



**PCT** WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|   |  |   |
|---|--|---|
| <p>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :<br/><b>C03C 1/00, C03B 19/12</b></p>   | <b>A1</b>  | <p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 97/11035</b></p> <p>(43) Internationales<br/>Veröffentlichungsdatum: 27. März 1997 (27.03.97)</p> |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04069</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 17. September 1996<br/>(17.09.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>195 34 764.1 19. September 1995 (19.09.95) DE<br/>195 34 980.6 20. September 1995 (20.09.95) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT<br/>FÜR NEUE MATERIALIEN GEMEINNÜTZIGE GMBH<br/>[DE/DE]; Universität des Saarlandes, Gebäude 43, Im<br/>Stadtwald, D-66123 Saarbrücken (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMIDT, Helmut<br/>[DE/DE]; Im Königsfeld 27, D-66130 Saarbrücken (DE).<br/>MENNIG, Martin [DE/DE]; Mittelstrasse 5, D-66287<br/>Quierschied (DE). JONSCHKER, Gerhard [DE/DE];<br/>Grünwaldstrasse 12, D-66583 Spiesen-Elversberg (DE).<br/>SUYAL, Navin [IN/DE]; Im Allment 21, D-66125<br/>Saarbrücken (DE).</p> <p>(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D-80803 München (DE).</p>   | <p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT,<br/>BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,<br/>NL, PT, SE).</p> <p><b>Veröffentlicht</b><br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.<br/>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen<br/>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen<br/>eintreffen.</i></p> |   |
| <p>(54) Title: THIN SiO<sub>2</sub> FILMS, A PROCESS FOR PRODUCING THEM AND THEIR USE</p> <p>(54) Bezeichnung: DÜNNE SiO<sub>2</sub>-FOLIEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>Thin SiO<sub>2</sub> films can be produced by hydrolysis and condensation of a) 40-100 wt.% of one or more silanes of general formula (I) R<sub>x</sub>-Si-A<sub>4-x</sub>, in which the groups A are identical or different and stand for hydroxyl groups or hydrolytically separable groups, the groups R are identical or different and stand for hydrolytically non-separable groups, x has the value 0, 1, 2 or 3, x being not less than 1 for 70 % silanes; b) optionally in the presence of 0-50 wt.% colloidal SiO<sub>2</sub> and/or c) 0-10 wt.% organic binder. The viscous sol thus obtained is worked into a gel film which is heat treated.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Dünne SiO<sub>2</sub>-Folien sind dadurch herstellbar, daß man a) 40 bis 100 Masse-% eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I) R<sub>x</sub>-Si-A<sub>4-x</sub>, worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane x ≥ 1 ist; gegebenenfalls in Gegenwart von b) 0 bis 50 Masse-% kolloidalem SiO<sub>2</sub> und/oder c) 0 bis 10 Masse-% eines organischen Bindemittels hydrolysiert und kondensiert, das erhaltene viskose Sol zu einer Gelfolie verarbeitet und die Gelfolie wärmebehandelt.</p> |  |   |

