

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 639**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)

C03C 3/32 (2006.01)

C03C 13/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2005 E 05735075 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2012 EP 1732853**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de gel de vidrio de fluoruro y su uso**

30 Prioridad:

05.04.2004 EP 04008229

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.03.2013

73 Titular/es:

**NANOFLUOR GMBH (100.0%)
Brook-Taylor-Strasse 2
12489 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**KEMNITZ, ERHARD;
GROSS, UDO y
RÜDIGER, STEPHAN**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 397 639 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

Procedimiento para la preparación de gel de vidrio de fluoruro y su uso

La presente invención está relacionada con un procedimiento para preparar un gel de vidrio de fluoruro, un procedimiento para preparar un vidrio de fluoruro, un procedimiento para revestir una superficie y con el uso de geles de vidrio de fluoruro y vidrios de fluoruro que se obtienen por medio de dichos procedimientos.

El vidrio de fluoruro es un producto altamente versátil usado en un número importante de aplicaciones tales como aplicaciones fotónicas y para el desarrollo de fibras y películas finas guía-ondas y películas con patrón.

Las propiedades ópticas sobresalientes tales como transmitancia de luz con bajas pérdidas de energía de Fresnel y transparencia casi teórica en una zona amplia del espectro mostradas por el vidrio de fluoruro son el resultado de la configuración electrónica y del enlace entre fluoruros altamente iónicos, en los cuales las nubes electrónicas del ión de fluoruro prácticamente no son polarizadas por la luz transmitida. Por consiguiente, los vidrios de fluoruro corresponden a la clase de materiales que exhiben el índice de refracción más bajo.

El estado de la técnica para la preparación de dichos vidrios de fluoruro consiste en un procedimiento de fusión de componentes de fluoruro de metal altamente purificados, de composición definida, a temperaturas elevadas. Un ejemplo bien conocido es la mezcla de vidrio de fluoruro pesada de ZB-LAN que consiste en un 55 % de ZrF_4 , 18 % de BaF_2 , 4 % de AlF_3 , 6 % de LaF_3 , 17 % de NaF con propiedades ópticas bastante bien documentadas. Este logro es introducido en las fibras de fluoruro comerciales. Un inconveniente de estos fluoruros, especialmente del fluoruro de aluminio, es su elevada tendencia a la cristalización al tiempo que se inactivan sus masas fundidas.

Algunos autores han presentado intentos para usar procedimientos químicos de sol-gel en lugar del principio anteriormente mencionado para la preparación de dichos vidrios. El procesado incluye dos etapas principales: a) la preparación de un gel de óxido que contiene todos los cationes del vidrio final por medio de una ruta bien conocida y b) la fluoración del gel en una etapa por separado. De acuerdo con la presente metodología, la solicitud EP 565.432 de 1993 (M. Poulain y M. Saad de France Telecom) describe la síntesis de vidrio ZBLAN de alcóxidos organometálicos por medio de hidrólisis hasta obtener los respectivos óxidos de metal de sol-gel. El secado a temperatura ambiente durante 2-3 días y el secado final a 100 °C proporciona un polvo amorfo, que se somete a fluoración en un horno a 200 °C con HF anhidro.

Otros ejemplos de síntesis de vidrio de fluoruro difieren en la etapa de fluoración por medio del uso de diferentes agentes de fluoración y condiciones, respectivamente, Riman et al. (J. Mater. Res. 7, 1534, 1992) obtuvieron un vidrio de fluoruro de metal pesado de una composición basada en ZrF_4 , sometiendo a fluoración la mezcla de óxido de metal por medio de un tratamiento en atmósfera reactiva a baja temperatura usando HF anhidro. El procesado térmico posterior a la temperatura de transición vítrea de 290 °C sinteriza la película. Otros agentes de fluoración usados son NF_3 (A. Konishi, J. of Alloys and Compounds, 1996), BrF_3 (P. Melling, J. Mater. Res., 1995). M Polain (J. Non-cryst. solids, 184, 166, 1990) usaron NbF_5 sensible a la humedad y partir del mismo provocaron el desprendimiento de HF gaseoso, respectivamente, para generar $BaHF_3$, CaF_2 , LiF y otros. El procedimiento tardó varias semanas a temperaturas por debajo de 80 °C.

Se desarrolló otra ruta principal por parte de Fijihara y colaboradores. Por medio de un procedimiento de sol-gel para preparar fluoruros inorgánicos tales como MgF_2 (Thin Solid Films 304, 252, 1997) y CaF_2 en forma de películas finas para revestimientos anti-reflectantes, se preparó sal de trifluoroacetato de magnesio, $Mg(CF_3COO)_2$, en forma de gel y se depositó sobre un sustrato por ejemplo por medio de un procedimiento de revestimiento por centrifugación. El calentamiento por encima de 300 °C forma una película fina de MgF_2 por medio de descomposición térmica del trifluoroacetato que se puede usar como revestimiento anti-reflectante.

Recientemente se han presentado metodologías de preparación mejoradas por parte de M. Burlitch (Chem. Mater. 1996) y de manera independiente por parte de Choi y Rho (J. Korean Ind. Eng. Chem., 2000) por medio del uso de un procedimiento de fluoración de sol gel en un recipiente. La etapa de fluoración se lleva a cabo con HF acuoso al 45 %, dando lugar simplemente al fluoruro metálico. No obstante, parece que las propiedades ópticas del vidrio de fluoruro de metal formado de este modo no resultan apropiadas para satisfacer los requisitos del vidrio de fluoruro en los diferentes campos técnicos.

De este modo, el problema que subyace a la presente invención consiste en proporcionar vidrios de fluoruro y procedimientos para la fabricación de los mismos que presenten propiedades físicas, y más particularmente ópticas, mejores que los vidrios de fluoruro preparados de acuerdo con la técnica anterior. De igual forma, es un objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la fabricación de un vidrio de fluoruro que consuma menos recursos y energía que los procedimientos de acuerdo con la técnica anterior.

