

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 980 596**

(51) Int. Cl.:

C03C 1/06

(2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.06.2020 PCT/EP2020/065724**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2020 WO20245427**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.06.2020 E 20734841 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024 EP 3980386**

(54) Título: **Producción de cuerpos de vidrio a partir de soluciones polimerizables**

(30) Prioridad:

05.06.2019 EP 19178557

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

02.10.2024

(73) Titular/es:

**D. SWAROVSKI KG (100.0%)
Swarovskistrasse 30
6112 Wattens, AT**

(72) Inventor/es:

**COLOMBO, PAOLO;
FRANCHIN, GIORGIA;
GIOMETTI, GIULIO;
SCHMIDT, JOHANNA y
DE MARZI, ANNA**

(74) Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 980 596 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

Producción de cuerpos de vidrio a partir de soluciones polimerizables

Campo de la invención

La invención se refiere a nuevos métodos para la producción de cuerpos de vidrio sólido, y en particular de cuerpos de vidrio de sílice de gran pureza, a partir de soluciones polimerizables. En particular, la invención se refiere a métodos para la producción de cuerpos moldeados de vidrio sólido, en particular de vidrio de sílice, a partir de soluciones polimerizables, tales como las soluciones fotopolimerizables, mediante colado o fabricación aditiva. También se proporcionan composiciones curables adecuadas para fabricar objetos de vidrio sólido, en particular objetos de vidrio de sílice sólidos.

10 Antecedentes

Se sabe que el vidrio, y especialmente los vidrios de gran pureza tal como el vidrio de sílice fundida son difíciles de moldear, ya que requieren grandes máquinas para fundirlos y moldearlos a altas temperaturas. Esto pone algunos límites prácticos a los tipos de objetos que se pueden producir, y a menudo requiere grandes producciones para ser económicamente viable. Por el contrario, en el campo de los polímeros, han surgido nuevos paradigmas de fabricación basados en la fabricación aditiva que ofrecen una mayor flexibilidad de diseño así como opciones para la producción de pequeñas cantidades de ítems.

Aunque ha habido algunos intentos de desarrollar enfoques de fabricación aditiva para objetos de vidrio, estos normalmente adolecen de muchos inconvenientes, tales como la elevada rugosidad de la superficie y la escasa transparencia de las muestras obtenidas. Recientemente, Kotz et al. (Nature, 2017) propusieron un enfoque que utilizaba estereolitografía y composiciones que comprendían una matriz monomérica que consistía principalmente de hidroxietilmetacrilato en la que se dispersaban nanopartículas de sílice. Sin embargo, la carga de sílice en estas composiciones estaba limitada por la capacidad de dispersar las nanopartículas de sílice en dichas soluciones, combinada con el requisito de que estas composiciones comprendieran una cantidad suficientemente grande de monómeros orgánicos. Como resultado, los objetos que se podían obtener utilizando estos métodos mostraban altos niveles de contracción y pérdida de peso, lo que en última instancia reducía la precisión del proceso de impresión. El documento XP-26139785 describe una estrategia para dispersar eficazmente nanopartículas de sílice (40 nm - 80 nm) en un sistema de acrilato monomérico, polimerizable, y demuestra cómo las viscosidades de las pastas aumentan de forma no lineal con el incremento de la carga de sílice. El documento US-2011163472 D2 describe un método para fabricar una composición de vidrio espumado (tamaños de poro en el rango desde 10 hasta 500 micrómetros y desde 10 hasta 500 angstroms) basado en un sol-gel generado por la adición de un tensioactivo y la aplicación de una agitación mecánica energética. En este contexto se ha concebido la invención.

Resumen de la invención

En un primer aspecto, la invención reside en un método para producir un cuerpo sólido de vidrio. El método comprende proporcionar una composición polimerizable que comprende: una composición líquida que comprende uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s); y una fuente sólida de sílice elegida de partículas de sílice coloidales, micropartículas de vidrio de sílice, nanopartículas de vidrio de sílice y combinaciones de las mismas, dispersas en la composición líquida. El método comprende además curar la composición polimerizable para obtener un cuerpo curado, someter el cuerpo curado a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos del cuerpo curado, y someter el cuerpo curado a una sinterización para obtener un cuerpo sólido de vidrio. El uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto organosilícico como una segunda fuente de sílice para aumentar de esta manera la carga de sílice del cuerpo curado antes de la sinterización, en el que el(los) compuesto(s) organosilícico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio.

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que la pérdida de peso y la contracción de los objetos de vidrio sólido obtenidos por polimerización de una solución líquida, particularmente el vidrio de sílice, se pueden reducir al proporcionar una primera fuente de sílice en forma sólida y una segunda fuente de sílice en forma líquida. Al menos algunas de estas composiciones tienen también viscosidades beneficiosamente reducidas en comparación con las composiciones que tienen cargas de sílice similares basadas únicamente en sílice sólida, y todas tenían cargas de sílice superiores a las que podían conseguirse utilizando composiciones polimerizables de acuerdo con la técnica anterior.

De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un método para producir un cuerpo sólido de vidrio, preferiblemente vidrio de sílice. El método comprende proporcionar una composición polimerizable que comprende: uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) que forma(n) una composición líquida a temperatura de operación; y una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidales, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida. El método comprende además curar la composición polimerizable para obtener un cuerpo curado, someter el cuerpo curado a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos del cuerpo curado, y someter la composición a sinterización para obtener un cuerpo sólido de vidrio de sílice. El método comprende además proporcionar una

5 segunda fuente de sílice que sea líquida o solubilizable en la composición líquida a temperatura de operación para aumentar de esta manera la carga de sílice del cuerpo curado antes de la sinterización. La segunda fuente de sílice comprende uno o varios compuestos organosilícicos elegidos entre polímeros o monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de Si. En algunas realizaciones de este aspecto, la segunda fuente de sílice se proporciona en la composición polimerizable antes del curado. En algunas realizaciones de este aspecto, la fuente adicional de sílice se proporciona al infiltrar el cuerpo polimerizable después de la desaglutinación térmica. En dichas realizaciones preferidas, la fuente adicional de sílice se proporciona como un alcóxido de Si.

10 De acuerdo con un tercer aspecto, la divulgación proporciona un método para aumentar la carga de sílice en un cuerpo curado obtenido por polimerización de una composición polimerizable que comprende uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s); y una primera fuente de sílice como partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio y/o nanopartículas dispersas en la composición; el método comprende: incluir como parte del(de los) compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) al menos un compuesto organosilícico como una segunda fuente de sílice para aumentar de esta manera la carga de sílice del cuerpo curado, en el que el (los) compuesto(s) organosilícico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio. En las realizaciones de este aspecto, la segunda fuente de sílice se proporciona antes, durante o después del curado del cuerpo curado/composición polimerizable que se va a curar. En las realizaciones, el cuerpo curado se puede transformar en un cuerpo sólido de vidrio, opcionalmente vidrio de sílice, mediante desaglutinación térmica y sinterización.

15 20 De acuerdo con un cuarto aspecto, la divulgación proporciona una composición polimerizable para la producción de cuerpos sólidos de vidrio, la composición que comprende uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) que forma(n) una composición líquida a temperatura de operación, y una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidales, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida. El uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto organosilícico como una segunda fuente de sílice, en el que el(los) compuesto(s) organosilícico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio. En las realizaciones, la composición se puede curar para obtener un cuerpo curado. En algunas de dichas realizaciones, el cuerpo curado se puede transformar en un cuerpo sólido de vidrio, opcionalmente vidrio de sílice, mediante desaglutinación térmica y sinterización.

25 30 De acuerdo con un quinto aspecto, la divulgación proporciona un método para producir un cuerpo sólido moldeado de vidrio mediante fabricación aditiva. El método comprende proporcionar una composición polimerizable que comprende: una composición líquida que comprende uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s); y una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida. El uno o más compuestos polimerizables al menos parcialmente orgánicos comprenden al menos un compuesto organosilícico como una segunda fuente de sílice, en el que el(los) compuesto(s) organosilícico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio. El método comprende además el curado selectivo de la composición para obtener un cuerpo curado que tiene el moldeado deseado. El método comprende además someter la composición curada a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos del cuerpo curado; y someter la composición a una sinterización para obtener un cuerpo sólido de vidrio.

35 40 De acuerdo con un sexto aspecto, la divulgación proporciona un método para producir un cuerpo sólido de vidrio multicomponente. El método comprende proporcionar una composición polimerizable que comprende: una composición líquida que comprende uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s); una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida; y un precursor de óxido de metal o metaloide de un metal o metaloide seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn, B, P y La. El uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto organosilícico como una segunda fuente de sílice para aumentar la carga de sílice del cuerpo curado antes de la sinterización, y el(los) compuesto(s) organosilícico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio. El método comprende además curar la composición polimerizable para obtener un cuerpo curado; someter el cuerpo curado a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos del cuerpo curado; y someter el cuerpo curado a una sinterización para obtener un cuerpo sólido de vidrio multicomponente.

45 50 De acuerdo con un séptimo aspecto, la divulgación proporciona un método para producir un cuerpo sólido moldeado de vidrio multicomponente mediante fabricación aditiva. El método comprende: proporcionar una composición polimerizable; curar selectivamente la composición para obtener un cuerpo curado que tiene un moldeado deseado; someter la composición curada a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos en el cuerpo curado; y someter la composición a sinterización para obtener un cuerpo sólido de vidrio multicomponente. De acuerdo con este aspecto, la composición polimerizable comprende: una composición líquida que comprende uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s); una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida; y un precursor de óxido de metal o metaloide que comprende un metal o metaloide seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn, B, P y La; en el que el uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto organosilícico como una

segunda fuente de sílice, y en el que el(los) compuesto(s) organosilícico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio.

Se debe entender que cualquiera de las características de cualquiera de los aspectos o realizaciones de la invención -como se describe a continuación, puede y está previsto para que se combine con cualquier otro aspecto o realización de la invención, y todas dichas combinaciones se consideran incluidas dentro del alcance de esta divulgación y de las invenciones descritas en el presente documento. Por pura brevedad, todas dichas combinaciones, aunque previstas, no se exponen en el presente documento en su totalidad.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, el cuerpo sólido de vidrio puede ser deseablemente un cuerpo sólido de vidrio de sílice. En las realizaciones, el cuerpo sólido de vidrio sinterizado, opcionalmente de vidrio de sílice, no contiene ningún componente orgánico. En las realizaciones, el cuerpo curado antes de la sinterización tiene una carga de sílice de al menos el 55 % en peso. En las realizaciones, el cuerpo curado antes de la sinterización tiene una carga de sílice de al menos un 60 % en peso. En las realizaciones, la pérdida de peso entre el cuerpo curado y el cuerpo sólido de vidrio de sílice es como máximo del 50 % en peso. En las realizaciones, de cualquier aspecto de la presente divulgación, el cuerpo sólido de vidrio es un cuerpo sólido de vidrio que contiene sílice como un constituyente principal. Por ejemplo, el sílice puede constituir al menos el 70 % en peso, al menos el 80 % en peso, al menos el 90 % en peso, al menos el 95 % en peso, al menos el 98 % en peso, al menos el 99 % en peso o al menos aproximadamente 100 % en peso del cuerpo sólido de vidrio. En algunas de dichas realizaciones, el cuerpo sólido de vidrio es un cuerpo sólido de vidrio de sílice. Dentro del contexto de la invención, se puede considerar que un vidrio es un 'vidrio de sílice' si comprende cantidades menores (por ejemplo, unos pocos % en peso, por ejemplo, menos del 5 % en peso, menos del 4 % en peso, menos del 3 % en peso, menos del 2 % en peso, menos del 1 % en peso o menos del 0.5 % en peso) de aditivos funcionales tales como por ejemplo cromóforos u otros compuestos inorgánicos tales como modificadores del índice de refracción etc.

En algunas realizaciones, el cuerpo sólido de vidrio puede ser ventajosamente un vidrio multicomponente que comprende sílice como un constituyente principal y al menos un elemento de metal/metaloide seleccionado de Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn y La; convenientemente seleccionado de Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn, B, P y La; y más convenientemente seleccionado de Zr, Al y/o Ge. En algunas realizaciones, el óxido de metal/metaloide en el vidrio multicomponente sólido final comprende hasta un 10 % en peso, hasta un 9 % en peso, hasta un 8 % en peso, hasta un 7 % en peso, hasta un 6 % en peso, hasta un 5 % en peso o hasta 4 % en peso del cuerpo sólido de vidrio. Los precursores de óxidos de metal adecuados para agregar a la composición de vidrio polimerizable incluyen: propóxido de circonio, butóxido de circonio, etóxido de germanio, tri-sec-butóxido de aluminio, butóxido de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, acetato de bario, metóxido de zinc, isopropóxido de zinc, etóxido de boro, butóxido de boro, etóxido de fósforo, butóxido de fósforo, hidrato de acetato de lantano, y etóxido de lantano.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, el uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) forma(n) una composición líquida a la 'temperatura de operación' del método. El al menos un compuesto organosilícico es un líquido a la 'temperatura de operación' o es solubilizable en la composición líquida a la 'temperatura de operación'. Dentro del contexto de la presente invención, la 'temperatura de operación' es una temperatura que es adecuada para la polimerización de un compuesto polimerizable al menos parcialmente orgánico. Como los comprenderá el experto, dichas temperaturas normalmente son significativamente menores que la temperatura de fusión de por ejemplo la sílice fundida. Las temperaturas de operación comúnmente utilizadas pueden estar entre -30 °C y 80 °C; por ejemplo entre 0 °C y 50 °C; o entre 15 °C y 35 °C.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la composición líquida puede comprender además un solvente orgánico. En las realizaciones, el solvente orgánico es líquido a temperatura de operación. En las realizaciones, el solvente orgánico es líquido a temperatura ambiente (aprox. 20-25 °C). En las realizaciones, el solvente tiene baja volatilidad. En las realizaciones, el solvente tiene un punto de ebullición alto y/o una presión de vapor baja a temperatura de operación. En las realizaciones, el solvente tiene una presión de vapor baja a temperatura ambiente (tal como aproximadamente 25 °C). Por ejemplo, el solvente puede tener ventajosamente una presión de vapor a 25 °C que es inferior a aproximadamente 5 kPa. Esto puede ayudar a garantizar que la composición polimerizable mantenga una viscosidad sustancialmente constante durante la manipulación, tal como por ejemplo durante el curado. En las realizaciones, el solvente orgánico tiene una viscosidad baja a la temperatura de operación. La baja viscosidad puede ser ventajosa para uso con equipos de fabricación aditiva. En las realizaciones, se puede considerar que un solvente orgánico tiene baja viscosidad si tiene una viscosidad a 25 °C que está por debajo de aproximadamente 10 mPas. En las realizaciones, el solvente orgánico se selecciona de tolueno, fenoxietanol, isopropanol y alcohol bencílico. En realizaciones particularmente beneficiosas, el solvente orgánico es fenoxietanol.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, el uno o más compuestos polimerizables al menos parcialmente orgánicos son líquidos a temperatura ambiente (aprox. 20-25 °C).

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la segunda fuente de sílice es un líquido o es solubilizable a temperatura ambiente.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, el uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) un polímero, monómero u oligómero orgánico.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la segunda fuente de sílice es solubilizable de forma beneficiosa en uno o más solventes orgánicos a temperatura de operación. En las realizaciones, la segunda fuente de sílice es solubilizable en uno o más solventes orgánicos seleccionados de: tolueno, fenoxietanol, isopropanol, alcohol bencílico, cloroformo, tetrahidrofurano y dimetilformamida.

- 5 En las realizaciones de cualquiera de los aspectos de la presente divulgación, el uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto curable. Dentro del contexto de la invención, los compuestos curables comprenden fracciones de entrecruzamiento capaces de conectar cadenas poliméricas para formar redes tridimensionales. En las realizaciones, la composición comprende hasta aproximadamente 40 % en peso de monómero o polímero orgánico polimerizable. En las realizaciones, la composición comprende hasta aproximadamente 60 % en peso de alcóxido de Si. En las realizaciones, la composición comprende al menos un 10 % en peso de compuesto(s) curable(s). En las realizaciones, la composición contiene hasta 40 % en peso de un compuesto orgánico curable. En las realizaciones, la composición comprende al menos un compuesto orgánico polimerizable y/o al menos un compuesto orgánico curable. En las realizaciones, el compuesto curable orgánico es un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato o mezcla de diacrilatos y/o triacrilatos y/o tetraacrilatos. En las 10 realizaciones, la composición comprende un metacrilato. En las realizaciones, los monoacrilatos se seleccionan del grupo que comprende: (hidroxietil)metacrilato (HEMA), hidroxietilacrilato y acrilato de hidroxibutilo. En las realizaciones, los diacrilatos se seleccionan de diacrilato de polietilenglicol (PEGDA), el hidroxibutilacrilato, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de tetra(etilenglicol), diacrilato de tri(propilenglicol), glicerolato de bisfenol A (1 glicerol/fenol) 15 diacrilato, diacrilato de butanodiol y diacrilato de polietilenglicol. En las realizaciones, los triacrilatos se seleccionan de triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol. En las realizaciones, los tetraacrilatos se seleccionan de tetraacrilato de di(trimetilolpropano) y tetraacrilato de pentaeritritol. En las realizaciones, el al menos un polímero o monómero orgánico es un polímero o monómero de vinilo. En las realizaciones, el al menos un polímero o monómero orgánico es un polímero o monómero epoxi. Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que los 20 polímeros/monómeros orgánicos a base de acrilato pueden ser particularmente adecuados para aplicaciones de fabricación aditiva que dependen del fotocurado porque tienden a curarse más rápido que por ejemplo los compuestos a base de vinilo.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la divulgación, la composición puede comprender hasta aproximadamente 70 % en peso de partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio y/o nanopartículas de vidrio.

- 30 En las realizaciones de cualquier aspecto de la divulgación, las partículas de sílice coloidal están hechas de sílice pirógena. En algunas de dichas realizaciones, las partículas de sílice coloidal están hechas de sílice pirógena hidrófila. En las realizaciones, las partículas de sílice coloidal tienen un diámetro de entre 5 y 100 nm. En las realizaciones, las partículas de sílice coloidal tienen una superficie específica inferior a aproximadamente 100 m²/g, tal como 20 y 100 m²/g, o entre 35 y 65 m²/g. En las realizaciones, la composición comprende además un agente dispersante. Los agentes dispersantes pueden facilitar ventajosamente la dispersión de partículas de sílice coloidal que de otro modo podrían ser propensas a la agregación. En las realizaciones, el agente dispersante es un dispersante, tal como el galato de laurilo, o un tensioactivo, tal como un tensioactivo aniónico.

- 35 En las realizaciones de cualquier aspecto de la divulgación, la composición comprende hasta aproximadamente 40 % en peso de un polímero precerámico a base de silicio. En las realizaciones, el polímero precerámico a base de silicio es un polisiloxano, un polisilazano o un policarbosilano. En las realizaciones, el polímero precerámico a base de sílice es un metil-fenil-polisiloxano. Los metil-fenil-polisiloxanos adecuados incluyen el polisiloxano disponible comercialmente como SILRES® H44 de Wacker Chemie AG, y el metil-polisiloxano disponible como MK de Wacker Chemie AG. Como comprenderá el experto, los polímeros precerámicos a base de silicio pueden contener grupos orgánicos. Sin embargo, en el contexto de esta invención, el término 'polímero precerámico a base de silicio' se refiere a los polímeros que incluyen silicio en su estructura principal (aunque su estructura principal puede no estar formada exclusivamente por silicio y puede incluir otros átomos tales como C y N), mientras que el término 'polímero orgánico' se refiere a los polímeros orgánicos que no incluyen silicio en sus estructuras principales.

40 En las realizaciones de cualquier aspecto de la divulgación, el alcóxido de silicio se elige de uno o más de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), metiltrioxasilano, metildietoxasilano y ortosilicato de tetrametilo.