### **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AM | Armenien                       | GB | Vereinigtes Königreich            | MX | Mexiko                         |
| AT | Österreich                     | GE | Georgien                          | NE | Niger                          |
| AU | Australien                     | GN | Guinea                            | NL | Niederlande                    |
| BB | Barbados                       | GR | Griechenland                      | NO | Norwegen                       |
| BE | Belgien                        | HU | Ungarn                            | NZ | Neuseeland                     |
| BF | Burkina Faso                   | IE | Irland                            | PL | Polen                          |
| BG | Bulgarien                      | IT | Italien                           | PT | Portugal                       |
| BJ | Benin                          | JP | Japan                             | RO | Rumänien                       |
| BR | Brasilien                      | KE | Kenya                             | RU | Russische Föderation           |
| BY | Belarus                        | KG | Kirgisistan                       | SD | Sudan                          |
| CA | Kanada                         | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea                    | SG | Singapur                       |
| CG | Kongo                          | KZ | Kasachstan                        | SI | Slowenien                      |
| CH | Schweiz                        | LI | Liechtenstein                     | SK | Slowakei                       |
| CI | Côte d'Ivoire                  | LK | Sri Lanka                         | SN | Senegal                        |
| CM | Kamerun                        | LR | Liberia                           | SZ | Swasiland                      |
| CN | China                          | LK | Litauen                           | TD | Tschad                         |
| CS | Tschechoslowakei               | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| CZ | Tschechische Republik          | LV | Lettland                          | TJ | Tadschikistan                  |
| DE | Deutschland                    | MC | Monaco                            | TT | Trinidad und Tobago            |
| DK | Dänemark                       | MD | Republik Moldau                   | UA | Ukraine                        |
| EE | Estland                        | MG | Madagaskar                        | UG | Uganda                         |
| ES | Spanien                        | ML | Mali                              | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland                       | MN | Mongolei                          | UZ | Usbekistan                     |
| FR | Frankreich                     | MR | Mauretanien                       | VN | Vietnam                        |
| GA | Gabon                          | MW | Malawi                            |    |                                |

## DÜNNE $\text{SiO}_2$ -FOLIEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Die Erfindung betrifft dünne, rißfreie, vorzugsweise transparente und farblose  $\text{SiO}_2$ -Folien, ein Verfahren zu ihrer Herstellung nach dem Sol-Gel-Prozeß und ihre Verwendung z.B. als Membranen, Filter, Bestandteile von Laminaten oder Trägermaterialien mit inkorporierten funktionellen Zusatzstoffen.

10

Glasfolien werden üblicherweise mittels Zieh- oder Extrusionsverfahren aus der Schmelze hergestellt. Diese Verfahren sind von den thermischen Eigenschaften des Glases (Erweichungspunkt, Kristallisationsgeschwindigkeit etc.) abhängig und daher auf bestimmte Glaszusammensetzungen beschränkt. Eine weitere Beschränkung besteht hinsichtlich der Mindestdicke der herstellbaren Glasfolien, wodurch es bisher nicht möglich war, Kieselglasfolien mit einer Dicke unterhalb etwa 250  $\mu\text{m}$  durch Schmelz- und anschließende Formgebungsverfahren herzustellen.

20

Es ist bekannt, daß durch Sol-Gel-Techniken die Verdichtungstemperatur von glasartigen und/oder keramischen Werkstoffen wesentlich verringert werden kann. Die Herstellung von  $\text{SiO}_2$ -Folien nach dem Sol-Gel-Prozeß scheiterte jedoch bisher an Problemen bei der Überführung der meist wäßrig-alkoholischen Vorstufen (Sole) in den Xerogelkörper durch Lösungsmittelentzug oder Zusatz eines Gelierungsmittels. Beim Trocknen von Solen auf Unterlagen kommt es durch Kapillarkräfte und aufgrund der unterschiedlichen Trocknungsgeschwindigkeit an der Ober- bzw. Unterseite leicht zur Bildung von Rissen. Außerdem lösen sich die Gelfilme aufgrund der bevorzugten Lösungsmittelverdampfung an der Oberfläche beim Trocknen von der Unterlage ab und rollen ein.

Es war deshalb kein Verfahren bekannt, nach dem transparente, rißfreie  $\text{SiO}_2$ -Folien mit größeren Abmessungen durch

35

Gießen und Gelieren von  $\text{SiO}_2$ -Solen auf einer Unterlage hergestellt werden können.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß dünne  $\text{SiO}_2$ -Folien sehr einfach und in praktisch beliebigen Abmessungen (Länge und Breite) in einem Sol-Gel-Verfahren herstellbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung dünner  $\text{SiO}_2$ -Folien, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) 40 bis 100 Masse-% eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane  $x \geq 1$  ist; gegebenenfalls in Gegenwart von

b) 0 bis 50, vorzugsweise 0 bis 25 Masse-% kolloidalem  $\text{SiO}_2$  und/oder

c) 0 bis 10 Masse-% eines organischen Bindemittels

hydrolysiert und kondensiert, das erhaltene viskose Sol zu einer Gelfolie verarbeitet und die Gelfolie wärmebehandelt.

