

①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



①1 Número de publicación: **2 374 354**

②1 Número de solicitud: 201031216

⑤1 Int. Cl.:

C01B 31/36 (2006.01)

C01B 33/025 (2006.01)

C03C 3/00 (2006.01)

C04B 35/622 (2006.01)

C04B 35/565 (2006.01)

①2

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②2 Fecha de presentación: **04.08.2010**

④3 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2012**

④3 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.02.2012

⑦1 Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑦2 Inventor/es: **Oteo Mazo, José Luis;**
Rubio Alonso, Juan;
Rubio Alonso, Fausto y
Mazo Fernández, M. Alejandra

⑦4 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑤4 Título: **Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxiacarburo de silicio.**

⑤7 Resumen:

Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxiacarburo de silicio.

La presente patente de invención está dirigida principalmente al sector automovilístico, aeronáutico y aeroespacial, así como otros sectores industriales en los cuáles se requieran materiales de alta resistencia mecánica y térmica.

DESCRIPCIÓN

Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio.

5 Sector de la técnica

La presente patente de invención está dirigida principalmente al sector automovilístico, aeronáutico y aeroespacial, así como otros sectores industriales en los cuáles se requieran materiales de alta resistencia mecánica y térmica.

10 Estado de la técnica

Los vidrios de oxycarburo de silicio presentan una alta resistencia térmica y mecánica, de la misma manera, mantienen una elevada estabilidad química frente al ataque de ácidos y bases, resistencia frente a la desvitrificación y descomposición en atmósferas oxidantes o reductoras, que les hacen adecuados para la preparación de materiales en los que sean necesarias estas características. Las propiedades mecánicas de estos materiales están descritas en el artículo "Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties", G. M. Renlund, S. Prochazka, and R. H. Doremus, Journal of Material Research, volumen 6, páginas 2723-34, 1991. Por otro lado, las propiedades térmicas y resistencia a la temperatura se discuten en el artículo "High Temperature Stability of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses", G. D. Soraru, D. Suttor, Journal of Sol-Gel Science and Technology, volumen 14, páginas 69-74, 1999. También, el parámetro resistencia química se discute en el artículo "Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses", G. D. Soraru, S. Modena, E. Guadagnino, P. Colombo, J. Egan, C. Pantano. Journal of the American Ceramic Society, volumen 85, número 6, páginas 1529-36, 2002.

Es preciso mencionar que los vidrios de oxycarburo de silicio se obtienen por sustitución parcial de oxígeno divalente por carbono tetravalente en la molécula de óxido de silicio, sílice, que constituye el primer formador fundamental de material de vidrio empleado desde tiempos históricos. Esta modificación hace que aumenten tanto la estabilidad térmica del material como las propiedades mecánicas con respecto a vidrios convencionales. Sin embargo, los primeros intentos de incorporar carbono en la red de sílice no fueron satisfactorios al principio, ya que se intentó obtener a través de los métodos convencionales de fusión añadiendo átomos de carbono, presentes en un material orgánico o en otros reactivos, a un fundido de vidrio a elevada temperatura (US 2 556 616). Es precisamente esta variable, la elevada temperatura, lo que imponía un cierto límite en el contenido de carbono introducido en la red de sílice, límite que no llegaba al 3%. Además, este porcentaje de carbono (C) existente en el vidrio no implicaba que se uniera a los átomos de silicio (Si) para formar enlaces Si-C, sino que podía quedar en los intersticios de la red vítrea como carbono amorfo sin entrar en la estructura espacial molecular.

Para lograr vidrios de oxycarburo de silicio en los que existan con seguridad enlaces Si-C formando parte de la estructura propiamente vítrea, fue necesario que la tecnología desarrollase nuevos métodos basados en reacciones químicas de moléculas que ya poseyeran los enlaces Si-C y, mediante dichas reacciones, llevar a cabo un proceso de polimerización para formar materiales que tuvieran una estructura vítrea a baja temperatura con enlaces Si-C. Estos materiales de estructura vítrea con enlaces Si-C son los denominados termohíbridos orgánico-inorgánicos cuyo procedimiento de obtención está recogido en la patente ES2174680.

La obtención de materiales termohíbridos orgánico-inorgánicos a través del proceso sol-gel, que al ser pirolizados en atmósfera inerte o reductora producen vidrio de oxycarburo de silicio ha supuesto un gran adelanto técnico y científico. En primer lugar se reducen considerablemente las temperaturas de síntesis. En segundo lugar la cantidad de carbono introducido en la red vítrea es mayor y en tercer lugar el proceso sol-gel abre la posibilidad de obtener vidrios de oxcarburos mixtos donde se pueden introducir en la red de sílice además de carbono otros elementos tales como Zr, Ti, Al, B, etc.

La fabricación de materiales como son los de vidrios de oxycarburo de silicio en piezas con la superficie requerida por las tecnologías actuales y que además de altas prestaciones, necesita de la preparación de estos compuestos termohíbridos. Las variables físicas, químicas o físico-químicas más interesantes son propiedades mecánicas tales como microdureza, módulo elástico, tensión de fractura, temperatura de transición vítrea, resistencia frente a la desvitrificación y elevada estabilidad composicional a elevadas temperaturas, resistencia frente a la oxidación en atmósferas oxidantes a altas temperaturas, resistencia química frente a ácidos, bases y otras que puedan requerirse en futuras aplicaciones o nuevas tecnologías. Según el método descrito en la patente ES2174680, estos compuestos se obtienen a partir del proceso sol-gel mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquidos a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos del tipo M(OR)_n (donde M=Si, Zr, Ti, Al y R son radicales orgánicos hidrolizables del tipo alquilo lineal o ramificado, cíclicos o aromáticos) y cargas inorgánicas del tipo SiO₂ de bajo tamaño de partícula. El polidimetilsiloxano puede contener grupos finales de cadena del tipo hidroxilo (OH, donde O es oxígeno y H hidrógeno) y los pesos moleculares medios varían desde 550 a 4200 gramos por mol. El proceso sol-gel consiste en la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos metálicos anteriormente citados. Cuando se produce la policondensación, ésta se realiza entre los grupos hidrolizados, el polímero orgánico y las cargas inorgánicas introducidas, obteniéndose al final del proceso un material monolítico. Debido a que la reacción se realiza en estado líquido no existe ningún impedimento en conformar el material final con cualquier forma.

El proceso de obtención de los materiales termohíbridos según la patente ES21744680 se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 25 y 80°C, tiempos de reacción comprendidos entre 20 y 60 minutos, tiempo de consolidación

a temperatura ambiente comprendido entre 1 y 3 semanas, evaporación de disolventes durante 1 semana y secado a temperaturas comprendidas entre 50 y 125°C durante el tiempo necesario para que no se aprecie disminución de peso en medidas de días sucesivos.

5 Así pues, los materiales de oxycarburo de silicio se obtienen a partir de estos materiales termohíbridos mediante pirólisis (calentamiento en horno) controlada en atmósfera inerte (nitrógeno, argón, etc.) a temperaturas superiores a los 1000°C. Durante el proceso de pirólisis se producen reacciones químicas en las que se mantienen muchos de los enlaces Si-O y Si-C formándose una estructura continua con enlaces O-Si-C en las siguientes unidades SiO₄, SiO₃C, SiO₂C₂, SiOC₃ y SiC₄.

10 Durante el proceso de pirólisis se pierde parte de las moléculas del material híbrido dando lugar a un material de oxycarburo de silicio más o menos poroso. En diferentes patentes se describen estos materiales en los que para eliminar la porosidad es necesario realizar diferentes etapas de infiltración de reactivos y la consiguiente pirólisis. Se establece así una serie de ciclos infiltración-pirólisis para obtener un material denso. Además, para que los materiales sean densos es necesario recurrir a unos reactivos específicos.