- 45 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, el curado de la composición se puede realizar al suministrar energía a la composición y/o al poner en contacto la composición polimerizable con un agente de curado químico; preferiblemente, en el que el curado de la composición se realiza al suministrar energía térmica o radiación electromagnética. En las realizaciones, el curado de la composición polimerizable se realiza al menos parcialmente al suministrar energía a la composición. En las realizaciones, el curado de la composición polimerizable se puede realizar al menos parcialmente al poner la composición polimerizable en contacto con un agente de curado químico. En las 50 realizaciones, el curado de la composición polimerizable se puede realizar al menos parcialmente al proporcionar energía térmica o radiación electromagnética. En las realizaciones, el curado de la composición polimerizable se puede realizar utilizando una combinación de uno o más de suministrar energía térmica a la composición, suministrar energía electromagnética a la composición y poner en contacto de la composición polimerizable con un agente de curado químico. En realizaciones particularmente beneficiosas, el curado de la composición se realiza al menos parcialmente al proporcionar energía en forma de luz, preferiblemente luz UV. De acuerdo con lo anterior, en las realizaciones, la 55 composición es fotopolimerizable.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, el uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) isopreno (2-metil-1,3-butadieno). En dichas realizaciones, el curado de la composición se puede efectuar por vulcanización.

5 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, el uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) un siloxano que comprende(n) grupos Si-OH; y el curado de la composición se realiza al proporcionar un entorno alcalino en el que el grupo Si-OH se puede someter a condensación.

10 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la solución puede comprender un polímero precerámico a base de silicio curable y/o un alcóxido de silicio curable. En algunas de dichas realizaciones, la solución comprende un polímero precerámico a base de silicio curable y un polímero o monómero orgánico curable. En dichas realizaciones alternativas, la solución comprende un polímero precerámico a base de silicio curable como el único polímero/monómero curable. En dichas realizaciones, la composición puede no comprender un polímero/monómero orgánico curable separado. En otras palabras, todas las fracciones de entrecruzamiento orgánicas presentes en la composición pueden formar parte del polímero precerámico a base de silicio. En las realizaciones, el polímero precerámico a base de silicio curable es un monómero o polímero que contiene silicio y que comprende fracciones curables, tales como pero no limitadas a grupos acrílicos, vinílicos o epoxidicos.

15 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la solución puede comprender un alcóxido de silicio curable y un polímero o monómero orgánico curable. En las realizaciones, la solución comprende un alcóxido de silicio curable como el único polímero/monómero curable. En las realizaciones, el alcóxido de silicio curable es un alcóxido de silicio que comprende fracciones curables, tales como pero no limitadas a grupos acrílicos, vinílicos o epoxídicos.

20 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la solución puede comprender un polímero precerámico a base de silicio curable que sea un polisiloxano. En algunas de dichas realizaciones, el polisiloxano es un acrilato de silicona, un metacrilato de silicona o un siloxano fotocurable. Los acrilatos de silicio adecuados para uso de acuerdo con la invención incluyen los acrilatos de silicio curables por UV, tales como TEGO® RC711 (Evonik). Los metacrilatos adecuados para uso de acuerdo con la invención incluyen el metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (también conocido como 3-(metacriloxiloxi)propil] trimetoxsilano). Los polímeros de siloxano fotocurables adecuados incluyen el 1,3-bis(3-metacriloxipropil)-tetrakis(trimetilsiloxi) disiloxano, que está disponible comercialmente como ABCR AB108972 de ABCR, Dowsil™ FA 4001 CM (Dow Chemical) o KER-4710-UV (Shin-Etsu Silicone).

25 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la composición puede comprender además un iniciador de radicales. En las realizaciones en las que el curado de la composición se realiza al proporcionar energía en forma de luz, la composición comprende preferiblemente un fotoiniciador. En las realizaciones en las que el curado de la composición se realiza al proporcionar energía térmica, la composición comprende preferiblemente un iniciador de radicales que es capaz de iniciar la formación de radicales en presencia de calor, tal como, por ejemplo, azobisisobutironitrilo. En las realizaciones, la composición puede comprender además un fotoabsorbente y/o un eliminador de radicales libres/fotoinhibidor. Ventajosamente, el uso de fotoinhibidores puede impedir o limitar la polimerización de la composición a áreas controladas dentro de una composición mientras se cura. Esto puede permitir una polimerización selectiva. Ventajosamente, el uso de fotoabsorbentes puede limitar las profundidades de penetración de la radiación electromagnética de curado, aumentando de esta manera la resolución de la polimerización selectiva. En las realizaciones, la composición comprende un fotoabsorbente en una concentración de entre el 0.05 y 0.5 % en peso del agente de entrecruzamiento orgánico. En las realizaciones, el fotoiniciador se selecciona del grupo que consiste en: bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfineóxido o 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona. En las realizaciones, la composición comprende un iniciador de radicales a una concentración del 0.5 al 4 % en peso del(os) compuesto(s) curable(s).

30 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la composición puede comprender además uno o más aditivos funcionales. En las realizaciones, la composición comprende uno o más cromóforos. En las realizaciones, el alcóxido de Si se proporciona en una solución que comprende además cromóforos. En las realizaciones, la composición comprende una o más sales (por ejemplo, nitratos, cloruros, sulfatos, etc.) de elementos d- (grupos 3 a 12, metales de transición) y f- (lantánidos y actínidos). Por ejemplo, se puede utilizar cloruro de oro (preferiblemente en concentraciones que den lugar a aproximadamente 0.1 % en peso de nanopartículas de oro en la composición final), nitrato de cobalto (preferiblemente en concentraciones que den lugar a aproximadamente 0.1 % en peso de óxido de cobalto en la composición final) o nitrato de erbio (preferiblemente en concentraciones que dan lugar a aproximadamente 1 % en peso de óxido de erbio en la composición final). En las realizaciones, la composición comprende uno o más aditivos luminiscentes. Por ejemplo, la composición puede comprender nitrato de erbio (por ejemplo, en concentraciones que dan lugar a aproximadamente 1 % en peso de óxido de erbio en la composición final).

35 En las realizaciones de cualquier aspecto de la presente divulgación, la sinterización se puede realizar en una atmósfera normal. En otras realizaciones, la sinterización se puede realizar en una atmósfera enriquecida en oxígeno. En otras realizaciones, la sinterización se puede realizar bajo vacío.

En realizaciones del primer o segundo aspecto de la divulgación, el método puede comprender además moldear el cuerpo curado antes o durante el curado. En las realizaciones, el cuerpo curado se moldea antes del curado mediante colado. En las realizaciones, el cuerpo curado se moldea durante el curado mediante polimerización selectiva o moldeo y curado simultáneos. En las realizaciones, el método comprende el curado selectivo de la composición mediante fotolitografía.

Los métodos de la invención pueden ser particularmente ventajosos en combinación con métodos de fabricación aditiva tales como la fotolitografía o formación libre combinada y fotocurado. En efecto, el método de la invención puede permitir obtener composiciones que comprenden cargas muy elevadas de sílice con viscosidades ajustables, donde ambas propiedades pueden ser particularmente importantes en el contexto de la fabricación aditiva. En efecto, los presentes inventores han encontrado que las cargas más elevadas de sílice dan lugar a niveles más bajos de contracción del objeto sinterizado, lo que puede ser particularmente ventajoso cuando se van a fabricar moldeados precisos y complejos. Además, ajustar la viscosidad de una composición mientras se mantiene la capacidad de proporcionar cargas de sílice aceptables puede aumentar el rango de técnicas y aparatos de fabricación aditiva que se pueden utilizar, cuando muchas de dichas técnicas y aparatos requieren viscosidades mínimas y/o máximas específicas. A este respecto, la viscosidad se puede ajustar al cambiar la relación de la forma sólida y líquida de la sílice utilizada de acuerdo con la invención. Por ejemplo, la mayor parte de la sílice en la composición final se puede proporcionar por el componente de sílice sólido o por el componente de sílice líquido en dependiendo de la viscosidad deseada. En algunas realizaciones, se puede lograr una mayor viscosidad al proporcionar una carga relativamente mayor de sílice sólida y una menor viscosidad al proporcionar una carga relativamente mayor de sílice líquida. Sin embargo, la viscosidad se puede ajustar mediante el uso de muchos reactivos diferentes y sus interacciones dentro del alcance de las composiciones descritas en el presente documento.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un cuerpo sólido de vidrio obtenido utilizando los métodos descritos en el presente documento. En las realizaciones, el cuerpo sólido de vidrio es un cuerpo de vidrio de sílice. En otras realizaciones, el cuerpo sólido de vidrio es un vidrio 'multicomponente' que comprende sílice y al menos 1 % en peso, por ejemplo, entre 1 % en peso y 10 % en peso de un segundo componente de óxido de metal o metaloide, en el que el metal se puede seleccionar adecuadamente entre Al, Ti, Zr, Ge, B, P y La.

En las realizaciones de cualquier aspecto de la invención, el cuerpo de vidrio sólido es beneficiosamente transparente a longitudes de onda entre 380 y 750 nm. En el contexto de la invención, transparente significa que la luz en las longitudes de onda visibles, tal como entre 380 y 750 nm, puede atravesar el cuerpo de vidrio sin dispersarse hasta un punto visible a simple vista. Como comprenderá el experto, cuando el cuerpo de vidrio comprende cromóforos, no todo el espectro de luz visible pasará a través de la muestra ya que parte de ella será absorbida por los cromóforos. Sin embargo, la luz en el rango de 380 y 750 nm que no es absorbida por los cromóforos puede pasar ventajosamente a través del cuerpo de vidrio sin dispersarse hasta un punto que sea visible a simple vista. En las realizaciones, el cuerpo de vidrio es transparente después del pulido. Como comprenderá el experto, dependiendo del método de producción, las imperfecciones de la superficie pueden hacer que un cuerpo de vidrio por lo demás transparente aparezca lechoso o incluso opaco. Sin embargo, esto se puede remediar mediante el pulido si (la mayor parte de) el material situado bajo la región pulida de superficie es realmente transparente.

Para evitar cualquier duda, las realizaciones de cualquiera de los aspectos de la invención pueden comprender cualquiera de las características descritas en relación con cualquier otro aspecto de la invención, a menos que dichas características sean claramente incompatibles.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describirán, sólo a modo de ejemplo, una o varias realizaciones de la invención con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 muestra un método para producir un cuerpo sólido de vidrio de acuerdo con las realizaciones de la invención;

Las Figuras 2A y 2B muestran la contracción (Figura 2A) y la pérdida de peso (Figura 2B) de las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención y las muestras comparativas;

Las Figuras 3A y 3B muestran la contracción (Figura 3A) y la pérdida de peso (Figura 3B) de las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención y las muestras comparativas;

La Figura 4 muestra la transparencia de dos cuerpos de vidrio de muestra de acuerdo con realizaciones de la invención;

Las Figuras 5A, 5B y 5C muestran cuerpos de vidrio de muestra producidos de acuerdo con las realizaciones de la invención, cada uno de los cuales se preparó mediante moldeado libre combinado (por extrusión a través de una boquilla) y el curado;

Las Figuras 6A, 6B y 6C muestran objetos decorativos de vidrio preparados por fotolitografía de acuerdo con realizaciones de la invención;

Las Figuras 7A y 7B muestran cuerpos de vidrio de muestra de acuerdo con realizaciones de la invención; la Figura 7A muestra el cuerpo de vidrio de muestra correspondiente a la curva superior de la Figura 4, y la Figura 7B muestra el cuerpo de vidrio de muestra correspondiente a la curva inferior de la Figura 4;

5 La Figura 8 muestra un cuerpo de vidrio multicomponente de muestra de acuerdo con realizaciones de la invención que comprende sílice y circonio;

La Figura 9 ilustra esquemas generales para formar composiciones a base de sílice útiles en los métodos de acuerdo con la invención: (A) que ilustra cómo se puede variar la proporción de fuente sólida y líquida de sílice mientras que se mantiene una carga global de sílice deseablemente alta en una composición de vidrio monocomponente presinterizado. Las flechas indican las posiciones relativas en el esquema correspondiente a los Ejemplos SGM, WB y Muestra ID 5/6 de acuerdo con la invención; y (B) que ilustra cómo se puede variar la proporción de fuente sólida y líquida de sílice en presencia de una proporción deseada de uno o más precursores adicionales de óxido de metal/metaloide mientras se mantiene una carga global de sílice deseablemente alta en una composición de vidrio multicomponente presinterizado. Las flechas indican las posiciones relativas en el esquema correspondiente a los Ejemplos SGB, ZrBu, AlBu y ZrBu1 de acuerdo con la invención.

15 Descripción detallada

Los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que es posible obtener cuerpos sólidos de vidrio con alta precisión dimensional a partir de una solución polimerizable, al proporcionar una primera fuente de sílice en forma sólida y una segunda fuente de sílice en forma líquida, conseguir de esta manera cargas muy elevadas de sílice y/o permitir el equilibrio de los requisitos potencialmente contrapuestos de las cargas de sílice y la viscosidad de la composición de forma beneficiosa. Además, los cuerpos sólidos de vidrio pueden ser de gran pureza y exhibir una buena transparencia, ambas de las cuales son propiedades que son difíciles de conseguir utilizando los métodos y composiciones de acuerdo con la técnica anterior. Además, se pueden incluir en la composición de vidrio óxidos inorgánicos secundarios (en cantidades menores) para crear los denominados vidrios multicomponentes. Los vidrios multicomponentes se pueden adaptar para proporcionar propiedades particularmente deseables o beneficiosas, tales como un alto índice de refracción, por ejemplo, el índice de refracción del vidrio puede ser de al menos 1.54, tal como por ejemplo entre 1.54 y 1.58. Los óxidos inorgánicos secundarios particularmente útiles se derivan de metales o elementos metaloides, especialmente uno o más de Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn, B, P y La. Los metales secundarios particularmente preferidos se pueden seleccionar de Zr, Al y/o Ge.

30 La Figura 1 muestra un método para producir un cuerpo sólido de vidrio de acuerdo con realizaciones de la invención. El método comprende, en la etapa 10, proporcionar una composición polimerizable que comprende: uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) que forma(n) una composición líquida a temperatura de operación, y una primera fuente de sílice que esté en forma sólida. El uno o más compuestos polimerizables al menos parcialmente orgánicos comprenden al menos un compuesto organosilílico como una segunda fuente de sílice que es líquida o solubilizable en la composición líquida a temperatura de operación. El uno o más compuestos polimerizables al menos parcialmente orgánicos puede comprender además uno o más monómero/polímero orgánico polimerizable. Dentro del contexto de esta invención, la palabra 'polímero' se refiere a moléculas que comprenden múltiples monómeros, e incluye los oligómeros.

40 La primera fuente de sílice comprende partículas de sílice coloidal, micro y/o nanopartículas de vidrio (convenientemente vidrio de sílice), o una combinación de ellas, dispersas en la composición líquida. La sílice coloidal se proporciona normalmente como una suspensión de partículas de sílice finas, amorfas, no porosas y a menudo esféricas en una fase líquida. En el contexto de la invención, la sílice coloidal se puede obtener al dispersar partículas de sílice pirogénica, tal como la sílice pirogénica hidrófila, en la composición. Las partículas que tienen un área de superficie específica inferior a aproximadamente 100 m²/g, en particular entre aproximadamente 20 y 100 m²/g, o más específicamente entre aproximadamente 35 y 65 m²/g pueden ser particularmente adecuadas. La sílice pirogénica con propiedades adecuadas está disponible comercialmente, por ejemplo, como OX50 de Aerosil®.

45 En las realizaciones, las partículas de sílice coloidal tienen un diámetro de entre aproximadamente 5 y 100 nm. En lugar o además de sílice pirogénica, también se pueden utilizar micro o nanopartículas de vidrio, que se pueden obtener por ejemplo al moler vidrio de sílice fundido. Cuando se utilizan dichas partículas, es preferible que tengan un tamaño inferior a aproximadamente 10 µm, preferiblemente inferior a aproximadamente 2 µm. En efecto, las partículas pequeñas pueden dar lugar a composiciones más homogéneas y en última instancia a cuerpos de vidrio más transparentes y menos propensos a agrietarse durante el procesamiento térmico. Dentro del contexto de la invención, las micropartículas se pueden referir a partículas que tienen dimensiones características en el rango de 1 µm y superiores, tal como por ejemplo entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 500 µm, preferiblemente entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 100 µm, tal como entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 10 µm. Dentro del contexto de la invención, las nanopartículas se pueden referir a partículas que tienen dimensiones características inferiores a aproximadamente 1 µm, tal como por ejemplo entre aproximadamente 5 nm y aproximadamente 1,000 nm (no incluidas).

Dependiendo del tipo de partículas de sílice sólidas utilizadas, puede ser beneficioso que la solución comprenda un agente dispersante para facilitar la dispersión de partículas que, de otro modo, podrían ser propensas a agregarse.