De acuerdo con la presente invención, el problema se resuelve en un primer aspecto por medio de un procedimiento para preparar un gel de vidrio de fluoruro que comprende las siguientes etapas.

1. a) proporcionar un compuesto precursor organometálico seleccionado de entre el grupo que comprende alcóxidos de metal, dicetonatos de metal y sales de metal de ácidos carboxílicos, en el que el resto de metal del

- precursor organometálico está seleccionado de entre el grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de los grupos tercero, cuarto y quinto de la tabla periódica y metales de transición de los sub-grupos tercero a octavo de la tabla periódica
 en el que la concentración del compuesto de precursor organometálico en la reacción es de 0,1 mol/l a 2,5 mol/l;
 y
- 5
2. b) hacer reaccionar el compuesto de precursor organometálico con HF anhidro, en el que la concentración de HF anhidro en la reacción es de 0,5 mol/l a 20 mol/l;
 en el que la reacción del precursor organometálico se lleva a cabo en un disolvente no acuoso.
- 10 En una realización, se proporciona el precursor organometálico en un primer disolvente orgánico y/o se proporciona el HF anhidro en un segundo disolvente orgánico.
- En una realización, el primer disolvente orgánico y el segundo disolvente orgánico están seleccionados cada uno de forma independiente entre el grupo que comprende éteres, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, disolventes aromáticos y sulfóxidos.
- En una realización el primer y/o el segundo disolvente es un disolvente seco.
- 15 En una realización, el éter es un dietiléter, el alcohol es metanol, el ácido carboxílico es ácido acético, el sulfóxido es sulfóxido de dimetilo, y el disolvente aromático es bien benceno o bien tolueno.
- En una realización preferida, el resto de metal es una mezcla de dos o más restos de metal.
- En una realización, el resto de metal está seleccionado de entre el grupo que comprende Mg y Ca.
- 20 En una realización alternativa el resto de metal está seleccionado de entre el grupo que comprende La, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Ni, Cu y Zn, en la que el resto de metal está preferentemente seleccionado de entre el grupo que comprende Zr, La, Cr y V.
- En una realización el resto de metal es una mezcla que comprende al menos un metal de las tierras raras, en el que el metal de las tierras raras está preferentemente seleccionado de entre el grupo que comprende Eu, Pr, Tm, Gd, Dy, Nd, Yb y Er.
- 25 En una realización, se usa el resto de metal como alcóxido o como haluro.
- En una realización, el alcóxido comprende de 1 a 5, preferentemente de 1 a 3 átomos de C, el dicetonato comprende de 4 a 6, preferentemente 5 átomos de C, y el ácido carboxílico comprende de 1 a 4, preferentemente 2 átomos de C.
- 30 En una realización preferida el ácido carboxílico es un ácido carboxílico fluorado o una de sus sales, más preferentemente el ácido carboxílico es ácido trifluoroacético.
- En una realización, la concentración de compuesto precursor organometálico en la reacción es de 0,5 mol/l a 2,0 mol/l.
- En una realización, la concentración de HF anhidro en la reacción es de 1 mol/l a 10 mol/l.
- 35 En una realización la proporción molar del compuesto de precursor organometálico y HF corresponde al número de oxidación del metal.
- En una realización, la reacción se lleva a cabo como reacción de sol-gel por medio del estado de gel.
- De acuerdo con la presente invención, el problema se soluciona en un segundo aspecto por medio de un procedimiento para la fabricación de un vidrio de fluoruro que comprende las etapas siguientes:
- a) proporcionar un gel de vidrio de fluoruro por medio del procedimiento de acuerdo con el primer aspecto; y
- 40 b) retirar cualquier disolvente del gel de vidrio de fluoruro.
- En una realización del segundo aspecto, el disolvente se retira por medio de un procedimiento seleccionado de entre el grupo que comprende evaporación.
- De acuerdo con la presente invención, el problema se resuelve en un tercer aspecto por medio de un gel de vidrio de fluoruro que se puede obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con el primer aspecto.
- 45 De acuerdo con la presente invención, el problema se resuelve en un cuarto aspecto por medio de un vidrio de fluoruro que se puede obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con el segundo aspecto.
- De acuerdo con la presente invención, el problema se resuelve en un quinto aspecto por medio de un procedimiento

para revestir una superficie, preferentemente revestimiento con película de una superficie, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) proporcionar una superficie;
 b) proporcionar un gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con el tercer aspecto o un vidrio de fluoruro de acuerdo con el cuarto aspecto; y
 c) revestir el gel de vidrio de fluoruro sobre la superficie;

en el que preferentemente el revestimiento se lleva a cabo aplicando un procedimiento seleccionado de entre el grupo que comprende revestimiento por inmersión y revestimiento por centrifugación.

10 De acuerdo con la presente invención, el problema se soluciona en un sexto aspecto por medio del uso de un gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con el tercer aspecto o del vidrio de fluoruro de acuerdo con el cuarto aspecto para la fabricación de un revestimiento, preferentemente un revestimiento protector y un revestimiento anti-reflectante.

De acuerdo con la presente invención, el problema se soluciona en un séptimo aspecto por medio del uso del gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con el tercer aspecto o del vidrio de fluoruro de acuerdo con el cuarto aspecto para la fabricación de materiales cerámicos, preferentemente materiales cerámicos transparentes.

15 De acuerdo con la presente invención, el problema se soluciona en un octavo aspecto por medio del uso de un gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con el tercer aspecto o del vidrio de fluoruro de acuerdo con el cuarto aspecto para la fabricación de una fibra revestida con vidrio de fluoruro o guía-ondas.