El proceso que se describe en esta nueva patente no requiere ciclos de infiltración-pirólisis ni tampoco la elección de ciertos tipos de reactivos, pudiéndose realizar directamente con los materiales INOR[®] pirolizados lo cual constituye una simplificación técnica considerable. Para ello, el material INOR[®] pretratado a 350-700°C, molido y prensado, se piroliza directamente en atmósfera inerte a temperatura igual o superior a 1000-2000°C, obteniéndose directamente el material de oxycarburo de silicio en un solo paso, libre de porosidad, es decir completamente denso, y con unas propiedades excepcionales que no son alcanzables con los materiales desarrollados en las otras patentes. El proceso de pretatamiento entre 350 y 700°C permite la eliminación de las moléculas que darían lugar a la formación de la porosidad no deseable a la vez que facilitan la molienda del material, y el proceso de prensado da lugar a una compactación que no se consigue con el material inicial sin prensar. Estos dos factores hacen que las propiedades de los oxycarburos desarrollados en esta patente supongan un avance tecnológico considerable respecto a las actualmente conocidas.

Descripción de la invención

Resumen

La invención consiste en un método de obtención de piezas extensas de vidrios de oxycarburo de silicio con unas determinadas propiedades elegidas previamente por el técnico. El método propuesto está caracterizado, esencialmente, porque el material de partida es el híbrido orgánico-inorgánico INOR[®] que se sintetiza a partir de polímeros orgánicos del tipo polidimetilsiloxano y alcóxidos metálicos del tipo HSi(OR)₃ o M(OR)_n, donde M = Si, Zr, Ti, Al, B y R son radicales orgánicos hidrolizables ó hidrógeno. En este material también se pueden introducir cargas o refuerzos inorgánicos de tipo SiO₂ de bajo tamaño de partícula, así como otras partículas cerámicas u otras no cerámicas, o bien fibras, nanofibras, o nanotubos bien sean de carbono o de otros materiales.

Breve descripción de la invención

La presente invención describe un método de obtención de vidrios de oxycarburo de silicio que se obtienen mediante pirólisis en atmósfera controlada del material híbrido orgánico-inorgánico, INOR[®]. Dependiendo del método concreto de procesado, se pueden obtener piezas de vidrios de oxycarburo de silicio de altas prestaciones mecánicas y térmicas. Este método de obtención comprende los siguientes pasos: síntesis de material híbrido orgánico-inorgánico INOR[®] obtenido según el procedimiento experimental descrito en la patente ES 2 174 680 A1, tratamiento térmico en atmósfera controlada y molienda. Seguidamente, el material conseguido es pirolizado en atmósfera controlada en el intervalo de temperaturas comprendido entre 800 y 1200°C, consiguiéndose vidrio de oxycarburo en polvo. Este vidrio de oxycarburo en polvo es conformado y finalmente sinterizado en atmósfera controlada en un intervalo de temperaturas que oscila desde 1000 a 2000°C.

El método propuesto permite, preferentemente, obtener vidrios de oxycarburo de silicio directamente del material híbrido orgánico-inorgánico INOR[®], mediante pirólisis en atmósfera controlada en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1000-2000°C. Está caracterizado, igualmente, porque el material híbrido orgánico-inorgánico INOR[®] se sintetiza a partir de polímeros orgánicos del tipo polidimetilsiloxano y alcóxidos metálicos del tipo M(OR)_n, donde M = Si, Zr, Ti, Al, B y R son radicales orgánicos hidrolizables ó hidrógeno. De la misma manera sirve pueden introducir cargas o refuerzos inorgánicos de tipo SiO₂ de bajo tamaño de partícula, u otras partículas cerámicas tipo carburo de silicio, mullita, zircona, alúmina, etc., u otras no cerámicas como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO₂, ZnO₂, YBaCuO, etc), así como fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran propiedades adicionales al material obtenido.

Descripción detallada de la invención

La presente invención describe un nuevo método general de obtención de vidrios de oxycarburo de silicio que parte de la síntesis de materiales orgánico-inorgánicos presentada en la patente ES 2174680. El objeto de aquella invención fue, exclusivamente, la síntesis de materiales orgánico-inorgánicos, denominados termohíbridos (INOR[®]).

Por lo tanto, la presente invención tiene por objetivo la fabricación de piezas de alta densidad de vidrios de oxycarburo de silicio, que no presentan defectos micro o macroscópicos ni estructurales, con unas elevadas propiedades térmicas y mecánicas, así como una gran resistencia química. Para su práctica aplicación industrial, el método presentado tiene la ventaja de ser muy reproducible y fiable.

5 El método de obtención de piezas de vidrio de oxycarburo de silicio implica las siguientes etapas:

1. *Síntesis de material híbrido orgánico-inorgánico, INOR®*

10 El material híbrido orgánico-inorgánico INOR® se obtiene, a partir del proceso sol-gel, mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquido a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos tipo HSi(OR)_3 o M(OR)_n , donde $\text{M} = \text{Si, Zr, Ti, Al, B, etc.}$ y R son radicales orgánicos hidrolizables de tipo alquilo lineal o ramificado, cíclicos o aromáticos, etc., pudiendo introducirse cargas inorgánicas del tipo SiO_2 de bajo tamaño de partícula y aditivos cerámicos del tipo SiC , mullita, zircona, alúmina, etc., u otros no cerámicos como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO_2 , ZnO_2 , YBaCuO, etc), así como fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran propiedades adicionales al material obtenido. Estas últimas modificaciones no estaban descritas ni consideradas en la patente antes citada.

20 En el proceso sol-gel se producen reacciones de hidrólisis y condensación a partir de la mezcla de alcóxidos metálicos del tipo $\text{XHSi(OR)}_3 - (100-\text{X})\text{M(OR)}_n$ ó bien $\text{XSi(OR)}_4 - (100-\text{X})\text{M(OR)}_n$ (donde R son radicales orgánicos hidrolizables del tipo alquilo lineales o ramificados, cíclicos o aromáticos, etc., $\text{M} = \text{Ti, Zr, Al, B, n} = 4$ para Ti y Zr y $\text{n} = 3$ para Al y B , X variando entre 0 y 100), Polidimetilsiloxano terminado en grupos OH de pesos moleculares medios comprendidos entre 550 y 4200, disolvente orgánico (de tipo alcohol, como etanol, propanol, isopropanol u otros como THF o mezclas de ellos), catálisis ácida o básica y agua desionizada. También puede introducirse una
25 carga o refuerzo sólido de micro o nanopartículas de sílice ó alúmina y otras cerámicas del tipo SiC , mullita, zircona, alúmina, etc., u otras no cerámicas como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO_2 , ZnO_2 , YBaCuO, etc), así como fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran propiedades adicionales al material obtenido.

30 El procedimiento de obtención de estos materiales híbridos orgánico-inorgánico es el descrito parcialmente en la patente ES 2 174 680 A1. Cabe destacar que en este momento del proceso, el producto de reacción es líquido pudiendo ser conformado con la forma que se desee.

2. *Pretratamiento térmico en atmósfera controlada del material híbrido orgánico-inorgánico INOR®*

35 El híbrido orgánico-inorgánico INOR®, después de ser secado es sometido a un pretratamiento térmico en atmósfera controlada, a una temperatura que puede estar comprendida entre los 350-700°C. En este intervalo de temperaturas se producen las reacciones de despolimerización del componente orgánico (PDMS). Dicho pretratamiento se realiza con el fin de disminuir la naturaleza elastomérica del híbrido orgánico-inorgánico que dificulta su molienda y eliminar moléculas que darían después origen a porosidad.

40 El pretratamiento se realiza en un horno estanco a gases, en atmósfera controlada, con un flujo de gas (en el caso que se utilice atmósfera gaseosa), temperatura, tiempo de permanencia a temperatura máxima y velocidad de calentamiento que varían dependiendo tanto de las características del material híbrido orgánico-inorgánico de partida, así como de las características finales que se deseen obtener.

3. *Molienda del material híbrido orgánico-inorgánico pretratado térmicamente*

45 Después del pretratamiento térmico se realiza la molienda del híbrido orgánico-inorgánico obtenido. Dicha molienda se realiza en un molino de ágata manual o automático, molino de atrición o similar, molino de bolas, o cualquier molino que disminuya el tamaño de partícula, siempre teniendo en cuenta el tamaño de partícula final que se desea obtener y que a su vez estará supeditado a las características del material híbrido orgánico-inorgánico de partida, del tratamiento térmico realizado en atmósfera controlada y del producto final que se requiera. El tamaño de partícula obtenido depende tanto del tipo de molienda, tipo de molino, así como del tiempo empleado en la molienda, siendo estas tres variables de proceso opcionales en razón de los resultados buscados.