- Pueden ser adecuados los agentes dispersantes que actúan sobre la base de la estabilización electrostática o estérica de las partículas. Por ejemplo, se pueden utilizar el galato de laurilo, los tensioactivos aniónicos o catiónicos, los monómeros de acrilato u otros monómeros orgánicos que son capaces de minimizar las fuerzas de atracción de Van der Waals como se describe en Wozniak et al. (J. Eur. Cer. Soc., 29(2009) 2259-2265). Como comprenderá el experto, 5 la cantidad de agente dispersante utilizada puede depender de las partículas utilizadas (por ejemplo, tamaño y/o composición), así como del agente dispersante particular. Normalmente, se utilizará la menor cantidad de agente dispersante que dé lugar a una dispersión satisfactoria. En las realizaciones, la composición polimerizable comprende un agente dispersante en una cantidad de entre aproximadamente 0.05 % y aproximadamente 2 % en peso de las partículas de sílice sólidas de la composición polimerizable.
- 10 La cantidad de partículas de sílice sólidas en la composición normalmente es hasta aproximadamente el 70 % en peso de la solución. Sin querer limitarse a la teoría, se considera que la dispersión de grandes cantidades de polvos de sílice muy finos en las soluciones se puede ver limitada por: (i) la necesidad de que haya un componente polimerizable presente en la composición (de lo contrario, la composición deja de ser polimerizable y sólo se puede moldear mediante la fusión de las partículas de sílice); así como (ii) los límites prácticos superiores asociados con las 15 dificultades para dispersar o suspender cantidades tan grandes de partículas de forma homogénea, evitando la aglomeración, y los niveles inviables de viscosidad. Por otro lado, el uso de cierta cantidad de partículas de sílice sólidas ha mostrado ser ruta vía posible para obtener vidrio de sílice sólido transparente a partir de una solución polimerizable, lo que en la técnica anterior se ha demostrado que es difícil. En algunos aspectos y realizaciones, la cantidad de partículas de sílice sólidas en la composición es preferiblemente de al menos 30 % en peso de la 20 composición; por ejemplo, entre 30 % y 60 % en peso de la composición; tal como aproximadamente 30 %, aproximadamente 40 %, aproximadamente 50 % o aproximadamente 60 % en peso. En otros aspectos y realizaciones, la cantidad de partículas de sílice sólidas en la composición es preferiblemente no mayor de aproximadamente 30 % en peso de la composición; por ejemplo entre 2 % y 25 % en peso de la composición; tal como aproximadamente 20 %, aproximadamente 15 %, aproximadamente 10 % o aproximadamente 5 % en peso.
- 25 La segunda fuente de sílice, que es líquida o solubilizable (en la composición líquida) a temperatura de operación, aumenta la carga de sílice de la composición en comparación con una solución que comprende sílice sólida como única fuente de sílice en la composición -que como se explicó anteriormente está limitada por una o más cuestiones prácticas y físicas. La segunda fuente de sílice comprende uno o más compuesto(s) organosilícico(s) seleccionado(s) 30 de polímeros o monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de Si. En otras palabras, la composición líquida comprende uno o más polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio, uno o más alcóxidos de Si, o una combinación de uno o más polímero(s)/monómero(s) precerámico(s) a base de silicio, uno o más alcóxido(s). Como se mencionó anteriormente, la segunda fuente de sílice puede comprender uno o más compuestos organosilícicos que sean solubles en la composición polimerizable a temperatura de operación. Como la composición polimerizable comprende una mezcla de componentes líquidos al menos parcialmente orgánicos, puede ser beneficioso que la 35 fuente líquida o solubilizable de sílice sea miscible con o soluble en uno o más solventes orgánicos, tal como, por ejemplo, en cualquiera de tolueno, fenoxietanol, isopropanol y alcohol bencílico. En algunos aspectos y realizaciones, la cantidad de componente de sílice líquida en la composición es preferiblemente de al menos el 5 % en peso de la composición; por ejemplo, entre 5 % y 70 % en peso de la composición, tal como entre aproximadamente 30 % y el 70 %, entre aproximadamente 35 % y aproximadamente 65 % en peso, o entre aproximadamente 40 % y 60 % en peso. 40 En otras realizaciones, la cantidad de componente de sílice líquida en la composición puede estar entre aproximadamente 5 % y aproximadamente 30 % en peso de la composición polimerizable, tal como entre aproximadamente 10 % y 25 % en peso, o entre aproximadamente 15 % y aproximadamente 20 % en peso.
- 45 El uno o más precursores secundarios de óxidos inorgánicos/de metal pueden estar presentes en una cantidad de aproximadamente 0.1 % a aproximadamente 50 % en peso de la composición polimerizable; tal como entre aproximadamente 4 % y aproximadamente 25 % en peso, o entre aproximadamente 8 % y 20 %, o entre aproximadamente 10 % y 15 % en peso. Los precursores de óxidos de metal que se pueden incluir en la solución 50 polimerizable incluyen uno o más de: propóxido de circonio, butóxido de circonio, etóxido de germanio, tri-sec-butóxido de aluminio, butóxido de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, acetato de bario, metóxido de zinc e isopropóxido de zinc, etóxido de boro, butóxido de boro, etóxido de fósforo, butóxido de fósforo, hidrato de acetato de lantano, y etóxido de lantano; particularmente, butóxido de circonio, etóxido de germanio y/o tri-sec-butóxido de aluminio.
- 55 Dentro del contexto de la invención, la 'temperatura de operación' es una temperatura que es adecuada para la polimerización de un monómero o polímero orgánico polimerizable. Como comprenderá el experto, dichas temperaturas normalmente son significativamente menores que la temperatura de fusión de por ejemplo la sílice fundida. Sin embargo, la temperatura de operación que se utiliza en una realización particular de los métodos de la invención puede variar dependiendo de diversos factores tales como las condiciones de curado utilizadas, cualquier proceso de moldeado aplicado a la composición, etc. Las temperaturas de operación utilizadas habitualmente pueden 60 estar entre -30 °C y 80 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de operación puede estar entre -10 °C y 60 °C, tal como entre 0 °C y 50 °C. En algunas realizaciones beneficiosas, la temperatura de operación puede ser aproximadamente la 'temperatura ambiente' (es decir, aprox. 20 a 25 °C).
- El polímero precerámico a base de sílice puede ser un polisiloxano, un polisilazano o un policarbosilano. Por ejemplo, el polímero precerámico a base de sílice puede ser un metil-fenil-polisiloxano. Los metil-fenil-polisiloxanos adecuados

5 incluyen el polisiloxano disponible comercialmente como SILRES® H44 de Wacker Chemie AG. Como comprenderá el experto, los polímeros precerámicos a base de silicio pueden contener grupos orgánicos. Sin embargo, en el contexto de esta invención, el término 'polímero precerámico a base de silicio' se refiere a los polímeros que incluyen silicio en su estructura principal (aunque su estructura principal puede no estar formada exclusivamente por silicio y puede incluir otros átomos tales como O, C y N); mientras que el término 'polímero orgánico' se refiere a los polímeros orgánicos que no incluyen silicio en sus estructuras principales.

El alcóxido de Si se puede elegir de uno o más de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), metiltrietoxisilano, metildietoxisilano y ortosilicato de tetrametilo.

10 Se pueden utilizar polímeros o monómeros precerámicos a base de silicio curables (por ejemplo, fotocurables, curables térmicamente o curables químicamente) o no curables o alcóxidos. Cuando se utilizan polímeros/monómeros o alcóxidos precerámicos a base de silicio curables, la composición puede no comprender un compuesto orgánico curable separado. En otras palabras, el uno o más compuestos organosilícicos y/o el uno o más compuestos orgánicos polimerizables pueden comprender fracciones de entrecruzamiento; de tal manera que en las realizaciones en las que la composición comprende tanto un compuesto organosilícico como un compuesto orgánico, sólo uno puede ser 15 polimerizable. Preferiblemente, la composición polimerizable comprende al menos 5 % en peso de compuestos curables. Por ejemplo, un polímero/monómero o alcóxido precerámico a base de silicio curable puede ser un monómero/polímero o alcóxido que contiene silicio y que comprende fracciones (foto)curables, tales como pero no limitadas a grupos acrílicos, vinílicos o epoxidicos. En las realizaciones, la solución puede comprender una combinación de un polímero y/o alcóxido precerámico curable a base de silicio y un monómero o polímero curable 20 orgánico. Alternativamente, se puede utilizar un polímero precerámico a base de silicio curable o un alcóxido como el único componente curable de la solución. En las realizaciones, el polímero precerámico (foto)curable a base de silicio es un polisiloxano, tal como un acrilato de silicona o un metacrilato de silicona. Los acrilatos de silicona adecuados para uso de acuerdo con la invención incluyen los acrilatos de silicona curables con UV, tales como TEGO® RC711 (Evonik); 1,3-bis(3-metacriloxipropil)tetraquis(trimetilsiloxi) disiloxano, que está disponible comercialmente como 25 ABCR AB108972 (ABCR); Dowsil™ FA 4001 CM (Dow Chemical); o KER-4710-UV (Shin-Etsu Silicone). En las realizaciones, el alcóxido de silicio (foto)curable es un acrilato de alcóxido de silicona o un metacrilato de alcóxido de silicona. Los alcóxidos de silicio fotocurables adecuados para uso de acuerdo con la invención incluyen el metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (también conocido como 3-(metacriloxi)propilo] trimetoxisilano).

30 Cuando se utiliza, la cantidad de alcóxido de Si en la composición es normalmente de hasta aproximadamente 90 % en peso de la composición. Preferiblemente, la cantidad de alcóxido de Si en la composición es de hasta aproximadamente 60 % en peso de la composición. Preferiblemente, la cantidad de alcóxido de Si en la composición es, en peso, de al menos aproximadamente 5 %, al menos aproximadamente 10 %, al menos aproximadamente 15 %, o al menos aproximadamente 20 %, y como máximo aproximadamente 60 %, como máximo aproximadamente 50 %, o como máximo aproximadamente 40 %. Cuando se utiliza, la cantidad de polímero precerámico a base de silicio (tal 35 como por ejemplo, (polisiloxano) normalmente es de hasta el 60 % en peso de la composición. Preferiblemente, la cantidad de polímero precerámico a base de silicio en la composición es, en peso, de al menos aproximadamente 5 %, al menos aproximadamente 10 %, al menos aproximadamente 15 %, o al menos aproximadamente 20 %, y como máximo aproximadamente 40 %, o como máximo aproximadamente 30 %. Sin desear limitarse a la teoría, se considera que valores más altos de contenido orgánico en la composición polimerizable son perjudiciales para la calidad (por ejemplo, densidad, transparencia, presencia/ausencia de defectos) del producto final de vidrio sinterizado. 40 Como es probable que los polímeros precerámicos tengan un contenido orgánico mayor que el de los alcóxidos, su cantidad máxima es preferiblemente menor que la de los alcóxidos.

45 El al menos un monómero o polímero orgánico polimerizable, cuando se utiliza, puede contener fracciones de acrilato, vinilo o epoxi. De manera adecuada, el al menos un monómero orgánico polimerizable comprende monoacrilatos ((hidroxietil)metacrilato (HEMA), hidroxietilacrilato o acrilato de hidroxibutilo), diacrilatos (tales como diacrilato de polietilenglicol, hidroxibutilacrilato, diacrilato de hexanol, diacrilato de tetra(etilenglicol), diacrilato de tri(propilenglicol), diacrilato de glicerolato de bisfenol A (1 glicerol/fenol), diacrilato de butanodiol, diacrilato de polietilenglicol), triacrilatos (tales como triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol), o tetraacrilatos (como 50 tetraacrilato de di(trimetilolpropano), tetraacrilato de pentaeritritol). Los materiales que contienen acrilatos son especialmente ventajosos para uso en la fabricación aditiva debido a su mayor reactividad en comparación con los sistemas vinílicos o epoxidicos. También se pueden utilizar mezclas de diferentes componentes polimerizables.

55 La composición polimerizable comprende preferiblemente un solvente orgánico. El solvente orgánico es líquido a la temperatura de operación. Se puede utilizar cualquier solvente orgánico que sea compatible con la polimerización de los componentes polimerizables de la composición y que sea líquido a la temperatura de operación elegida. Por ejemplo, el solvente orgánico se puede seleccionar de tolueno, fenoxietanol, isopropanol, alcohol bencílico, cloroformo, dimetilformamida, tetrahidrofurano, hexano y acetona. El fenoxietanol (POE) puede ser particularmente adecuado. La cantidad de monómero(s) o polímero(s) polimerizable(s) orgánico(s) es normalmente inferior a aproximadamente 40 % en peso de la composición. La cantidad de solvente orgánico es normalmente inferior a aproximadamente 20 % en peso de la composición. Sin desear estar limitado por la teoría, se considera que tanto la contracción como la pérdida de peso en el cuerpo de vidrio final aumentan con la cantidad de componentes orgánicos en la composición curable, ya que todos los componentes orgánicos se eliminan preferiblemente en el procesamiento térmico de la muestra (véase más adelante). Además, grandes cantidades de componentes orgánicos pueden ser más difíciles de eliminar 60

de los objetos procesados térmicamente, lo que puede provocar la pérdida de transparencia y/o la aparición de grietas en el objeto. Además, aunque el solvente orgánico puede ser útil para por ejemplo aumentar la homogeneidad de la solución y/o controlar su viscosidad, el solvente orgánico no contribuye al fraguado del cuerpo curado ni forma parte del cuerpo de vidrio final. Como tal, normalmente se incluye en cantidades menores que los componentes polimerizables y/o a base de silicio.

Se genera una red tridimensional utilizando compuestos que son capaces de iniciar la polimerización o el entrecruzamiento del monómero/polímero orgánico y/o el polímero/monómero a base de silicio y/o el alcóxido de silicio en presencia de luz, calor o un agente químico (tal como por ejemplo la humedad). Ventajosamente, esto permite el uso de técnicas fotolitográficas moldear un cuerpo curado obtenido a partir de la composición, como se explicará más adelante. Esto también permite el uso de la composición en montajes de moldeado libre combinado por extrusión a través de una boquilla y de fotocurado, como se explicará más adelante.

En las realizaciones en las que la composición es fotopolimerizable, es ventajoso que la composición comprenda además un iniciador de radicales, tal como, por ejemplo, un fotoiniciador. Un fotoiniciador es un compuesto que se somete a una fotorreacción al absorber la luz. La reacción produce especies reactivas capaces de iniciar la polimerización de los polímeros/monómeros en la composición. En las realizaciones, el fotoiniciador se selecciona del grupo que consiste en: bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfineóxido o 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona. En las realizaciones, la composición comprende un iniciador de radicales/fotoiniciador a una concentración de aproximadamente 0.5 a 4 % en peso de los compuestos curables al menos parcialmente orgánicos (donde como se explicó anteriormente los compuestos curables al menos parcialmente orgánicos pueden comprender compuestos organosilílicos curables y/o compuestos orgánicos curables). En las realizaciones, se puede utilizar un iniciador de radicales que es capaz de iniciar la formación de radicales (y, por tanto, la polimerización de los compuestos polimerizables/curables) en presencia de calor. Por ejemplo, la composición puede comprender azobisisobutironitrilo. En dichas realizaciones, el azobisisobutironitrilo puede estar presente en una concentración de aproximadamente 0.5 a 4 % en peso de los compuestos curables al menos parcialmente orgánicos.

En algunas realizaciones en las que la composición es fotopolimerizable, puede ser ventajoso que la composición comprenda además un fotoabsorbente y/o un eliminador de radicales libres (también denominado como un fotoinhibidor). Ventajosamente, el uso de fotoinhibidores puede impedir o limitar la polimerización de la composición fuera del volumen previsto, de tal manera que la polimerización se restrinja a regiones controladas dentro de una composición mientras se cura. El uso de un fotoabsorbente puede limitar la profundidad de penetración de los haces de curado. En el contexto del curado selectivo (por ejemplo, en la fabricación aditiva), esto puede contribuir a aumentar la resolución del curado selectivo. Esto puede permitir o mejorar la polimerización selectiva. En las realizaciones, la composición comprende un fotoabsorbente en una concentración de entre aproximadamente el 0.05 y el 0.5 % en peso de los compuestos curables. En las realizaciones, se puede utilizar como fotoabsorbente un compuesto que absorba la luz en un rango de longitudes de onda elegido. Por ejemplo, se pueden utilizar convenientemente colorantes azoicos o colorantes alimentarios. Además, cualquier colorante que se pueda utilizar como colorante para la tinta de impresión puede ser adecuado para uso como fotoabsorbente de acuerdo con la presente invención. Se pueden encontrar ejemplos de los mismos por ejemplo en <https://intheirtruecolors.files.wordpress.com/2016/02/ciba%20orasol%20brochure.pdf>. Los eliminadores de radicales libres adecuados de acuerdo con la invención incluyen compuestos capaces de inhibir la reacción entre los radicales libres y el oxígeno atmosférico, limitando de esta manera la polimerización. En las realizaciones, un eliminador de radicales libres se puede seleccionar de la hidroquinona, los organofosfitos y el p-terc-butilcatecol (también denominado como 4-terc-butilcatecol).

En las realizaciones, la composición comprende además uno o más aditivos funcionales. Por ejemplo, la composición puede comprender uno o más cromóforos. Los cromóforos pueden incluir compuestos de metales de transición que sean líquidos o solubles en solventes orgánicos. Por ejemplo, los compuestos que incluyen hierro (por ejemplo, ferroceno), cobre, plata o cromo (por ejemplo acetilacetato de cromo) pueden ser particularmente adecuados. En las realizaciones, se pueden utilizar sales de metal tales como cloruros o nitratos. La concentración utilizada depende normalmente de la naturaleza de la sustancia química y del efecto óptico deseado. En las realizaciones, la composición polimerizable comprende uno o más cromóforos que se encuentran cada uno en una concentración entre aproximadamente 0.001 % en peso y aproximadamente 2 % en peso, tal como entre aproximadamente 0.001 % en peso y aproximadamente 1 % en peso - en relación con el peso total de la composición. Alternativamente, también se puede llevar a cabo una coloración coloidal basada en nanopartículas semiconductoras o de metal. En las realizaciones, el alcóxido de Si se puede proporcionar en una solución que comprende además cromóforos. En las realizaciones, la composición comprende una o más sales (por ejemplo: nitratos, cloruros, sulfatos, etc.) de elementos d (grupos 3 a 12, metales de transición) y f (lantánidos y actínidos). Por ejemplo, se puede utilizar cloruro de oro (preferiblemente en concentraciones que den lugar a aproximadamente 0.1 % en peso de nanopartículas de oro en la composición final), nitrato de cobalto (preferiblemente en concentraciones que den lugar a aproximadamente 0.1 % en peso de óxido de cobalto en la composición final) o nitrato de erbio (preferiblemente en concentraciones que den lugar a aproximadamente 1 % en peso de óxido de erbio en la composición final).

La etapa 10 puede comprender las siguientes subetapas opcionales. En la etapa 12, se mezclan los componentes líquidos o solubilizables, que incluyen los uno o más monómeros o polímeros orgánicos polimerizables (si se utilizan), el solvente orgánico (si se utiliza) y la fuente líquida o solubilizable de sílice. Esto se puede realizar al mezclar los

componentes durante aproximadamente 30 segundos a 5 minutos a aproximadamente 200 a 2,000 rpm, por ejemplo, con una mezcladora centrífuga planetaria. En la etapa 14, se agrega entonces la primera fuente de sílice en alícuotas múltiples, tal como por ejemplo en porciones de 1 a 50, 1 a 25, 1 a 15 o 1 a 10 dependiendo de las cantidades que se deban agregar. Entre cada adición, la solución se mezcla, por ejemplo, durante aproximadamente 1 a 15 minutos a 5 aproximadamente 200 y 2,000 rpm. Cuando se utiliza un agente dispersante, éste se puede agregar junto con la primera fuente de sílice. Un iniciador de radicales (tal como por ejemplo un fotoiniciador) y/o un eliminador de radicales libres (tal como por ejemplo un fotoabsorbente), si se utilizan, se pueden agregar en la etapa 16. Aunque la etapa 16 10 se representa a continuación/después de las etapas 12 a 14, en la práctica un iniciador de radicales y/o un eliminador de radicales libres, si se utilizan, se pueden agregar en cualquier punto adecuado de la provisión de la composición polimerizable, tal como por ejemplo antes de la etapa 14, como parte de la etapa 12, o incluso entre adiciones separadas (si se utilizan) en la etapa 14. Por ejemplo, cuando el iniciador de radicales/eliminador de radicales libres es un sólido que se debe solubilizar en la composición, puede ser ventajoso agregarlo durante la etapa 12 o antes de la etapa 14. Además, la composición se puede desgasificar ventajosamente en la etapa 18, por ejemplo, utilizando una mezcladora centrífuga planetaria a aproximadamente 200 a 2,000 rpm y/o al aplicar un vacío al menos parcial. 15 Como comprenderá el experto, la composición se puede desgasificar una o múltiples veces y esto puede ocurrir entre o después de cualquiera de las etapas 12 a 16. Preferiblemente, se puede utilizar una última etapa de desgasificación 18 cuando se hayan incluido todos los componentes de la composición polimerizable.

En la etapa 20, la composición se cura a continuación para obtener un cuerpo curado. El método de curado de la composición puede variar dependiendo de la identidad de los compuestos curables utilizados. El curado de la composición se puede realizar al suministrar energía o al poner la composición en contacto con un agente de curado químico, tal como por ejemplo la humedad o una solución alcalina o ácida a base de agua. Preferiblemente, el curado de la composición se realiza al proporcionar energía térmica o radiación electromagnética. En realizaciones particularmente convenientes, se fotocura la composición.

En las realizaciones, el cuerpo curado se moldea antes o durante el curado. Por ejemplo, el cuerpo curado se puede moldear antes del curado mediante colado. Alternativamente, el cuerpo curado se puede moldear durante el curado mediante polimerización selectiva o moldeado y curado simultáneos. Por ejemplo, el cuerpo curado se puede dispensar a una tasa controlada y con una geometría controlada, y curarse simultáneamente a medida que se dispensa para conservar la geometría deseada. El presente método puede resultar particularmente ventajoso en combinación con métodos de fabricación aditiva tales como la fotolitografía o la formación libre combinada (por ejemplo, por extrusión a través de una boquilla) y el fotocurado. En efecto, el método de la invención puede permitir obtener composiciones que comprenden cargas muy elevadas de sílice con viscosidades ajustables, donde ambas de estas propiedades pueden ser particularmente importantes en el contexto de la fabricación aditiva. En efecto, las cargas más elevadas de sílice dan lugar a niveles más bajos de contracción del objeto sinterizado, lo que puede ser particularmente ventajoso cuando se trata de fabricar formas precisas y complejas. Además, ajustar la viscosidad de una composición mientras se mantiene la capacidad de proporcionar cargas de sílice aceptables (deseablemente altas) puede aumentar el rango de técnicas y aparatos de fabricación aditiva que se pueden utilizar, cuando muchas de dichas técnicas y aparatos requieren viscosidades mínimas y/o máximas específicas. La formación libre por extrusión a través de una boquilla se puede realizar a mano, utilizando un brazo robótico o empleando un equipo de fabricación aditiva adecuado para la escritura directa de tinta, como se conoce en la técnica.

