



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① Número de publicación: **2 140 252**

② Número de solicitud: 009500039

⑤ Int. Cl.<sup>7</sup>: D01F 9/08, D01F 9/10

D01D 5/04, C03B 37/01

C03B 37/016, C03B 37/02

C03C 3/04

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **11.01.1995**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2000**

Fecha de concesión: **30.11.2000**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.02.2001**

⑯ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**01.02.2001**

⑰ Titular/es: **REPSOL QUIMICA, S.A.**  
**Paseo de la Castellana, 280**  
**28046 Madrid, ES**

⑱ Inventor/es: **Oteo Mazo, José Luis;**  
**Rubio Alonso, Juan y**  
**Rubio Alonso, Fausto**

⑲ Agente: **García Cabrerizo, Francisco**

⑳ Título: **Un procedimiento para la obtención de fibras cortas y largas y sus telas de entrecruzamiento químico por centrifugación, estirado o extrusión de soles obtenidos mediante hidrólisis controlada de disoluciones de alcóxidos metálicos.**

㉑ Resumen:

Un procedimiento para la obtención de fibras cortas y largas y sus telas de entrecruzamiento químico por centrifugación, estirado o extrusión de soles obtenidos mediante hidrólisis controlada de disoluciones de alcóxidos metálicos.

Procedimiento para la obtención de fibras cortas y largas y sus telas de entrecruzamiento químico, de fórmula general  $x\text{SiO}_2-(100-x) \text{M}_y\text{O}_{y+1}$  donde  $0 < x < 100$ ,  $1 \leq y \leq 2$  y  $\text{M} = \text{Zr, Ti y Al}$ ; conformadas por centrifugación, rodillos, estirado, extrusión o cualquier otro procedimiento, de "soles" muy homogéneos.

Los soles conformables se obtienen por la hidrólisis controlada, de mezclas de cualquier alcóxido de Si, Zr, Ti y Al en solución alcohólica, por burbujeo con-

trolado a través de la disolución, de cualquier gas saturado con vapor de agua.

Tras el conformado, los "soles" gelifican, dando lugar a productos que, por secado y consolidación mediante adecuado tratamiento térmico conducen a los citados materiales fibrosos con muchas aplicaciones y, particularmente, como reforzantes de matrices poliméricas, cerámicas, vítreas, metálicas o cementicias.

Las fibras y telas de entrecruzamiento químico obtenidas, debido a su composición, homogeneidad, propiedades mecánicas y características energéticas superficiales, presentan indudablemente ventajas para su aplicación tecnológica en el campo de los materiales compuestos.

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. C/Panamá, 1 - 28036 Madrid

ES 2 140 252 B1

## DESCRIPCION

Un procedimiento para la obtención de fibras cortas y largas y sus telas de entrecruzamiento químico por centrifugación, estirado o extrusión de soles obtenidos mediante hidrólisis controlada de disoluciones de alcóxidos metálicos.

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de fibras y telas de entrecruzamiento químico de vidrio a base de  $\text{SiO}_2$ , con un amplio intervalo de composiciones químicas de fórmula general  $x\text{SiO}_2-(100-x)\text{M}_y\text{O}_{y+1}$ , donde  $\text{M} = \text{Zr, Ti y Al}$ , ( $x = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$ ) y  $1 \leq y \leq 2$ , a partir de alcóxidos de silicio y  $\text{Zr, Ti y Al}$ . Las composiciones más interesantes y fáciles de obtener son aquellas que van desde  $x = 0$  hasta  $x = 50$  para  $\text{M} = \text{Zr, Ti y Al}$ .

Las fibras y telas así obtenidas pueden ser utilizados como reforzantes en materiales compuestos de matrices poliméricas, vítreas, vitrocerámicas, cerámicas, metálicas y cementiceas tan importantes en la tecnología moderna.

Así, respecto a los citados en último lugar, la alta alcalinidad de los cementos empleados en construcción hace imposible la utilización de fibras de vidrio convencionales (como las de vidrio E) como reforzantes, y obliga a que las fibras a utilizar para ello, en este caso, contengan por ejemplo, óxido de circonio ( $\text{ZrO}_2$ ), con mayor resistencia a los medios alcalinos durante largos períodos de tiempo.

En general la incorporación al óxido de silicio de los óxidos  $\text{M}_y\text{O}_{y+1}$  permite obtener fibras, tanto vítreas como cerámicas, las primeras con un retículo amorfo o polimérico de enlaces Si-O-M y las segundas con un retículo cristalino, también con enlaces Si-O-M.

