



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 018**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 3/06 (2006.01)

C03B 19/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08162091 .6**

96 Fecha de presentación : **08.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2151419**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.02.2010**

54

Título: **Procesos de sol-gel para producir artículos monolíticos de sílice vítrea.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.05.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.05.2011

73

Titular/es: **ORION TECH ANSTALT**
Gschind 675
9497 Triesenberg, LI

72

Inventor/es: **Biglino, Marco**

74

Agente: **Ruo Null, Alessandro**

ES 2 360 018 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Campo de la Invención

[0001] La presente invención se refiere a un proceso de sol-gel para producir artículos monolíticos de sílice vítrea. La presente invención se refiere en particular a un proceso de sol-gel para producir artículos monolíticos de sílice vítrea, en el que se hace reaccionar una suspensión de sílice coloidal con al menos un alcoxisilano para obtener un gel que posteriormente se seca y se sinteriza.

Estado de la técnica

[0002] Los procesos de sol-gel son conocidos en la técnica para producir artículos de sílice vítrea para su uso en sectores varios tales como procesos mecánicos, electromecánicos, aeronáuticos, de alta tecnología, de extrusión y similares, en particular en el sector óptico y electrónico, tales como fibras ópticas, moldes transparentes a los rayos UV, receptáculos para lámparas y similares.

[0003] En comparación con los procesos de síntesis tradicionales, la técnica de sol-gel permite obtener un producto vítreo, de alta calidad óptica y elevado punto de fusión, con temperaturas de proceso relativamente bajas, generalmente menores que 1400 °C. Además, esta técnica permite obtener artículos monolíticos de forma deseada sin necesidad de llevar a cabo procesos largos y complicados de maquinizado mecánico y procesos de pulido.

[0004] Por ejemplo, el documento WO 01/53225 describe un proceso de sol-gel para producir artículos de sílice vítrea, en el que se produce un sol mediante la introducción de una suspensión coloidal acuosa en el interior de una disolución de un alcóxido de silicio orgánico, que hidroliza para formar agregados finos de partículas de sílice. Preferentemente, la suspensión coloidal comprende sílice en forma de polvo. El sol obtenido de este modo forma un hidrogel que posteriormente se seca y se sinteriza para producir un artículo de vidrio denso. El sol presenta un contenido de sílice mayor que 20 %, preferentemente entre 34 y 40 %. Preferentemente, el alcóxido de silicio es un tetraalcoxisilano. En el sol, preferentemente la proporción molar de alcóxido de silicio con respecto a agua está entre 1:4 y 1:20, más preferentemente entre 1:6 y 1:10. Los ejemplos descritos indican que una proporción de alcóxido:agua fuera de dicho intervalo conduce a un tamaño medio de partícula mayor que el valor deseado de 10 micrómetros. Preferentemente, la sílice es sílice pirógena Aerosil OX-50 con una proporción molar de sílice:agua entre 1:4 y 1:8.

[0005] El documento EP 1700830 A1 describe un proceso para producir monolitos por medio de un proceso de sol-gel que comprende las siguientes etapas: a) dispersar un óxido de origen pirógeno (en particular sílice) en agua; b) hidrolizar un alcóxido en una disolución acuosa para formar un hidrolisato; c) mezclar el hidrolisato de alcóxido con el óxido de origen pirógeno para formar un sol coloidal; d) retirar de forma posible las partículas gruesas del sol coloidal; e) gelificar el sol coloidal en un molde; f) sustituir el agua presente en el aerogel resultante con un disolvente orgánico; g) secar el aerogel; h) tratar térmicamente el aerogel seco. El contenido de sílice de la dispersión acuosa está entre 5 y 80 % en peso. En los ejemplos se usa una proporción molar de sílice:alcóxido de 2,0. El documento EP 1897860 A1 describe un proceso de sol-gel para producir monolitos de vidrio que comprenden: a) dispersar sílice pirógena en agua a un pH ácido; b) añadir un alcóxido de silicio a la sílice dispersa en una proporción molar de sílice/alcóxido de silicio de 2,5 a 5; c) ajustar el pH; d) verter el sol en un recipiente; e) gelificar el sol para formar un hidrogel; f) secar el hidrogel; g) sinterizar el gel seco para obtener un artículo de vidrio libre de defectos y con una transmitancia aceptable entre 190 y 200 nm. En la etapa a) se ajusta el pH entre 1,5 y 3,0, mientras que en la etapa c) se ajusta el pH entre 4,2 y 5,5 mediante la adición de hidróxido de amonio. Tras verter el sol en un recipiente apropiado, se sustituye el agua presente en el hidrogel por un disolvente aprótico, considerándose que el agua tiene un punto crítico demasiado elevado y puede resultar agresiva tanto para el acero como para la estructura de sílice del sol. Disolventes apropiados para tal fin son cetonas, alcoholes, acetatos y alcanos. Los disolventes solubles en agua son particularmente preferidos, por ejemplo acetona. A partir de los ejemplos aportados en dicha solicitud de patente, se obtienen unas proporciones de sílice:alcóxido de 2,13 a 5,37 y unas proporciones de agua:alcóxido de 16,9 a 27,1.