De forma beneficiosa, el cuerpo curado antes de la sinterización tiene una carga de sílice de al menos 40 De forma beneficiosa, el cuerpo curado antes de la sinterización tiene una carga de sílice de al menos 40 % en peso, al menos aproximadamente 50 % en peso, al menos aproximadamente 55 % en peso o al menos 60 % en peso. De forma particularmente ventajosa, la invención permite que el cuerpo curado antes de la sinterización tenga una carga de sílice de al menos aproximadamente 55 % en peso, tal como al menos 60 % en peso. En el contexto de la invención, la carga de sílice se puede calcular como el porcentaje en peso de sílice (en forma de sílice - SiO₂), que está presente en la composición.

En la etapa 30, el cuerpo curado se somete a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos del cuerpo curado. La desaglutinación térmica puede comprender adecuadamente la exposición del cuerpo curado a una temperatura de entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 800 °C durante un período de entre aproximadamente 30 minutos y 6 horas, dependiendo del tamaño y el modelado de la muestra y de la composición utilizada. Por ejemplo, en algunas realizaciones la desaglutinación térmica se puede realizar a una temperatura de entre aproximadamente 450 °C y aproximadamente 750 °C o entre aproximadamente 500 °C y 700 °C, durante un período de entre aproximadamente 1 hora y 4 horas, o entre aproximadamente 2 horas y 3 horas. Convenientemente, la temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente utilizando una rampa de calentamiento de, por ejemplo, hasta unos 10 °C/minuto. Se considera que las rampas de temperatura en este rango reducen beneficiosamente el riesgo de provocar grietas en el cuerpo curado debido al calentamiento excesivamente rápido de los compuestos orgánicos y/o a la liberación de tensiones en el material. Preferiblemente, la desaglutinación térmica se realiza en una atmósfera estática, estándar. Alternativamente, se pueden utilizar gases enriquecidos con oxígeno o gas oxígeno puro, así como otras composiciones gaseosas. En las realizaciones, la desaglutinación se lleva a cabo en vacío. En dichas realizaciones, es beneficioso que la sinterización posterior se lleve a cabo en una atmósfera oxidante. En las realizaciones, la muestra se puede mantener en etapas sucesivas de temperaturas entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 800 °C, cada etapa tiene una duración de entre aproximadamente 10 minutos y 2 horas. Por ejemplo, se pueden utilizar entre 1 y aproximadamente 10 etapas. Dependiendo de la composición del objeto curado, pueden resultar particularmente ventajosos distintos programas de desaglutinación

- térmica. Por ejemplo, la tasa de calentamiento puede ser inversamente proporcional a la cantidad de compuestos orgánicos en el cuerpo curado (de tal manera que los cuerpos curados que tienen un alto contenido orgánico se someten a incrementos de temperatura más lentos que los cuerpos curados que tienen un contenido orgánico más bajo). Además, la tasa de calentamiento puede ser inversamente proporcional al tamaño del cuerpo curado (de tal manera que los cuerpos curados más grandes se calientan más lentamente que los más pequeños). En las realizaciones, por tanto, la rampa de calentamiento puede estar entre aproximadamente 0.2 °C/minuto y aproximadamente 12 °C/minuto, entre aproximadamente 0.3 °C/minuto y aproximadamente 10 °C/minuto, o entre aproximadamente 0.5 °C/minuto y aproximadamente 6 °C/minuto, dependiendo de la composición, tamaño y moldeado del cuerpo de vidrio.
- 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60
- Opcionalmente, la desaglutinación en la etapa 30 puede ir precedida de una etapa de secado. El secado, cuando sea necesario, se puede dividir en 1 a 5 etapas de mantenimiento diferentes a diversas temperaturas de hasta 150 °C con tiempos de permanencia de alrededor de 1 a 120 horas; tal como desde aproximadamente 2 hasta 60 horas, o desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 30 horas, dependiendo de la composición del vidrio, tamaño y modelado del objeto colado o impreso.
- En la etapa 40, el cuerpo curado se sinteriza para obtener un cuerpo sólido de vidrio, tal como vidrio de sílice monocomponente o vidrio multicomponente. La sinterización puede comprender adecuadamente la exposición del cuerpo curado y tratado térmicamente a una temperatura de entre aproximadamente 900 °C y aproximadamente 1,600 °C o de entre aproximadamente 900 °C y aproximadamente 1,550 °C durante un periodo de entre aproximadamente 1 minuto y 24 horas, dependiendo del tamaño y modelado de la muestra y de la composición utilizada. En las realizaciones, por lo tanto, la sinterización puede comprender el tratamiento térmico del cuerpo de vidrio a una temperatura de entre aproximadamente 950 °C y aproximadamente 1,500 °C o entre aproximadamente 1,000 °C y aproximadamente 1,450 °C. De forma benéfica, la temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente/temperatura de desaglutinación utilizando una rampa de calentamiento de entre aproximadamente 2 °C/minuto y aproximadamente 20 °C/minuto, por ejemplo, hasta aproximadamente 10 °C/minuto. Se considera que las rampas de temperatura en este rango reducen beneficiosamente el riesgo de provocar grietas en el cuerpo sinterizado debido a una liberación excesivamente rápida de las tensiones en el material.
- En las realizaciones, la etapa de sinterización 40 puede seguir directamente a la etapa de desaglutinación 30, de tal manera que no se produzca prácticamente ninguna disminución de la temperatura del cuerpo entre las dos etapas. En las realizaciones, la etapa de secado puede ir seguida directamente por la etapa de desaglutinación, que a su vez puede ir seguida directamente por la etapa de sinterización, de tal manera que efectivamente hay una única etapa de calentamiento sin que se produzca enfriamiento entre cada fase.
- Preferiblemente, la sinterización se realiza en una atmósfera estática, estándar. Alternativamente, se pueden utilizar gases enriquecidos con oxígeno fluyente o gas oxígeno puro, así como otras composiciones gaseosas. En las realizaciones, la sinterización se puede llevar a cabo en vacío. En las realizaciones, la muestra se puede mantener en etapas sucesivas de temperaturas (tal como por ejemplo entre 1 y aproximadamente 10 etapas) entre aproximadamente 900 °C y aproximadamente 1,550 °C, cada etapa tiene una duración de entre aproximadamente 1 minuto y 24 horas. Diferentes programas de sinterización pueden ser particularmente ventajosos dependiendo de la composición, y/o el modelado/tamaño del objeto curado. Por ejemplo, la tasa de calentamiento puede ser inversamente proporcional al tamaño del cuerpo curado (de tal manera que los cuerpos curados más grandes se calientan más lentamente que los más pequeños). Como comprenderá el experto, el tiempo mínimo necesario para sinterizar la parte marrón está vinculado a la temperatura utilizada, de tal manera que se pueden utilizar tiempos más cortos en combinación con temperaturas más altas, si dichas temperaturas más altas no causan problemas técnicos o prácticos (por ejemplo grietas, opacidad debida a la cristalización) con el ítem. Los vidrios multicomponentes se pueden sinterizar a temperaturas más bajas que los vidrios de sílice monocomponentes; por ejemplo, hasta aproximadamente 1,500 °C, hasta aproximadamente 1,350 °C o hasta aproximadamente 1,200 °C, y el calentamiento hasta la temperatura máxima de sinterización se puede llevar a cabo en estadios de aprox. 20 °C con tiempos de permanencia (por ejemplo, de entre aproximadamente 1 minuto y 24 horas; entre aproximadamente 2 minutos y 8 horas, o entre aproximadamente 5 minutos y 1 hora) a cada temperatura sucesivamente más alta.
- Deseablemente, el cuerpo sólido resultante de sílice o vidrio multicomponente no contiene ningún componente orgánico. Ventajosamente, la pérdida de peso entre el cuerpo curado (después de la etapa 20) y el cuerpo sólido de vidrio de sílice o multicomponente (después de la etapa 40) es como máximo de aproximadamente 50 %, o como máximo de aproximadamente 45 %. En realizaciones ventajosas, la pérdida de peso entre el cuerpo curado (después de la etapa 20) y el cuerpo sólido de sílice o vidrio multicomponente (después de la etapa 40) es como máximo de aproximadamente 40 %.
- Ventajosamente, los métodos y composiciones de la invención pueden permitir obtener cuerpos sólidos de sílice o de vidrio multicomponente que sean transparentes a longitudes de onda entre 380 y 750 nm.
- En el contexto de la invención, transparente significa que la luz en las longitudes de onda visibles, tal como entre 380 y 750 nm, puede atravesar el cuerpo de vidrio sin dispersarse hasta un punto visible a simple vista. Como comprenderá el experto, cuando el cuerpo de vidrio comprende cromóforos, no todo el espectro de luz visible pasará a través de la muestra, ya que parte de ella será absorbida por los cromóforos. Sin embargo, la luz en el rango de 380 y 750 nm que

no es absorbida por los cromóforos puede pasar ventajosamente a través del cuerpo de vidrio sin dispersarse hasta un punto que sea visible a simple vista.

En las realizaciones, el cuerpo de vidrio es transparente después del pulido. Por lo tanto, el método puede comprender además una etapa opcional 50 de pulido del cuerpo de vidrio sólido. Como comprenderá el experto, dependiendo del método de producción, las imperfecciones de la superficie pueden hacer que un cuerpo de vidrio, por lo demás transparente, aparezca lechoso o incluso opaco. Sin embargo, esto se puede remediar mediante el pulido si el grueso del material (por ejemplo, el que está por debajo de la capa de vidrio que se va a pulir) es efectivamente transparente. En las realizaciones, en lugar o además de pulirse, el cuerpo de vidrio sólido se puede grabar, pintar o recubrir de otro modo.

- 10 En las realizaciones, se realiza otra etapa opcional antes de la etapa 40, en la que se proporciona otra segunda fuente de sílice al infiltrar el cuerpo curado antes de la sinterización. En dichas realizaciones, la segunda fuente adicional de sílice se proporciona como un alcóxido de Si, tal como se describió anteriormente. En las realizaciones, una segunda fuente de sílice no se proporciona, o no se puede proporcionar necesariamente, en la composición antes del curado, y el aumento de la carga de sílice se puede lograr en su lugar al infiltrar el cuerpo curado. En las realizaciones, la segunda fuente de sílice se puede proporcionar antes del curado y también se puede utilizar para infiltrar el cuerpo curado después del curado, para aumentar de esta manera aún más la carga de sílice del cuerpo de vidrio sólido. En las realizaciones, la segunda fuente de sílice se puede proporcionar al sumergir el cuerpo curado (y desaglutinado) en un alcóxido de Si; convenientemente en un alcóxido de Si puro. Preferiblemente, la infiltración se realiza bajo vacío para eliminar los gases (por ejemplo, el aire) que puedan quedar atrapados en los poros del cuerpo curado para favorecer la infiltración con reactivo líquido. Ventajosamente, la inmersión se puede mantener durante al menos aproximadamente 5 minutos, y/o hasta aproximadamente 30 minutos.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser ventajosamente estables, al menos sin el fotoiniciador (si está presente) o en ausencia de luz si la composición es fotopolimerizable.

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

25 Ejemplos

Ejemplo 1

En este ejemplo, los inventores produjeron cuerpos sólidos de vidrio utilizando métodos y composiciones de acuerdo con las realizaciones de la invención y composiciones comparativas, con el fin de investigar si los métodos y composiciones de la invención podrían dar lugar a una menor contracción/pérdida de peso en el objeto final en comparación con la técnica anterior.

A menos que se indique lo contrario, todas las composiciones se prepararon al mezclar los componentes líquidos o solubilizables (aparte del fotoiniciador) durante 30 segundos a 5 minutos a 200 a 2,000 rpm con una mezcladora centrífuga planetaria. A continuación, se agregó polvo de sílice en 1 a 15 etapas, con un mezclado de 1 a 15 minutos a 200 a 2,000 rpm entre cada adición. A continuación, se agregó un fotoiniciador (bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfineóxido o 1-hidroxi-ciclohexil-fenilcetona) en concentraciones del 0.5 a 4 % en peso de diacrilato o de polímero curable a base de sílice. A continuación, las soluciones se desgasificaron utilizando una mezcladora centrífuga planetaria a 200 a 2,000 rpm y/o una bomba de vacío.

A menos que se indique lo contrario, todas las composiciones se prepararon utilizando bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfineóxido como un fotoiniciador. La concentración del fotoiniciador fue normalmente de aproximadamente 2 % en peso en relación con el peso de los compuestos fotocurables (por ejemplo PEGDA).

Se preparó una composición comparativa de acuerdo con la técnica anterior que comprendía los siguientes ingredientes en % en peso: 34.0 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 3.7 % de diacrilato de polietilenglicol) (PEGDA, monómero fotocurable); 50.0 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); y 12.3 % de fenoxietanol (POE, solvente).

Se modeló un total de cuatro muestras diferentes mediante litografía blanda: las muestras se colaron y fotopolimerizaron en un horno UV durante 2 a 15 minutos para obtener una 'parte verde'. Las dimensiones de las muestras variaron entre aproximadamente 10x7x7 mm y unos 10x7x4 mm. A menos que se indique lo contrario, estas condiciones y dimensiones también se utilizaron para las muestras de acuerdo con la invención mostradas a lo largo de los Ejemplos de esta divulgación.

A continuación, las muestras se sometieron a una desaglutinación térmica (que dio lugar a una 'parte marrón'), de acuerdo con el siguiente programa: rampa de temperatura de 0.2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 420 °C, 3 h de permanencia, rampa de temperatura de 0.3 °C/min hasta 570 °C, 3 h de permanencia, rampa de temperatura de 0.3 °C/min hasta 700 °C, 3 h de permanencia. También se utilizaron con éxito programas de desaglutinación que comprendían una rampa de temperatura de 0.1 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 700 °C seguida de 3 horas de permanencia a 700 °C (resultados no mostrados).

5 A continuación, las muestras se sometieron a sinterización de acuerdo con el programa proporcionado en la Tabla 1 (dando como resultado un cuerpo sólido de vidrio, de sílice de gran pureza). En la caldera estándar (de tubo) las muestras se enfriaron en el horno cerrado hasta alcanzar la temperatura ambiente – aproximadamente 12 horas. En la caldera de carga inferior las muestras se enfriaron más rápidamente - menos de 2 horas. En la inspección visual no se detectaron diferencias entre las muestras sinterizadas en la caldera tubular y en el horno de carga inferior.

10 La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó para cada muestra, al igual que las contracciones lineal y volumétrica (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio). La contracción lineal se obtuvo al medir el tamaño de las muestras a lo largo de 3 dimensiones ortogonales utilizando un calibre digital y calcular para cada dimensión: ((longitud después del curado UV - longitud después de la sinterización)/longitud después del curado UV) x 100. Los resultados de esto se muestran en la Tabla 1 a continuación, donde la desviación estándar para la contracción lineal refleja el hecho de que se miden 3 dimensiones para cada muestra. La contracción volumétrica se obtuvo al calcular 100 * (volumen después del curado - volumen después de la sinterización)/(volumen después del curado), donde los volúmenes se obtienen al multiplicar el tamaño medido de las muestras a lo largo de las tres dimensiones ortogonales como se explicó anteriormente. Se espera que la pérdida de peso proporcione una indicación más fiable de la contracción de los cuerpos ya que la contracción lineal y volumétrica se puede someter a variaciones debidas a irregularidades en la superficie de los cuerpos que den lugar a mediciones de longitud variable.

15

Tabla 1. Programas de contracción y sinterización para las muestras comparativas

Muestra ID	Contracción lineal (%)	Contracción volumétrica (%)	Pérdida de peso (%)	Programa de sinterización
1	28.9 ± 1.7	64.0	51.2	Rampa 10 °C/min desde temperatura ambiente Meseta 1,150 °C, 16 h (caldera estándar)
2	27.8 ± 1.2	62.4	51.3	Rampa 15 °C/min desde temperatura ambiente Meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior)
3	29.4 ± 1.4	64.8	51.4	Rampa 15 °C/min desde temperatura ambiente Meseta 1,350 °C, 10 min (caldera de carga inferior)
4	29.5 ± 0.7	65.0	51.2	Rampa 15 °C/min desde temperatura ambiente Meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior)
Media ± desv. est.	28.9 ± 0.8	64.1± 1.2	51.3 ± 0.1	

20 20 Se preparó una composición de acuerdo con realizaciones de la invención utilizando un alcóxido de sílice como fuente líquida de sílice, que comprendía los siguientes ingredientes en % en peso: 24.7 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 5.88 % de diacrilato de polietilenglicol) (PEGDA, monómero fotocurable); 50.0 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); 9.42 % de fenoxietanol (POE, solvente); y 10.0 % de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, alcóxido de sílice, que proporciona aproximadamente un 5 % de SiO₂ en peso de la composición total).

25 30 Se colaron y polimerizaron un total de dos muestras diferentes para obtener una 'parte verde'. A continuación, las muestras se sometieron a una desaglutinación térmica (que dio lugar a una 'parte marrón'), como se explicó anteriormente para las muestras 1 a 4, y a una sinterización de acuerdo con el programa proporcionado en la Tabla 2 a continuación (que dio lugar a un cuerpo de vidrio sólido, de sílice de gran pureza). La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó para cada muestra, al igual que las contracciones lineal y volumétrica (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio). Los resultados de esto se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Programas de contracción y sinterización para las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención

Muestra ID	Contracción lineal (%)	Contracción volumétrica	Pérdida de peso (%)	Programa de sinterización
5	27.8 ± 0.5	63.2	47.7	Rampa 10 °C/min desde RT Meseta 1150 °C, 16 h (caldera estándar)
6	28.3 ± 0.5	62.4	48.2	Rampa 15 °C/min desde RT Meseta 1400 °C, 10 min (caldera de carga inferior)
Media ± desv. est.	28.1 ± 0.3	62.8 ± 0.5	48.0 ± 0.3	

Los resultados en la Tabla 2 muestran que en promedio, las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen una contracción menor (28.1 ± 0.3 frente a 28.9 ± 0.8) y una pérdida de peso (48.0 ± 0.3 frente a 51.3 ± 0.5) en comparación con las muestras de acuerdo con la técnica anterior. Además, las muestras de comparación 1 (comparativa, contracción 28.9) y 5 (invención, contracción 27.8) y las muestras 2 y 4 (contracción promedio 28.65) y 6 (invención, contracción 28.3) indican que este efecto es independiente del programa de sinterización utilizado. Además, la contracción volumétrica promedio de las muestras 5 y 6 se calculó en 62.8 ± 0.5 % (en comparación con 64.1 ± 1.2 % de las muestras 1 a 4). Como se mencionó anteriormente, se espera que los datos de contracción sean menos fiables que los de pérdida de peso debido a la presencia de ligeras irregularidades en el modelado de las muestras.

Se midieron adicionalmente algunas propiedades físicas de la muestra 5 para verificar la calidad de los cuerpos sólidos de vidrio de sílice obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención.

En particular, la densidad de la muestra se midió como 2.201 g/cm^3 ; el índice de refracción nD a 589.3 nm se midió utilizando un refractómetro Kruss como 1.4584; y la microdureza se midió utilizando el método Vickers como 8,600 a 9,800 N/mm². Todas estas mediciones indican que los cuerpos de vidrio obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención son cuerpos de vidrio de sílice sólidos ya que tienen las propiedades esperadas para dicho vidrio. Todas las muestras 1 a 4 tenían una densidad similar de aproximadamente 2.100 g/cc, presumiblemente debido al aire residual atrapado en los cuerpos curados a causa de la alta viscosidad de la composición antes del curado.