4. *Pirólisis en atmósfera controlada, del material híbrido orgánico-inorgánico que ha sido pretratado térmicamente y molido*

60 El material híbrido orgánico-inorgánico que ha sido pretratado y molido es sometido a una pirólisis para la formación del vidrio de oxycarburo. La temperatura de tratamiento oscila entre 800 y 1200°C, no siendo recomendables ni temperaturas inferiores que hacen que el vidrio de oxycarburo no esté formado completamente, ni superiores, que producen la sinterización del material, que se inicia a 1100°C, dependiendo de la composición del termohíbrido INOR®.

65 Es importante controlar, en todo momento, la marcha del proceso de obtención. En efecto, en la figura 1 se representa el análisis termogravimétrico de un híbrido orgánico-inorgánico INOR® en atmósfera de nitrógeno (N_2). En este gráfico se observa una pérdida de peso inicial comprendida entre 200-350°C que corresponde a la eliminación del polímero orgánico que no está incluido dentro del híbrido, además de la finalización del proceso de hidrólisis y

policondensación de los alcóxidos empleados. Igualmente se observa una segunda pérdida de peso situada entre 350-525°C es debida a las reacciones de despolimerización del precursor orgánico. La última disminución gravimétrica está situada en el intervalo de temperaturas de 525-900°C y se atribuye a las reacciones de mineralización que son las responsables de la transformación orgánico-inorgánica que produce el vidrio o material de oxycarburo de silicio. Las reacciones que ocurren durante la pirólisis están fundamentalmente concluidas cuando se alcanza un peso constante y, este parámetro, constituye un criterio para dar por terminado este paso.

De igual modo, en este análisis “en proceso”, las reacciones de mineralización se observan en el intervalo de temperaturas de 500-1000°C aproximadamente dependiendo de la naturaleza del híbrido orgánico-inorgánico INOR® de partida. En esta etapa se produce la ruptura de los enlaces Si-C, C-C y C-H con la eliminación de productos tales como alcanos (metano, etano, etc.) e hidrógeno. Estas reacciones son las responsables de la intrusión del carbono dentro de la red vítrea. Es en este momento cuando se forma la fase de carbono libre, causante de la coloración negra de este tipo de materiales.

Esta pirólisis se lleva a cabo en un horno estanco a gases con atmósfera controlada, donde la temperatura final del proceso térmico, el tiempo de permanencia, la velocidad de calentamiento y el flujo del gas que proporciona la atmósfera controlada dependen de las características, tanto del material híbrido orgánico-inorgánico INOR® inicial como de las especificaciones concretas que se requieran para el vidrio de oxycarburo de silicio.

5. Conformado y sinterización de los polvos de vidrio de oxycarburo

El conformado de los polvos de vidrios de oxycarburo de silicio tiene por finalidad el conseguir dar forma geométrica a las piezas finales realizadas. El conformado requiere que el polvo de oxycarburo posea una distribución de tamaños adecuada y que los aditivos seleccionados se dosifiquen y se mezclen adecuadamente. El conformado de los polvos de vidrio de oxycarburo de silicio se realiza utilizando diferentes aglomerantes, cuya cantidad puede variar desde el 0% al 10% en peso. La naturaleza de los aglomerantes que se pueden utilizar es muy diversa abarcando los que se utilizan tradicionalmente en el procesado cerámico, (poliglicoles, polimetacrilatos, etc.) hasta polímeros orgánicos (que presenten en su estructura grupos tipo siloxano, etc.). En algunos casos la utilización del aglomerante puede no ser necesaria. Siempre dependerá de las características que se requieran para el material final que se vaya a obtener, del material de partida, así como el tipo de procesamiento empleado para su obtención.

El polvo de vidrio de oxycarburo obtenido es prensado utilizando los métodos clásicos o modernos de prensado, es decir, prensado uniaxial, prensado isostático o prensado en caliente (HP Hot-Press), prensado isostático en caliente (HIP Hot Isostatic Press), sinterización por descarga eléctrica (SPS *Spark Plasma Sintering*). En función de la naturaleza del aglomerante utilizado y del propio material, con un prensado uniaxial es posible que aparezcan piezas con defectos y grietas. Para eliminarlos, se puede realizar un segundo prensado isostático consiguiéndose piezas prácticamente sin defectos ni grietas. Otra manera de eliminar posibles defectos en el material final se realiza mediante otro tipo de prensados tales como el prensado en caliente (HP), prensado isostático en caliente (HIP) o sinterización por descarga eléctrica (SPS), donde no es necesario utilizar aglomerantes de ningún tipo.

Mediante este método de fabricación se pueden obtener cualquier tipo de formas del material vítreo, como por ejemplo cilindros, barras, placas, láminas y otras más complicadas.

6. Tratamiento térmico de sinterización

Por último, en aquellos casos en los que en la etapa 5 anterior no se ha llevado a cabo el proceso de sinterización, se efectúa un tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera controlada que produce la sinterización del material y, como consecuencia, una densificación del mismo. Esta densificación lleva implícita la disminución de la porosidad. El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno estanco a gases en un intervalo comprendido entre 1000-2000°C, que es cuando se produce la contracción del vidrio de oxycarburo como puede observarse en la figura 2. El estudio, y control detallado, de la sinterización del vidrio de oxycarburo se ha seguido por microscopía de calefacción, apreciándose que para el caso concreto mostrado en la figura 2 la sinterización comienza a 1100°C y finaliza por encima de los 1600°C. La velocidad de calentamiento, el tiempo de permanencia a la temperatura más alta así como la temperatura máxima dependen de las características que se requieran para el material final. Dependiendo de la temperatura de este tratamiento térmico, se obtienen piezas con un grado mayor o menor de sinterización, pudiéndose conseguir materiales con una porosidad y rugosidad remanente prácticamente nulas, esto es, se encuentran libres de defectos micro y macroscópicos.

Como un sub-caso de la presente invención también merece la pena destacar el proceso de obtención de vidrios de oxycarburo de silicio que se obtienen directamente mediante pirólisis (1000-2000°C) en atmósfera controlada de los precursores orgánico-inorgánico INOR®, cuyo procedimiento experimental está descrito en la patente ES 2174680 A1. Las condiciones empleadas en la pirólisis, es decir, la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento, el tiempo de permanencia a temperatura máxima y el tipo de atmósfera controlada empleada, están íntimamente relacionadas tanto con el precursor orgánico-orgánico INOR® de partida como con el vidrio de oxycarburo de silicio que se quiera obtener.

Una atmósfera inerte controlada implica una atmósfera libre de oxígeno que sólo sirve para eliminar los productos que se generan en la pirólisis u otro tratamiento térmico sin influir en las reacciones que ocurren durante la pirólisis

ES 2 374 354 A1

u otro tratamiento térmico. Este tipo de atmósfera puede ser producida por atmósferas inertes como He, Ar, N₂, etc., atmósferas reductoras como las producidas por H₂, etc., mezclas que se generan a partir de estas y vacío.

5 Finalmente, los vidrios de oxycarburo de silicio tienen aplicaciones por sí mismos, o bien pueden ser procesados de nuevo para obtener vidrios de oxycarburo densos, vidrios porosos, polvos, vidrios-cerámicos o composites. Las aplicaciones más importantes de estos materiales se encuentran principalmente en el sector automovilístico, aeronáutico y aeroespacial, así como otros sectores donde se requieran materiales de alta resistencia térmica y mecánica.

10 Los pasos aquí desarrollados son necesarios y suficientes para el correcto diseño del material de oxycarburo de silicio y sus correspondientes propiedades y características físicas, químicas y físico-químicas requeridas para el material final.

Breve descripción de los dibujos

15 Figura 1: Análisis termogravimétrico de un híbrido orgánico-inorgánico en atmósfera de N₂.

Figura 2: Microscopía de calefacción de un vidrio de oxycarburo de silicio pirolizado a 1100°C.

20 Figura 3: Variación del tamaño de partícula en función del tiempo empleado en la molienda.

Figura 4: Difractograma de rayos X (a) oxycarburo de silicio obtenido a 1100°C y (b) pieza de oxycarburo de silicio obtenida a 1550°C. (Ejemplo 1 y 2).

25 Figura 5: Espectros de infrarrojo mediante transformada de Fourier (FT-IR) de los distintos materiales obtenidos. (Ejemplo 1 y 2).