Resumen de la invención

[0006] El solicitante ha comprobado que debido a los problemas encontrados con las tecnologías conocidas y siguiendo las indicaciones de las solicitudes de patente anteriormente mencionadas, resulta extremadamente difícil obtener artículos monolíticos de grandes dimensiones, por ejemplo artículos de diámetro superior a 80 mm y peso mayor que 7 Kg, debido a que el número de rechazos por rotura es muy elevado, de manera que el proceso no puede ponerse en práctica a escala industrial. Dichas dificultades se hacen más evidentes con artículos de grandes dimensiones y pequeña superficie de transferencia, por ejemplo piezas cilíndricas sólidas. Tras un análisis completo de diferentes condiciones de proceso que pueden tener influencia en el resultado final, de manera sorprendente, el solicitante encontró que, mediante la puesta en práctica de un proceso de sol-gel tal como el definido anteriormente, se pueden obtener artículos monolíticos de sílice vítrea considerablemente libres de defectos, con óptimas propiedades ópticas, en partículas en términos de transmitancia de radiación IR (infrarroja) y/o UV (ultravioleta).

Descripción de la invención

[0007] De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se refiere a un proceso de sol-gel para producir artículos monolíticos de sílice vítrea, que comprende:

- preparar una dispersión de sílice en agua a pH ácido;
 - añadir a dicha dispersión al menos un alcoxisilano en una cantidad tal para obtener una proporción molar de sílice:alcoxisilano entre 6 y 30, preferentemente entre 6,5 y 25, más preferentemente entre 7 y 15;
 - modificar el pH de la dispersión para obtener un sol;
- 5
- verter el sol obtenido de este modo en un molde;
 - permitir que el sol gelifique para obtener un hidrogel;
 - secar el hidrogel para obtener un gel seco;
 - sinterizar el gel seco para obtener un artículo de sílice vítrea.
- 10
- [0008]** En la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones posteriores, excepto donde se especifique lo contrario, los intervalos numéricos incluyen todos los valores comprendidos dentro del intervalo, incluyendo los extremos del intervalo.
- [0009]** Con respecto a la etapa de preparación de la dispersión de sílice en agua, preferentemente el pH se ajusta a un valor de 1,5 a 3,0, preferentemente de 2,0 a 2,5, añadiendo un ácido, en particular un ácido inorgánico, por ejemplo ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico o similar, o un ácido orgánico, por ejemplo ácido acético.
- 15
- Preferentemente, la sílice es sílice pirógena. De manera general, la preparación se lleva a cabo añadiendo la sílice al medio acuoso y dispersándolo mediante agitación mecánica, por ejemplo con un mezclador de tipo Ultra-Turrax® o dispositivos similares.
- [0010]** Preferentemente, dicho alcoxisilano es un tetraalcoxisilano en el que cada grupo alcóxido tiene de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono. Más preferentemente, el tetraalcoxisilano se escoge entre:
- 20
- tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), metoxitrietoxisilano (MTEOS). Para la solicitud específica se prefiere tetraetoxisilano (TEOS).
- [0011]** De acuerdo con una realización preferida, en dicha dispersión a pH ácido, la proporción molar de agua con respecto a alcoxisilano está entre 40 y 200, preferentemente entre 50 y 160, más preferentemente entre 60 y 120. De manera sorprendente, el solicitante ha encontrado de hecho que dicha proporción molar elevada de agua con respecto
- 25
- a alcoxisilano permite obtener una calidad diferente y mejor del producto final, reduciendo de forma considerable la formación de defectos y/o roturas.
- [0012]** Tras añadir el alcoxisilano y antes de modificar el pH, preferentemente se aumenta la temperatura de la dispersión hasta un valor entre 30 y 50 °C, durante un tiempo variable entre 6 y 18 horas. A continuación se modifica el pH de la dispersión, en particular se aumenta hasta un valor, de manera general, entre 4,0 y 6,0, preferentemente entre
- 30
- 4,7 y 5,2. Esta modificación de pH se puede conseguir, por ejemplo, añadiendo un compuesto básico, orgánico o inorgánico, soluble en agua, por ejemplo hidróxido de amonio o aminas, en particular ciclohexilamina.