Gegenstand der Erfindung sind ferner auf diese Weise herstellbare  $\text{SiO}_2$ -Folien und  $\text{SiO}_2$ -Folien mit einer Dicke von 2,5 bis 250  $\mu\text{m}$  und einer Fläche von mindestens 25  $\text{cm}^2$ , vorzugsweise mindestens 50  $\text{cm}^2$ , besonders bevorzugt mindestens 100  $\text{cm}^2$ .

Die erfindungsgemäßen  $\text{SiO}_2$ -Folien sind dünn, rißfrei, vorzugsweise transparent und farblos, zeichnen sich durch hohe Flexibilität und minimale Schrumpfung aus.

5 Einzelheiten des Sol-Gel-Prozesses sind bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) und in den DE 1941191, DE 3719339, DE 4020316 und DE 4217432 beschrieben.

10

Dort sind auch spezielle Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Silane sowie deren hydrolytisch abspaltbare Reste A und hydrolytisch nicht abspaltbare Reste R angegeben.

15

Bevorzugte Beispiele für hydrolytisch abspaltbare Gruppen A sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere  $\text{C}_{6-10}$ -Aryloxy, z.B. Phenoxy), Alkaryloxy (z.B. Benzyloxy), Acyloxy (insbesondere  $\text{C}_{1-4}$ -Acyloxy, wie z.B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z.B. Acetyl). Ebenfalls geeignete Reste A sind Amingruppen (z.B. Mono- oder Dialkyl-, -aryl- und -aralkylamingruppen mit den  
20 oben genannten Alkyl-, Aryl- und Aralkylresten), Amidgruppen (z.B. Benzamido) und Aldoxim- oder Ketoximgruppen. Zwei oder drei Reste A können zusammen auch eine das Si-Atom komplexierende Gruppierung bilden, wie dies z.B. bei Si-Polyolkomplexen der Fall ist, die sich von Glykol, Glycerin oder Brenzkatechin ableiten.  
30

5

30

Die genannten hydrolysierbaren Gruppen A können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten tragen, z.B. Halogenatome oder Alkoxygruppen.