20 De acuerdo con la presente invención, el problema se soluciona en un noveno aspecto por medio de un artículo que comprende un revestimiento de un gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con el tercer aspecto o de un vidrio de fluoruro de acuerdo con el cuarto aspecto, en el que el artículo está seleccionado de entre el grupo que comprende láminas de vidrio, tubos de rayos catódicos, pantallas de cristal líquido, superficies metálicas y lentes.

25 De manera sorprendente, los presentes inventores han descubierto que los vidrios de fluoruro y los geles de vidrio de fluoruro se pueden preparar usando el procedimiento de acuerdo con la presente invención que muestra propiedades físicas sin precedentes en términos de índice de refracción, transmitancia de luz en regiones espectrales definidas y estabilidad de película. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, esto está basado en el descubrimiento de que el mantenimiento de los fluoruros metálicos en la solución, que se encuentra disuelta en los disolventes orgánicos por medio de la acción de un estado de sol-gel, tiene como resultado un gel de vidrio de fluoruro que, sometido a procedimientos adicionales conocidos en la técnica, puede ser transferido al interior del vidrio de fluoruro. En una realización preferida, el gel formado por medio del procedimiento de acuerdo con la
 30 presente invención es transparente e indicativo de los tamaños de partícula del intervalo de 100 nm. Como producto de reacción típico del procedimiento de fabricación del vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención que comienza a partir del gel de vidrio de fluoruro, se prepara el vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención por medio de evaporación de los componentes volátiles del disolvente del gel de vidrio de fluoruro para dar lugar a un polvo de vidrio de fluoruro de metal que preferentemente se presenta en la mayoría de los casos en forma de solvato ligeramente unido.
 35

Por medio del uso del procedimiento para preparar el gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención, más particularmente llevar a cabo la fluoración del precursor organometálico en un disolvente no acuoso, se obtiene como resultado menos reacciones secundarias y formación de hidrato, provocado de otro modo por la presencia de agua tal como en el procedimiento descrito pro Choi y Rho (supra). De igual forma, este régimen de procedimiento particular evita una reacción hidrolítica consecutiva que da lugar hidróxidos de metal que se transforman en los respectivos óxidos tras un procedimiento de calcinación que confiere características de producto no deseadas al vidrio de fluoruro. De manera adicional, para los vidrios de fluoruro de acuerdo con la presente invención, no existe pérdida dependiente de la temperatura de los hidratos fuertemente unidos a agua y por tanto, se evitan las reacciones pirolíticas de deshidrofluoración y la descomposición parcial observadas en cualquier procedimiento de sol-gel, tal como las descritas por Choi y Rho (supra).
 40
 45

De acuerdo con la presente invención, en el procedimiento para preparar un gel de vidrio de fluoruro, se proporciona, en una primera etapa, el compuesto de precursor organometálico. El compuesto de precursor organometálico se puede proporcionar, por ejemplo, en forma de compuesto de precursor organometálico disuelto en un disolvente no acuoso. Preferentemente, el disolvente no acuoso es un disolvente orgánico, más preferentemente un disolvente orgánico libre de agua. Según se usa en el presente documento en realizaciones preferidas, se define un disolvente orgánico libre de agua y/o un disolvente acuoso de manera que comprende un contenido de agua residual de menos del 5 % en peso. También se encuentra dentro de la presente invención el hecho de que el compuesto de precursor organometálico se genera inmediatamente antes de la reacción con HF anhidro en un disolvente no acuoso. También se encuentra dentro de la presente invención el hecho de que el
 50 compuesto de precursor organometálico se forma a partir de un precursor de metálico, más preferentemente un precursor de metal haciendo reaccionar el precursor de metal con el disolvente no acuoso, en el que se hacen reaccionar el precursor organometálico y el precursor metálico, respectivamente. El precursor metálico o el precursor de metal es preferentemente un metal.
 55

El disolvente no acuoso, en el que se lleva a cabo la reacción, es preferentemente un disolvente que está seleccionado de entre el grupo que comprende éteres, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, disolventes aromáticos y sulfóxidos.

5 En las realizaciones preferidas, el disolvente no acuoso es un disolvente seco. Preferentemente, el disolvente no acuoso y/o el disolvente seco tienen un contenido residual de agua de menos del 5 %, más preferentemente de menos del 2 %, y del modo más preferido de menos del 1 %. Los procedimientos para secar los disolventes no acuosos resultan conocidos en la técnica y, por ejemplo, se describen en los procedimientos comunes de síntesis de química orgánica.

10 Un alcohol particularmente preferido usado como disolvente es cualquier alcohol que comprenda de 1 a 4 átomos de carbono, que tenga una cadena lineal o una cadena ramificada. También se encuentra dentro de la presente invención que el alcohol sea primario, secundario o terciario. Son ejemplos de dichos alcoholes metanol, etanol, propanol lineal o ramificado y butanol. También se encuentra dentro de la presente invención que si el disolvente es un alcohol, dicho alcohol sea un poliol. Son polioles preferidos etilenglicol o glicerol. Del modo más preferido, el alcohol es etanol o iso-propanol.

15 En una realización preferida, preferentemente el éter usado como disolvente para HF, puede ser un éter simétrico o un éter no simétrico. Preferentemente, el éter comprende un total de 6 átomos de carbono. En una realización incluso más preferida, el éter es dietiléter.

20 En una realización en la que se usa una cetona como disolvente, preferentemente la cetona comprende de 3 a 7 átomos de C, más preferentemente de 3 a 4 átomos de C. En la realización, cuando se usa un disolvente aromático como disolvente, preferentemente el disolvente aromático está seleccionado de entre el grupo que comprende anillos aromáticos de 5 y 6 miembros. Más preferentemente, el disolvente aromático es benceno o tolueno y cualquier disolvente aromático que presente características similares como las conocidas por los expertos en la materia. Se prefieren los alcoholes y tolueno usados junto con cualquiera de los precursores descritos en el presente documento.