La incorporación de los óxidos  $\text{M}_y\text{O}_{y+1}$  al  $\text{SiO}_2$  hace que las fibras vítreas sean muy difíciles de obtener por fusión convencional de la mezcla de óxidos de  $\text{SiO}_2$  con los óxidos de los metales  $\text{M}_y\text{O}_{y+1}$ , ya que se requieren temperaturas muy elevadas. Por ejemplo la adición de óxido de circonio necesitaría temperaturas del orden de  $2700^\circ\text{C}$ . En el caso de fibras a base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se reduce en cierta medida la temperatura de fusión, pero no lo suficiente, por lo que el proceso de obtención por esta vía también es muy costoso.

El procedimiento descrito en esta Patente requiere temperaturas de tratamiento mucho menores para obtener materiales vítreos y cerámicos, evitándose la fusión y los inconvenientes que la acompañan, ya que se basa en el proceso sol-gel.

Este proceso utiliza como materias primas alcóxidos de los elementos Si y  $\text{Zr, Ti, Al}$  hidrolizables en presencia de agua, mezclados en cantidades acordes con las composiciones químicas de los materiales vítreos y cerámicos que se deseen obtener.

Con posterioridad a las reacciones químicas que tienen lugar entre los productos resultantes de la hidrólisis antedicha, es necesario un proceso de secado y un tratamiento térmico final para la consolidación del conformado obtenido, a una temperatura mucho menor que la necesaria en aquellos procesos que parten directamente de los óxidos respectivos como materia prima.

#### Descripción del procedimiento

Las fibras y telas de entrecruzamiento químico a que se refiere la presente invención son de composición química  $x\text{SiO}_2-(100-x)\text{M}_y\text{O}_{y+1}$  y se obtienen a partir de los alcóxidos de fórmula general  $\text{M}(\text{R})_n(\text{OR})_{4-n}$  ( $n = 0, 1, 2, 3, 4$ ) para metales de valencia 4 como Si, Ti, Zr, etc. y de fórmula  $\text{M}(\text{R})(\text{OR})$  para metales de valencia 3, como Al, siendo R cualquier compuestos orgánico alquilo, lineales y ramificados, cíclicos y aromáticos, etc.

La presente patente de invención se diferencia de las patentes y métodos propuestos hasta la fecha, en el procedimiento para producir la hidrólisis de los alcóxidos, con la finalidad de acortar los tiempos de procesado todo lo posible y obtener productos con propiedades superiores a las alcanzadas hasta ahora y en el procedimiento para agitar y homogeneizar los reaccionantes y productos, eliminando los secundarios, lo que permite un correcto control de la viscosidad de los soles a conformar.

Según la patente japonesa n° 60-108.338 se pueden obtener fibras de óxidos de silicio, germanio, aluminio, fósforo y/o boro por hidrólisis de alcóxidos metálicos atomizando con ultrasonidos y sinterización

de los productos porosos obtenidos a 1500 °C.

Las patentes japonesas n° 63-225.545, 04-55.335 y 04-55.334 reivindican la obtención de fibras de óxidos metálicos, procurando la eliminación del exceso de reaccionante sin transformar, por disolución de éste en agua tras el conformado de las fibras o por contacto de las fibras conformadas con atmósfera de humedad comprendida entre el 60 y el 100% o condiciones similares.

Por otro lado la patente europea n° 297.176 procura la incorporación de polímeros reguladores de viscosidad en la mezcla inicial de alcóxido para mantener estable durante el tiempo necesario la viscosidad del sol, y poder conformar la correspondientes fibras.

Caso particular puede considerarse la patente americana n° 5.089.188, en la que se obtienen, en una hidrólisis convencional (mezcla de agua con los disolventes de los alcóxidos), compuestos parcialmente hidrolizados junto con dispersiones coloidales de peróxidos hidratados de silicio, aluminio, titanio y circonio, que posteriormente son fibrados en condiciones tales que se provoca la coagulación de los filamentos mediante la adición de agentes tensoactivos.

La patente europea n° 510.653 y las japonesas n° 05-17.181, n° 63-112.437 y n° 02-167.836, describen procedimientos de obtención de fibras de óxido de oxinitruro, empleando procedimientos de hidrólisis convencionales.