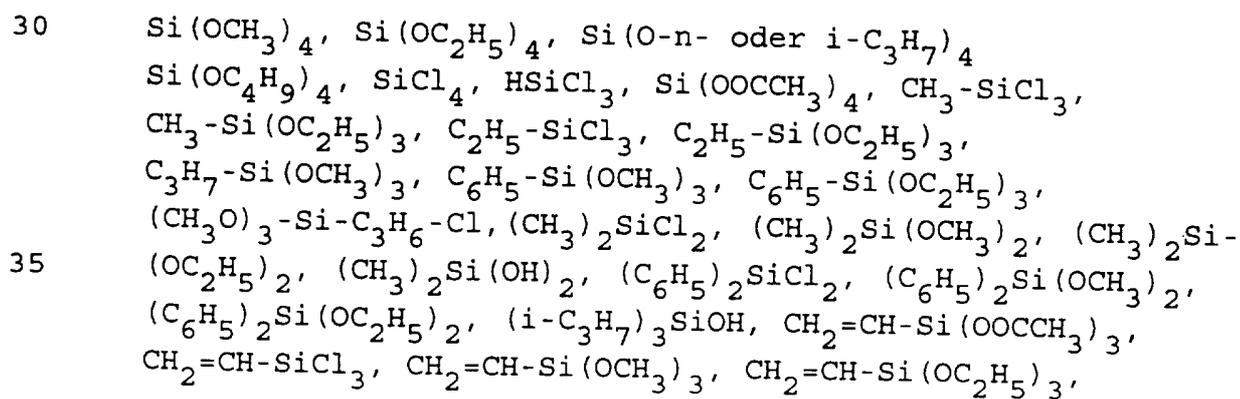
35

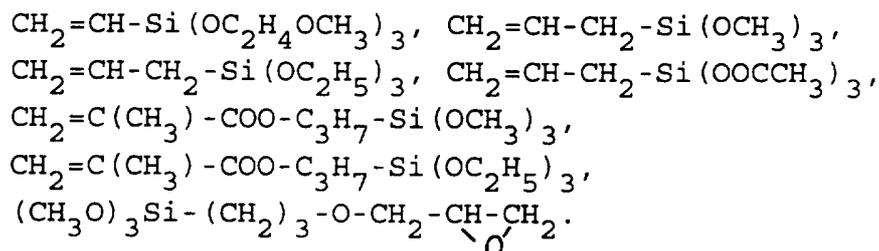
Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C<sub>1-4</sub>-Alkyl, wie z.B. Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C<sub>2-4</sub>-Alkinyl, wie Acetylenyl und Propargyl), Aryl (insbesondere C<sub>6-10</sub>-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl) und den entsprechenden Alkaryl- und Arylalkylgruppen. Auch diese Gruppen können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, z.B. Halogen-, Alkoxy- oder Epoxidgruppen, aufweisen.

Die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen schließen die entsprechenden cyclischen Reste, wie z.B. Cyclohexyl, ein.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silane der allgemeinen Formel (I) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d.h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Silane der Formel (I), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z.B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der folgenden Formeln:





Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Die erfindungsgemäßen  $\text{SiO}_2$ -Folien können z.B. aus reinem Methyltriethoxysilan (MTEOS) oder aus Mischungen von MTEOS und Tetraethoxysilan (TEOS) hergestellt werden. Ein besonders bevorzugtes System umfaßt 90 Stoffmengen-% MTEOS und 10 Stoffmengen-% TEOS.

Zur Verbesserung der Handhabbarkeit und anderer mechanischer Eigenschaften der dünnen  $\text{SiO}_2$ -Folien wird vorzugsweise kolloidales  $\text{SiO}_2$  als zusätzliches Ausgangsmaterial angewandt. Dessen Verwendung erhöht auch die Dichte und das Porenvolumen der Folien. Das kolloidale  $\text{SiO}_2$  kann z.B. in Form von Kieselolen oder nanoskaligen, dispergierbaren Pulvern vorliegen. Bevorzugt ist ein alkoholisches Kieselol mit Teilchengrößen von ca. 10 nm.

Als weitere Eventualkomponente kann ein organisches Bindemittel angewandt werden, das sich anschließend wieder thermisch aus der Gelfolie entfernen läßt. Geeignete Bindemittel sind z.B. Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Stärke, Polyethylenglykol und Gummi arabicum.

Die Hydrolyse und Kondensation wird unter Sol-Gel-Bedingungen vorzugsweise in einem alkoholischen Lösungsmittel (z.B. Methanol oder Ethanol) unter basischer Katalyse (z.B. mit Ammoniak) durchgeführt, bis ein viskoses Sol entsteht. Um eine günstige Solpartikel-Morphologie und Sol-Viskosität

5 einzustellen, unterwirft man das Hydrolysat/Kondensat vorzugsweise einem gezielten Alterungsschritt, bei dem die Reaktionsmischung mehrere Stunden bis mehrere Tage auf Temperaturen von 40 bis 120°C erwärmt wird. Besonders bevorzugt ist eine etwa 4tägige Erwärmung auf 80°C. Hierbei entsteht ein Sol mit einer Viskosität von vorzugsweise 5 bis 100 Pas, besonders bevorzugt 20 bis 25 Pas.