Figura 6: Espectros de resonancia magnética nuclear de ²⁹Si (²⁹Si-RMN) (a) del híbrido orgánico-inorgánico de partida, (b) del oxycarburo obtenido a 1100°C y (c) de la pieza de oxycarburo de silicio obtenida a 1550°C. (Ejemplo 1 y 2).

30 Figura 7: Micrografía de Microscopía electrónica de barrido de un material obtenido a 1550°C. (Ejemplo 2).

Figura 8: Micrografía óptica del material obtenido a 1500°C, en el ejemplo 3.

35 Figura 9: Difractogramas de rayos X del material obtenido en el ejemplo 4.

Figura 10: Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido del material obtenido en el ejemplo 4.

Ejemplos de aplicación de la invención

40 Con el fin de probar la aplicabilidad industrial de esta invención se han llevado a cabo diversos ensayos prácticos.

Ejemplo 1

45 *Fabricación de un vidrio de oxycarburo de silicio*

El material híbrido orgánico-inorgánico INOR[®] se obtuvo a partir del procedimiento detallado anteriormente y con la elección de determinadas variables experimentales del modo siguiente:

50 Se prepararon dos disoluciones una de ellas contiene tetraetilortosilicato (70.22 g), polidimetilsiloxano con OH terminales y de peso molecular medio 1750 g/mol (46.81 g) y alcohol isopropílico (60.77 g). La segunda contenía alcohol isopropílico (60.77 g), agua desionizada (10.38 g) y ácido clorhídrico 32% (11.52 g). Estas dos disoluciones posteriormente fueron mezcladas bajo agitación magnética durante un tiempo aproximado de 10 minutos para conseguir una buena homogeneización de las mismas. Una vez conseguido esto se transvasaron al matraz de reacción, provisto de agitación mecánica, y sumergido en un baño termostático. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 80°C durante 60 minutos.

60 Una vez transcurrido este tiempo el sol es vertido en un recipiente, el cual se cerró herméticamente, produciéndose la gelificación en un período de tiempo comprendido entre 50 y 200 minutos.

Se mantiene cerrado durante un tiempo aproximado de una semana. Una vez transcurrido este tiempo se retiran los líquidos exudados, y comienza el proceso de secado, inicialmente a temperatura ambiente, y posteriormente a 50 y 120°C.

65 El material híbrido orgánico-inorgánico así obtenido se pre-trató térmicamente en un horno estanco a gases a 600°C en atmósfera controlada, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min, tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 2 horas, y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

ES 2 374 354 A1

Posterior a este pretratamiento térmico se realizó la molienda en un molino de atrición. En la figura 3 se presenta la variación del tamaño de partícula obtenido en función del tiempo empleado en la molienda. Se observa como no se produce una disminución sustancial al pasar de 2 a 12 horas de tiempo de molienda. El tamaño de partícula medio obtenido es en este caso de 4 micras.

Por último, se realizó una pirólisis del material obtenido tras el pretratamiento térmico y la molturación. Esta pirólisis se efectuaba en un horno estanco a gases, la temperatura máxima es de 1100°C, velocidad de calentamiento de 2°C/min, tiempo de permanencia a la temperatura máxima 2 horas, y atmósfera controlada con un flujo de 50 ml/min de nitrógeno.

La pirólisis en atmósfera controlada formará los polvos de vidrio de oxycarburo de silicio. Como resultado, los vidrios de oxycarburo de silicio obtenidos no presentan cristalización, en el difractograma de rayos X (figura 4(a)), se observan dos picos anchos centrados en $2\theta = 25^\circ$ y 65° que corresponden a materiales vítreos basados en sílice.

El espectro de FT-IR (figura 5) demuestra que estos materiales no presentan enlaces C-O.

Los materiales obtenidos de este modo están caracterizados porque presentan en su estructura de enlaces entre Si, C y O, simultáneamente, no presentando enlaces Si-Si, ni C-O. La matriz de vidrio de oxycarburo de silicio presenta las siguientes especies.: Q [SiO_4], T [CSiO_3], D [C_2SiO_2] M [C_3SiO] y X [SiC_4]. La proporción de cada una de ellas depende fundamentalmente de los precursores que forman el híbrido orgánico-inorgánico de partida y de la temperatura de pirólisis. Además de estas especies también se encuentra una fase de carbono elemental (carbono libre) que está disperso en la matriz de vidrio de oxycarburo de silicio. La fase de vidrio de oxycarburo de silicio presenta la fórmula $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$, pudiendo ser estimado la proporción de carbono libre que es esperado que se forme en función de los precursores sol-gel que forman el híbrido orgánico-inorgánico.

En la figura 6(a) y 6(b) se presenta el espectro de ^{29}Si -RMN para el híbrido de partida y el oxycarburo obtenido a 1100°C. El híbrido (figura 6(a)) está compuesto por unidades D y Q, comprobándose de esta manera que se mantienen los enlaces Si-C que presenta el PDMS de partida. El SiOC (figura 6(b)) presenta fundamentalmente las especies [SiO_4], [CSiO_3] y [C_2SiO_2], siendo también observada en una pequeña proporción las especies [C_3SiO] y [SiC_4].

Ejemplo 2

Fabricación de vidrio de oxycarburo de silicio denso sin defectos estructurales ni micro o macroscópicos

Las piezas de vidrio de oxycarburo de alta densidad se obtuvieron mediante conformado y posterior sinterización en atmósfera controlada de vidrios de oxycarburo en polvo obtenidos en el ejemplo 1 anterior.

El conformado se realizó siguiendo el siguiente proceso experimental antes descrito: Los vidrios de oxycarburo molturados se mezclan con el aglomerante. Para conseguir una buena homogeneidad de la mezcla se añaden disolventes orgánicos como por ejemplo THF. Se utiliza como aglomerante un 6% de Polidimetilsiloxano de peso molecular 1750. El disolvente se elimina posteriormente mediante evaporación. Los polvos de vidrio de oxycarburo se prensaron a 600 kg/cm² utilizando un prensado uniaxial. Con el fin de disminuir los defectos y grietas del material obtenido, se realiza a continuación un prensado isostático a una presión 2000 kg/cm². Una vez obtenida la pieza, ésta es sinterizada en un horno estanco a gases en atmósfera de N₂ con un flujo de 150 ml/min., a una temperatura de 1550°C y un tiempo de permanencia a dicha temperatura de 8 horas.

Estos materiales presentan un difractograma de rayos X (figura 4(b)) donde se observan dos picos anchos centrados en $2\theta = 25$ y 65° que corresponden a materiales vítreos basados en sílice; estas señales coexisten con las correspondientes al β -SiC que se encuentran para $2\theta = 35, 60$ y 75° indicando una cristalización incipiente de este compuesto a escala micro o nanométrica.

En la figura 6(c) se presenta el espectro de ^{29}Si -RMN para el material obtenido a 1550°C, se observan fundamentalmente las especies [SiO_4] y [SiC_4] y en menor proporción [CSiO_3] y [C_2SiO_2], las especies de oxycarburo de silicio con menor cantidad de carbono.

Como puede observarse mediante la micrografía del Microscopio Electrónico de Barrido de la figura 7, el vidrio de oxycarburo ha densificado completamente obteniéndose un material muy continuo y homogéneo. El material obtenido, además, no presenta porosidad, determinado mediante porosimetría de Hg y adsorción de N₂. Este material muestra una superficie específica del orden de 0.14 m²/g indicando la ausencia de porosidad abierta y elevada densificación del material. Igualmente, dicho material tiene una densidad real de 2.27 g/cm³ y una densidad aparente de 2.27 g/cm³.

Esta microfotografía (figura 7) demuestra claramente que el material no presenta defectos ni grietas de ningún tipo. En este ejemplo se han evaluado, también, propiedades mecánicas tales como la microdureza Vickers y tensión de fractura mediante flexión a tres puntos. En efecto, el material obtenido presenta una microdureza Vickers de 11.7±0.3 GPa y una tensión de fractura en flexión a tres puntos de 153±15 MPa.