Como se ve en estas patentes y en la bibliografía, el agua utilizada para la hidrólisis se aporta al medio de reacción por adición de agua a las disoluciones o a partir de la atmósfera que circunda a estas (de humedad controlada o no), lo que da lugar a tiempos de hidrólisis y policondensación que van desde 1 día (si los contenidos en óxidos que acompañan a la sílice, de hidrólisis muy rápida, son muy altos), a varios meses (si dichos contenidos son muy bajos). Así en los procedimientos anteriormente descritos: o la reacción de hidrólisis dura mucho, lo que hace inviable el procedimiento desde el punto de vista industrial, o se realizan tan rápidamente que no da lugar a productos con buenas propiedades, debido a su heterogénea composición.

En algunos casos (composiciones de  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ ) se ha descrito que la introducción de agua (en estado vapor) y anhídrido carbónico puede mejorar el proceso, disminuyendo notablemente el tiempo para que la viscosidad de la disolución sea la adecuada para el posterior procesado.

La presente patente de invención se basa en un sistema nuevo de introducción de agua en el medio de reacción y reivindica: las condiciones y procedimientos para realizar la hidrólisis de los productos de partida, la policondensación de los productos hidrolizados, la obtención de un sol con las características estructurales y la viscosidad apropiada para conformar, a partir de él, fibras. Así mismo reivindica los distintos tipos de materiales que se obtienen según los métodos de conformación utilizados (telas de entrecruzamiento químico mediante centrifugación, fibras cortas por rodillos, etc), el secado de las fibras obtenidas y los tratamientos térmicos para su consolidación final.

#### 1. *Hidrólisis de los alcóxidos de partida*

La hidrólisis de los alcóxidos de partida se lleva a cabo en un reactor con buena agitación en el que se sitúa la disolución alcohólica de los mismos, dotado de un sistema de burbujeo consistente en una placa porosa con adecuado diámetro de poros situada en el fondo del reactor, a través de la que se hace burbujear en el seno de la disolución una corriente de aire, nitrógeno, argón o cualquier otro gas o mezcla de gases saturados de vapor de agua. Variando el caudal de los gases y su temperatura de saturación con vapor de agua puede controlarse la cantidad de agua aportada a la disolución de los alcóxidos hidrolizables.

Con el procedimiento original aquí reivindicado, se consiguen, también, velocidades adecuadas de paso de los gases saturados con vapor de agua a través de la disolución de reacción, que contribuyen tanto a la eliminación de los productos secundarios de la hidrólisis, como al homogeneizado de la disolución de alcóxidos, favoreciéndose la hidrólisis, y la policondensación de los productos hidrolizados, para obtener soles de gran homogeneidad que permitan la obtención de los productos finales con mejores propiedades.

#### 2. *Policondensación de los productos de hidrólisis. Formación de soles y geles*

En el reactor se homogeneizan los reaccionantes durante un tiempo que oscila entre 0 y 100 horas

a una temperatura entre 0 y 100 °C, a la que tiene lugar la hidrólisis. Manteniendo la agitación mecánica, en un momento dado, se inicia en el mismo reactor la destilación de los productos secundarios y de los disolventes, con lo que la disolución aumentará su viscosidad, obteniéndose un sol (de viscosidad suficiente para poder conformar fibras y telas), después de un tiempo que depende de la temperatura del saturador de vapor, del caudal de gas saturado y de la temperatura final de hidrólisis. Las características físico-químicas del sol en cuanto a viscosidad, estructura lineal y ramificada, contenido de disolvente y productos secundarios deben controlarse cuidadosamente ya que son críticas para obtener propiedades óptimas de fibras y telas.

10 Durante todo este proceso tiene lugar la policondensación de las especies previamente hidrolizadas.

Tras la hidrólisis y la policondensación, transcurrido un tiempo de reacción suficiente, tiene lugar la gelificación de la masa. La gelificación conlleva un incremento paulatino de la viscosidad de la disolución, en un proceso continuo de transformación: disolución -sol-gel.

15 Cuando la viscosidad se encuentra comprendida entre 1 y 100 poises, según las composiciones utilizadas y aquí reivindicadas, y en estado todavía de sol, el producto obtenido puede conformarse como fibras (estirado, mediante rodillos, centrifugado, etc.). Si el producto se deja en reposo puede ser conformado en distintos tipos de piezas macizas.

20 La duración del proceso de paso de sol a gel es crítica para la obtención del producto final (fibras, etc) con propiedades óptimas.

### 3. Conformado de fibras a partir de los soles

25 El sol obtenido según los procedimientos reivindicados anteriormente, puede fibrarse por cualquier clase de método convencional: siendo particularmente apropiados los de centrifugación, rodillos y extrusión, convenientemente adaptados.