10 Das Sol kann anschließend auf verschiedene Weise zu einer Gelfolie verarbeitet werden, beispielsweise durch Gießen und Gelieren auf einem Substrat oder in einer Form, Filmziehen, Blastechiken oder Auspressen aus einer Schlitzdüse, wobei die Gelierung durch Verdampfen des Lösungsmittels und/oder Zugabe von Gelierungsmitteln (z.B. H<sub>2</sub>O, HCl oder 15 NH<sub>3</sub>) erfolgt. Besonders bevorzugt sind das Gießen oder Aufrakeln auf eine nicht-haftende Unterlage, z.B. aus Polystyrol, Polyethylen oder Teflon und Verdampfen des Lösungsmittels. Die Gelierung des Sols kann auch kontinuierlich z.B. auf einer Walze oder einem Transportband erfolgen.

20 Bei dem besonders bevorzugten System aus 90 Stoffmengen-% MTEOS und 10 Stoffmengen-% TEOS wurde überraschenderweise gefunden, daß dieses bei basischer Katalyse und einer Temperatur von 80°C auch nach einem Zeitraum von 100 h nur 5 unwesentlich kondensiert. Dies widerspricht der herkömmlichen Erfahrung, wonach die Anwesenheit von basischen Katalysatoren die Kondensationsreaktion beschleunigt. Dagegen wird das erfindungsgemäße System praktisch vollständig hydrolysiert, jedoch nicht kondensiert, so daß keine 30 Gelierung erfolgt. Das hat zur Folge, daß beim Eingießen des Sols in eine Form das Lösungsmittel abdampfen kann, ohne daß eine Gelierung erfolgt. Erst wenn das Lösungsmittel nahezu vollständig verdampft ist, setzt eine Gelierung unter Bildung einer Gelfolie ein.

35

Die erhaltene Gelfolie wird dann getrocknet, vorzugsweise

bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 100°C unter Normaldruck oder verringertem Druck. Besonders bevorzugte Trocknungsbedingungen sind 3 h bei 20 bis 30°C, gefolgt von 15 h bei 50°C.

5

Der erhaltene Gelkörper kann gegebenenfalls verschiedenen Vorbehandlungen unterzogen werden. Beispielsweise kann eine Formgebung durch mechanische oder chemische Bearbeitung erfolgen, z.B. Bohren, Schneiden, Anlösen, Ätzen, Strukturieren (Prägen, Ionenbeschuß), Falten oder Biegen.

10

Um die mechanischen Eigenschaften zu verbessern, kann die Gelfolie gegebenenfalls in funktionelle (reaktive) Lösungsmittel eingebracht oder damit behandelt werden, z.B. mit Wasser, Alkoholen, Aminen, Si-Verbindungen (z.B. TEOS), oder mit reaktiven Gasen behandelt werden, z.B. mit HCl oder NH<sub>3</sub>.

15

Gegebenenfalls kann auch eine Vorbehandlung der Gelfolie durch Corona- oder Plasmaerzeuger erfolgen.

20

Schließlich erfolgt eine Wärmebehandlung der Gelfolie im Temperaturbereich von 100 bis 1400°C, wobei unterhalb 200°C eine Temperung stattfindet, im Bereich von 200 bis 700°C die organischen Komponenten ausgebrannt werden und oberhalb 700°C eine thermische Verdichtung (Sinterung) erfolgt.

5

Die Wärmebehandlung kann durch z.B. durch Erhitzen, Bestrahlen mit Infrarot-, Laser- oder Blitzlichtstrahlung (Rapid Thermal Annealing) erfolgen. Hierbei werden Aufheizgeschwindigkeiten von vorzugsweise 40 bis 50°C/h angewandt.

30

Die Wärmebehandlung kann in verschiedenen Gasatmosphären durchgeführt werden, z.B. in Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Ammoniak, Chlor, Kohlenstofftetrachlorid oder entsprechenden Gasmischungen.

35

Die thermische Verdichtung in Luft eignet sich vorzugsweise für dünnere  $\text{SiO}_2$ -Folien mit einer Dicke bis zu 50  $\mu\text{m}$ . Bei 1000°C bilden sich hierbei dünne transparente Glasfolien. Die Sinterung in Stickstoff bei 1000 bis 1250°C ergibt schwarze Glasfolien mit eingeschlossenen Kohlenstoffpartikeln, die hohe Festigkeit aufweisen und z.B. als Substrate oder für Lamine geeignet sind. Durch Sintern in Ammoniak können überraschenderweise auch dickere Glasfolien von ausgezeichneter Transparenz hergestellt werden.