Se preparó una composición de acuerdo con las realizaciones de la invención utilizando un polímero precerámico disuelto en la composición líquida como fuente líquida de sílice, que comprende los siguientes ingredientes en % en peso: 25.12 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 5.28 % de diacrilato de polietilenglicol (PEGDA, monómero de entrecruzamiento); 50.0 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); 9.63 % de fenoxietanol (POE, solvente); y 9.97 % de Wacker Silres® H44 (resina de silicona, metil-fenil-silsesquioxano, que proporciona aproximadamente 5 % de SiO₂ en peso de la composición total).

Se colaron y polimerizaron un total de cuatro muestras diferentes para obtener una 'parte verde'. A continuación, las muestras se sometieron a una desaglutinación térmica (que dio lugar a una 'parte marrón'), como se explicó anteriormente en relación con las muestras 1 a 4, y a una sinterización de acuerdo con el programa proporcionado en la Tabla 3 a continuación (que dio lugar a un cuerpo de vidrio sólido, de sílice de gran pureza). Se cuantificó la pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) para cada muestra, así como la contracción lineal (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio). Los resultados de esto se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Programas de contracción y sinterización para las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención

Muestra ID	Contracción lineal (%)	Pérdida de peso (%)	Programas de sinterización
7	27.1 ± 0.5	46.1	Rampa 10 °C/min desde RT Meseta 1,150 °C, 16 h (caldera estándar)

8	25.4 ± 2.5	46.3	Rampa 15 °C/min desde RT Meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior)
9	28.0 ± 0.8	46.4	Rampa 15 °C/min desde RT Meseta 1,350 °C, 10 min (caldera de carga inferior)
10	26.2 ± 1.2	46.3	Rampa 15 °C/min desde RT Meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior) Refrigeración más rápida
Media ± desv. est.	26.7 ± 1.1	46.3 ± 0.1	

Los resultados en la Tabla 3 muestran que en promedio, las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen una contracción (26.7 ± 1.1 frente a 28.9 ± 0.8) y una pérdida de peso (46.3 ± 0.1 frente a 51.3 ± 0.5) en comparación con muestras de acuerdo con la técnica anterior. Además, las muestras de comparación 1 (comparativa, contracción 28.9) y 7 (invención, contracción 27.1) y las muestras 2 y 4 (contracción promedio 28.65) y 8 y 10 (invención, contracción promedio 25.8) indican que este efecto es independiente del programa de sinterización utilizado. Además, la contracción volumétrica promedio de las muestras 7 a 10 se calculó en un $60.5 \pm 1.8\%$ (en comparación con $64.1 \pm 1.2\%$ de las muestras 1 a 4). Esto confirma que las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen una contracción menor que las muestras de acuerdo con la técnica anterior.

- 5 Se midieron adicionalmente algunas propiedades físicas de la muestra 7 para verificar la calidad de los cuerpos sólidos de vidrio de sílice obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención. En particular, la densidad de la muestra se midió como 2.186 g/cm^3 ; el índice de refracción nD a 589.3 nm se midió utilizando un refractómetro Kruss como 1.46; y la microdureza se midió utilizando el método Vickers como 8,894 N/mm². Todas estas mediciones indican que los cuerpos de vidrio obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención son cuerpos de vidrio de sílice sólida, ya que tienen las propiedades esperadas para dicho vidrio.
- 10 15

Las Figuras 2A y 2B resumen los datos mostrados en las Tablas 1, 2 y 3, respectivamente para la contracción (Fig. 2A) y la pérdida de peso (Fig. 2B). Los datos de esas figuras muestran que las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen una contracción y una pérdida de peso menores que las muestras comparativas.

20 Ejemplo 2

En este ejemplo, los inventores investigaron además los efectos de aumentar la carga/contenido de sílice de una composición de vidrio curable utilizando una fuente líquida de sílice. Por lo tanto, se prepararon composiciones de acuerdo con la invención que incluían aproximadamente 10 % de SiO₂ en peso de la composición total a partir de una solución de sílice líquida además de 50 % en peso de sílice coloidal.

- 25 En particular, se preparó una composición de acuerdo con realizaciones de la invención utilizando un alcóxido de sílice como una fuente líquida de sílice, que comprendía los siguientes ingredientes en % en peso: 17.50 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 4.25 % de diacrilato de polietilenglicol (PEGDA, monómero de entrecruzamiento); 50.00 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); 7.00 % de fenoxietanol (POE, solvente); y 21.25 % de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, alcóxido de sílice, que proporciona aproximadamente 10 % de SiO₂ en peso de la composición total).

30 Se preparó una composición adicional de acuerdo con realizaciones de la invención utilizando un polímero precerámico disuelto en la composición líquida como una fuente líquida de sílice, que comprendía los siguientes ingredientes en % en peso: 18.68 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 4.22 % de diacrilato de polietilenglicol (PEGDA, monómero de entrecruzamiento); 50.03 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); 8.0 % de fenoxietanol (POE, solvente); y 19.06 % de Wacker Silres® H44 (resina de silicona, metil-fenil-silsesquioxano, que proporciona aproximadamente 10 % de SiO₂ en peso de la composición total).

- 35 40 Las dos muestras se colaron y polimerizaron para obtener una 'parte verde'. A continuación, las muestras se sometieron a una desaglutinación térmica (que dio lugar a una 'parte marrón'), como se explicó anteriormente en relación con las muestras 2 a 4, y a una sinterización de acuerdo con el programa proporcionado en la Tabla 4 a

continuación (que dio lugar a un cuerpo de vidrio de sílice sólido, de gran pureza). Se cuantificó la pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) para cada muestra, así como la contracción lineal (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio). Los resultados se muestran en la Tabla 4 a continuación, donde la muestra 2/1 es la muestra que comprende TEOS y la muestra 2/2 es la muestra que comprende H44.

5 Tabla 4. Programas de contracción y sinterización para las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención

Muestra ID	Contracción lineal (%)	Pérdida de peso (%)	Notas
211	28.0 ± 1.0	42.2 ± 1.9	Rampa 15 °C/min desde RT Meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior)
2/2	23.9 ± 0.8	41.0 ± 0.1	Rampa 15 °C/min desde RT Meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior)

La contracción volumétrica promedio para las muestras 2/1 se calculó en $62.6 \pm 1.3\%$. La contracción volumétrica promedio para las muestras 2/2 se calculó en $55.8 \pm 2.8\%$.

10 Los datos de la Tabla 4 muestran que la contracción lineal y la pérdida de peso de los objetos de vidrio de sílice sinterizado se pueden reducir aún más al incluir mayores cantidades de sílice líquida. En particular, el uso de un polímero precerámico (H44) que aporta un 10 % de SiO₂ en peso da como resultado una contracción lineal del 23.9 ± 0.8 % (contracción volumétrica del 55.8 ± 2.8 %) en comparación con el 26.7 ± 1.1 % (contracción volumétrica 60.5 ± 1.8 %) con el polímero precerámico (H44) que aporta un 5 % de SiO₂ en peso, y 28.9 ± 0.8 % (contracción volumétrica 64.1 ± 1.2 %) sin ningún polímero precerámico. Del mismo modo, el uso de un polímero precerámico (H44) que aporta un 10 % de SiO₂ en peso da como resultado una pérdida de peso del 41.0 ± 0.1 % frente al 46.3 ± 0.6 % con el polímero precerámico (H44) que aporta un 5 % de SiO₂ en peso, y el 51.3 ± 0.5 % sin ningún polímero precerámico. Las muestras de comparación 2/2, 8, 10 (invención) y las muestras 2 y 4 muestra que este resultado es independiente del programa de sinterización.

20 Del mismo modo, el uso de un alcóxido de Si que aporta un 10 % de SiO₂ en peso da lugar a una contracción del 28.0 ± 1.0 % (contracción volumétrica del 62.6 ± 1.3 %) en comparación con el 28.1 ± 0.3 % (contracción volumétrica del 62.8 ± 0.5 %) con el alcóxido de Si que aporta un 5 % de SiO₂ en peso, y 28.9 ± 0.8 % (contracción volumétrica 64.1 ± 1.2 %) sin ningún alcóxido de Si, lo que indica que la contracción es al menos más consistentemente menor cuando se aumenta la cantidad de alcóxido de Si. Del mismo modo, el uso de un alcóxido de Si que aporte un 10 % de SiO₂ en peso da lugar a una pérdida de peso del 42.2 ± 1.9 % en comparación con el 48.0 ± 0.3 % con el alcóxido de Si que aporte un 5 % de SiO₂ en peso, y el 51.3 ± 0.5 % sin ningún alcóxido de Si. La comparación de las muestras 2/1, 6 (invención) y las muestras 2 y 4 muestra de nuevo que este resultado es independiente del programa de sinterización.

25 Las Figuras 3A y 3B resumen los datos de la Tabla 4, respectivamente para la contracción lineal (Fig. 3A) y la pérdida de peso (Fig. 3B). Los datos de dichas figuras muestran que las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención tienen una contracción y una pérdida de peso menores que las muestras comparativas, y que este efecto es escalable al menos en los rangos probados.

30 Se midieron adicionalmente algunas propiedades físicas de la muestra 2/1 para verificar la calidad de los cuerpos sólidos de vidrio de sílice obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención. En particular, la microdureza de esta muestra se midió utilizando el método Vickers como $8.731 \pm 785 \text{ N/mm}^2$. Estas mediciones indican que los cuerpos de vidrio obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención son cuerpos de vidrio de sílice sólido, ya que tienen las propiedades esperadas para dicho vidrio.

Ejemplo 3

35 En este ejemplo, los inventores investigaron el uso de diferentes componentes orgánicos (como monómeros orgánicos y solventes diferentes) a los de los Ejemplos 1 y 2. Se pueden utilizar ventajosamente diferentes solventes y monómeros orgánicos dependiendo del proceso de moldeado previsto, por ejemplo, para la compatibilidad con una determinada máquina de fabricación aditiva o proceso de polimerización.

40 En particular, se preparó una composición (denominada en el presente documento como muestra 2/3) de acuerdo con realizaciones de la invención que utiliza un polímero precerámico disuelto en la composición líquida como fuente líquida de sílice, que comprende los siguientes ingredientes en % en peso: 9.70 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 9.75 % de alcohol bencílico (solvente), 4.10 % de diacrilato de (polietilenglicol) (PEGDA, monómero de entrecruzamiento); 49.98 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila,

<https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>; 7.45 % de fenoxietanol (POE, solvente); y 19.04 % de Wacker Silres® H44 (resina de silicna, metil-fenil-silsesquioxano, que proporciona aproximadamente 10 % de SiO₂ en peso de la composición total).

5 Esta muestra se coló, se polimerizó, se sometió a una desaglutinación térmica como se explicó anteriormente en relación con las muestras 1 a 4, y se sinterizó de acuerdo con el siguiente programa: rampa 15 °C/min desde RT, meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior). La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó en un 40.7 %, y las contracciones lineal y volumétrica (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio) se cuantificaron en un 24.7 ± 1.4 % y un 57.3 %, respectivamente. Estos resultados demuestran que los resultados anteriores también se aplican a los sistemas que utilizan diferentes componentes orgánicos y, en particular, a los sistemas que utilizan una cantidad reducida de componente curable (por ejemplo HEMA).

10 Se midieron adicionalmente algunas propiedades físicas de esta muestra para verificar la calidad de los cuerpos sólidos de vidrio de sílice obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención. En particular, la microdureza de esta muestra se midió utilizando el método Vickers como 15 8,829 ± 785 N/mm². Estas mediciones indican que los cuerpos de vidrio obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención son cuerpos de vidrio de sílice sólido y poseen las propiedades esperadas para dicho vidrio.

20 Se prepararon composiciones adicionales de acuerdo con realizaciones de la invención utilizando polímeros precerámicos y/o alcóxidos de silicio como una fuente de sílice líquida, que comprendían los siguientes ingredientes en % en peso:

Muestras: 24, 26, 27: 30 % en peso de OX 50 + 10 % en peso de SiO₂ desde TEOS:

estas muestras contenían 21.30 % en peso de TEOS, 32.30 % en peso de HEMA, 12.02 % en peso de POE, 5.00 % en peso de PEGDA 700 y 29.48 % en peso de OX50.

Muestras: 21, 22, 23: 30 % en peso de OX 50 + 10 % en peso de SiO₂ de H44:

25 Estas muestras contenían un 19.05 % en peso de H44, un 33.19 % en peso de HEMA, un 12.38 % en peso de POE, un 5.00 % en peso de PEDGA 700 y un 30.38 % en peso de OX50.

Muestra: 28: 30 % en peso de OX 50 + 5 % en peso de SiO₂ de TEOS + 5 % en peso de SiO₂ de H44:

Esta muestra contenía 10.65 % en peso de TEOS, 9.53 % en peso de H44, 44.82 % en peso de HEMA, 5.00 % en peso de PEGDA 700 y 30.00 % en peso de OX50.

30 Estas muestras se colaron, se polimerizaron (litografía blanda), se sometieron a una desaglutinación térmica como se explicó anteriormente en relación con las muestras 1-4, y se sinterizaron de acuerdo con el siguiente programa: rampa 15 °C/min desde RT, meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior). Se midieron los siguientes valores para la contracción lineal, la contracción volumétrica y la pérdida de peso:

Tabla 5. Valores de contracción para las muestras de acuerdo con las realizaciones de la invención

Composición (número de muestra)	Contracción lineal (%)	Contracción de volumen (%)	Pérdida de peso (% en peso)
24, 25, 26 - 30 % en peso de OX 50 + 10 % en peso de SiO ₂ desde TEOS	39.4 ± 1.3	71.8 ± 0.3	60.6 ± 0.1
21, 22, 23 - 30 % en peso de OX 50 + 10 % en peso de SiO ₂ desde H44	33.9 ± 1.4	71.1 ± 1.8	60.6 ± 0.1
28 - 30 % en peso de OX 50 + 5 % en peso de SiO ₂ desde TEOS + 5 % en peso de SiO ₂ desde H44	34.7 ± 0.6	72.3	62.3

35

Ejemplo 4

En este ejemplo, los inventores investigaron si la contracción y la pérdida de peso de los objetos obtenidos utilizando soluciones polimerizables que comprenden cargas muy elevadas de sílice sólida se podían mejorar aún más utilizando una fuente líquida adicional de sílice, en particular un alcóxido de Si.

40 Se preparó una composición de acuerdo con el estado de la técnica con los siguientes ingredientes en % en peso: 28.6 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 3.1 % de diacrilato de polietenglicol) (PEGDA,

monómero de entrecruzamiento); 57.5 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); y 10.8 % de fenoxietanol (POE, solvente). Sin desear limitarse a la teoría, se considera que estas cargas tan elevadas de sílice sólida son las más próximas a las cantidades más elevadas que se pueden obtener en una solución estable, polimerizable. Esto da lugar a muestras muy viscosas que son muy difíciles de manipular, y en particular que no son susceptibles de fabricación aditiva mediante las tecnologías disponibles en la actualidad.

Esta muestra se coló, se polimerizó, se sometió a una desaglutinación térmica como se explicó anteriormente en relación con las muestras 1 a 4, y se sinterizó de acuerdo con el siguiente programa: rampa 15 °C/min desde RT, meseta 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior). La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó en 43.6 ± 0.3 %, y la contracción lineal (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio) se cuantificó en $24.8 \% \pm 0.5$.

A continuación, se utilizó la misma composición anterior para colar una segunda muestra, que se polimerizó y se sometió a una desaglutinación térmica como se explicó anteriormente en relación con las muestras 1 a 4, y después se infiltró con TEOS. En particular, la muestra se sumergió en TEOS puro al vacío durante 30 minutos; sin embargo, en otros métodos dentro del alcance de la invención la muestra se puede sumergir en TEOS u otra fuente líquida deseable de sílice durante cualquier periodo de tiempo conveniente -por ejemplo, entre aproximadamente 5 min y 60 min. El uso del vacío puede contribuir a eliminar el aire atrapado en los poros de la muestra. A continuación, la muestra infiltrada se sinterizó de acuerdo con el siguiente programa: rampa de 15 °C/min desde RT, meseta de 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior). La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó en un 37.4 %, y la contracción lineal (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio) se cuantificó en un 23.8 ± 0.5 %. Estos datos muestran que se pueden obtener mayores reducciones de la pérdida de peso y de la contracción incluso cuando se utilizan como punto de partida las muestras con las mayores cargas de sílice sólida disponibles en la técnica anterior, al utilizar los métodos de la invención.

Se midieron adicionalmente algunas propiedades físicas de esta muestra para verificar la calidad de los cuerpos sólidos de vidrio de sílice obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención. En particular, el índice de refracción nD a 589.3 nm se midió utilizando un refractómetro Kruss como 1.46, y la microdureza se midió utilizando el método Vickers como $8,044 \pm 785$ N/mm². Todas estas mediciones indican que los cuerpos de vidrio obtenidos utilizando las composiciones y métodos de acuerdo con las realizaciones de la invención son cuerpos de vidrio de sílice sólida y poseen las propiedades esperadas para dicho vidrio.

30 Ejemplo 5

En este ejemplo, los inventores investigaron si las composiciones y los métodos de la invención se podían utilizar para adaptar la viscosidad de las composiciones de vidrio líquido, manteniendo al mismo tiempo las cargas deseadas de sílice.

35 Se preparó una serie de composiciones líquidas que comprendían diversas cantidades de sílice de fuente sólida (OX50, sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila), y de diversas fuentes líquidas de acuerdo con la invención, en particular un polímero precerámico (Wacker Silres® H44, resina de silicona, metil-fenil-silsesquioxano) y un alcóxido de Si (ortosilicato de tetraetilo, TEOS). Todas las soluciones contenían también HEMA y POE en relaciones de 2.65 partes en peso de HEMA por parte en peso de POE. Se preparó una solución por lotes (A) con 50 % en peso de SiO₂ desde OX50. A continuación, se prepararon tres soluciones con 10 % en peso de SiO₂ desde OX50 (B), 10 % en peso de SiO₂ desde TEOS (C) y 10 % en peso desde SiO₂ de H44 (D) y se midió su viscosidad para comparación. Por último, las soluciones B a D se mezclaron con la solución A para dar nuevas soluciones con una cantidad total de SiO₂ de 40 % en peso, únicamente desde OX50 (E), de la suma de 30 % en peso de OX50 y 10 % en peso de SiO₂ desde TEOS (F), o de la suma de 30 % en peso de SiO₂ desde OX50 y 10 % en peso de SiO₂ desde H44 (G). Las soluciones E a G tienen texturas similares a las soluciones utilizadas habitualmente para la litografía blanda y estereoscópica.

40 45 A continuación, se midieron las viscosidades de las composiciones resultantes a temperatura ambiente (aprox. 20 °C) utilizando un DV-II Pro EXTRA (Brookfield Engineering) y diferentes husillos (LV1 para las soluciones B a D y LV2 para las soluciones E a G). Las mediciones se tomaron a 50 rpm, 75 rpm y 100 rpm para todas las composiciones, excepto para la composición G, para la que el par excedió los límites a 75 y 100 rpm. Los valores indicados se refieren a los datos tomados a 50 rpm. Las mediciones duraron 120 s y los datos se recogieron cada 10 s. Como tal, se recogió un total de 12 puntos para cada tasa de corte. La media y la desviación estándar de estos 12 puntos se proporcionan en la tabla a continuación. Las composiciones preparadas y las viscosidades resultantes se muestran en la Tabla 5.