### 30 4. Secado

Las fibras y telas de entrecruzamiento químico obtenidas, según el procedimiento hasta aquí descrito, ya gelificadas tras su conformado, se calientan entre 20 y 80 °C para eliminar el disolvente y el agua retenidos por el gel. A esta temperatura se mantienen entre 1 hora y 1 mes, según el diámetro de la fibra.

### 35 5. Consolidación

40 Transcurrido el tiempo de secado, debe realizarse un tratamiento térmico para la consolidación de las fibras y telas obtenidas ya secas, que incluye la eliminación total del agua y disolventes residuales retenidos en la estructura gel de la fibra y que permite su total vitrificación. Este tratamiento de consolidación se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 100 y 2000 °C durante un tiempo variable desde 0 a 20 días, con velocidades de calentamiento variables entre 1 y 100 °C/día.

45 Tanto las fibras como las telas de su entrecruzamiento químico que se obtienen presentan propiedades bien definidas y diferenciadas que dependen de la composición química final y de su conformado.

En la Tabla que sigue se comparan algunas de estas propiedades con las correspondientes a otras fibras comerciales y aunque estos datos no suponen limitación alguna a la presente invención sirven para poner de manifiesto algunas de las ventajas de las fibras de SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> obtenidas mediante la misma.

50

55

60

## ES 2 140 252 B1

	Propiedades mecánicas		Propiedades energéticas superficiales			
	Módulo Young (MPa)	Resistencia (MPa)	Comp <sup>te</sup> London mJ/m <sup>2</sup>	Interacción ácido-base Valores de Gutman		
				K <sub>a</sub>	K <sub>b</sub>	
5						
10	Fibra E	77,9	882	40	0,72	0,40
	Fibra de carbono	-	-	50	6,50	1,50
	Fibra de carbono oxidado	-	-	48	10.00	3,20
15	Fibra de sílice-alumina	318,3	8691			
	Fibra de SiC	3078	1600			
	Fibra de SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> en crudo: presente invención	212,2	1910	34	11,15	0,58

20 Con el fin de aclarar el objeto de la presente invención y sin que ello represente limitación alguna a la misma, a continuación se dan algunos ejemplos ilustrativos del proceso de obtención de fibras y telas de entrecruzamiento químico de vidrio a partir de alcóxidos de silicio y zirconio.

### Ejemplo 1

25 Se preparó la siguiente disolución alcohólica de alcóxidos:

	Tetraetilortosilciato .....	90 ml
	Tetrapropóxido de circonio ....	16 ml
30	Etanol .....	100 ml
	Propanol .....	8 ml

35 La disolución se mantuvo durante 2 horas a 80 °C y se dejó enfriar a continuación hasta 25 °C.

Durante todo el tiempo se hizo burbujear aire seco, sin saturar con vapor de agua con un caudal de 100 mililitros por minuto.

Fue constante la agitación tanto mecánica como la debido al burbujeo.

40 Por espectroscopía infrarroja, tanto del sistema inicial, como del mismo al cabo de 1 mes, se comprobó su no gelificación.

### Ejemplo 2

45 Se partió de la misma disolución alcohólica de alcóxidos que en el Ejemplo 1. Los tiempos y temperaturas de calefacción y enfriamiento también fueron iguales que en dicho ejemplo.

50 El aire de burbujeo se saturó en este caso con vapor de agua a 30 °C con un caudal de 100 mililitros por minuto.

Por espectroscopía infrarroja, tanto del sistema inicial como del mismo al cabo de 120 horas, se comprobó la gelificación o solidificación del sistema.

55 El gel obtenido se secó a 40 °C durante distintos tiempos siguiendo la evaluación del secado también por espectroscopía infrarroja.

60 Con el gel ya seco y asimismo mediante espectroscopía infrarroja se siguió su proceso de consolidación a 400, 600, 800 y 1000 °C para llegar al sólido vítreo final. Finalmente se comparó éste con la sílice vítrea y el silicato de circonio de cuyos espectros infrarrojos se dispuso.

## ES 2 140 252 B1

### Ejemplo 3

Se partió de la misma disolución alcohólica de alcóxidos que en los Ejemplos 1 y 2. Con el mismo caudal de burbujeo de aire saturado a 30 °C, se varió la temperatura de hidrólisis entre 25 y 60 °C.

5

Los tiempos de gelificación fueron: 120 horas para una temperatura de hidrólisis de 25 °C; 48 horas para una de 40 °C y 18 horas para una de 60 °C.