- [0013]** De manera alternativa, se puede usar un aminoalquil-alcoxisilano como componente básico. Ejemplos de productos apropiados para tal fin son: 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 2-aminoetil-3-
- 35
- aminopropil-dimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-dietoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trimetoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trietoxisilano o sus mezclas. El uso de un aminoalquil-alcoxisilano permite conseguir la gelificación del sol sin dejar sales de amonio u otro sub-productos en el producto final que puedan disminuir la calidad del producto acabado.
- [0014]** Preferentemente, el compuesto básico se añade bajo agitación para evitar un incremento excesivo del pH local que pueda provocar la gelificación prematura con la consiguiente falta de homogeneidad en el producto final.
- 40
- [0015]** Antes de que la gelificación sea evidente, el sol se vierte en un molde y se deja que tenga lugar la formación de gel para obtener un hidrogel. De esta forma, se puede obtener el artículo acabado con la forma deseada, sin necesidad de maquinizado mecánico adicional y/o etapas de pulido. Evidentemente, de manera general, el molde se llena de tal forma que se evite la inclusión de aire, y la consecuente formación de defectos en el producto final. El molde puede ser de varios materiales, por ejemplo materiales plásticos, metales, fibra de vidrio, fibra de carbono, cerámica, etc.
- 45
- Preferentemente, el molde comprende materiales plásticos tales como: polipropileno, polietileno, poliestireno, polímeros fluorados (tales como politetrafluoroetileno), siliconas. Preferentemente, pero no de manera exclusiva, la gelificación se lleva a cabo a temperatura ambiente.
- [0016]** Cuando se ha logrado la gelificación, el hidrogel se seca para retirar la mayor cantidad posible de agua presente en el interior de la estructura gelificada. De acuerdo con una realización preferida, este secado se lleva a cabo introduciendo el hidrogel en el interior de un horno de ciclo térmico y de humedad. De esta forma, se pueden controlar tanto la temperatura como el grado de humedad a los que tiene lugar el secado, para evitar la formación de esfuerzos internos en el interior del material vítreo debido a la falta de uniformidad durante el proceso de secado.
- 50
- [0017]** En general, el tiempo de secado puede variar dentro de unos límites amplios, dependiendo de varios

5 parámetros de proceso implicados, en particular las dimensiones y/o el área de transferencia del artículo a producir. En general, el tiempo de secado puede variar de un mínimo de varias horas a 1200 horas, preferentemente entre 600 y 900 horas. Preferentemente, la temperatura a la cual se lleva a cabo la etapa de secado se varía durante el proceso, en general entre 15 °C y 120 °C, preferentemente entre 20 °C y 100 °C. Preferentemente, el grado de humedad también se varía durante el proceso de secado, en general entre 30 % y 100 %. Preferentemente, se mantiene el grado de humedad, durante un tiempo al menos igual a 50 % del tiempo de secado total, en valores de media mayores que 70 %, para posteriormente reducirse hasta valores medios entre 60 % y 30 %.

10 **[0018]** Por tanto, el proceso de secado no requiere un proceso de sustitución del agua presente en el hidrogel por un disolvente orgánico, al contrario que lo que se sugiere en las solicitudes de patente anteriormente mencionadas EP 1700830 A1 y EP 1897860 A1, y permite obtener un producto final de elevada calidad en un corto espacio de tiempo, sin necesidad de usar disolventes orgánicos que tendrían que ser retirados, por ejemplo mediante tratamiento en un autoclave, y eliminados.

[0019] Con respecto al proceso de sinterización del gel seco, esto puede llevarse a cabo sobre todo por métodos conocidos. En general, este proceso comprende tres etapas:

- 15 1) calcinación en atmósfera de oxígeno;
2) deshidratación y purificación en presencia de al menos un producto clorado;
3) consolidación en atmósfera inerte.