Die erfindungsgemäßen  $\text{SiO}_2$ -Folien zeigen keine Tendenz zu Rißbildung, ungewolltem Ablösen oder Einrollen. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, daß die eingesetzten organischen Komponenten problemlos ohne Rißbildung thermisch entfernt werden können, so daß farblos-transparente Glasfolien herstellbar sind, deren Abmessungen lediglich durch die Größe der Unterlage beschränkt sind.

Die erfindungsgemäßen  $\text{SiO}_2$ -Folien eignen sich für die verschiedensten Anwendungszwecke, z.B. als Membranen, Filter, Bestandteile von Laminaten oder Trägermaterialien mit inkorporierten funktionellen Zusatzstoffen, wie magnetischen Partikeln, Kohlenstoff, Metallkolloiden, Farbstoffen (auch photochrom) und Pigmenten. Weitere Anwendungsbereiche sind optische und elektronische Bauteile sowie Multilayermaterialien für kugelsichere Verglasungen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### B e i s p i e l 1

Eine Mischung aus 0,92 Mol MTEOS, 0,08 Mol TEOS und 0,25 Mol kolloidalem  $\text{SiO}_2$  (MA-ST von Nissan Chemicals; 30% in Methanol) wird mit 4,5 Mol absolutem Ethanol verdünnt und mit 4 Mol Ammoniakwasser (0,34 g 25% Ammoniaklösung in 72 g Wasser) unter Rühren mit einem Magnetrührer hydrolysiert.

Das Rührer wird weitere 3 min fortgesetzt. Durch 4tägiges Altern der Reaktionsmischung bei 80°C in einem geschlossenen Behälter wird ein viskoses Sol mit einer Viskosität von 20-25 Pas erhalten.

5

Das Sol wird direkt auf flache Polystyrolformen gegossen oder aufgerakelt, wobei Ziehgeschwindigkeiten von 5 bis 20 mm/s angewandt werden. Hierauf bedeckt man die Polystyrolform und hält sie 15 h in einem Ofen bei Temperaturen von 40 bis 65°C. In dieser Zeit geliert das viskose Sol und es kann eine riß- und verwerfungsfreie Gelfolie entnommen werden, die 3 h bei 20-30°C und anschließend 15 h bei 50°C getrocknet wird.

10

15

Die auf diese Weise hergestellten Gelfolien können unabhängig von ihrer Dicke in Luft bei Temperaturen bis zu 400°C gesintert werden, wobei transparente Glasfolien entstehen. Gelfolien mit einer Dicke unter 50 µm können ohne Rißbildung in Luft bis zu 1000°C zu transparenten Glasfolien gesintert werden.

20

Bei der Sinterung dickerer Folien in Stickstoff im Bereich von 400 bis 1250°C entstehen mechanisch und thermisch stabile schwarze Glasfolien, die beim anschließenden Erhitzen auf 1300°C keine sichtbare Veränderung zeigen. Die thermomechanischen Eigenschaften entsprechen in etwa denen von reinem Kieselglas.

5

Bei Sinterung in einer Ammoniakatmosphäre bei Temperaturen bis 1000°C werden auch mit dickeren Gelfolien rißfreie Glasfolien von ausgezeichneter Transparenz erhalten. Die in Ammoniak gesinterten SiO<sub>2</sub>-Folien weisen bessere chemische und thermische Stabilität und höhere Bruchfestigkeit, Mikrohärte und Hochtemperaturbeständigkeit auf als reine Kieselgläser.