### Ejemplo 4

10

Se partió de la misma disolución alcohólica de alcóxidos que en los Ejemplos 1 a 3. La temperatura de hidrólisis fue de 25 °C. La temperatura de saturación del aire con vapor de agua se varió entre 25 y 50 °C, siendo su caudal de burbujeo el mismo que en los Ejemplos 2 y 3.

15

Los tiempos de gelificación fueron: 120 horas para una temperatura de saturación de 30 °C, 100 horas para una de 35 °C y 65 horas para una de 50 °C.

### Ejemplo 5

20

Se partió de la misma disolución alcohólica de alcóxidos que en los Ejemplos 1 a 4. La temperatura de hidrólisis fue de 40 °C. La temperatura de saturación con vapor de agua fue 30 °C. El caudal de aire saturado de burbujeo se varió entre 100 y 400 mililitros por minuto.

25

Los tiempos de gelificación fueron: 120 horas para un caudal de 100 ml/m; 100 horas para uno de 200 ml/m; y 48 horas para uno de 400 ml/m.

30

35

40

45

50

55

60

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de fibras cortas y largas y sus telas de entrecruzamiento químico por centrifugación, estirado o extrusión de soles obtenidos mediante hidrólisis controlada de disoluciones de alcóxidos metálicos, **caracterizado** porque los materiales obtenidos, poseen composición química de fórmula general  $x\text{SiO}_2-(100-x) \text{M}_y\text{O}_{y+1}$  donde  $\text{M} = \text{Zr}, \text{Ti}$  y  $\text{Al}$ ,  $0 < x < 100$  y  $1 \leq y \leq 2$ .

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque los materiales de partida son alcóxidos de silicio y alcóxidos de  $\text{Zr}, \text{Ti}$  y  $\text{Al}$ , en los que los grupos alcóxidos pueden ser cualquier radical orgánico.

3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizado** porque la hidrólisis de los correspondientes alcóxidos metálicos se lleva a cabo de forma controlada con vapor de agua, burbujeando, en el seno de una disolución alcohólica de los alcóxidos, una corriente de aire, nitrógeno, argón o cualquier otro gas o mezcla de gases, previamente saturada con vapor de agua, mediante un sistema de burbujeo constituido por una placa de vidrio poroso (de diámetro de poro adecuado), colocada en el fondo del reactor o inmersa en la disolución alcohólica de los reaccionantes.

4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado** porque mediante el procedimiento de hidrólisis especificado en la reivindicación 3, se permite el paso de los gases saturados con vapor de agua a través de la disolución de reacción, de modo que se propicia la eliminación de los productos secundarios de la hidrólisis y la agitación y homogeneización de la disolución de reacción, consiguiéndose así, no solo controlar la hidrólisis, sino favorecer la policondensación de los productos hidrolizados, obteniéndose soles de gran homogeneidad que permiten la consecución de productos finales con mejores propiedades.

5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado** porque tras la hidrólisis controlada llevada a cabo de acuerdo con la reivindicación 3, se obtiene un sol, que al adquirir la viscosidad adecuada, permite su conformado en fibras o telas, según se emplee centrifugación, estirado o extrusión como sistema de conformado.

6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado** porque cuando el sol obtenido de viscosidad adecuada se conforma por centrifugación, se obtienen telas constituidas por fibras unidas entre si por una estructura química continua, con disposición física bidimensional o tridimensional.

7. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado** porque las fibras y telas conformadas a partir de soles, mediante centrifugación, estirado, extrusión o cualquier otro tipo de sistema de conformado, se someten consecutivamente a dos tratamientos térmicos de secado y de consolidación, con los que los productos adquieren sus características y propiedades finales.



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: D01F 9/08, 9/10, D01D 5/04, C03B 37/01, 37/016, 37/02, C03C 3/04

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	EP 297176 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD) 04.01.1989, todo el documento.	1-3,5-7
Y	US 5089188 A (VARAPRASAD, DESARAJU V. et al.) 18.02.1992, columna 1, línea 53 - columna 2, línea 33; columna 3, líneas 10-15; ejemplos 1,7.	1,5-7
Y	GB 1122090 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ) 31.07.1968, página 4, columna izquierda, líneas 25-34.	1,3
Y	EP 510653 A (ASAHI GLASS COMPANY LTD.) 23.04.1992, columna 3, líneas 33-41; ejemplo 1.	1,2,5
A	EP 582879 A (DEGUSSA AG) 16.02.1994, ejemplo 1.	1,2

**Categoría de los documentos citados**

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

**Fecha de realización del informe**  
17.03.1999

**Examinador**  
M. Cornejo Muñoz

**Página**  
1/1