50 Tabla 5. Viscosidades de varias composiciones que comprenden fuentes de sílice sólida y líquida.

Muestra	OX50	% de Carga de SiO ₂ desde TEOS	% de Carga de SiO ₂ desde H44	Viscosidad (Pa*s)
A	50	0	0	NA
B	10	0	0	24.75 ± 0.45

C	0	10	0	6.25 ± 0.62
D	0	0	10	26.67 ± 0.49
E	40	0	0	311.83 ± 0.94
F	30	10	0	103.00 ± 0.00
G	30	0	10	537.67 ± 1.15

La solución A era demasiado viscosa para analizarla con el equipo disponible. Los datos de la Tabla 5 anterior indican que el uso de alcóxidos de Si de acuerdo con la invención puede reducir ventajosamente la viscosidad de una composición polimerizable que comprende sílice sólida y aumentar al mismo tiempo la carga de sílice de la composición. Los datos indican que la combinación de H44 y OX50 produce un aumento de la viscosidad. Sin desear limitarse a la teoría, los inventores consideran que esto puede deberse a la generación de cierto enlace de hidrógeno entre los grupos Si-OH del polímero precerámico y los grupos Si-OH de la superficie de las partículas de OX50. No obstante, la combinación de sílice sólida y líquida permite obtener composiciones que tienen cargas de sílice más elevadas de lo que sería posible utilizando solo partículas de sílice sólida. Además, estos valores aún son adecuados para uso por ejemplo en procesos de litografía blanda o estereolitografía. Adicionalmente, observamos que las soluciones que comprenden polímeros tales como el H44 pueden mostrar un comportamiento de adelgazamiento por cizallamiento, por el que la viscosidad de la solución disminuye al aumentar las tasas de corte. Como tales, las soluciones que comprenden altas cargas de sílice de forma sólida y líquida polimérica se pueden mezclar ventajosamente a altas tasas de corte/energía.

15 Ejemplo 6

En este ejemplo, los inventores investigaron si las composiciones y los métodos de la invención se podían utilizar para fabricar cuerpos moldeados complejos mediante fabricación aditiva.

En particular, las composiciones que comprenden: (i) 21.30 % en peso de TEOS, 17.00 % en peso de HEMA, 6.70 % en peso de POE, 25 % en peso de resina de acrilato y 30 % en peso de OX50; (ii) 21.30 % en peso de TEOS, 13.00 % en peso de HEMA, 5.20 % en peso de POE, 30.50 % en peso de resina de acrilato y 30 % en peso de OX50; o (iii) 21.30 % en peso de TEOS, 9.83 % en peso de HEMA, 3.87 % en peso de POE, 30.00 % en peso de resina de acrilato y 35.00 % en peso de OX50. La resina de acrilato utilizada en cada una de estas composiciones comprendía una mezcla de monómeros de acrilato, monómeros de diacrilato de glicol y un fotoiniciador a base de óxido de fosfina de Fun To Do (mezcla estándar, como se describe en <http://www.funtodo.net/media/msds-ftd-sb-uk.zip>).

25 La Figura 5A muestra un ejemplo de muestra preparada mediante formación libre combinada (al extruir la composición a través de una boquilla con la mano) y fotocurado. El objeto de la Figura 5A se produjo utilizando la composición (iii) anterior.

Además, una cuarta composición fotocurable, (iv) 21.3 % en peso de TEOS, 10.73 % en peso de HEMA, 4.29 % en peso de POE, 32.18 % en peso de TEGDA, OX50 al 31.50 % en peso, y un fotoiniciador (Irgacure 819 (CAS 162881-26-7) al 2 % en peso respecto a la cantidad de TEGDA) se hizo una extrusión mediante una impresora 3D (DELTA WASP 2040 Turbo, WASP, Italia) equipada con LED UV para curar la composición en la extrusión. En las Figuras 5B y 5C se muestran objetos impresos de ejemplo, que muestran la utilidad de las composiciones y los métodos de la invención a partir de composiciones con alto contenido en silicio para producir objetos de vidrio sólido que tienen una contracción relativamente baja en la sinterización; y la flexibilidad de las composiciones y los métodos en diversos métodos de fabricación aditiva al controlar las propiedades fisicoquímicas tales como la viscosidad y la reactividad.

35 La Figura 6 muestra una imagen de las muestras preparadas por fotolitografía utilizando las composiciones (i) - Figura 6B, y (ii) - Figura 6A anteriores. Brevemente, se utilizó una impresora (3DLPPrinter-HD 2.0, de Robot Factory) de acuerdo con las instrucciones del fabricante, con un tiempo de exposición de entre 2 y 15 segundos y capas de aproximadamente 0.08 mm de grosor. Las muestras mostradas en la Figura 6 no se han pulido. Como se puede ver en esta fotografía, las composiciones y los métodos de la invención permiten producir cuerpos sólidos de vidrio con moldeados complejos, en los que los cuerpos sólidos de vidrio son transparentes al menos tras el pulido.

40 Se preparó otra composición de acuerdo con la invención que utiliza un alcóxido de sílice como fuente líquida de sílice, que comprende los siguientes ingredientes en % en peso: 9.0 % de acrilato de polisiloxano (PSA) disponible comercialmente como TEGO RC711 de Evonik®; 22.64 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); 15.36 % en peso de POE; 4.00 % en peso de PEGDA 700; y 49.0 % de ortosilicato de tetraetilo (TEOS, alcóxido de sílice, que proporciona aproximadamente 22.0 % de SiO₂ en peso de la composición total). Esta muestra se imprimió en 3D utilizando una 3DLPPrinter-HD 2.0, de Robot Factory, demostrando que las composiciones de la invención son adecuadas para la fabricación aditiva. Esta muestra se muestra en la Figura 6C.

Ejemplo 7

En este ejemplo, los inventores investigaron si las composiciones y los métodos de la invención se podían utilizar para generar cuerpos de vidrio transparentes. Se probaron dos composiciones que incluían los siguientes ingredientes: (i) 21.30 % en peso de TEOS, 32.20 % en peso de HEMA, 12.02 % en peso de POE, 5.00 % en peso de PEGDA 700 y 5 29.48 % en peso de OX50; y (ii) 37.63 % en peso de alcohol bencílico, 25.90 % en peso de TEGO RC711, 36.48 % en peso de OX50.

Las composiciones se curaron mediante litografía blanda y se fotopolimerizaron en un horno UV durante 2 a 15 minutos, después se desaglutinaron al aplicar una rampa de 0.1 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 700 °C seguida de 3 horas a 700 °C; y se sinterizaron al aplicar una rampa de 15 °C/min hasta 1,400 °C seguida de 10 minutos a 1,400 °C. Las muestras tienen unas dimensiones comprendidas entre aproximadamente 10x7x7 mm y unos 10x7x4 mm.

Las fotografías de las muestras se proporcionan como Figuras 7A - obtenidas utilizando la composición (i), y 7B - obtenidas utilizando la composición (ii). La transparencia de las muestras se midió utilizando un espectrómetro UV/VIS/NIR Perkin Elmer Lambda 900. Los resultados de este análisis se pueden ver en la Figura 4, que muestra los datos de la muestra de la Figura 7A ('muestra de sílice') y de la muestra de la Figura 7B ('muestra verde'). Como se puede ver en la Figura 4, la muestra de la Figura 7A ('muestra de sílice') tenía una transparencia excelente entre 380 y 780 nm, con una transmisión en el aire cercana al 90 %. La muestra de la Figura 7B ('muestra verde') contenía un cromóforo (cromo) y exhibía una coloración verde. Como tal, su transparencia en el rango visible es menor, aunque como se puede ver en la Figura 7B, la muestra sigue siendo transparente en el sentido de que la luz visible no es 10 altamente dispersada por el material (aunque parte de ella es absorbida).

Ejemplo 8

En este ejemplo, los inventores investigaron si los resultados mostrados en el Ejemplo 1 se podían reproducir para mejorar las composiciones del estado de la técnica que incluían la mayor cantidad de sílice sólida que se ha informado que se incluye en las soluciones polimerizables para fabricar cuerpos de vidrio. Al mismo tiempo, los inventores 25 investigaron si se podían utilizar otros polímeros precerámicos, que incluyen los polímeros/monómeros fotocurables a base de silicio.

Se preparó una composición de acuerdo con el estado de la técnica que comprendía los siguientes ingredientes en % en peso: 28.6 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 3.1 % de diacrilato de polietilenglicol (PEGDA, monómero de entrecruzamiento); 57.5 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); y 10.8 % de fenoxietanol (POE, solvente). Como se mencionó anteriormente, se considera que estas cargas tan elevadas de sílice sólida son las más próximas a las cantidades más elevadas que se pueden obtener en una solución estable y polimerizable. Esto da lugar a muestras muy viscosas que son muy difíciles de manipular, y en particular que no son susceptibles de fabricación aditiva mediante las tecnologías disponibles en la actualidad.

35 Esta muestra se coló, se polimerizó, se sometió a una desaglutinación térmica y se sinterizó de acuerdo con el siguiente programa: rampa de 15 °C/min desde RT, meseta de 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior). La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó en 43.6 ± 0.1 %, y las contracciones lineal y volumétrica (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio) se cuantificaron en 24.8 ± 0.1 % y 57.5 ± 0.8 %, respectivamente.

40 Se preparó una composición de acuerdo con realizaciones de la invención utilizando un polímero precerámico líquido como fuente líquida de sílice, que comprendía los siguientes ingredientes en % en peso: 22.33 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 57.20 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); 8.47 % de fenoxietanol (POE, solvente); y 12.00 % de ABCR AB108972 (polímero de siloxano fotocurable, 3-bis(3-metacriloxipropil)tetraquis(trimetilsiloxy)disiloxano, que proporciona aproximadamente un 2.77 % en peso de SiO₂ en peso de la composición total).

45 Se colaron, se polimerizaron, se sometieron a desaglutinación térmica y se sinterizaron dos muestras de acuerdo con el siguiente programa: rampa de 15 °C/min desde RT, meseta de 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior). La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó en 39.6 ± 0.0 %, y las contracciones lineal y volumétrica (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio) se cuantificaron en 24.4 ± 0.7 % y 56.8 ± 1.2 %, respectivamente.

50 Se preparó una composición de acuerdo con realizaciones de la invención utilizando un polímero precerámico líquido como una fuente líquida de sílice, que comprendía los siguientes ingredientes en % en peso: 22.33 % de (hidroxietil)metacrilato (HEMA, monómero orgánico); 57.20 % de OX50 (sílice coloidal de Aerosil®, sílice pirógena hidrófila, <https://products-re.evonik.com/www2/uploads/productfinder/AEROSIL-OX-50-EN.pdf>); 8.47 % de fenoxietanol (POE, solvente); y 12.00 % de TMSPM (metacrilato de 3-(trimetoxisilil) propilo) - un silano de bajo peso molecular, también conocido como 3-(metacriloxi)propil] trimetoxsilano, que proporciona aproximadamente 5.40 % de SiO₂ en peso de la composición total).

Se colaron, se polimerizaron, se sometieron a una desaglutinación térmica y se sinterizaron dos muestras de acuerdo con el siguiente programa: rampa de 15 °C/min desde RT, meseta de 1,400 °C, 10 min (caldera de carga inferior). La pérdida de peso (diferencia entre el peso de la parte verde y el peso del cuerpo de vidrio) se cuantificó en un 43.2 %, y las contracciones lineal y volumétrica (contracción entre la parte verde y el cuerpo de vidrio) se cuantificaron como 24.6 ± 0.8 % y un 57.2 %, respectivamente.

5 Estos datos indican que los efectos observados en el ejemplo 1 se pueden reproducir con diferentes fuentes líquidas de sílice, y también se pueden utilizar para mejorar las formulaciones que tienen algunas de las cargas más altas conocidas de sílice procedente de fuentes sólidas.

Ejemplo 9

10 En este ejemplo, los inventores investigaron si los resultados y mejoras demostrados en la producción de cuerpos sólidos de vidrio a partir de composiciones polimerizables que comprenden tanto una fuente sólida como una líquida de sílice se podían reproducir partiendo de una composición de sílice de base principalmente líquida.

Las dos composiciones de vidrio polimerizable siguientes se fabricaron de acuerdo con las composiciones y metodologías indicadas a continuación: SGM ('monocomponente sol-gel') y WB ('a base de agua').

15 SGM:

Tabla 6. Composición de SGM

Reactivos	% en peso
Ortosilicato de tetraetilo	37.2
Metil trimetoxi silano	3.6
Etanol absoluto	31.5
Ácido nítrico 1 M	4.9
Aerosil OX 50	2.0
Diacrilato de tetra(etilenglicol)	6.4
Ácido acético 1 M	14.5

20 Para la preparación de la composición de ejemplo SGM, se agitan juntos ortosilicato de tetraetilo, metil trimetoxi silano, etanol absoluto y ácido nítrico 1M durante 30 minutos (aunque en otros ejemplos la agitación se puede realizar durante entre 5 y 60 minutos). A continuación, se agregó polvo de sílice coloidal (Aerosil OX 50) en 4 etapas, agitando la mezcla resultante después de cada adición de polvo de sílice durante 10 minutos (aunque en otros ejemplos la sílice coloidal se puede agregar en cualquier número de etapas, por ejemplo de 1 a 10, y la agitación después de cada adición se puede realizar durante entre 1 y 15 minutos). Para mejorar el mezclado y la homogeneidad de la suspensión líquida se utilizó un mezclador de ultrasonidos. A continuación, se agregó el acrilato fotocurable y se agitó durante 15 minutos (aunque en otros ejemplos la agitación se puede realizar durante, por ejemplo, entre 5 y 60 minutos).

25 Se utilizó óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina como fotoiniciador a una concentración típica del 2 % en peso en relación con el peso del compuesto fotocurable (diacrilato de tetra(etilenglicol)). En otros ejemplos, el fotoiniciador puede ser alternativamente 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona. Dichos fotoiniciadores se pueden utilizar en otras concentraciones deseables, por ejemplo en una cantidad de aproximadamente 0.5 a 4 % en peso del acrilato fotocurable. En algunas realizaciones se puede agregar un fotoabsorbente en una concentración de entre 0.05 y 0.5 % en peso (por ejemplo, 0.3 % en peso) del acrilato fotocurable para aumentar la resolución durante la impresión. Dicho fotoabsorbente puede no ser necesario en algunas aplicaciones, tal como el colado.

30 A continuación se agregó ácido acético 1M y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos (aunque en otros ejemplos se pueden utilizar tiempos de agitación de entre 1 y 30 minutos).

35 Por lo tanto, la composición de SGM contiene dos fuentes diferentes de sílice líquida, así como una fuente sólida de sílice en menor cantidad. En este caso, el régimen de tratamiento térmico se mejoró a través del uso de un ciclo de 'secado' antes de la desaglutinación. Por lo tanto, la muestra se coló, se polimerizó, se sometió a secado, a desaglutinación térmica y se sinterizó de acuerdo con uno de los dos programas siguientes:

Secado lento:

Secado rápido

ES 2 980 596 T3

T [°C]	Permanencia [h]	T [°C]	Permanencia [h]
85	5	50	15
95	7	80	5
105	12	100	4
115	24	120	15
120	48		

Seguido por sinterización (igual para ambos programas):

T inicial [°C]	T final [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [min]
20	450	0.1	60
450	550	0.2	30
550	800	0.5	30
800	1030	0.8	60

- 5 Deseablemente, la composición de SGM dio como resultado un cuerpo de vidrio sólido transparente, lo que demuestra la utilidad de las composiciones y métodos de la invención cuando se basan en fuentes predominantemente líquidas de sílice.

WB:

Tabla 7. Composición WB

Reactivos	% en peso
Agua	23.4
Diacrilato de polietilenglicol, Mn 575	15.1
Ortosilicato de tetraetilo	31.7
Ácido nítrico 1 M	4.8
Aerosil OX 50	25.0

- 10 Para la preparación de la composición WB de ejemplo, se mezcló ortosilicato de tetraetilo con ácido nítrico 1M y se agitó durante 20 minutos; aunque en otros ejemplos el tiempo de agitación se puede seleccionar de entre 5 y 120 minutos. Por separado, se mezcló agua con diacrilato de polietilenglicol) (Mn 575) y se agitó durante 10 minutos (aunque en otros ejemplos se puede seleccionar un tiempo de agitación de entre 5 y 30 minutos). A continuación, se mezclan las dos soluciones y se agitan durante 20 minutos para crear una mezcla homogénea. Dependiendo de los tipos y/o volúmenes específicos de los materiales que se combinen, en otros ejemplos se pueden seleccionar alternativamente tiempos de mezclado entre 5 y 60 min, o entre 10 y 30 min.

15 A continuación, se agregó polvo de sílice coloidal (Aerosil OX 50) en 10 etapas (aunque en otros ejemplos se puede seleccionar cualquier número de adiciones separadas entre 1 y aproximadamente 50 para garantizar la mezcla homogénea deseada de los componentes sólidos y líquidos), se mezcló la solución resultante después de cada adición de polvo de sílice durante 5 minutos a una velocidad de rotación de 2,000 rpm con una mezcladora centrífuga planetaria para obtener una suspensión homogénea. Alternativamente, el mezclado también se podría realizar utilizando un agitador mecánico o con ultrasonidos, siempre que en cada caso se consiga una mezcla homogénea antes de la siguiente adición de sílice sólida. De hecho, los inventores han encontrado que el mezclado completo es muy ventajoso para conseguir los cuerpos de vidrio sólido transparentes, sin fracturas deseadas. En otros ejemplos y realizaciones, por tanto, el mezclado después de cada adición de sílice se puede seleccionar de 1 y 15 minutos a una velocidad de rotación entre 200 y 2,000 rpm aproximadamente, dependiendo de la composición y de la facilidad de mezclado. Como en el caso anterior, se utilizó óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina como fotoiniciador a una concentración típica del 2 % en peso en relación con el peso del compuesto fotocurable (diacrilato de polietilenglicol).

En otros ejemplos, el fotoiniciador puede ser alternativamente 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona. Tales fotoiniciadores se pueden utilizar en una cantidad del 0.5 al 4 % en peso del acrilato fotocurable. Se puede agregar un fotoabsorbente - según requiera el sistema de impresión particular - en una concentración de entre 0.05 y 0.5 % en peso del acrilato fotocurable (por ejemplo, para aumentar la resolución durante la impresión). Por ejemplo, el fotoabsorbente se puede utilizar a una concentración de aproximadamente 0.3 % en peso del acrilato fotocurable.

5 Antes de la impresión, la mezcla se desgasifica beneficiosamente utilizando una mezcladora centrífuga planetaria a una velocidad de revolución de 2,000 rpm (o a cualquier velocidad conveniente entre, por ejemplo, 200 y 2,000 rpm) o mediante el uso de una bomba de vacío.

10 La composición WB es una composición a base de agua, lo que la hace particularmente deseable desde una perspectiva medioambiental y de sostenibilidad. Esta composición también utiliza menos productos químicos por lo que también puede ofrecer implicaciones beneficiosas desde el punto de vista de los costes.

15 En este caso, el régimen de tratamiento térmico implicó una etapa de desaglutinación y otra de sinterización, como se indica a continuación:

Desaglutinación:

T inicial [°C]	Tendencia [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [h]
20	700	0.1	3

15 Sinterización:

T inicial [°C]	T final [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [min]
20	1,400	15	10

20 Como se ha señalado anteriormente, deseablemente, la composición WB implica una composición más deseable para uso en aplicaciones sostenibles/más respetuosas con el medio ambiente y demuestra la utilidad de dichas composiciones y métodos basados en agua para la producción de cuerpos de vidrio sólidos, transparentes derivados de composiciones polimerizables que comprenden tanto formas líquidas como sólidas de sílice - en este ejemplo particular se utilizaron aprox. proporciones iguales de precursores de sílice sólidos y líquidos.

25 Con referencia a la Figura 9A, este Ejemplo demuestra los beneficios de la invención, es decir en la formación de cuerpos de vidrio sólidos y transparentes a partir de composiciones polimerizables basadas en mezclas de fuentes de sílice tanto líquidas como sólidas. Como se representa en la Figura 9A, las composiciones beneficiosas de la invención pueden tener una carga de sílice sólida relativamente alta junto con una carga de sílice líquida relativamente baja (por ejemplo las muestras ID Nos. 5 y 6); pueden tener una carga de sílice sólida relativamente baja junto con una carga de sílice líquida relativamente alta (por ejemplo la muestra de SGM); o pueden tener una carga aproximadamente igual de sílice sólida junto con una carga de sílice líquida (por ejemplo la muestra WB).