20 **[0020]** Con respecto a la primera etapa, esto se lleva a cabo, de manera general pero no exclusiva, en un horno a una temperatura entre 30 °C y 60 °C, con etapas repetidas de extracción y alimentación de oxígeno para eliminar los productos de combustión formados.

25 **[0021]** De manera general, la segunda etapa se lleva a cabo en un horno a una temperatura entre 60 °C y 80 °C, en presencia de productos clorados, tales como HCl y/o SOCl₂, usando por ejemplo helio como portador, con una proporción de He:HCl de alrededor de 10:1. De manera general, la consolidación, que conduce a la densificación del material, se lleva a cabo en atmósfera de helio, posiblemente con trazas de oxígeno, a una temperatura entre 800 °C y 1400 °C.

[0022] A continuación, se ilustra la presente invención por medio de algunas realizaciones, proporcionadas como ejemplos no limitantes del alcance de la invención.

EJEMPLOS 1-7

30 **[0023]** Siguiendo las modalidades operativas de ejemplos 1-4 de la solicitud de patente EP 1897860 A1, se produjeron muestras de sílice vítrea de forma cilíndrica con unas dimensiones finales de 125 mm de diámetro y 90 mm de altura.

[0024] La Tabla 1 muestra las diferentes condiciones operativas usadas en los distintos ejemplos. El método del proceso fue el siguiente.

35 **[0025]** Se añadió una cantidad P₁ de polvo de sílice coloidal (Aerosil[®] EG 50 de Degussa AG) a un volumen V₁ de HCl 0,001 N, bajo agitación usando un dispositivo de mezcla Ultra-Turrax[®]. Se transfirió la dispersión al interior de un reactor y se añadió un volumen V₂ de tetraetoxisilano (TEOS).

[0026] Después de 16 horas, se añadió gota a gota una disolución de hidróxido de amonio 0,1 N a la dispersión hasta obtener un pH de 4,91. El sol obtenido de esta forma se vertió en el interior de varios moldes de forma cilíndrica.

[0027] Después de alrededor de 12 horas, las muestras de hidrogel obtenidas de este modo se lavaron repetidamente con agua y posteriormente se introdujeron en un horno de ciclo térmico y de humedad para retirar el agua presente.

40 **[0028]** Posteriormente, se sinterizó el gel seco mediante: calcinación a 600 °C en atmósfera oxidante durante 5 horas; deshidratación y purificación en un flujo de helio que contiene 2 % de cloro a 600 °C durante 30 minutos; consolidación en atmósfera de helio a una temperatura de 1400 °C durante 1 hora.

45 **[0029]** Con respecto a los Ejemplos 1-4 (comparativos), el solicitante observó que las muestras tendían a la rotura durante la etapa de gelificación, evitando de este modo que el proceso se completara con las etapas posteriores de secado y sinterización. Al contrario, todas las muestras obtenidas en los Ejemplos 5-12 (invención) alcanzaron el final del proceso de producción perfectamente enteras y sin defectos.

TABLA 1

Ejemplo	HCl 0,01 N		SiO ₂			TEOS			Prop. Molar SiO ₂ :TEOS	Prop. Molar H ₂ O:TEOS
	V ₁ (litros)	Moles de H ₂ O	P ₁ (Kg)	Conc. SiO ₂ (% en peso)	Moles de SiO ₂	V ₂ (litros)	P ₂ (Kg)	Moles de TEOS		
1 (*)	12,357	0,687	5,19	29,6	0,086	9,120	8,46	0,0406	2,13	16,9
2 (*)	12,500	0,694	5,28	29,7	0,088	7,120	6,61	0,0317	2,77	21,9
3 (*)	21,000	1,167	9,00	30,0	0,150	8,092	7,51	0,0360	4,15	32,4
4 (*)	11,270	0,626	7,44	39,8	0,124	5,180	4,81	0,0231	5,37	27,1
5	13,778	0,765	5,906	30,0	0,098	3,182	2,953	0,0142	6,93	54,0
6	7,797	0,433	3,341	30,0	0,056	1,477	1,371	0,0066	8,45	65,8
7	7,547	0,419	3,234	30,0	0,0538	1,268	1,177	0,0056	9,52	74,2
8	6,656	0,370	2,921	30,5	0,0486	1,078	1,000	0,0048	10,13	77,0
9	5,917	0,329	2,303	28,0	0,0383	0,754	0,700	0,0034	11,40	97,8
10	5,874	0,326	2,555	30,3	0,0425	0,689	0,639	0,0031	13,86	106,4
11	6,210	0,345	2,734	30,6	0,0455	0,591	0,548	0,0026	17,29	131,2
12	6,656	0,370	2,878	30,2	0,0479	0,522	0,484	0,0023	20,61	159,2