25 En una realización se usan ácidos carboxílicos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, preferentemente ácido acético. En una realización se usa un sulfóxido como disolvente. Preferentemente, el sulfóxido es dimetilsulfóxido.

Debe apreciarse que en disolventes no acuosos, más particularmente en los descritos en el presente documento, se disuelve HF formando estructuras iónicas de oxonio con elevada acidez protónica.

30 Debe reconocerse que se puede usar cualquiera de los disolventes anteriormente mencionados como primer y segundo disolvente. También se encuentra dentro de la presente invención que el primer disolvente y el segundo disolvente orgánico son el mismo. Por tanto, se encuentra dentro de la presente invención que se proporciona un disolvente no acuoso tal como cualquiera de los disolventes descritos en el presente documento, en el cual se introduce HF, preferentemente HF seco después, antes o junto con un precursor metálico o un compuesto de precursor metálico.

35 El compuesto de precursor metálico puede ser bien un metal o un precursor organometálico. En la realización en la que el precursor organometálico es un metal o precursor de metal, preferentemente el precursor organometálico se forma cuando el metal y el precursor metálico, respectivamente, se ponen en contacto con el disolvente no acuoso en el que tiene lugar la reacción con HF. En este caso, el metal, que también se denomina en el presente documento de manera general como precursor metálico, forma el precursor organometálico que se hace reaccionar con HF en el disolvente no acuoso.

40 El metal usado para formar el compuesto de precursor organometálico o que, como tal, se usa como precursor metálico que preferentemente forma el compuesto de precursor organometálico en el disolvente no acuoso en el cual tiene lugar la reacción entre el compuesto de precursor organometálico y HF, está preferentemente seleccionado de entre el grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos y metales del tercer grupo principal, ya que son suficientemente reactivos para formar el precursor organometálico antes de la reacción de fluoración.

Preferentemente, el metal es K, Mg, Ca y Al en el caso de que el metal sea un metal de los grupos principales de la tabla periódica.

50 Preferentemente, el compuesto de precursor organometálico está seleccionado de entre el grupo que comprende alcóxidos de metal, dicetonatos de metal y sales de metal de ácidos carboxílicos. Los alcóxidos según se usan en el presente documento en conexión con los metales como compuesto de precursor organometálico preferentemente comprenden de 1 a 4, más preferentemente de 1 a 3 átomos de C. Los metóxidos tales como metóxido de magnesio, triisopropóxidos tales como triisopropóxidos de aluminio o peróxidos de Zr (IV) resultan particularmente preferidos. Los alcóxidos de metal se pueden preparar de acuerdo con los procedimientos conocidos en la técnica.

55 Un procedimiento preferido para la fabricación de alcóxidos de metal usados como precursores organometálicos dentro de la presente invención, consiste en añadir el metal respectivo a un alcohol, después de lo cual el metal y el alcohol se hacen reaccionar para dar el alcóxido de metal. Se conocen otros procedimientos por parte del experto en

la materia y, por ejemplo, se describen en la bibliografía respectiva de química organometálica.

Los precursores organometálicos más preferidos son dicetonatos alcalinos, preferentemente beta-dicetonatos de metal. Los más preferidos son dicetonatos con 5 átomos de C.

5 En otra realización de la presente invención, el compuesto de precursor organometálico es una sal de metal de ácido carboxílico. Preferentemente, el ácido carboxílico comprende de 2 a 4 átomos de C.

Se encuentra dentro de la presente invención el hecho de que en el procedimiento de acuerdo con la invención no solo se usa uno sino que se usan dos o más compuestos de precursor organometálico. De manera general, los compuestos de precursor organometálico comprenden un resto metálico y un resto orgánico, estando preferentemente el resto orgánico seleccionado de entre el grupo que comprende alcóxidos, dicetonatos y ácidos carboxílicos. El resto de metal es un metal como se define en el presente documento o uno de sus iones. En la medida en que se encuentra dentro de la presente invención, el resto de metal es en realidad una mezcla de dos o más restos de metal. De manera adicional, el gel de vidrio de fluoruro y el vidrio de fluoruro pueden estar impurificados, preferentemente con metales de las tierras raras tales como Eu, Pr, Tm, Gd, Gy, Nd, Yb y Er. Los últimos metales de las tierras raras individualizados se usan de manera particularmente ventajosa en el caso de 10 vidrio de fluoruro y gel de vidrio de fluoruro destinado a aplicaciones láser que operan a longitud de onda característica pero diferente de acuerdo con su modo de acción.

20 Cuando el vidrio de fluoruro y el gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención se encuentra impurificado, por ejemplo, por medio de mezcla de los respectivos precursores, el huésped de impurificación, preferentemente los metales de las tierras raras, se encuentra presente como compuesto de precursor organometálico, preferentemente en forma de alcóxido antes de la etapa de fluoración.

De manera particularmente preferida, se usan erbio, iterbio y neodimio como triisopropóxidos, mientras que cromo, hierro y otros se usan principalmente como sales inorgánicas, preferentemente en forma de cloruros cuando se añaden como impurezas al huésped. La proporción entre el primer resto de metal y el segundo resto de metal se encuentra en un intervalo de concentración de acuerdo con el tipo de aplicación. De igual forma, en el caso de que se encuentre presente un huésped de impurificación, el sistema impurificado de huésped hospedador comprende una impurificación de 0,1 a 25 % en moles, preferentemente de 0,1 a 15 %.