30

35

10

## B e i s p i e l 2

Zur Herstellung von photochromen Glasfolien wird eine  $1 \times 10^{-3}$  molare Lösung eines photochromen Spiropyran-Farbstoffs  
5 in Methanol hergestellt und 1 ml dieser Lösung zu 10 ml des  
wie in Beispiel 1 hergestellten Sols getropft, das einen  
Feststoffgehalt von nahezu 30 Massen-% aufweist. Die wei-  
tere Verarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

10

## B e i s p i e l 3

Zur Herstellung von magnetischen Glasfolien werden 2,5 ml  
einer Suspension von nanoskaligen Maghämmit-Teilchen mit  
15 einer primären Teilchengröße von 10 nm und einem Feststoff-  
gehalt von 6 Massen-% zu dem wie in Beispiel 1 hergestell-  
ten Sol getropft. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie in  
Beispiel 1, wobei bei der Sinterung in Luft transparente  
rotbraun gefärbte magnetische Glasfolien erhalten werden.

20

## P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung dünner SiO<sub>2</sub>-Folien, dadurch gekennzeichnet, daß man

5

- a) 40 bis 100 Masse-% eines oder mehrerer Silane der allgemeinen Formel (I)



10

worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und

15

x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane  $x \geq 1$  ist; gegebenenfalls in Gegenwart von

20

- b) 0 bis 50 Masse-% kolloidalem SiO<sub>2</sub> und/oder  
c) 0 bis 10 Masse-% eines organischen Bindemittels

hydrolysiert und kondensiert, das erhaltene viskose Sol zu einer Gelfolie verarbeitet und die Gelfolie wärmebehandelt.

5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart von sauren oder basischen, vorzugsweise basischen Kondensationskatalysatoren durchführt.

30

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Hydrolysat/Kondensat durch mehrstündiges bis mehrtägiges Altern bei Temperaturen von 40 bis 120°C in ein viskoses Sol überführt.

35

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sol auf einer nicht-haftenden Unterlage zu einer Gelfolie verarbeitet.
- 5 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Gelfolie trocknet und bei Temperaturen bis 1400°C wärmebehandelt.
- 10 6. Dünne SiO<sub>2</sub>-Folien, herstellbar nach dem Verfahren eines der Ansprüche 1 bis 5.
7. Dünne SiO<sub>2</sub>-Folien mit einer Dicke von 2,5 bis 250 µm und einer Fläche von mindestens 25 cm<sup>2</sup>.
- 15 8. Verwendung der SiO<sub>2</sub>-Folien nach Anspruch 6 oder 7 als Membranen, Filter, Bestandteile von Laminaten oder Trägermaterialien mit inkorporierten funktionellen Zusatzstoffen.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 96/04069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 6 C03C1/00 C03B19/12

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 C03C C03B

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          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 012, no. 191 (C-501), 3 June 1988<br>& JP,A,62 297232 (CENTRAL GLASS CO LTD),<br>24 December 1987,<br>see abstract              | 1-8                   |
| P,X        | ---   |                       |
|            | EP,A,0 719 735 (AT & T CORP) 3 July 1996<br>see page 2, line 55 - page 3, line 30   | 1-8                   |
| X          | ---   |                       |
|            | DE,A,31 42 383 (CENTRAL GLASS CO LTD) 22<br>July 1982<br>see page 5, paragraph 3 - page 6,<br>paragraph 2<br>see page 10, paragraph 2<br>see page 16, paragraph 2 | 1-8                   |
|            | ---   |                       |
|            | -/--  |                       |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 December 1996

Date of mailing of the international search report

14. 01. 97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 96/04069

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | US,A,5 049 338 (VARAPRASAD DESARAJU V ET AL) 17 September 1991<br>see column 1, line 53 - column 2, line 5<br>---  | 1-8                   |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 015, no. 167 (C-0827), 26 April 1991<br>& JP,A,03 037138 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 18 February 1991,<br>see abstract<br>--- | 1-8                   |
| A  | EP,A,0 292 179 (CORNING GLASS WORKS) 23 November 1988<br>see page 3, line 48 - page 4, line 12<br>see page 6, line 17 - line 19<br>-----                         | 1-8                   |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