ES 2 374 354 A1

Ejemplo 3

Para demostrar que el proceso es válido también para piezas sin molturar

5 El material híbrido orgánico-inorgánico INOR® se obtuvo a partir del siguiente procedimiento experimental:

Se preparan tres disoluciones una de ellas contiene tetraetilortosilicato (85.18 g), polidimetilsiloxano con OH terminales y de peso molecular medio 550 g/mol (37.04 g) y alcohol isopropílico (37.03 g). La segunda contiene alcohol isopropílico (37.03 g), agua desionizada (6.32 g) y ácido clorhídrico 32% (23.49 g). La tercera contiene tetrapropóxido de zirconio (pureza 70%, 30% de n-propanol) (1.77 g) y alcohol isopropílico (37.03 g). Estas tres disoluciones se agitan de forma separada durante un tiempo aproximado de 10 minutos para conseguir una buena homogeneización de las mismas. Las dos primeras son trasvasadas al matraz de reacción, provisto de agitación mecánica, y sumergido en un baño termostático. Una vez mezcladas las dos primeras disoluciones se procede a adicionar la tercera disolución. La adición se hace durante la primera mitad del tiempo de reacción, en cinco partes iguales. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 80°C, siendo el tiempo total de reacción 20 minutos.

Una vez transcurrido este tiempo el sol es vertido en un recipiente, el cual se cierra herméticamente, produciéndose la gelificación en un período de tiempo comprendido entre 25 y 500 minutos.

20 Se mantiene cerrado durante un tiempo aproximado de una semana. Una vez transcurrido este tiempo se retiran los líquidos exudados, y comienza el proceso de secado, inicialmente a temperatura ambiente, y posteriormente a 50 y 120°C.

25 El material híbrido orgánico-inorgánico obtenido es prepirolizado a 1100°C en un horno estanco a gases en atmósfera controlada, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 2 horas y un flujo de nitrógeno de 150 ml/min.

30 Posterior a esta prepirólisis a 1100°C, se realiza una pirólisis del material obtenido en un horno estanco a gases en atmósfera controlada. El tratamiento está compuesto de dos rampas: una primera a 1100°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y seguidamente una segunda rampa hasta 1500°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de enfriamiento es de 5°C/min. El tiempo de permanencia a la temperatura máxima es de 2 horas y el flujo de nitrógeno 150 ml/min.

35 La pirólisis en atmósfera controlada formará el material de vidrio de oxycarburo de silicio.

La estructura de este material ha sido analizada mediante microscopía óptica, está representada en la Figura 8. Se observa en esta micrografía que está compuesto por una zona lisa, unos glóbulos y una zona que presenta cristalización de distintas especies de zirconio, según se ha observado mediante difracción de rayos X. Se ha evaluado, también, la microdureza Vickers de estas distintas zonas observando que la zona lisa presenta una microdureza de 5.3±0.2 GPa, la zona de glóbulos 8.5±0.3 GPa y la zona de cristalización una microdureza de 9.4±0.1 GPa.

Ejemplo 4

Ensayo para probar la resistencia frente a la oxidación a elevadas temperaturas de los vidrios fabricados

45 Para comprobar la estabilidad y resistencia de esos materiales ante condiciones de utilización adversas se realizó un ensayo de resistencia frente a la oxidación del material obtenido en el ejemplo 2 y consistió en un tratamiento a 1550°C en atmósfera de aire durante 100 horas.

50 La alta estabilidad térmica que presenta este material viene corroborada por la baja pérdida en peso sufrida (menor de 4%), también presenta una alta estabilidad estructural a esta temperatura de 1550°C observándose un ligero aumento (+ 4%) en su dimensiones y que son consecuencia de la aparición de cristobalita fundamentalmente.

55 Posterior a este tratamiento se observó que no se había producido un gran cambio ni en el peso (disminución 4%) ni en las dimensiones de la muestra (aumento 4%). Por otro lado se observa mediante difracción de rayos X en la superficie la aparición de cristalización de cristobalita (Figura 9(a)), pero, por otro lado el interior de la muestra sigue presentando una naturaleza vítrea (Figura 9(b)).

60 De la misma manera se observa mediante microscopía electrónica de barrido que el material fundamentalmente sigue presentando una superficie muy homogénea. (Figuras 10 a) y b)). Parece que la formación de la cristobalita en la superficie juega un papel muy importante, haciendo de barrera térmica e impidiendo una mayor evolución de la oxidación del material. En resumidas cuentas, estos vidrios resisten a la desvitrificación y permanecen estructuralmente estables a temperaturas superiores a los 1550°C durante tiempos prolongados.

65

REIVINDICACIONES

1. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio, **caracterizado** porque comprende los siguientes pasos de proceso:

- a) Síntesis del material híbrido orgánico-inorgánico INOR[®],
- b) Pre-tratamiento térmico en atmósfera controlada del material híbrido orgánico-inorgánico INOR, para producir en el material las reacciones de despolimerización y facilitar la molienda.
- c) Molienda del material híbrido orgánico-inorgánico para ajustar el tamaño de partícula,
- d) Pirólisis del material obtenido en atmósfera controlada para la formación de vidrios de oxycarburos,
- e) Conformado y sinterización de los polvos de vidrio de oxycarburo para conseguir la forma geométrica requerida en las aplicaciones técnicas, así como la densificación del mismo.
- f) Tratamiento térmico a alta temperatura para lograr la sinterización del material, densificación del mismo y, consiguiente, disminución de los poros.

2. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el material híbrido orgánico-inorgánico INOR[®], se obtiene, a partir del proceso sol-gel, mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquido a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos tipo HSi(OR)₃ o M(OR)_n, donde M = Si, Zr, Ti, Al, B, etc. y R son radicales orgánicos hidrolizables de tipo alquilo lineal o ramificado, cíclicos o aromáticos.

3. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** por introducir cargas o refuerzos inorgánicos del tipo SiO₂ de bajo tamaño de partícula así como otros tipos de partículas cerámicas como SiC, mullita, zircona, alúmina, etc., u otros no cerámicos como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO₂, ZnO₂, YBaCuO, etc), así como fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran propiedades adicionales al material vítreo obtenido.

4. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura del pretratamiento térmico del material híbrido orgánico-inorgánico INOR, en atmósfera controlada, puede estar comprendida entre los 350-700°C. En este intervalo de temperaturas se producen las reacciones de despolimerización del componente orgánico (PDMS) a la vez que se facilita la molienda.

5. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el tamaño de partícula obtenido del material pre-tratado térmicamente según la reivindicación 4 depende tanto del tipo de molienda, tipo de molino, así como del tiempo empleado.

6. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se realiza una pirólisis para la formación del vidrio a una cierta temperatura comprendida entre 800 y 1200°C,

7. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque durante el proceso de pirólisis se produce la ruptura de los enlaces Si-C, C-C y C-H, con la eliminación de productos tales como alcanos (metano, etano, etc.) e hidrógeno. Estas reacciones son las responsables de la incorporación del carbono dentro de la red vítrea para la formación de una fase de oxycarburo de silicio así como de otra fase de carbono libre, causante de la coloración negra de este tipo de materiales.

8. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la forma geométrica buscada por el técnico se logra mediante un conformado del polvo de vidrio preparado.

9. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxycarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado** porque un tratamiento térmico de curado llevado a cabo en horno estanco a gases, a una temperatura comprendida entre 1000 y 2000°C permite obtener la densificación final del material de vidrio fabricado, exento de defectos micro-estructurales o macro-estructurales.

