 在图6a中,玻璃管1的下端具有矩形形状,而在图6b中,具有六边形形状。在图6c中,下端具有圆形的侧面或边缘。

[0136] 在图6a、6b和6c这全部三张图中,均指出了厚度 $D_v$ 和宽度B或平面平行侧或面的延伸。

[0137] 现参照图7,其示出了另外的预制件42在再拉伸之前的横截面示意图,其特别用于生产玻璃制品的本发明方法的另一实施方式。

[0138] 此外,在此实施方式中,上面已经提及的附图标记表示相同或等同的组件。

[0139] 在这个另一实施方式中,通过再拉伸生产在表面附近具有压应力区的玻璃制品的方法至少包括以下步骤:a)提供预制件42,预制件42至少包含第一和第二玻璃3,其中第二玻璃3具有比第一玻璃更高的热膨胀系数,其中第一玻璃具有长度L,其两侧以宽度B延伸,并且其中第二玻璃3布置在第一玻璃1以长度L延伸的两侧之间。

[0140] 作为根据本发明的第一实施方式的替代,第一玻璃具有在其侧面延伸到第二玻璃之外的侧向部分44、45、46、47,并且以步骤b)中相应平板玻璃的形式来提供。

[0141] 图8是图7所示的根据本发明的预制件42的优选实施方式在热再成型期间,特别是在再拉伸时的横截面示意图。

[0142] 侧向延伸到第二玻璃3之外的侧向部分44、45、46、47通过适当的方式,例如在第一玻璃在其热成形期间在热区中的粘性状态期间,例如通过在图中未示出的另外的辊,优选加热的辊,而彼此接触,以及也在该实施方式中,预制件42的一端也可通过例如热成形而密封,以便允许随后施加真空。

[0143] 根据优选的实施方式,同样在该实施方式中,位于预制件42的各个组件之间的空气在后续步骤中通过施加真空而除去,这导致图9示出的变形。

[0144] 因此,图9是图7和图8所示的预制件42在其热成形期间,特别是在施加真空后再拉伸期间的横截面示意图。

[0145] 在此,在再拉伸期间,第一玻璃侧向延伸到第二玻璃之外的部分44、45、46、47形成了侧向闭合的主体,特别是非圆形横截面的椭圆样玻璃管的形式,其包围第二玻璃3。

[0146] 随后或基本上同时,通过使预制件42穿过热区以形成拉伸洋葱,然后通过施加机械力使其进一步成型而实现预制件42的再拉伸。

[0147] 以下给出了用于实施本发明的优选玻璃。由于本发明不限于下述玻璃中的具体一种,相应的玻璃是内部玻璃还是外部玻璃(即,是第一还是第二玻璃)不是事先预定的。出于本发明的目的,足以通过选择相应的玻璃来考虑独立权利要求中给出的热膨胀系数值。出于此目的,对于每种玻璃,在每种情况下对20°C至300°C的温度范围确定的热膨胀系数也在下面给出。在热膨胀系数不以精确值而以范围指出的任何情况下,需要使用对于所用的相应精确组成的相应热膨胀系数值,其也可通过例如针对所采用的相应玻璃的测量来确定。

[0148] 根据一个实施方式,至少一种上述玻璃是锂铝硅酸盐玻璃,其具有 $3.3 \times 10^{-6}/K$ 至 $5.7 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数和下列组成(重量%):

[0149] 表1:

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	55-69

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18-25
Li <sub>2</sub> O	3-5
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0-30
MgO+CaO+SrO+BaO	0-5
ZnO	0-4
TiO <sub>2</sub>	0-5
ZrO <sub>2</sub>	0-5

[0151]

组成	(重量%)
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	2-6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-8
F	0-1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-2

[0152] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂(refining agent),并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0153] 优选地,本发明一个实施方式的锂铝硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),具有 $4.76 \times 10^{-6}/K$ 至 $5.7 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0154] 表2:

[0155]