(*) Comparativo (correspondiente a los Ejemplos 1-4 de EP 1897860 A1)

	Densidad	MW
Agua	1	18
SiO ₂	---	60,1
TEOS	0,928	208,33

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de sol-gel para producir artículos monolíticos de sílice vítrea, que comprende:
 - preparar una dispersión de sílice en agua a pH ácido;
 - añadir a dicha dispersión al menos un alcoxisilano en una cantidad tal para obtener una proporción molar de sílice:alcoxisilano entre 6 y 30, y una proporción molar de agua:alcoxisilano entre 40 y 200;
 - modificar el pH de la dispersión para obtener un sol;
 - verter el sol obtenido de este modo en un molde;
 - permitir la gelificación del sol para obtener un hidrogel;
 - secar el hidrogel para obtener un gel seco;
 - sinterizar el gel seco para obtener el artículo de sílice vítrea.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción molar de sílice:alcoxisilano está entre 6,5 y 25, preferentemente entre 7 y 15.
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que durante la etapa de preparación de la dispersión de sílice en agua, se ajusta el pH a un valor de 1,5 a 3,0, preferentemente de 2,0 a 2,5.
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la sílice es sílice pirógena.
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el alcoxisilano es un tetraalcoxisilano en el que cada grupo alcóxido tiene de 1 a 6, preferentemente de 1 a 4, átomos de carbono; más preferentemente, el alcoxisilano se escoge entre: tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), metoxitrietoxisilano (MTEOS).
6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la proporción molar de agua con respecto a alcoxisilano está entre 50 y 160, preferentemente entre 60 y 120.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que después de añadir el alcoxisilano y antes de modificar el valor de pH, se aumenta la temperatura de la dispersión hasta un valor entre 30 y 50 °C en un tiempo que varía entre 6 y 18 horas.
8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de modificar el pH de la dispersión comprende elevar el pH hasta un valor generalmente entre 4,0 y 6,0, preferentemente entre 4,7 y 5,2.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa de elevar el pH comprende añadir hidróxido de amonio o una amina.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la etapa de elevar el pH comprende añadir un aminoalquil alcoxisilano; el aminoalquil alcoxisilano se escoge preferentemente entre 3-aminopropil-trimetoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-dimetoxisilano, 2-aminoetil-3-aminopropil-dietoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trimetoxisilano, [3-(2-aminoetil)aminopropil]-trietoxisilano o sus mezclas.
11. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de secado del hidrogel se lleva a cabo por medio de un horno de ciclo térmico y de humedad.
12. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el tiempo de secado varía entre 400 y 1200 horas, preferentemente entre 600 y 900 horas.
13. El proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la temperatura a la cual se lleva a cabo la etapa de secado se varía, durante la propia etapa, entre 15 °C y 120 °C, preferentemente entre 20 °C y 100 °C.
14. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el grado de humedad al cual se lleva a cabo la etapa de secado se varía, durante la propia etapa, entre 30 % y 100 %.
15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el grado de humedad se mantiene, durante un tiempo al menos igual a 50 % del tiempo total de secado, en valores promedio mayores que 70 %, para posteriormente reducirse a valores medios entre 60 % y 30 %.
16. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de sinterizado comprende:
 - calcinación en atmósfera de oxígeno;
 - deshidratación y purificación en presencia de al menos un producto clorado;

- consolidación en atmósfera inerte.

17. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa de calcinación se lleva a cabo en un horno a una temperatura entre 30 °C y 600 °C.

5 18. El proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el que la etapa de deshidratación se lleva a cabo en un horno a una temperatura de entre 600 °C y 800 °C, en presencia de productos clorados.

19. El proceso de la reivindicación 16, en el que la etapa de consolidación se lleva a cabo en atmósfera de helio, posiblemente con trazas de oxígeno, a una temperatura entre 800 °C y 1400 °C.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es sólo para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha tomado especial cuidado en la compilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- WO 0153225 A [0004]
- 10 • EP 1700830 A1 [0005] [0018]
- EP 1897860 A1 [0005] [0018] [0023] [0029]