Figura 1

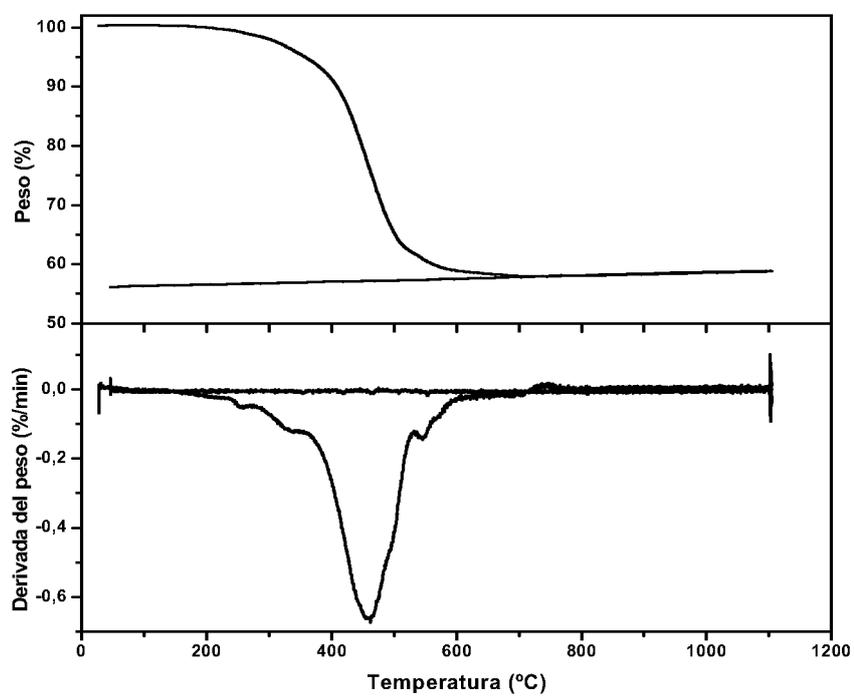


FIGURA 2

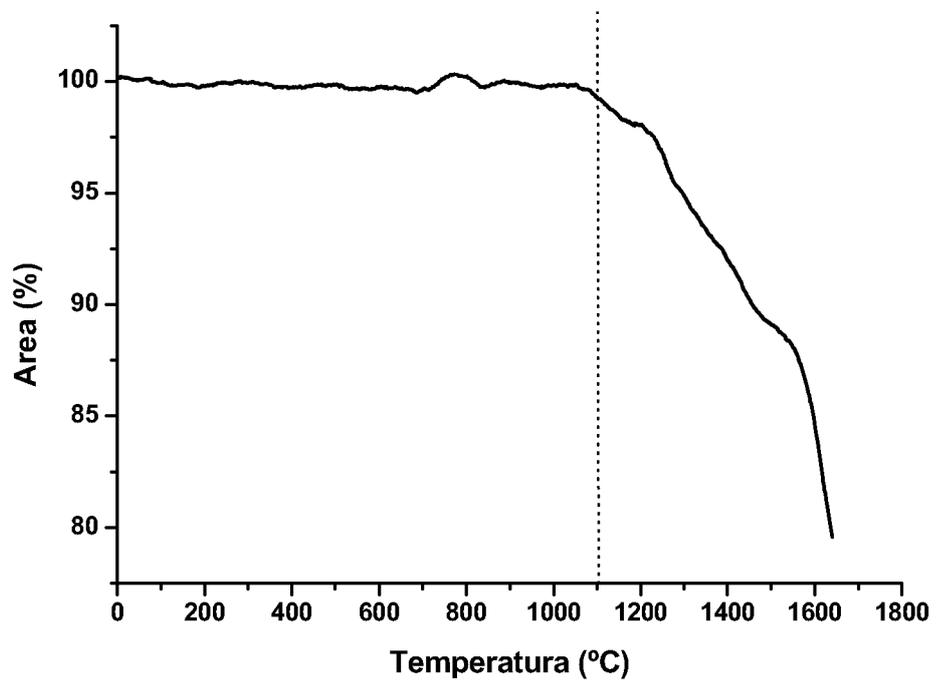


Figura 3

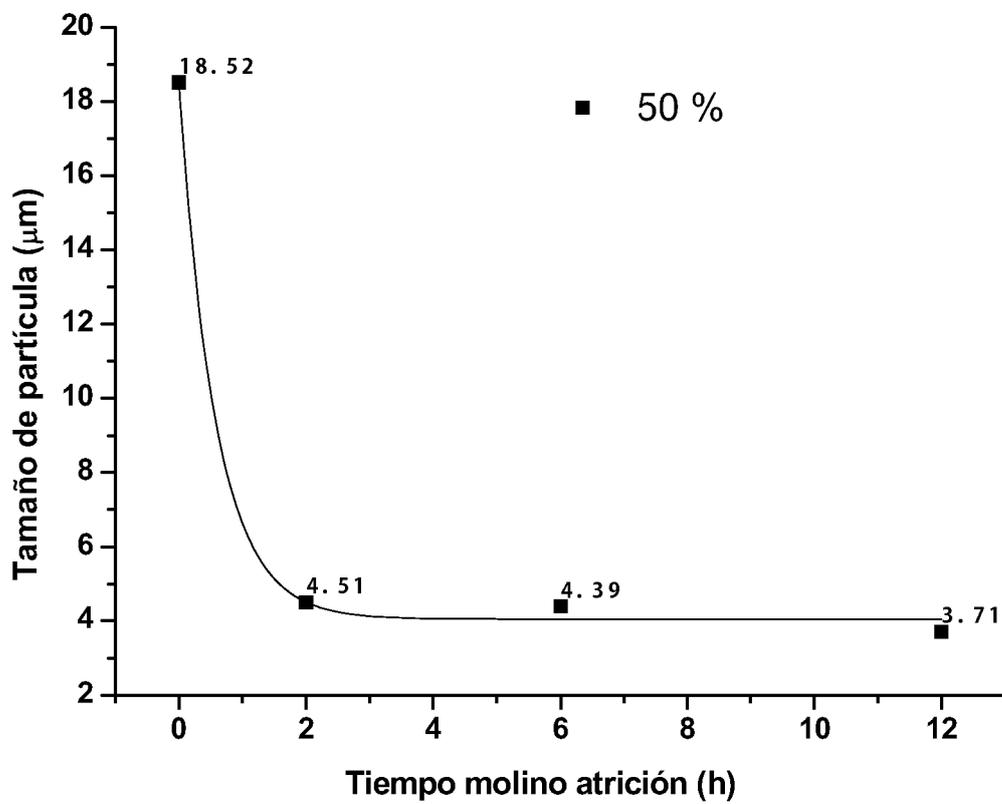


Figura 4

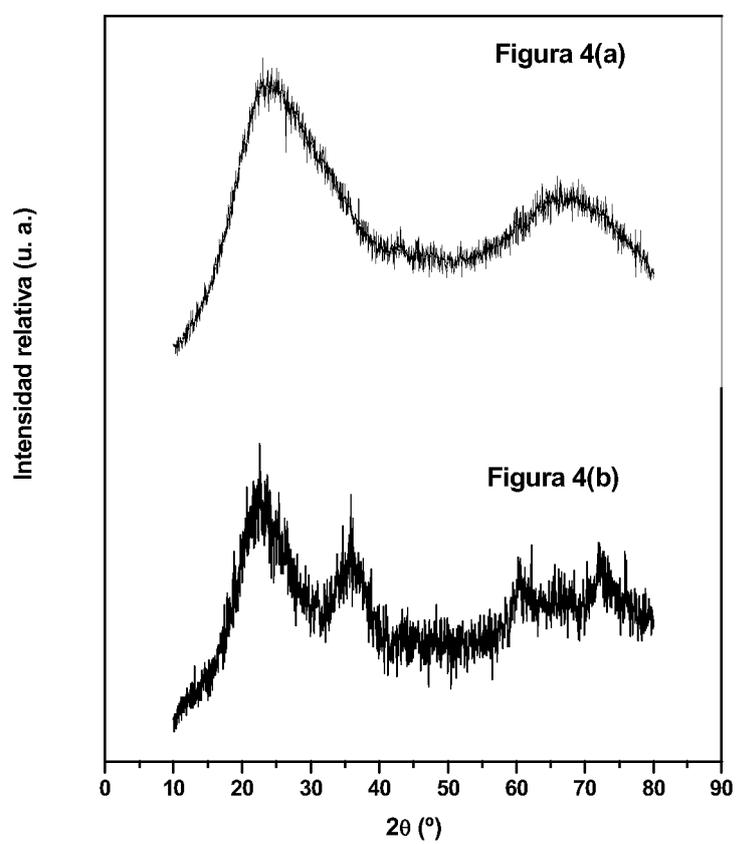


Figura 5

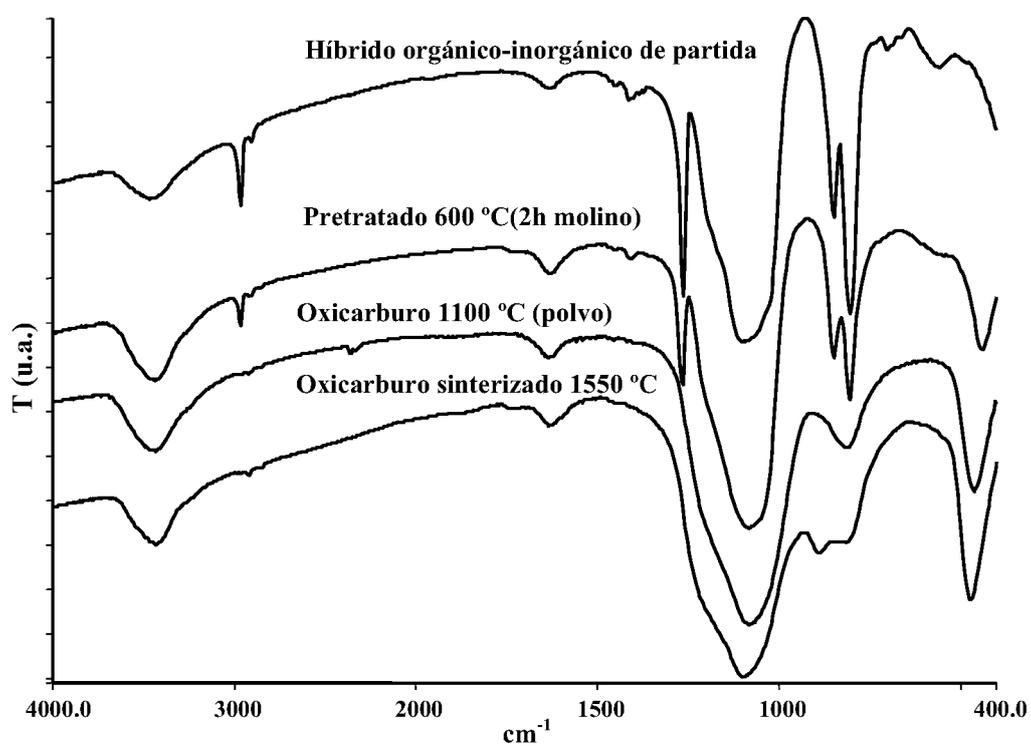