El HF que se hace reaccionar con el precursor organometálico en el disolvente no acuoso es preferentemente HF seco. Del modo más preferido, se disuelve HF en cualquiera de los disolventes anteriormente mencionados, más preferentemente en éteres, alcoholes, cetonas y ácidos carboxílicos. La concentración de HF en el disolvente varía entre aproximadamente 0,5 y 20 mol/l, preferentemente de aproximadamente 1 a 10 mol/l, dependiendo de la viscosidad del gel formado como puede ser reconocido por parte del experto en la materia.

Preferentemente, la relación entre el compuesto de precursor metálico y HF es aproximadamente la proporción estequiométrica, más preferentemente con un pequeño exceso de HF. Según se usa en el presente documento, pequeño exceso significa preferentemente 10 %, más preferentemente 5 % y del modo más preferido 3 %, en términos de porcentaje de la proporción estequiométrica.

Preferentemente, la reacción del compuesto de precursor organometálico y HF se lleva a cabo a una temperatura de 20 a 50 °C.

Preferentemente, el procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo por medio de estado de gel. Preferentemente, el estado de gel usado en el presente documento es un estado viscoso de un material sólido como 40 armazón polimérico en un disolvente, al contrario que un precipitado insoluble. Las concentraciones, el tiempo, la frecuencia de agitación, la velocidad de impurificación del reaccionante, el envejecimiento y el aislamiento del producto, se ajustan de manera cuidadosa, de modo que se genere y se mantenga un estado gelificado. Preferentemente, el gel formado es transparente e indicativo de un tamaño de partícula del intervalo de 100 nm o partículas más pequeñas. En el presente procedimiento, preferentemente el producto se encuentra totalmente fluorado.

La concentración del compuesto de precursor organometálico en el disolvente acuoso, en el cual tiene lugar la reacción entre el compuesto de precursor organometálico y HF, preferentemente varía de 0,1 mol/l a 2,5 mol/l, preferentemente de 0,5 mol/l a 2 mol/l.

50 Usando el procedimiento de acuerdo con la presente invención, es posible casi disolver el fluoruro de metal en los disolventes orgánicos. Esto es posible a través de la acción de un estado de sol-gel tal como se describe en el presente documento.

El gel de vidrio de fluoruro que se puede obtener por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención se puede además procesar. El gel de vidrio de fluoruro, en particular el gel diluido con disolvente, se puede procesar de diferentes formas tal como revestimiento, o se puede convertir desde el estado de gel en una forma diferente, tal como se puede transformar en un polvo de sólido amorfo, un sólido nano-cristalizado o un sólido cristalino, preferentemente después de las operaciones de tratamiento térmico.

Preferentemente, si se usa el gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención, éste se puede usar de forma sencilla con fines de revestimiento. Preferentemente, dicho revestimiento se lleva a cabo por medio de revestimiento por inmersión o revestimiento por centrifugado.

5 De manera alternativa, el polvo de sólido amorfo, sólido no cristalizado o cristalino generado tras la operación de tratamiento térmico, con el fin de retirar el disolvente del gel de vidrio de fluoruro, se puede convertir en vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención. Normalmente el polvo sólido amorfo, sólido nano-cristalizado o cristalino, es convertido en vidrio de fluoruro por medio de calcinación o procedimientos similares. La conversión del gel de vidrio de fluoruro en vidrio de fluoruro, que comienza en particular desde el polvo de sólido amorfo, sólido nano-cristalizado o sólido cristalino se genera por medio de la aplicación de calor para retirar el disolvente. El calentamiento por encima de la temperatura de transición de fase transforma el vidrio en un fluoruro de metal sólido cristalino.

10 Tanto el gel de vidrio de fluoruro como el vidrio de fluoruro que se obtiene por medio del procedimiento de acuerdo con la presente invención se pueden usar en muchos campos técnicos. Algunos de estos campos se comentarán con más detalle a continuación, haciéndose referencia al vidrio de fluoruro que se puede obtener por medio de procedimientos de acuerdo con la presente invención. No obstante, se comprenderá y se encuentra dentro de la presente invención, que estas aplicaciones también se pueden obtener usando un gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención bien de manera directa o bien de manera indirecta, tal como mediante la aplicación de medidas para convertir el gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención en vidrio de fluoruro, preferentemente vidrio de fluoruro de acuerdo con la invención.

15 El vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención proporciona una película excelente, preferentemente sobre un sustrato tal como una superficie. Esta película se puede usar como revestimiento anti-reflectante, como revestimiento de protección o revestimiento para proteger las superficies frente a depósitos. También, la película exhibe excelentes características ópticas tales como índice de refracción muy bajo, por lo que, por ejemplo, la película exhibe un índice de refracción de aproximadamente 1,391 para MgF_2 . (CaF_2 1,199, BaF_2 1,191). Los revestimientos protectores o películas formados por medio del vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención resultan particularmente eficaces en la región del espectro visible. Como huésped láser, por ejemplo la impurificación con Er^{3+} proporciona un láser de banda ancha y sistemas de amplificación, se encuentra actuando dentro del intervalo de $1,5 \mu m$. El procedimiento de formación de película, es decir, el revestimiento de la superficie resulta conocido por parte de los expertos en la materia y, por ejemplo, se puede llevar a cabo humedeciendo el sustrato y distribuyendo el material formador de película sobre el mismo. Preferentemente, el material de formación de película es el gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la presente invención disuelto en DMSO u otros disolventes orgánicos.