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	57-66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18-23
Li <sub>2</sub> O	3-5
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	3-25
MgO+CaO+SrO+BaO	1-4
ZnO	0-4
TiO <sub>2</sub>	0-4
ZrO <sub>2</sub>	0-5
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	2-6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-7
F	0-1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-2

[0156] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0157] 最优选地,本发明优选实施方式的锂铝硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),作为陶瓷玻璃具有 $-0.068 \times 10^{-6}/K$ 至 $1.16 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数,并且作为玻璃具有 $5 \times 10^{-6}/K$ 至 $7 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0158] 表3:

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	57-63
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18-22
Li <sub>2</sub> O	3.5-5
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	5-20
MgO+CaO+SrO+BaO	0-5
ZnO	0-3
TiO <sub>2</sub>	0-3
ZrO <sub>2</sub>	0-5
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub> +SnO <sub>2</sub>	2-5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5
F	0-1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-2

[0160] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0161] 根据一个实施方式,所述玻璃为钠钙玻璃,其包含下列组成(重量%),并且具有 $5.33 \times 10^{-6}/K$ 至 $9.77 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0162] 表4:

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	40-81
组成	(重量%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	5-30
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	5-30
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2

[0165] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0166] 优选地,本发明一个实施方式的钠钙玻璃具有下列组成(重量%),具有 $4.94 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.25 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0167] 表5:

组成	(重量%)
----	-------

SiO <sub>2</sub>	50-81
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	5-28
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	5-25
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2

[0169] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0170] 最优选地,本发明的钠钙玻璃具有下列组成(重量%),具有 $4.93 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.25 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0171] 表6:

[0172]

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	55-76
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-5
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	5-25
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	5-20
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2

[0173] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0174] 根据本发明的一个实施方式,所述玻璃为下列组成(重量%)的硼硅酸盐玻璃,其具有 $3.0 \times 10^{-6}/K$ 至 $9.01 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0175] 表7:

[0176]

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	60-85
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-20
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	2-16
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	0-15
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2

[0177] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一

步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0178] 更优选地,本发明一个实施方式的硼硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),具有 $2.8 \times 10^{-6}/K$ 至 $7.5 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0179] 表8:

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	63-84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-18
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	3-14
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	0-12
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2

[0181] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0182] 最优选地,本发明一个实施方式的硼硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),具有 $3.18 \times 10^{-6}/K$ 至 $7.5 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0183] 表9:

组分	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	63-83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-7
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5-18
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	4-14
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	0-10
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-2

[0185] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0186] 根据一个实施方式,所述玻璃为下列组成(重量%)的碱金属铝硅酸盐玻璃,其具有 $3.3 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.0 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0187] 表10:

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	40-75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-30

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-20
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	4-30
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	0-15
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-10

[0189] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0190] 更优选地,本发明一个实施方式的碱金属铝硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),具有 $3.99 \times 10^{-6}/K$ 至 $10.22 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0191] 表11:

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	50-70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-18
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	5-28
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	0-13

组成	(重量%)
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-9

[0194] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0195] 最优选地,本发明一个实施方式的碱性铝硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),具有 $4.4 \times 10^{-6}/K$ 至 $9.08 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0196] 表12:

组成	(重量%)
SiO <sub>2</sub>	55-68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10-27
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-15
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	4-27
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	0-12
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-8

[0198] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一

步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0199] 在本发明的一个实施方式中,所述玻璃为具有低碱含量的铝硅酸盐玻璃,其具有下列组成(重量%),并且具有 $2.8 \times 10^{-6}/K$ 至 $6.5 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0200] 表13:

[0201]	组成	(重量%)
	SiO <sub>2</sub>	50-75

[0202]	组成	(重量%)
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-25
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-20
	Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0-4
	MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	5-25
	TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-10
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5

[0203] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0204] 更优选地,根据本发明一个实施方式的低碱含量的铝硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),具有 $2.8 \times 10^{-6}/K$ 至 $6.5 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0205] 表14:

[0206]	组成	(重量%)
	SiO <sub>2</sub>	52-73
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-23
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-18
	Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0-4
	MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	5-23
	TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-10
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5