Figura 6

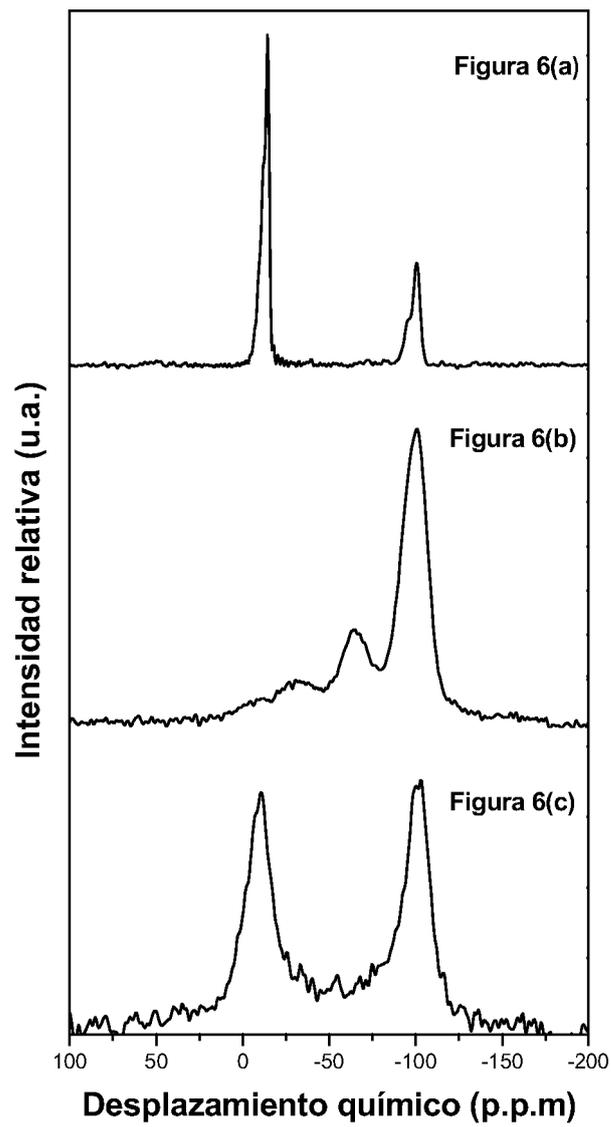


Figura 7

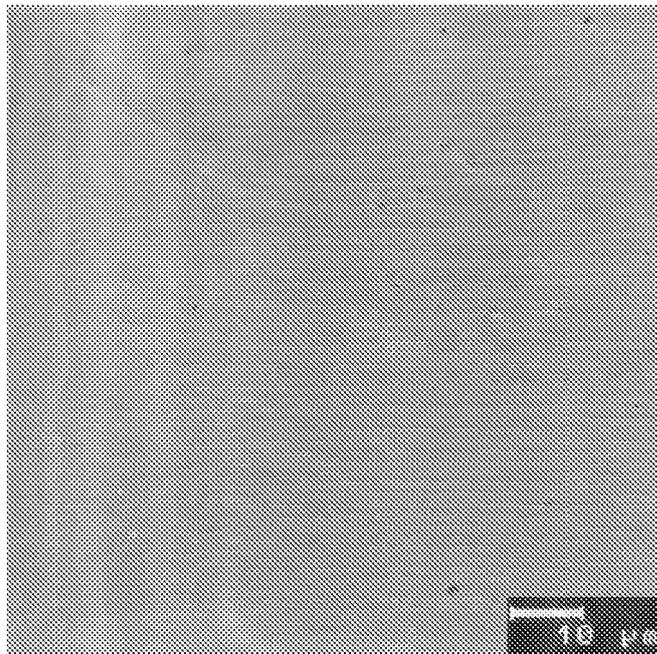


Figura 8

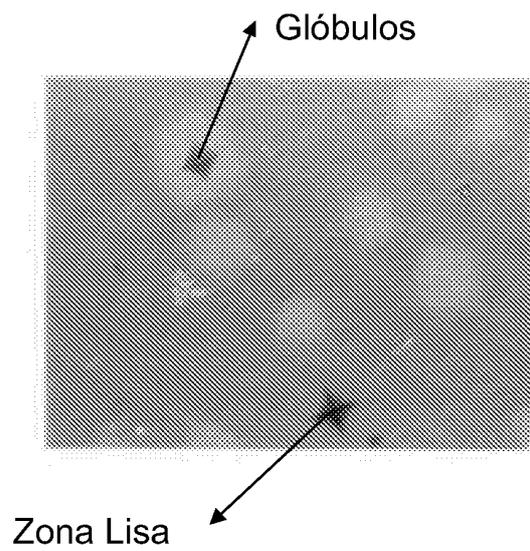


Figura 8(a)

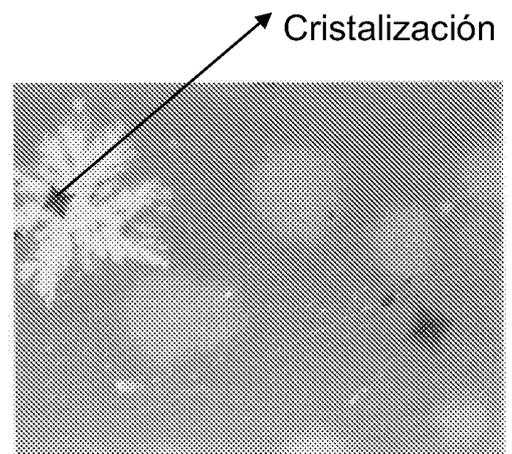


Figura 8(b)