30 Ejemplo 10

En este ejemplo, los inventores investigaron si los resultados y mejoras demostrados en la producción de cuerpos sólidos de vidrio monocomponentes a partir de composiciones polimerizables que comprenden tanto una fuente sólida como una fuente líquida de sílice se podían reproducir en la producción de cuerpos sólidos de vidrio multicomponentes a partir de composiciones polimerizables que comprenden tanto una fuente sólida como una fuente líquida de sílice.

35 Se fabricaron las siguientes cuatro composiciones de vidrio multicomponente polimerizable de acuerdo con las composiciones y metodologías indicadas a continuación: SGB ('bicompONENTE sol-gel'); AlBu (que contiene un precursor de óxido de metal/metaloides secundario, tri-secuencia-butóxido de aluminio); ZrBu (que contiene un precursor de óxido de metal/metaloides secundario, el butóxido de circonio); y ZrBu1 (que también contiene butóxido de circonio).

40 SGB:

Tabla 8. Composición de SGB

Reactivos	% en peso
Ortosilicato de tetraetilo	28.5
Metil trimetoxi silano	2.8

Etanol absoluto	32.2
Ácido nítrico 1 M	3.8
Butóxido de circonio	14.7
Aerosil OX 50	2.0
Diacrilato de tetra(etilenglicol)	4.9
Ácido acético 1 M	11.1

Para la preparación de la composición de SGB de ejemplo, el ortosilicato de tetraetilo, metil trimetoxi silano, etanol absoluto y ácido nítrico (1M) se agitan juntos durante 30 minutos (o, alternativamente, durante cualquier período adecuado entre aproximadamente 5 y 60 minutos aproximadamente). En este ejemplo, a continuación se agrega

5 butóxido de circonio y se agita durante 20 minutos (pero en otros ejemplos se puede utilizar un tiempo de agitación de entre 5 y 30 minutos. A continuación, se agrega polvo de sílice coloidal (Aerosil OX 50) en etapas de 1 a 10 -en este ejemplo se utilizaron 4 etapas, agitando la mezcla resultante después de cada adición de polvo de sílice durante 10 minutos (o, en otros ejemplos, entre 1 y 15 minutos, según se adecuado). También se puede utilizar la mezcla por ultrasonidos para mejorar el mezclado y la homogeneidad de la suspensión líquida. A continuación, se agregó el acrilato fotocurable y se agitó durante 15 minutos -en otros ejemplos, se puede seleccionar un tiempo de agitación adecuado entre aproximadamente 5 y aproximadamente 30 minutos-.

10 En este ejemplo, se utilizó óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina como fotoiniciador a una concentración típica del 2 % en peso en relación con el peso del compuesto fotocurable (diacrilato de tetra(etilenglicol)). En otros ejemplos, el fotoiniciador puede ser alternativamente 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona. Dichos fotoiniciadores se pueden utilizar en 15 una cantidad desde 0.5 hasta 4 % en peso del acrilato fotocurable. En algunas realizaciones se puede agregar un fotoabsorbente en una concentración de entre 0.05 y 0.5 % (normalmente a aproximadamente 0.3 %) en peso del acrilato fotocurable para aumentar la resolución durante la impresión. Dicho fotoabsorbente puede no ser necesario en algunas aplicaciones, tal como colado.

20 A continuación se agregó ácido acético 1M y la mezcla resultante se agitó durante 5 minutos (aunque alternativamente se pueden utilizar tiempos de entre 1 y 30 min).

Al igual que la muestra de SGM del Ejemplo 9, la muestra de SGB contiene dos fuentes diferentes de sílice líquida, así como una fuente sólida de sílice en menor cantidad y un precursor de óxido inorgánico secundario en forma de butóxido de circonio, con el fin de producir óxido de circonio en el cuerpo de vidrio sólido final.

25 De nuevo, como en el caso del SGM (Ejemplo 9), el régimen de tratamiento térmico se mejoró mediante el uso de un ciclo de 'secado' antes de la desaglutinación. Como en el caso anterior, puede emplearse un programa de secado lento o rápido con resultados similares. La muestra se coló, se polymerizó, se sometió a secado, a desaglutinación térmica y se sinterizó de acuerdo con uno de los dos programas siguientes:

Secado lento:		Secado rápido	
T [°C]	Permanencia [h]	T [°C]	Permanencia [h]
85	5	50	15
95	7	80	5
105	12	100	4
115	24	120	15
120	48		

Sinterización (la misma para ambos programas):

30

T inicial [°C]	Tendencia [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [min]
20	450	0.1	60

450	550	0.2	30
550	800	0.5	30
800	1030	0.8	60

Deseablemente, se espera que el cuerpo de vidrio de SGB exhiba un índice de refracción deseablemente mayor en comparación con el cuerpo de vidrio SGM carente de circonia.

AlBu:

5

Tabla 9. Composición de AlBu

Reactivos	% en peso
Ortosilicato de tetraetilo	18.6
Metacrilato de hidroxietilo	18.0
Fenoxietanol	7.1
tri-sec-butóxido de aluminio	9.7
Acetoacetato de etilo	3.0
Diacrilato de tetra(etilenglicol)	21.8
Aerosil OX 50	21.8

Para la preparación de la composición de ejemplo AlBu, el tri-sec-butóxido de aluminio se mezcló primero con acetoacetato de etilo y se agitó durante 10 minutos (aunque en otros ejemplos los tiempos de agitación se pueden elegir entre 1 y 15 minutos). El ortosilicato de tetraetilo (TEOS), el metacrilato de hidroxietilo, el fenoxietanol y el acrilato fotocurable se mezclaron por separado y se agitaron durante 5 minutos para proporcionar una composición bien mezclada. En otros ejemplos, la mezcla se puede realizar durante un periodo de tiempo adecuado de entre 1 y 10 minutos. A continuación, la mezcla de tri-sec-butóxido de aluminio y acetoacetato de etilo se agregó a la composición que incluía TEOS, y los dos líquidos se agitaron para crear un líquido homogéneo durante 5 minutos; de nuevo, en otros ejemplos, se pueden utilizar tiempos de mezclado de, por ejemplo, entre 1 y 10 minutos, según sea necesario para conseguir una mezcla homogénea.

A continuación, se agregó polvo de sílice coloidal (Aerosil OX 50) en 20 etapas (aunque el número de etapas puede estar, en otros ejemplos/realizaciones, de entre 1 y 50 etapas), se mezcló bien la solución resultante después de cada adición de polvo de sílice durante 5 minutos a una velocidad de 2,000 rpm con una mezcladora centrífuga planetaria, según fuera necesario, para crear una suspensión homogénea. En otras realizaciones, la mezcla también se puede realizar con un agitador mecánico o utilizando ultrasonidos. Se ha descubierto que aumentando el número de adiciones separadas de sílice sólida (en este caso hasta 50), y por tanto, introduciendo cantidades más pequeñas de sílice sólida en la etapa final, se puede conseguir una suspensión/solución más homogénea, con los consiguientes resultados beneficiosos que se observan entonces en el eventual cuerpo de vidrio sólido. En cualquiera de dichas realizaciones, la mezcla después de cada adición puede durar entre 1 y 15 minutos, por ejemplo, y se puede utilizar una velocidad de rotación de entre 200 y 2,000 rpm, según sea necesario.

Como en las composiciones descritas en los Ejemplos 9 y 10 anteriores, se utilizó óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina como fotoiniciador a una concentración típica del 2 % en peso en relación con el peso del compuesto fotocurable (diacrilato de tetra(etilenglicol)). En otros ejemplos, el fotoiniciador puede ser alternativamente 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona. Dichos fotoiniciadores se pueden utilizar en una cantidad desde 0.5 hasta 4 % en peso del acrilato fotocurable. Se agregó un fotoabsorbente en una concentración de entre 0.05 y 0.5 % (normalmente aproximadamente 0.3 %) en peso del acrilato fotocurable para aumentar la resolución durante la impresión. Dicho fotoabsorbente puede no ser necesario en algunas aplicaciones, tal como colado.

Antes de uso, la mezcla se puede desgasificar utilizando una mezcladora centrífuga planetaria a 2,000 rpm (o a cualquier velocidad adecuada entre 200 y 2,000 ppm) o una bomba de vacío.

35 La muestra AlBu contiene dos formas diferentes de sílice (sólida y líquida) en proporciones iguales, así como un precursor de óxido inorgánico secundario en forma de butóxido de aluminio, para producir óxido de aluminio en el cuerpo de vidrio sólido final.

Después de la mezcla adecuada, la muestra de AlBu se coló, se polimerizó, se sometió a secado, a desaglutinación térmica y se sinterizó de acuerdo con el siguiente programa:

Desaglutinación:

T inicial [°C]	T final [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [h]
20	700	0.1	3

5 Sinterización (la misma para ambos programas):

T inicial [°C]	T final [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [h]
20	1,500	15	10

De forma deseable, se espera que el cuerpo de vidrio AlBu tenga un índice de refracción mayor que una comparación similar que carece de óxido de aluminio.

ZrBu:

10 Tabla 10. Composición de ZrBu

Reactivos	% en peso
Ortosilicato de tetraetilo	19.0
Metacrilato de hidroxietilo	18.4
Fenoxietanol	7.3
Butóxido de circonio	9.9
Acetoacetato de etilo	0.8
Diacrilato de tetra(etilenglicol)	22.3
Aerosil OX 50	22.3

Para la preparación de la composición de ZrBu de ejemplo, primero se mezcló el butóxido de circonio con acetoacetato de etilo y se agitó durante 10 minutos (aunque se pueden seleccionar, por ejemplo, tiempos de mezcla entre 1 y 15 minutos). El ortosilicato de tetraetilo (TEOS), el metacrilato de hidroxietilo, el fenoxietanol y el acrilato fotocurable se

15 mezclaron por separado y se agitaron durante 5 minutos para obtener una composición bien mezclada. Se pueden utilizar alternativamente tiempos de mezclado más largos o más cortos, de entre 1 y 10 minutos, siempre que se consiga una composición bien mezclada. A continuación, la mezcla de butóxido de circonio y acetoacetato de etilo se agregó a la composición que incluía TEOS, y los dos líquidos se agitaron para crear un líquido homogéneo durante 5 minutos. En otros ejemplos y realizaciones, sin embargo, se puede seleccionar un tiempo de mezclado adecuado de

20 entre 1 y 10 minutos.

A continuación se agregó polvo de sílice coloidal (Aerosil OX 50) en 20 etapas, se mezcló bien la solución resultante después de cada adición de polvo de sílice durante 5 minutos a una velocidad de 2,000 RPM con una mezcladora centrífuga planetaria, con el fin de crear una suspensión homogénea. Se apreciará, sin embargo, que si no se consigue una mezcla homogénea bajo las condiciones seleccionadas se pueden utilizar, según sea necesario y/o conveniente,

25 números alternativos de adiciones (por ejemplo, entre 1 y 50 adiciones); tiempos alternativos de mezclado (por ejemplo, entre 1 y 10 minutos aproximadamente); y velocidades alternativas de mezclado (por ejemplo, entre 200 y 2,000 rpm aproximadamente). De hecho, se ha descubierto que al aumentar el número de adiciones separadas de sílice sólida (en este caso hasta 50), y por lo tanto, introducir cantidades más pequeñas de sílice sólida en la etapa final, se puede conseguir una suspensión/solución más homogénea, con los consiguientes resultados beneficiosos que luego se observan en el eventual cuerpo de vidrio sólido. En otras realizaciones, la mezcla también se puede realizar con un agitador mecánico o utilizando ultrasonidos.

30 Como para la composición AlBu anterior, se utilizó óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina como fotoiniciador a una concentración del 2 % en peso en relación con el peso del compuesto fotocurable (diacrilato de tetra(etilenglicol)). En otros ejemplos, el fotoiniciador puede ser alternativamente 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona. Dichos fotoiniciadores

se pueden utilizar en una cantidad desde 0.5 hasta 4 % en peso del acrilato fotocurable. En las realizaciones, se agregó un fotoabsorbente en una concentración de entre 0.05 y 0.5 % (normalmente aproximadamente 0.3 %) en peso del acrilato fotocurable para aumentar la resolución durante la impresión. Dicho fotoabsorbente puede no ser necesario en algunas aplicaciones, tal como colado.

- 5 Antes de uso, la mezcla se puede desgasificar utilizando una mezcladora centrífuga planetaria a cualquier velocidad adecuada entre, por ejemplo, 200 y 2,000 rpm. En este ejemplo, la desgasificación se realizó a una velocidad de revolución de 2,000 rpm. Como ya se ha indicado, se puede utilizar alternativamente una bomba de vacío.

- 10 La muestra de ZrBu contiene dos formas diferentes de sílice (sólida y líquida) en proporciones aprox. iguales, así como un precursor de óxido inorgánico secundario en forma de butóxido de circonio, para producir óxido de circonio en el cuerpo de vidrio sólido final.

Después de una mezcla adecuada, la muestra de ZrBu se coló, se polimerizó, se sometió a secado, a desaglutinación térmica y se sinterizó de acuerdo con el siguiente programa:

Desaglutinación:

T inicial [°C]	T final [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [h]
20	700	0.1	3

- 15 Sinterización (la misma para ambos programas):

T inicial [°C]	T final [°C]	Rampa [°C/min]	Permanencia [h]
20	1,500	15	10

De forma deseable, se espera que el cuerpo de vidrio de ZrBu tenga un índice de refracción mayor que una comparación similar que carece de óxido de circonio.

ZrBu1:

- 20 Tabla 11. Composición de ZrBu1

Reactivos	% en peso
Ortosilicato de tetraetilo	2.3
Metacrilato de hidroxietilo	31.5
Fenoxietanol	11.4
Butóxido de circonio	4.7
Acetoacetato de etilo	0.4
diacrilato de tetra(etilenglicol)	3.4
Aerosil OX 50	46.3

A pesar de las diferentes cantidades, la muestra ZrBu1 incluye los mismos componentes que la muestra ZrBu anterior, y se produjo utilizando esencialmente la misma metodología que la descrita para el ZrBu anterior.

- 25 La Figura 8 muestra un cuerpo sólido de vidrio de ZrBu1, lo que demuestra que se pueden producir cuerpos sólidos de vidrio multicomponente transparentes que tienen un índice de refracción deseablemente alto.

- Con referencia a la Figura 9B, el Ejemplo 10 demuestra los beneficios de la invención, es decir, en la formación de cuerpos de vidrio sólidos y transparentes a partir de composiciones polimerizables basadas en mezclas de fuentes de sílice tanto líquidas como sólidas en un amplio rango de proporciones relativas. Como se representa en la figura, las composiciones beneficiosas de la invención pueden tener una carga de sílice sólida relativamente alta junto con una carga de sílice líquida relativamente baja (por ejemplo la muestra de ZrBu1); pueden tener una carga de sílice sólida relativamente baja junto con una carga de sílice líquida relativamente alta (por ejemplo la muestra de SGB); o pueden

tener una carga más igual de sílice sólida y sílice líquida (por ejemplo las muestras ZrBu y AlBu), junto con una proporción deseada de un óxido de metal secundario u metaloide. De este modo, la composición del vidrio se puede ajustar para conseguir propiedades fisicoquímicas ventajosas en forma líquida, como una viscosidad adecuada para la plataforma de fabricación aditiva apropiada; así como propiedades físicas ventajosas en forma de vidrio sólido, tal como un índice de refracción o un valor de transparencia beneficiosos, etc.

5 Los Ejemplos anteriores también demuestran otras características ventajosas y beneficios técnicos de la invención, tal como en relación con los factores medioambientales y la sostenibilidad para el uso de composiciones a base de agua, y el ahorro de energía, por ejemplo, a través de la posibilidad de ciclos de calentamiento rápidos.

10 Aunque se han descrito realizaciones específicas, sería evidente para el experto que son posibles modificaciones y variaciones sin apartarse del espíritu y el alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas. Como tales, las reivindicaciones anexas pretenden abarcar dichas variaciones. Además, sería evidente para el experto que muchas características descritas en relación con realizaciones particulares son combinables y están previstas para su combinación con características descritas en relación con otras realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un cuerpo sólido de vidrio que comprende:
 proporcionar una composición polimerizable que comprende:
 una composición líquida que comprende uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s);
 5 y
 una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida;
 curar la composición polimerizable para obtener un cuerpo curado;
 10 someter el cuerpo curado a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos del cuerpo curado; y
 someter el cuerpo curado a sinterización para obtener un cuerpo sólido de vidrio, opcionalmente vidrio de sílice;
 15 en el que el uno o más compuesto(s) polimerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto organosilílico como una segunda fuente de sílice para aumentar de esta manera la carga de sílice del cuerpo curado antes de la sinterización, en el que el(los) compuesto(s) organosilílico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio.
2. El método de la Reivindicación 1, en el que el curado de la composición polimerizable se realiza al suministrar energía a la composición y/o al poner en contacto la composición polimerizable con un agente de curado químico; y/o en el que el curado de la composición se realiza al proporcionar energía térmica o radiación electromagnética, y/o en el que la composición es fotopolimerizable.
- 20 3. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el cuerpo curado antes de la sinterización tiene una carga de sílice de al menos 55 % en peso o preferiblemente de al menos 60 % en peso; y/o en el que la pérdida de peso entre el cuerpo curado y el cuerpo sólido de vidrio de sílice es de al menos 50 % en peso.
- 25 4. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende al menos un compuesto orgánico polimerizable y/o al menos un compuesto orgánico curable; opcionalmente en el que el compuesto orgánico curable es un diacrilato, triacrilato, tetraacrilato o mezcla de diacrilatos y/o triacrilatos y/o tetraacrilatos.
5. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el polímero precerámico a base de silicio es un polisiloxano, un polisilazano o un policarbosilano; y/o en el que el polímero precerámico a base de sílice es un metilfenil-polisiloxano.
- 30 6. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que el alcóxido de silicio se elige de uno o más de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), metiltrietoxsilano, metildietoxsilano y ortosilicato de tetrametilo.
7. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la solución comprende un polímero precerámico a base de silicio curable y/o un alcóxido de silicio curable; opcionalmente en el que el polímero precerámico a base de silicio curable es un polisiloxano; preferiblemente un acrilato de silicona, un metacrilato de silicona o un siloxano fotocurable.
- 35 8. El método de la Reivindicación 7, en el que la solución comprende un polímero precerámico a base de silicio curable y opcionalmente un polímero o monómero orgánico curable.
9. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la composición comprende un solvente orgánico que es líquido a la temperatura de operación; opcionalmente en el que el solvente orgánico se selecciona de tolueno, fenoxietanol, isopropanol, alcohol bencílico; preferiblemente en el que el solvente orgánico es fenoxietanol.
- 40 10. El método de cualquier reivindicación precedente, que comprende además moldear el cuerpo curado antes o durante el curado; opcionalmente
 (i) en el que el cuerpo curado se moldea antes del curado mediante colado; o
 (ii) en el que el cuerpo curado se moldea durante el curado mediante polimerización selectiva o moldeado y curado simultáneos; opcionalmente utilizando una técnica seleccionada de escritura directa por inyección de tinta o estereolitografía.
- 45 11. El método de cualquier reivindicación precedente, en el que la composición polimerizable comprende uno o más de: propóxido de circonio, butóxido de circonio, etóxido de germanio, tri-sec-butóxido de aluminio, butóxido de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, acetato de bario, metóxido de zinc e isopropóxido de zinc, etóxido de boro, butóxido de boro, etóxido de fósforo, butóxido de fósforo, hidrato de acetato de lantano, y etóxido de lantano.
12. Una composición polimerizable para la producción de cuerpos sólidos de vidrio, la composición comprende:

una composición líquida que comprende uno o más compuesto(s) polímerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s); y

una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida;

5 en la que el uno o más compuesto(s) polímerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto organosilílico como una segunda fuente de sílice, en el que el(los) compuesto(s) organosilílico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio.