[0207] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0208] 最优选地,根据本发明一个实施方式的低碱含量的铝硅酸盐玻璃具有下列组成(重量%),具有 $2.8 \times 10^{-6}/K$ 至 $6.5 \times 10^{-6}/K$ 的热膨胀系数:

[0209] 表15:

[0210]	组成	(重量%)
	SiO <sub>2</sub>	53-71



Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7-22
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0-18
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0-4
MgO+CaO+SrO+BaO+ZnO	5-22
TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	0-8
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0-5

[0211] 任选地,可添加着色氧化物,诸如Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CoO、NiO、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MnO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、CuO、CeO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,可添加0至2重量%的As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>、Cl、F和/或CeO<sub>2</sub>作为澄清剂,并且可进一步添加0至5重量%的稀土氧化物以向玻璃层或玻璃板赋予磁性、光子或光学功能,并且全部组成的总量为100重量%。

[0212] 通常,中间玻璃,即第二玻璃或任何位于第一玻璃内部的玻璃,也可以粉末形式或作为平板(这意味着作为平板玻璃)引入芯层玻璃和外部玻璃之间的空间。

[0213] 内层和中间玻璃也可作为涂层玻璃引入有角或椭圆样的第一(外层)玻璃内。

[0214] 在一个实施方式中,将二氧化硅和氧化铝的非晶混合物用于此目的,并且通过其混合比例可以调节热膨胀的量 $\alpha$ ,并因此调节随后再拉伸的玻璃层压材料的预应力。

[0215] 在纯SiO<sub>2</sub>层的情况下,热膨胀行为近似于石英玻璃,且随着混合物中Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\alpha = 6.5 \cdots 8.9 \times 10^{-6}/K$ ) 比例的逐渐升高, $\alpha$ 值、因而热膨胀系数将相应地变为更大的值。这允许通过调节热膨胀系数达到压应力的预定义值。

[0216] 在另一实施方式中,将具体的预定组成的玻璃研磨成粉末,并在喷涂或浸渍工艺中或在丝网印刷工艺中施加于第二玻璃,即芯层玻璃,或施加于内部玻璃之一。在浸渍工艺中,例如,可达到10nm至约300nm范围内的涂层厚度(通过单次施加),通过对玻璃层的重复施加可达到更大的层厚度。