20 Las películas o revestimientos formados de este modo también son particularmente resistentes al rayado. El motivo que explica las características de las películas formadas usando el vidrio de fluoruro y el gel de vidrio de fluoruro, respectivamente, de la presente invención, puede encontrarse, sin pretender quedar ligado a teoría alguna, en la formación de un área de difusión protectora densa y no porosa. Preferentemente, el sustrato apropiado para la formación de película o el revestimiento es cualquier superficie que permita la formación de una película o revestimiento basado sobre el mismo. La superficie puede estar fabricada a partir de cualquier material, preferentemente un material sólido. Preferentemente, el sustrato está fabricado a partir de vidrio, plástico y/o metal. Los artículos que se pueden dotar de revestimiento, ya sea un revestimiento parcial o completo, son numerosos y comprenden, entre otros, láminas de vidrio, cátodos, tubos de rayos, pantallas de cristal líquido, superficies metálicas y otros.

25 En otro aspecto, la presente invención se encuentra relacionada con los propios vidrios de fluoruro, que se pueden obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con la presente invención. Más particularmente, la invención también se encuentra relacionada con materiales cerámicos de fluoruro. Dichos materiales cerámicos de fluoruro se preparan preferentemente por medio de prensado, preferentemente prensado en caliente, del vidrio de fluoruro descrito en el presente documento, más preferentemente del polvo de sólido amorfo, el sólido nano-cristalizado o el sólido cristalino obtenido por medio de los procedimientos de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, los materiales cerámicos de fluoruro son transparentes y más preferentemente transparentes en el intervalo de IR y resultan particularmente apropiados como materiales de ventana para las operaciones de formación de imágenes térmicas.

30 La presente invención también permite fijar dicho fluoruros en una matriz sólida de fluoruro de huésped, que normalmente sale en forma de fluoruros gaseosos tal como trifluoruro de boro, BF_3 , tetrafluoruro de silicio, SiF_4 , y otros. Por medio de la mezcla de por ejemplo los alcóxidos de circonio y boro en una proporción molar de 5:1 en tolueno, se obtiene un gel mixto sólido de los respectivos fluoruros tras la fluoración. Los desplazamientos químicos de flúor de F-MAS confirman una mezcla de dos fluoruros en el sólido.

35 Por medio de la mezcla de un compuesto organometálico de magnesio, preferentemente di-metóxido, con un derivado de antimonio (V), se conserva el comportamiento de ácido fuerte de Lewis tras la fluoración sobre el soporte inerte de MgF_2 en el sólido mixto en forma del pentafluoruro de antimonio formado.

Ejemplo 1: Preparación de vidrio de fluoroaluminato

Se disolvió triisopropóxido de aluminio (5,27 g, 25 mmol) en 60 ml de tolueno seco. Se añadió gota a gota la solución de HF/Et₂O (6,3 ml, 12,4 M) a la solución a temperatura ambiente con agitación. La proporción estequiométrica de triisopropóxido de aluminio con respecto a HF fue de 1:3. Se forma el estado de sol-gel manteniendo el fluoruro de aluminio formado disuelto en la red gelificada transparente apropiada para el revestimiento de superficies. La evaporación del disolvente proporciona un sólido amorfo blanco con una amplia ventana de transparencia desde 660 a 4000 cm⁻¹ en la región del infra-rojo. Los datos analíticos revelan un complejo de solvato débil de AlF₃-alcohol, que libera el disolvente con calentamiento hasta 120 °C, dejando un material amorfo. A 563 °C, tiene lugar la transición de fase para dar el α-AlF₃ estable. Los valores de análisis elemental se corresponden con la composición de AlF₃. El RMN en estado sólido de Al- y F-MAS se confirma por sus desplazamientos químicos y el octaedro Al-F con forma de línea ligeramente distorsionada de un armazón espacial de esquina compartida. El área superficial BET del sólido amorfo es de aproximadamente 430 m²/g.

En lugar del iso-propóxido mencionado como grupo orgánico también se puede usar el precursor de metóxido, etóxido y t-butóxido.

Los vidrios de fluoroaluminato preparados de este modo son útiles como revestimientos protectores y material óptico en la región espacial del espectro. Como huéspedes de láser, por ejemplo, la impurificación con Er³⁺ para láser de banda ancha y sistemas de amplificador, está actuando en el intervalo de 1,5 μm que resulta aplicable a todas y cada una de las aplicaciones de Er³⁺. Se puede usar el gel transparente formado de manera inmediata en tolueno u otros disolventes tales como alcoholes, DMSO y otros para formar películas finas amorfas por medio de revestimiento por inmersión.

Los vidrios de fluoroaluminato mixtos se obtienen por medio de mezcla de los precursores de partida como alcóxidos u otros organometálicos en general y disolviéndolos en la proporción deseada en un disolvente apropiado. Si el huésped de impurificación no se encuentra disponible en forma de alcóxido, se pueden usar haluros del metal como precursor. Al tiempo que erbio, iterbio, neodimio se pueden usar de forma sintética en forma de sus triisopropóxidos, se usan principalmente cromo, hierro y otros como sales inorgánicas, por ejemplo, los cloruros.

Ejemplo 2: Preparación de vidrio de tetrafluoroaluminato de sodio

De forma similar a los alcóxidos de aluminio, se pueden usar también alcóxidos heterometálicos basados en aluminio para preparar los correspondientes vidrios de fluoroaluminato de metal. Se suspendieron de manera uniforme NaAl(O^tBu)₄ (3 g, 8,8 mmol), preparado a partir de hidruro de sodio y aluminio, NaAlH₄, haciendo reaccionar con butanol terciario, ^tBuOH, en tetrahidrofurano, THF, en una mezcla de 10 ml de ^tBuOH seco y 20 ml de éter dietílico seco, Et₂O. Se añadió gota a gota una solución de ácido fluorhídrico en THF (3,8 ml, 35,2 mmol HF) con agitación, dando lugar a un líquido viscoso y casi transparente útil para cualquier experimento de revestimiento.

Los intentos para retirar el disolvente al vacío dieron lugar a una sustancia amorfa por rayos-X en forma de polvo, con una proporción de Na:Al:F de 1:1:4.