|  |
|--|
| International Application No<br><b>PCT/EP 96/04069</b> |
|--|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s)  | Publication date   |
|--|------------------|--|--|
| EP-A-0719735                           | 03-07-96         | CA-A- 2161160<br>JP-A- 8225309   | 30-06-96<br>03-09-96   |
| -----                                  |                  |  |  |
| DE-A-3142383                           | 22-07-82         | JP-A- 57077044<br>FR-A- 2493301<br>GB-A,B 2086367<br>US-A- 4397666   | 14-05-82<br>07-05-82<br>12-05-82<br>09-08-83   |
| -----                                  |                  |  |  |
| US-A-5049338                           | 17-09-91         | NONE   |  |
| -----                                  |                  |  |  |
| EP-A-0292179                           | 23-11-88         | US-A- 4789389<br>DE-D- 3851780<br>DE-T- 3851780<br>EP-A- 0519521<br>HK-A- 50295<br>JP-A- 1119539<br>KR-B- 9514100<br>US-A- 4961767 | 06-12-88<br>17-11-94<br>01-06-95<br>23-12-92<br>13-04-95<br>11-05-89<br>21-11-95<br>09-10-90 |
| -----                                  |                  |  |  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 96/04069

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 C03C1/00 C03B19/12

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

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 IPK 6 C03C C03B

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

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 012, no. 191 (C-501), 3.Juni 1988<br>& JP,A,62 297232 (CENTRAL GLASS CO LTD),<br>24.Dezember 1987,<br>siehe Zusammenfassung<br>---   | 1-8                |
| P,X        | EP,A,0 719 735 (AT & T CORP) 3.Juli 1996<br>siehe Seite 2, Zeile 55 - Seite 3, Zeile<br>30<br>---  | 1-8                |
| X          | DE,A,31 42 383 (CENTRAL GLASS CO LTD)<br>22.Juli 1982<br>siehe Seite 5, Absatz 3 - Seite 6, Absatz<br>2<br>siehe Seite 10, Absatz 2<br>siehe Seite 16, Absatz 2<br>--- | 1-8                |
|            | -/--   |                    |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \* 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \* 'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \* 'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \* 'O' Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \* 'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* 'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\* 'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* 'Y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\* '&' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Dezember 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. 01. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Bommel, L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 96/04069

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US,A,5 049 338 (VARAPRASAD DESARAJU V ET AL) 17.September 1991<br>siehe Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 2, Zeile 5<br>---  | 1-8                |
| A          | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 015, no. 167 (C-0827), 26.April 1991<br>& JP,A,03 037138 (SUMITOMO ELECTRIC IND LTD), 18.Februar 1991,<br>siehe Zusammenfassung<br>--- | 1-8                |
| A          | EP,A,0 292 179 (CORNING GLASS WORKS)<br>23.November 1988<br>siehe Seite 3, Zeile 48 - Seite 4, Zeile 12<br>siehe Seite 6, Zeile 17 - Zeile 19<br>-----                   | 1-8                |

1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP 96/04069

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung  |
|--|-------------------------------|--|--|
| EP-A-0719735                                       | 03-07-96                      | CA-A- 2161160<br>JP-A- 8225309   | 30-06-96<br>03-09-96   |
| DE-A-3142383                                       | 22-07-82                      | JP-A- 57077044<br>FR-A- 2493301<br>GB-A, B 2086367<br>US-A- 4397666  | 14-05-82<br>07-05-82<br>12-05-82<br>09-08-83   |
| US-A-5049338                                       | 17-09-91                      | KEINE  |  |
| EP-A-0292179                                       | 23-11-88                      | US-A- 4789389<br>DE-D- 3851780<br>DE-T- 3851780<br>EP-A- 0519521<br>HK-A- 50295<br>JP-A- 1119539<br>KR-B- 9514100<br>US-A- 4961767 | 06-12-88<br>17-11-94<br>01-06-95<br>23-12-92<br>13-04-95<br>11-05-89<br>21-11-95<br>09-10-90 |