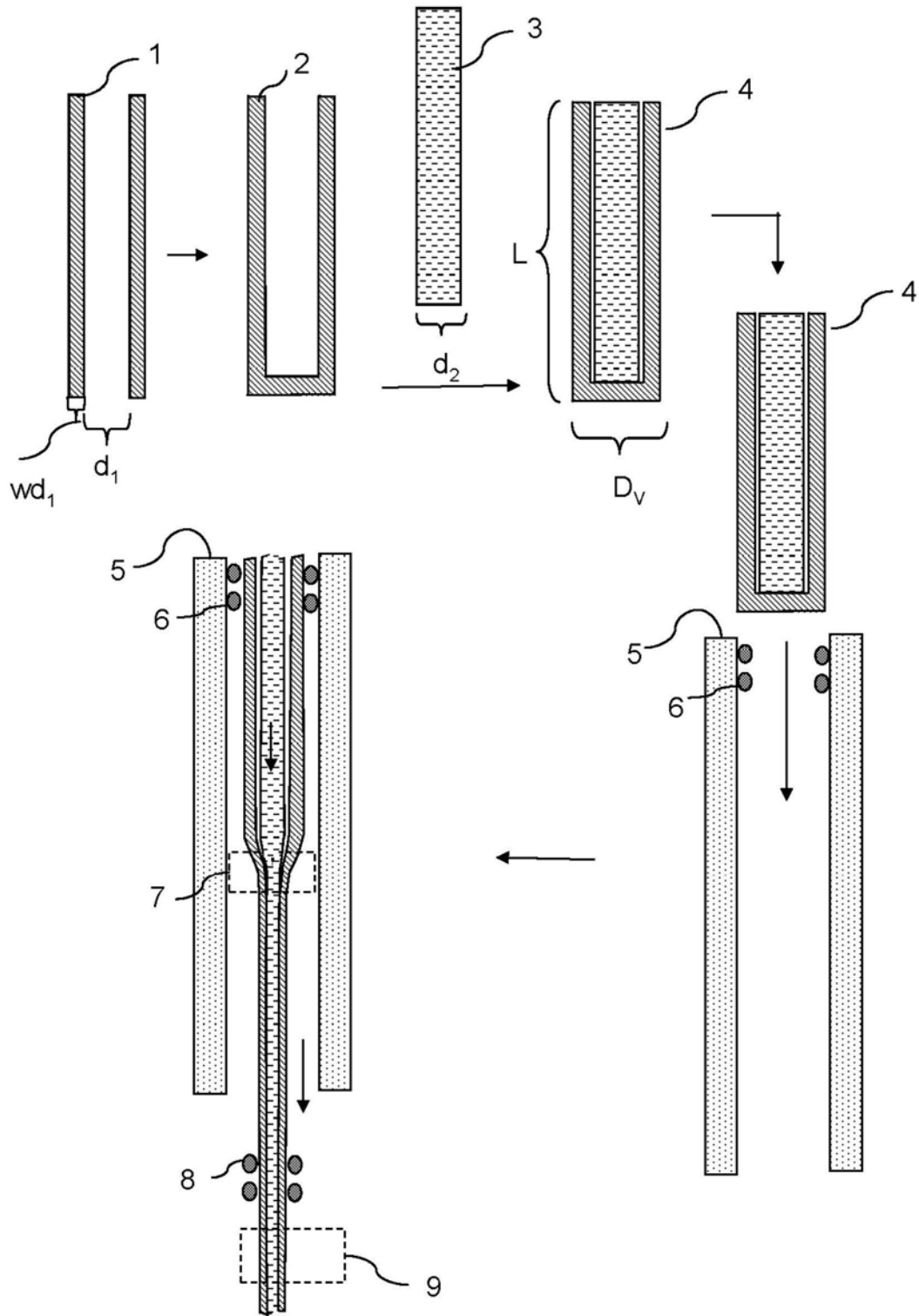


图1

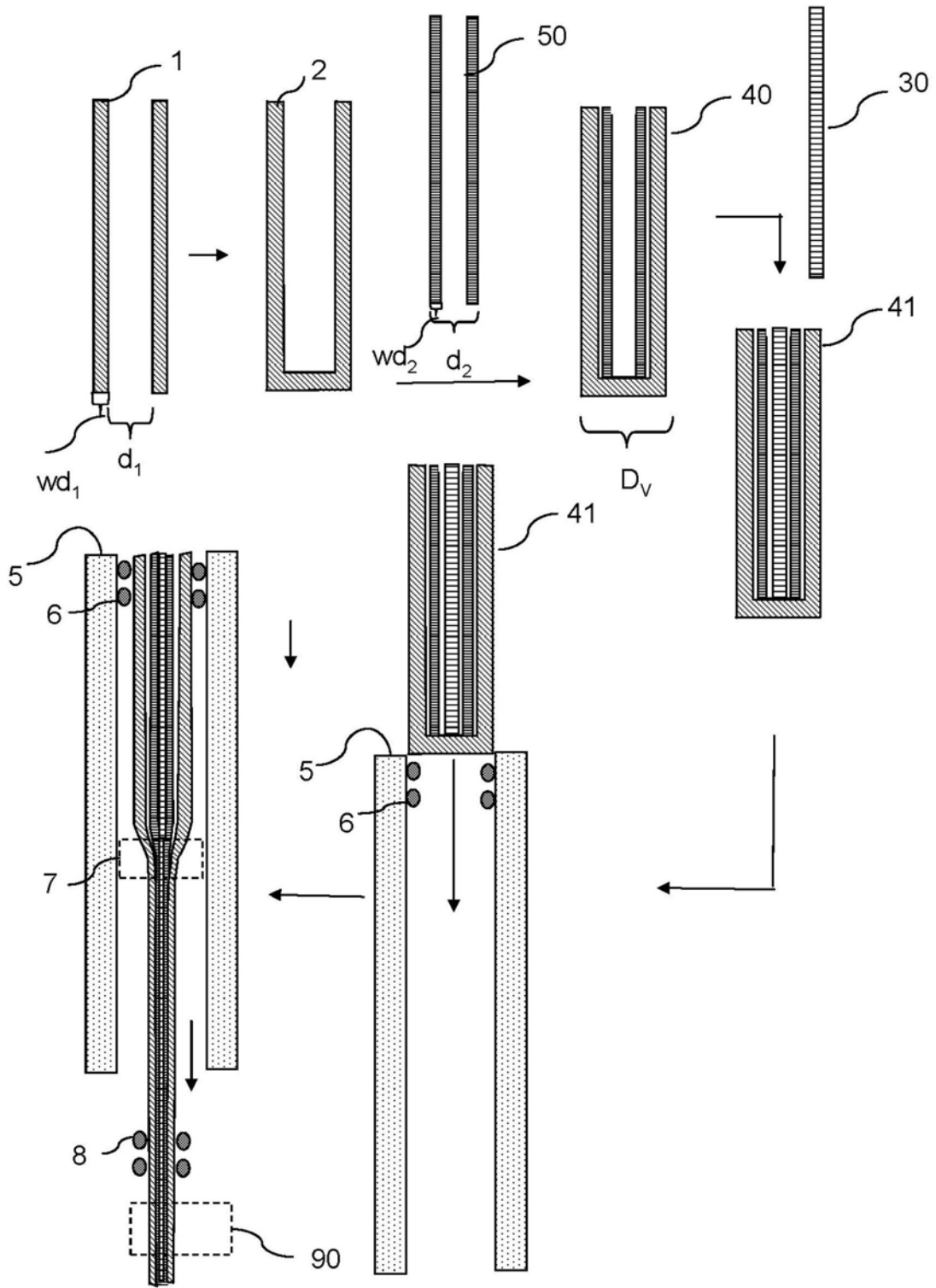


图2