Ejemplo 3: Preparación de vidrio de fluoruro de magnesio

Se disolvieron 0,97 g (40 mmol) de magnesio metálico en un volumen de 140 ml de metanol seco para dar 3,45 g del metóxido de magnesio correspondiente en forma de intermedio. En un recipiente de reacción de 200 ml fabricado de FEP (polímero de fluoro-etileno-propileno) se hizo reaccionar el metóxido con 7 ml de solución de HF 14 M/éter para dar lugar a fluoruro de magnesio con agitación y exclusión de la humedad en forma de gel transparente e incoloro. Se puede usar la solución de gel como material de revestimiento. La evaporación del disolvente al vacío hace a la solución más viscosa y provoca el envejecimiento de MgF₂. El sólido aislado es amorfo de acuerdo con XRD. El análisis térmico muestra la presencia de una pequeña cantidad de metanol unido débilmente, que se separa por completo a aproximadamente 120 °C. La transformación cristalina tiene lugar a 410 °C con un pico exotérmico en la curva de TA. El calentamiento hasta 600 °C convierte totalmente la muestra en una muestra cristalina. El espectro de ATR-FTIR presentó una ventana de transmisión de luz muy amplia con valores de número de onda desde 820 hasta 4000 cm⁻¹. Este polvo sólido se encuentra libre de material orgánico y de grupos hidroxilo debido a la hidrólisis. La micro-fotografías de barrido electrónico indican un polvo amorfo de partículas pequeñas pero agregadas, que se encuentra en consonancia con los resultados de área superficial BET de aproximadamente 300 m²/g. A partir del espectro XPS resulta obvio que las energías de enlace son bastante diferentes de las de MgF₂ cristalino, mientras que las peculiaridades estructurales, por ejemplo la coordinación octaédrica al metal, no se ven esencialmente afectadas. El desplazamiento químico de la muestra 19F-MAS-RMN de 198,6 ppm y aproximadamente una anchura de línea de 2,2 kHz a una velocidad de rotación de 30 kHz de la muestra es coherente con MgF₂ octaédrico distorsionado pero amorfo.

El fluoruro de magnesio gelificado en estado de disolvente se puede aplicar para revestir una superficie de vidrio-SiO₂ y también otras superficies/interfases de los sistemas complejos de lentes, tal y como se aplica en los dispositivos ópticos por medio de humedecimiento y posterior secado. Tras el secado, la película es amorfa por rayos-X así como también el MgF₂ sólido en forma de polvo. Se observa una transmisión infra-roja no modificada en el intervalo de número de onda de 600-4000 cm⁻¹ por medio del espectro de ATR-FTIR. El contenido de carbono de

la muestra se encuentra por debajo del 0,5 %. El análisis elemental y las investigaciones de análisis térmico (TA/MS) confirman la composición química esperada.

De manera similar, el disolvente/MgF₂ gelificado puede penetrar en los cristales fotónicos, formando ópalos inversos tras secado y calcinación.

5 **Ejemplo 4: Preparación de revestimientos de fluoruro de magnesio**

La utilidad de los geles de fluoruro de metal preparados de acuerdo con la presente invención para revestimientos queda demostrada por medio del uso de un gel de fluoruro de magnesio metanólico preparado de acuerdo con el ejemplo anterior.

10 En un ejemplo típico, se centró una oblea de silicio de 2 pulgadas (5,08 cm) de diámetro sobre un receptáculo de muestra de un dispositivo de revestimiento por centrifugado, se cubrió con un gel de fluoruro de magnesio metanólico que contenía 0,1 mol/l de Mg, y se centrifugó durante 40 s a 5000 rpm. Se secó la oblea a 110 °C durante 0,5 horas, después de lo cual se pudo repetir el revestimiento y finalmente se calcinó a 300 °C durante 2 horas. La capa de fluoruro de magnesio obtenida presentó un espesor de 63 nm, y su índice de refracción fue casi idéntico al presentado para fluoruro de magnesio, tal y como se determina por medio de elipsometría. La investigación microscópica de fuerza atómica del revestimiento reveló una capa densa de baja rugosidad formada por dominios pequeños (de aproximadamente 20 a 30 nm de diámetro). De manera esperada, el revestimiento doble en condiciones similares dio lugar a una capa de aproximadamente 120 nm de espesor. Los revestimientos de fluoruro de magnesio fueron muy resistentes frente a ataques mecánicos o químicos.

20 **Ejemplo 5: Preparación de vidrio de fluoruro de magnesio impurificado**

Se obtuvieron vidrios de MgF₂ impurificados por medio de mezcla de los alcóxidos o sus respectivos precursores en la proporción deseada en el disolvente antes de la fluoración. Se añadieron 4,9 mol de solución de HF/éter en cantidades estequiométricas que formaron geles transparentes de los vidrios de fluoruro mixtos. De acuerdo con el patrón de XRD los vidrios de MgF₂ impurificados muestran una cristalinidad muy reducida. El espectro de F-MAS-RMN confirma la captación de impurezas en el interior de la estructura reticular del hospedador: MgF₂/GaF₃ 198,6 ppm, MgF₂/CrF₃ 198,3/138,9 ppm; MgF₂/FeF₃ 199,6/121,5 ppm.

25 **Ejemplo 6: Preparación de vidrio de fluoruro de calcio**

Se hizo reaccionar metóxido de calcio (Aldrich) disuelto en metanol con HF como se especifica en los ejemplos anteriores, en una proporción de 2 para dar lugar a un gel estable. Se llevó a cabo la reacción en una solución diluida de concentración de aproximadamente 0,1 mol a temperatura ambiente al tiempo que se agitaba. Se aisló el fluoruro de calcio por medio de evaporación del disolvente al vacío. El contenido de carbono encontrado por medio de análisis elemental estuvo por debajo del 0,5 %. XRD del sólido muestra fluoruro de calcio amorfo con comienzo de micro-cristalinidad. En la región IR, existe transmisión desde una longitud de onda de 8,3 μm.