Figura 9

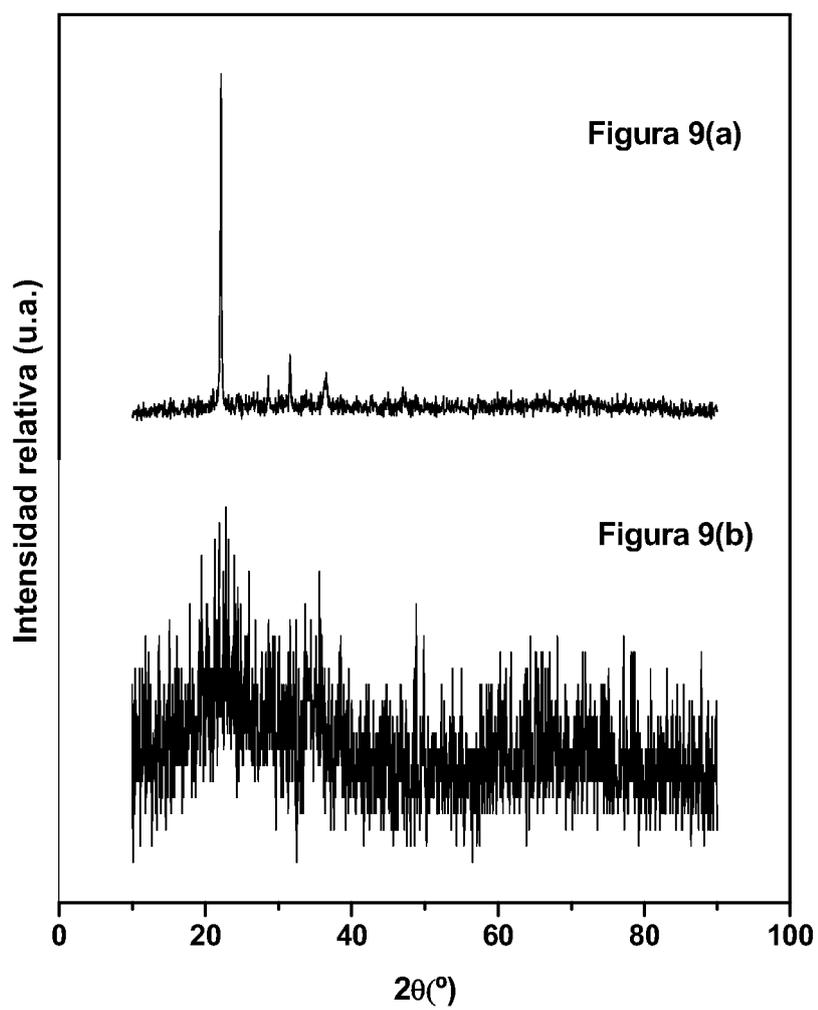


Figura 10

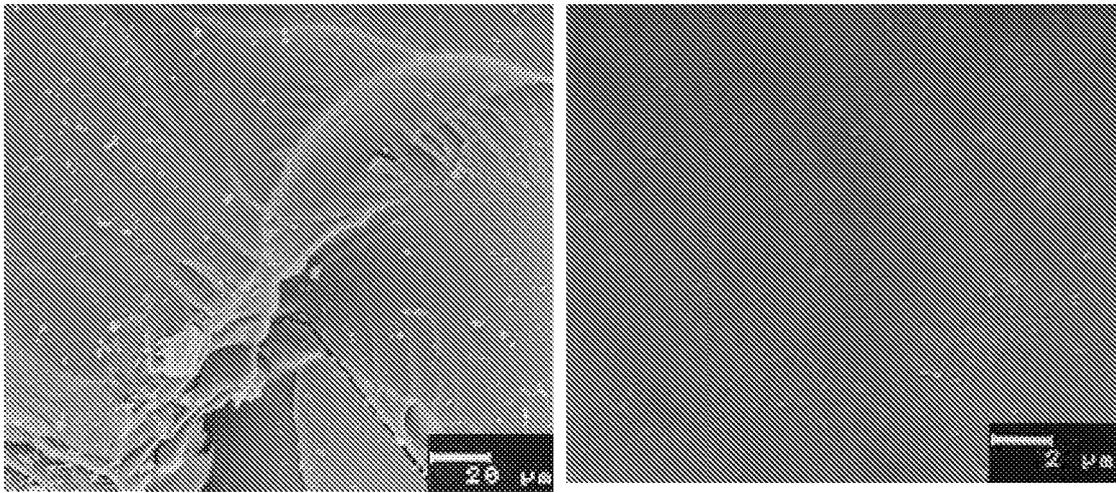


Figura 10 (a)

Figura 10(b)



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031216

②② Fecha de presentación de la solicitud: 04.08.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	TAMAYO et al. "Surface changes during pyrolytic conversion of hybrid materials to oxycarbide glasses" J. Mater. Sci. 26.08.2009 [online] Vol 44 páginas 5743-5753; apartado Experimental Procedure.	1-9
X	SEGATELLI, M.G. et al. "Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC _x O _y derived from a Ni-containing hybrid polymer". Journal of the European Ceramic Society 02.05.2008 [online] Vol. 28 páginas 2247-2257; apartados 2.1-2.2.	1,6-9
X	DONG SU et al. "Pyrolytic transformation of liquid precursors to shaped bulk ceramics" Journal of the European Ceramic Society 19.01.2010 [online] Vol. 30 páginas 1503-1511; apartado 2.	1,6-9

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 nº:

Fecha de realización del informe
29.09.2011

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B31/36 (2006.01)

C01B33/025 (2006.01)

C03C3/00 (2006.01)

C04B35/622 (2006.01)

C04B35/565 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C03C, C01B, C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.09.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-9	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-9	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	TAMAYO et al. J. Mater. Sci. 26.08.2009 [online] Vol 44 páginas 5743-5753.	
D02	SEGATELLI, M.G. et al. Journal of the European Ceramic Society 02.05.2008 [online] Vol. 28 páginas 2247-2257.	
D03	DONG SU et al. Journal of the European Ceramic Society 19.01.2010 [online] Vol. 30 páginas 1503-1511.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un método de obtención de piezas de vidrios de oxycarburo de silicio a partir de un material híbrido orgánico-inorgánico.

El documento D01 divulga un procedimiento de obtención de vidrios de oxycarburo de silicio a partir de un material híbrido que se obtiene, a partir de un proceso sol-gel, mediante la mezcla de tetraetilortosilicato, tetrabutylortotionato y polidimetilsiloxano, el secado del xerogel híbrido a una temperatura comprendida entre 50°C-100°C y, finalmente, su pirolisis a 400°C, 600°C, 800°C y 1000°C (apartado Experimental procedure).

En el documento D02 se estudia la síntesis de vidrios de oxycarburo de silicio enriquecido con carbono a partir de un material híbrido orgánico-inorgánico que contiene níquel. Dicha síntesis comprende la preparación de un material híbrido orgánico-inorgánico a partir de la reacción de hidrolisis de polidimetilsiloxano y divinilbenceno en presencia de un catalizador de platino, el tratamiento térmico del material resultante a distintas temperaturas (250°C, 450°C, 750°C y 950°C) y la pirolisis del material obtenido en atmósfera controlada de argón a 1300°C y 1500°C (apartado 2.1, 2.2).

El documento D03 divulga un método de obtención de cuerpos cerámicos de oxycarburo de silicio que comprende la preparación de un material híbrido orgánico-inorgánico a partir de polihidrodimetilsiloxano 1,3,5,7-tetrametil-1,3,5,7-tetrametil-tetravinilciclotetrasiloxano, el pretratamiento térmico del material resultante y su pirolisis a una temperatura comprendida entre 400°C-1000°C en atmósfera de argón. Se obtienen monolitos a partir de las muestra pirolizadas que se conservan en un desecador hasta su uso (apartado 2).

La diferencia entre lo divulgado en los documentos D01-D03 y el objeto de la reivindicación 1 de la presente solicitud radica en las etapas de conformado y sinterizado del material vítreo.

Si bien en estos documentos no están recogidas dichas etapas y se puede reconocer la novedad del procedimiento, no es posible reconocer su actividad inventiva ya que, en ausencia de elementos técnicos que definan las condiciones de operación, estas etapas se corresponden a etapas habituales y sobradamente conocidas por el experto en la materia en el procesamiento de materiales cerámicos y vítreos de cara a la obtención de piezas densas.

En consecuencia, se considera que el objeto de la reivindicación 1 carece de actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P).

Las reivindicaciones dependientes 2-6 no contienen característica técnica alguna que en combinación con las características recogidas en la reivindicación 1 confiera actividad inventiva con respecto al estado de la técnica, dado que se refieren a condiciones experimentales que se encuentran divulgadas en los documentos D01-D03.

Finalmente, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 7-9 se refieren más a un resultado del método de obtención de piezas extensas que a una clara definición del mismo.