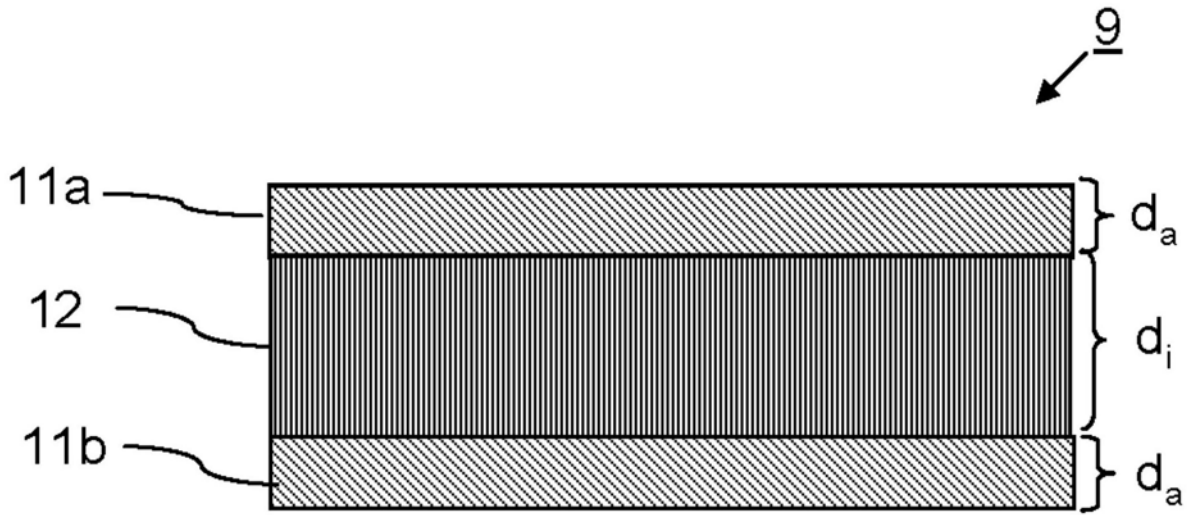


图3

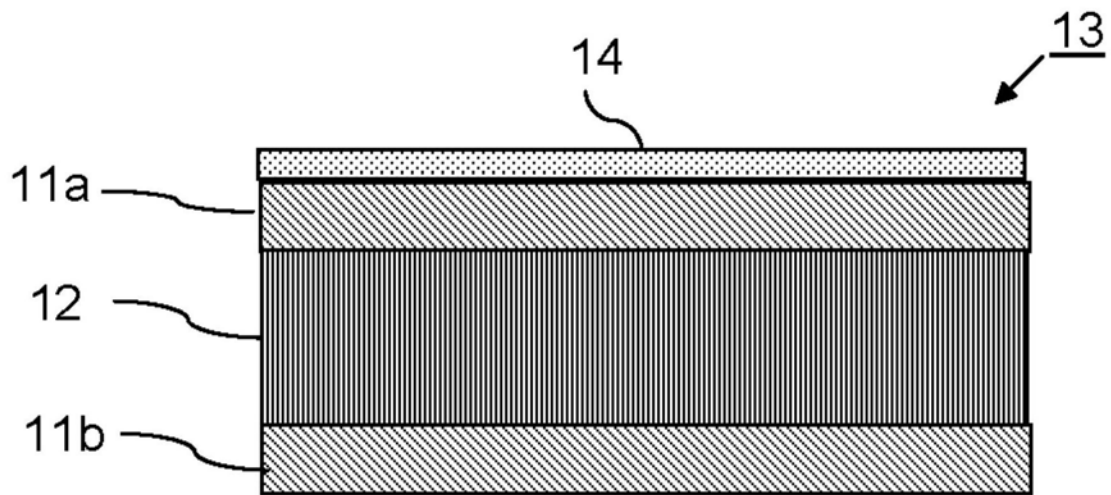


图4