35 De la misma forma el fluoruro de calcio, CaF₂, se obtiene por medio de reacción de etóxido de calcio con HF en un medio orgánico. El fluoruro es considerado como el último compuesto iónico en el que la mayor parte de la energía de enlace es debida a fuerzas coulombicas entre los iones. CaF₂ se encuentra operando a ópticas de 157 nm con una transparencia teórica un poco más elevada en comparación con MgF₂.

Ejemplo 7: Preparación de vidrio de fluoruro de circonio

40 Se hizo reaccionar propóxido de Zr(IV) en propanol con la cantidad equivalente de solución de HF/éter. Se sometió el gel al vacío evaporando el disolvente hasta sequedad. XRD reveló un vidrio de fluoruro de circonio amorfo, que comenzó a ser cristalino tras calentamiento a 350 °C. En el análisis térmico, una pérdida de peso de 12 % a 100-140 °C indica solvatación con el alcohol correspondiente. A 486 °C un pico exotérmico es indicativo de transición de fase hasta un fluoruro cristalino.

Ejemplo 8: Preparación de vidrio de fluoruro de circonio impurificado

45 Se sintetizó vidrio de fluoruro de circonio impurificado con boro a partir de 2,62 g de solución de propóxido de Zr(IV) y 0,37 g de trimetiléster de boro en una ampolla de vidrio en 50 ml de tolueno seco. La adición de 3,3 ml de HF (11,5 mol/éter) con agitación produjo el gel impurificado fluorado. La evaporación hasta sequedad proporcionó un precipitado de color blanco con desplazamientos químicos F-MAS de 0,6 ppm y -151,7 ppm en la proporción respectiva de pico.

Ejemplo 9: Preparación de vidrio de fluoruro de sodio

50 Se preparó metóxido de sodio disolviendo sodio metálico (4,6 g, 0,2 mol) en exceso de metanol seco. Se añadió gota a gota la cantidad equivalente de HF/éter con agitación. A partir del gel se obtuvo NaF sólido tras la retirada del disolvente al vacío. A partir del patrón XRD, el sólido es microcristalino y se identificó como NaF. Con exceso de HF, la formación de NaF cristalino HF se hizo evidente a partir de XRD.

Las características de la presente invención descritas en la memoria descriptiva, las reivindicaciones y/o los dibujos pueden constituir, por separado o en cualquiera de sus combinaciones, un modo para llevar a cabo la invención en varias de sus formas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un gel de vidrio de fluoruro que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) proporcionar un compuesto de precursor organometálico seleccionado de entre el grupo que comprende alcóxidos de metal, dicetonatos de metal y sales de metal de ácidos carboxílicos, en el que el resto de metal del precursor organometálico está seleccionado de entre el grupo que comprende metales alcalinos, metales alcalinotérreos, metales de los grupos principales tercero, cuarto y quinto de la tabla periódica y los metales de transición de los sub-grupos tercero a octavo de la tabla periódica, en el que la concentración del compuesto de precursor organometálico en la reacción es de 0,1 mol/l a 2,5 mol/l;
- 10 y
b) hacer reaccionar el compuesto de precursor organometálico con HF anhidro, en el que la concentración de HF anhidro en la reacción es de 0,5 mol/l a 20 mol/l;
- en el que la reacción del precursor organometálico se lleva a cabo en un disolvente no acuoso.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor organometálico se proporciona en un primer disolvente orgánico y/o el HF anhidro se proporciona en un segundo disolvente orgánico.
- 15 3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el primer disolvente orgánico y el segundo disolvente orgánico están cada uno, y de forma independiente, seleccionados de entre el grupo que comprende éteres, alcoholes, cetonas, ácidos carboxílicos, disolventes aromáticos y sulfóxidos.
4. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el resto de metal es una mezcla de dos o más restos de metal.
- 20 5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el resto de metal está seleccionado de entre el grupo que comprende Mg y Ca.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el resto de metal está seleccionado de entre el grupo que comprende La, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Ni, Cu y Zn.
- 25 7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, en el que el resto de metal es una mezcla que comprende al menos un metal de las tierras raras seleccionado de entre el grupo que comprende Eu, Pr, Tm, Gd, Dy, Nd, Yb y Er.
8. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, en el que el alcóxido comprende de 1 a 5 átomos de C, el dicetonato comprende de 4 a 6 átomos de C y el ácido carboxílico comprende de 1 a 4 átomos de C.
- 30 9. Un procedimiento para la fabricación de un vidrio de fluoruro que comprende las siguientes etapas:
- a) proporcionar un gel de vidrio de fluoruro por medio del procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, y
- b) retirar cualquier disolvente del gel de vidrio de fluoruro.
- 35 10. Un gel de vidrio de fluoruro que se puede obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
11. Un vidrio de fluoruro que se puede obtener por medio de un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 9.
12. Un procedimiento para revestir una superficie, preferentemente revestir con película una superficie, que comprende las siguientes etapas
- 40 a) proporcionar una superficie;
- b) proporcionar un gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 10 o un vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 11; y
- c) revestir el gel de vidrio de fluoruro sobre la superficie.
13. Uso del gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 10 o del vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 11 para la fabricación de materiales cerámicos.
- 45 14. Uso del gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 10 o del vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 11 para la fabricación de un guía-ondas o fibra revestida con vidrio de fluoruro.
15. Artículo que comprende un revestimiento de gel de vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 10 o un vidrio de fluoruro de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el artículo está seleccionado de entre el grupo que comprende láminas de vidrio, tubos de rayos catódicos, pantallas de cristal líquido, superficies metálicas y lentes.