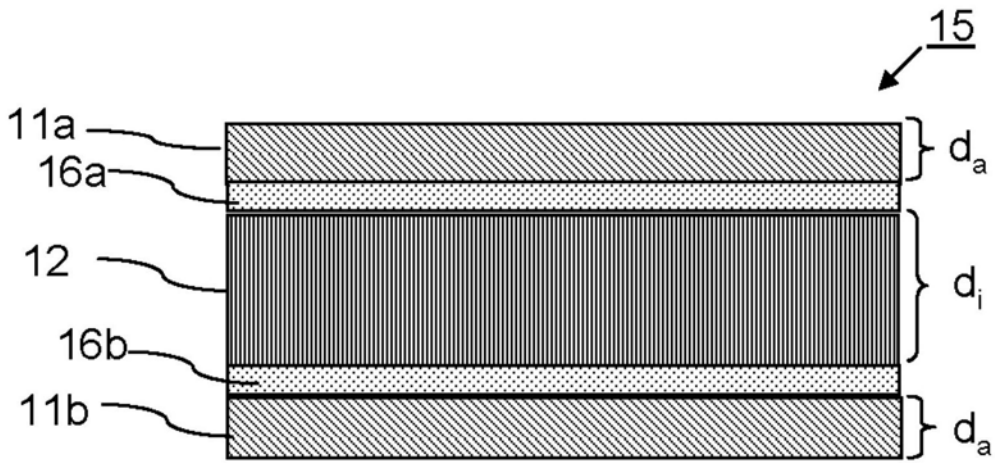


图5

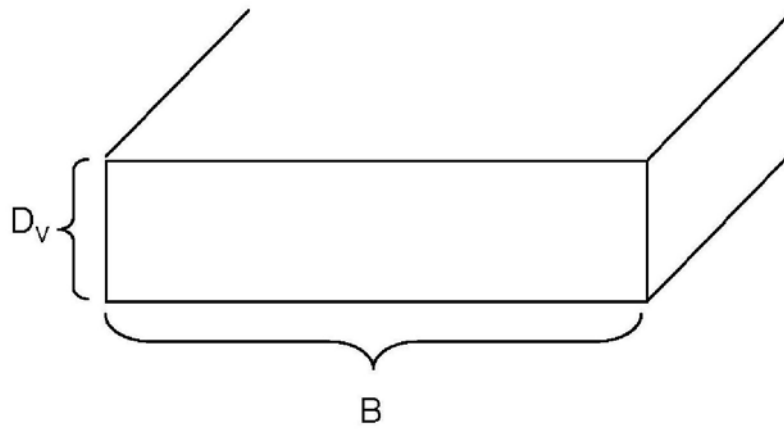


图6a

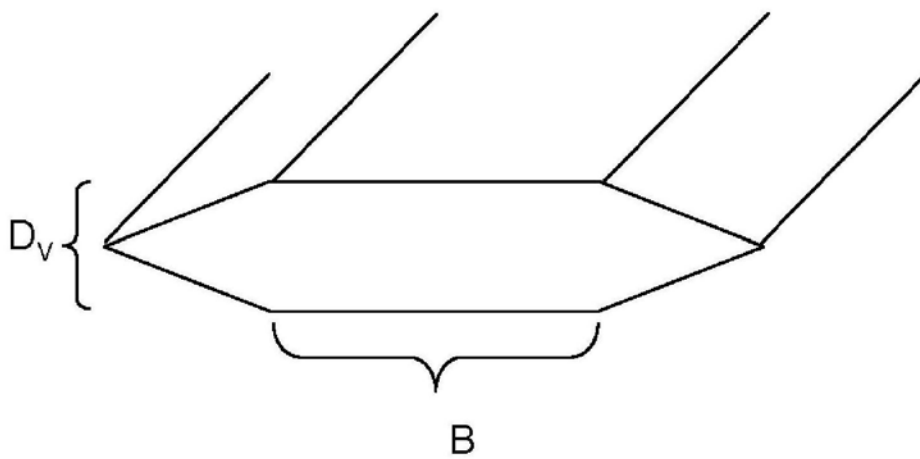


图6b

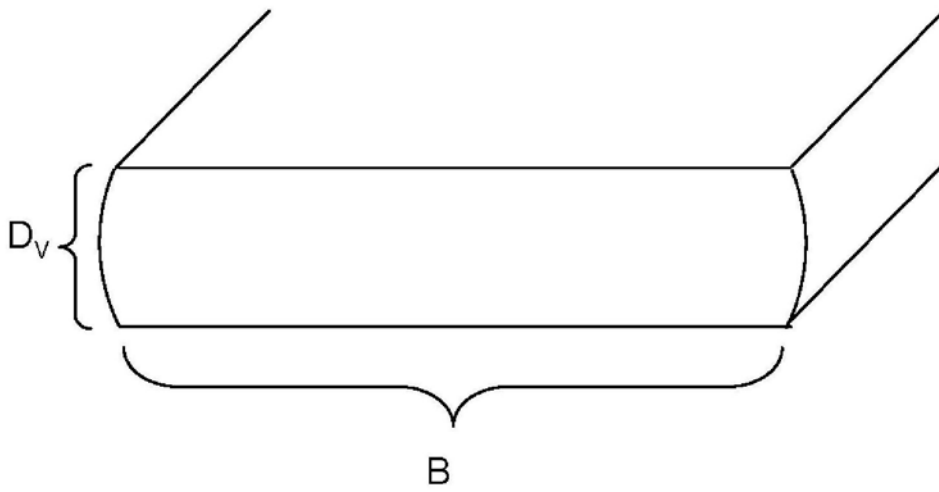


图6c

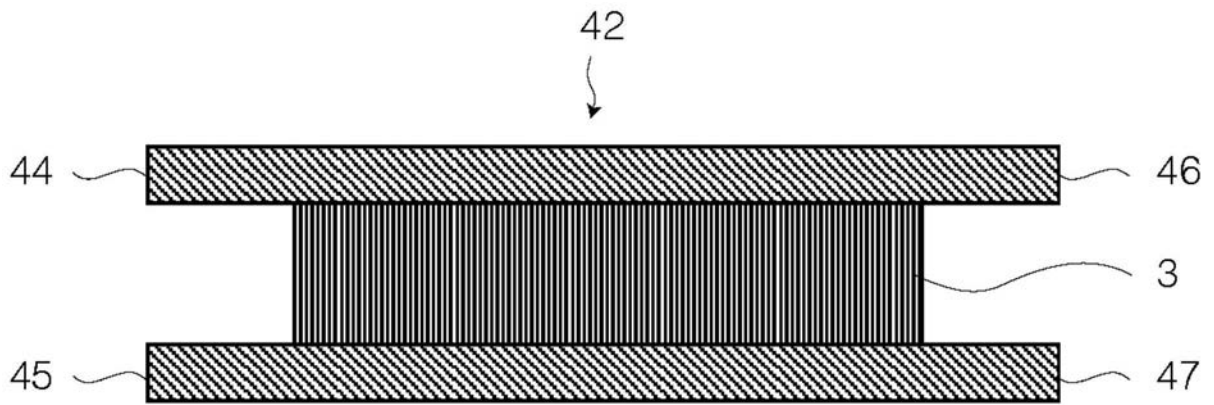


图7

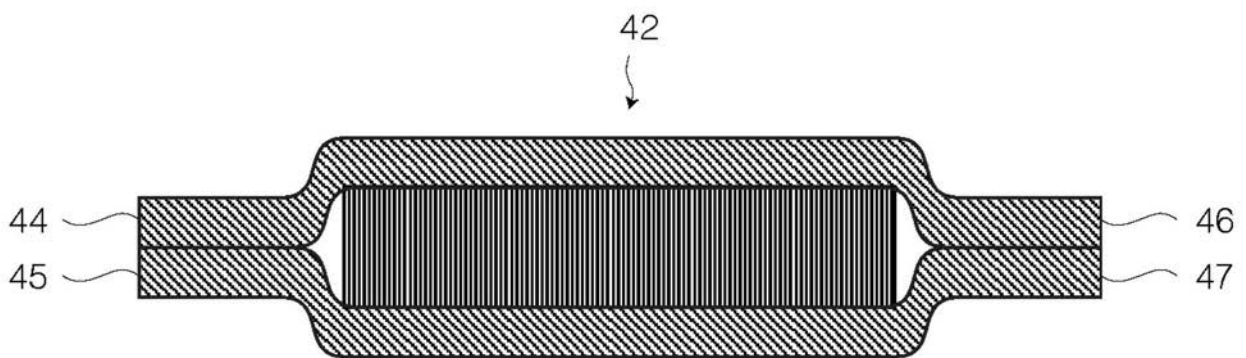


图8

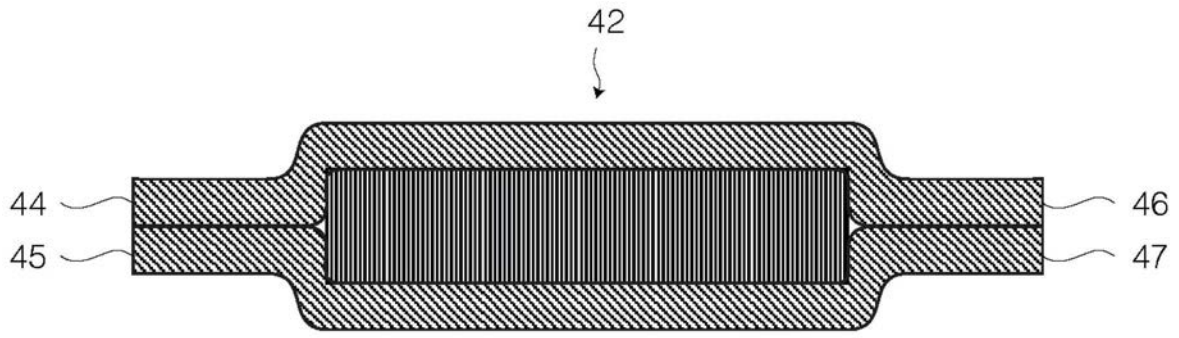


图9