10 13. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, o la composición polímerizable de la Reivindicación 12, en el que la composición polímerizable comprende además un precursor de óxido de metal o metaloide de un metal o metaloide seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn, B, P y La; preferiblemente en el que el metal o metaloide es Zr, Al y/o Ge.

14. El método de cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11 o 13, o la composición polímerizable de la Reivindicación 12 o 13, en el que la composición polímerizable comprende:

15 (i) hasta 20 % en peso de un precursor de óxido de metal o metaloide; tal como hasta 15 % en peso, hasta 10 % en peso o hasta 5 % en peso; y/o

(ii) un precursor de óxido de metal o metaloide en una cantidad suficiente para proporcionar hasta 10 % en peso, hasta 9 % en peso, hasta un 8 % en peso, hasta un 7 % en peso, hasta un 6 % en peso, hasta 5 % en peso o hasta 4 % en peso de un óxido de metal o metaloide de un metal o metaloide seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn, B, P y La.

20 15. Un método para producir un cuerpo sólido moldeado de vidrio mediante fabricación aditiva, el método comprende: proporcionar una composición polímerizable que comprende:

una composición líquida que comprende uno o más compuesto(s) polímerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s); y

25 una fuente sólida de sílice como partículas de sílice coloidal, micropartículas de vidrio de sílice y/o nanopartículas de vidrio de sílice dispersas en la composición líquida;

en el que el uno o más compuesto(s) polímerizable(s) al menos parcialmente orgánico(s) comprende(n) al menos un compuesto organosilílico como una segunda fuente de sílice, en el que el (los) compuesto(s) organosilílico(s) se elige(n) de polímeros/monómeros precerámicos a base de silicio y alcóxidos de silicio; y

curar selectivamente la composición para obtener un cuerpo curado que tiene un moldeado deseado;

30 someter la composición curada a una desaglutinación térmica para eliminar sustancialmente los componentes orgánicos en el cuerpo curado; y

someter la composición a sinterización para obtener un cuerpo sólido de vidrio, opcionalmente vidrio de sílice;

opcionalmente en el que la composición polímerizable comprende además un precursor de óxido de metal o metaloide que comprende un metal o metaloide seleccionado del grupo que consiste en Al, Ti, Zr, Ge, Ba, Zn, B, P y La.

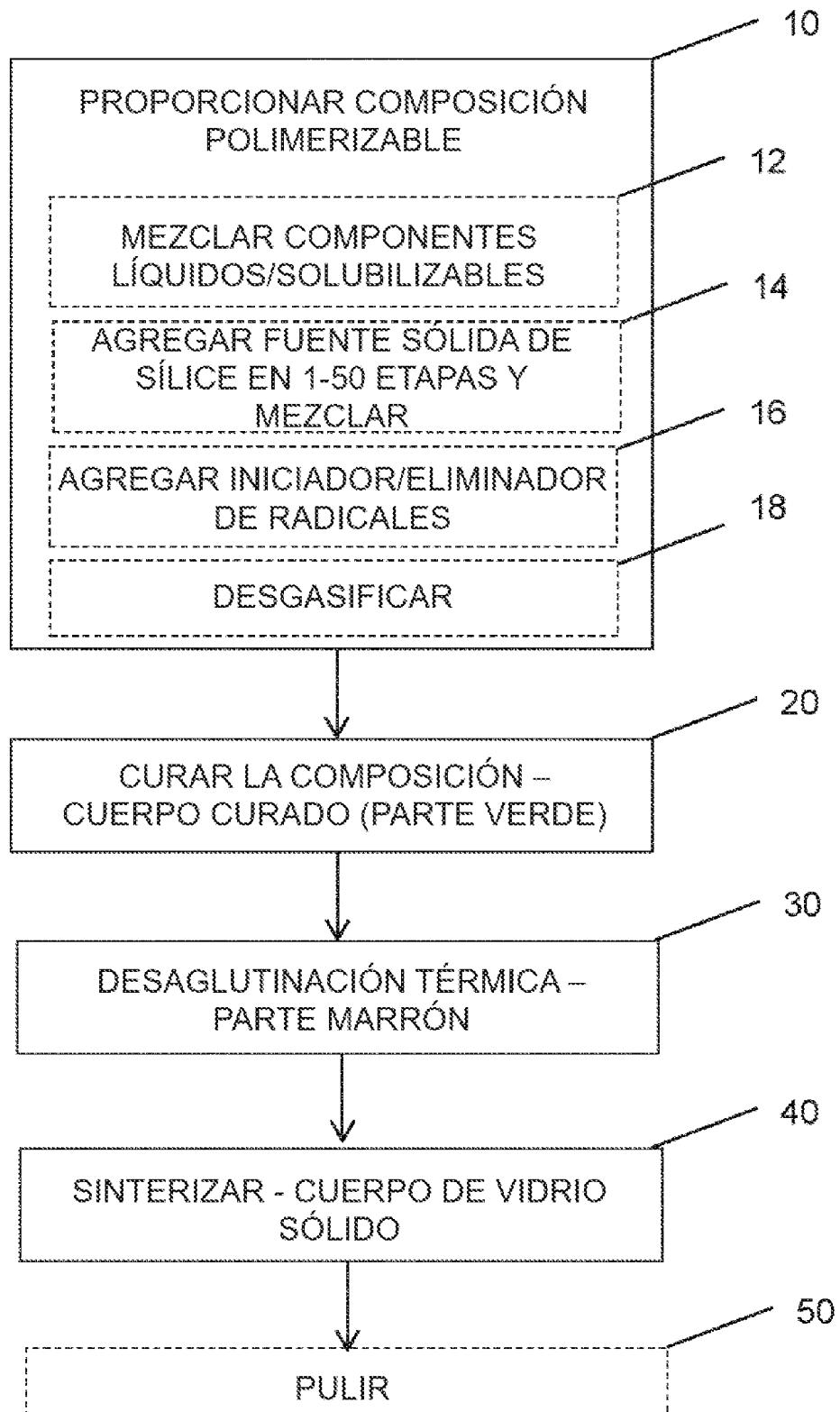


Figura 1

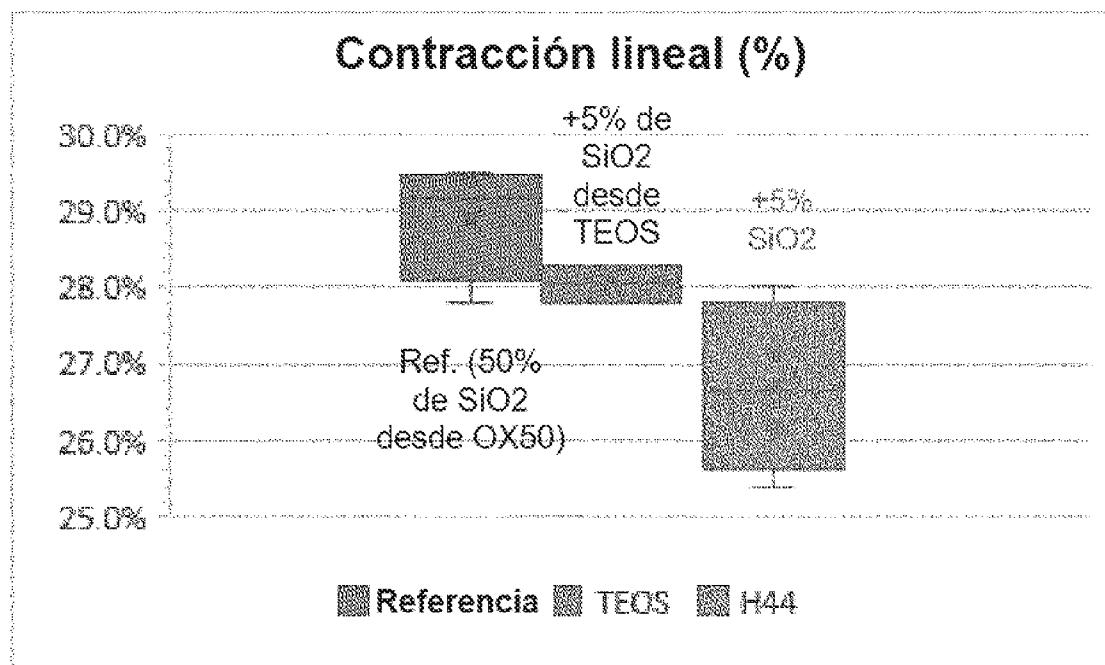


Figura 2A

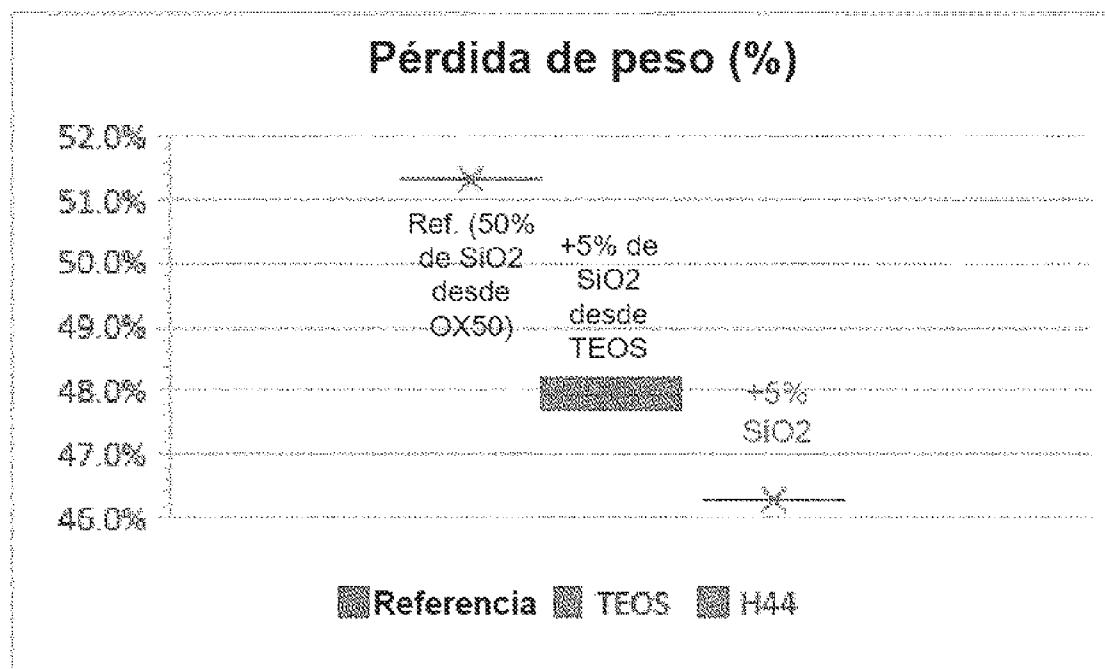


Figura 2B

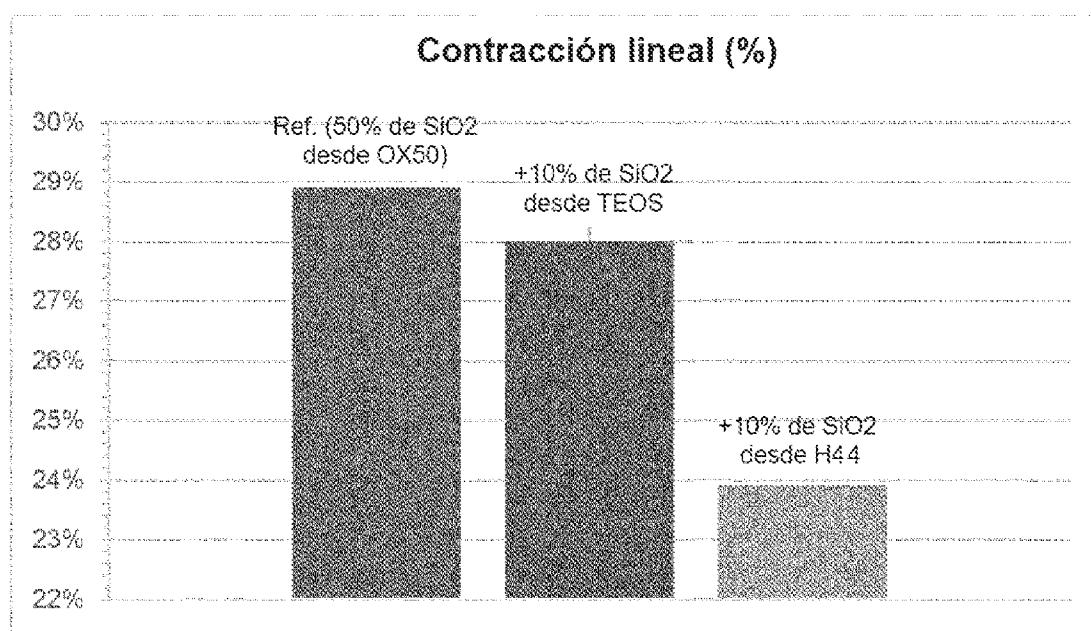


Figura 3A

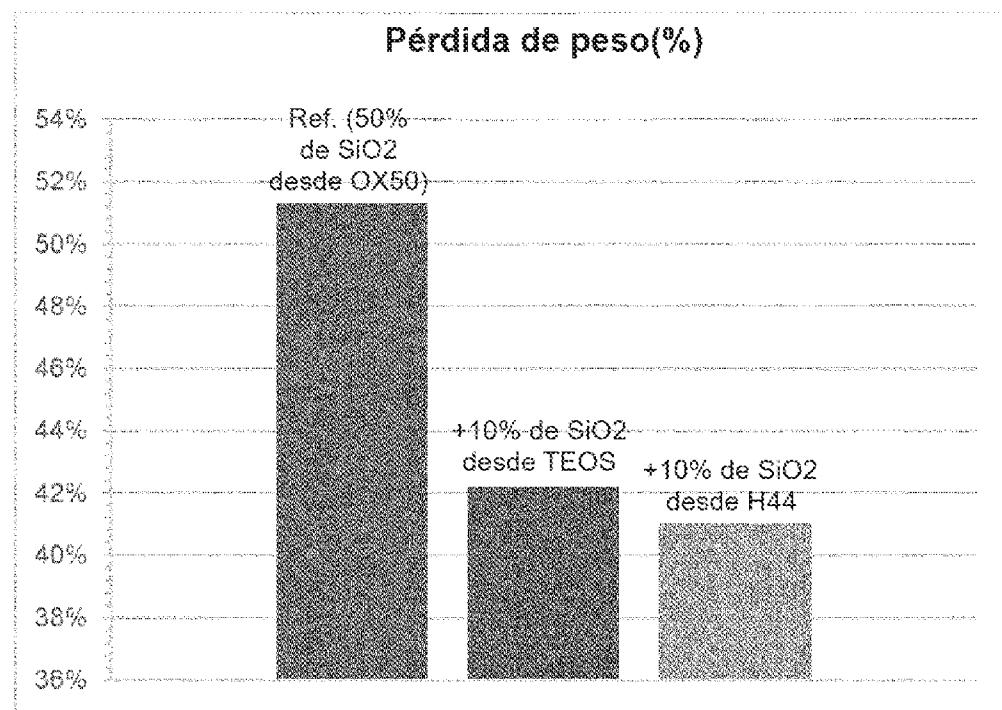


Figura 3B

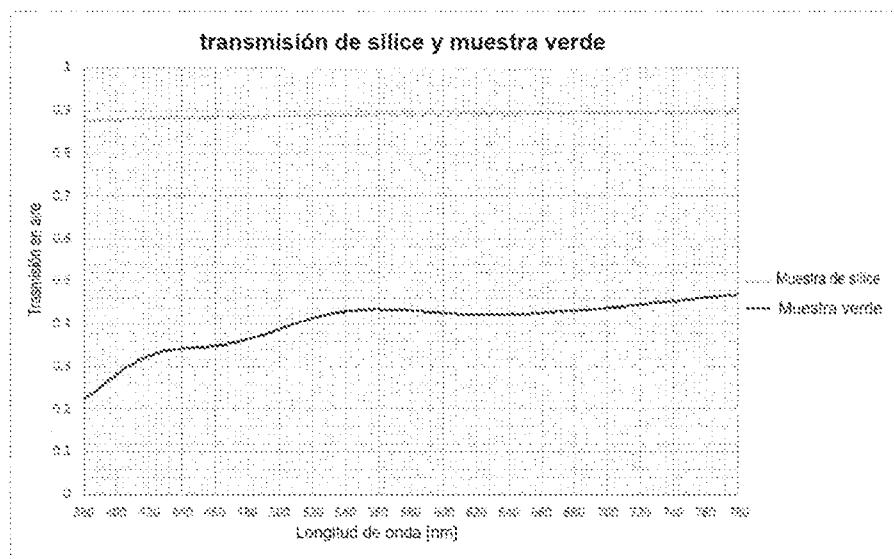


Figura 4

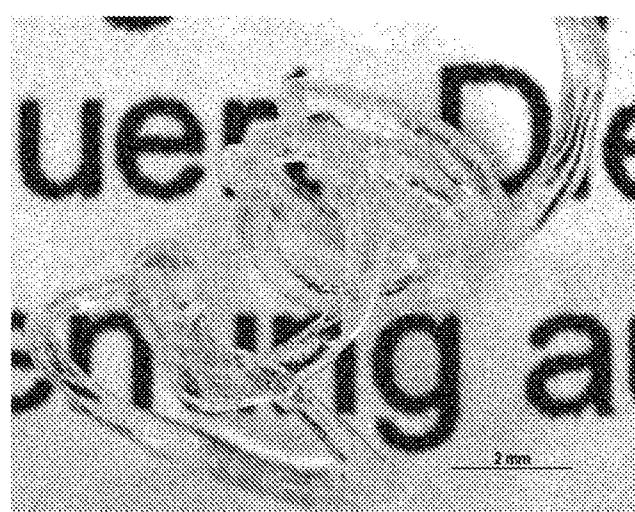


Figura 5A

ES 2 980 596 T3

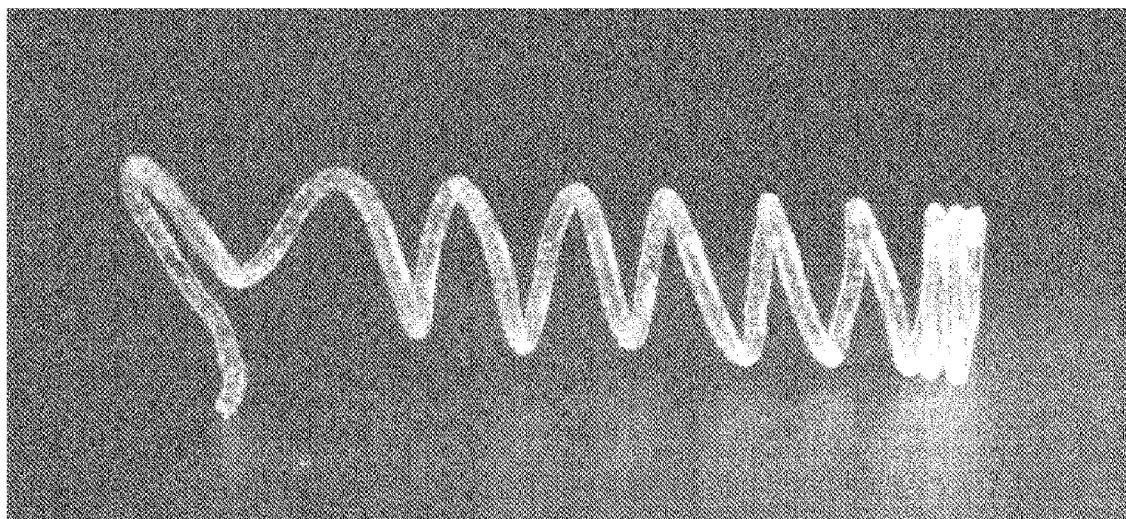


Figura 5B

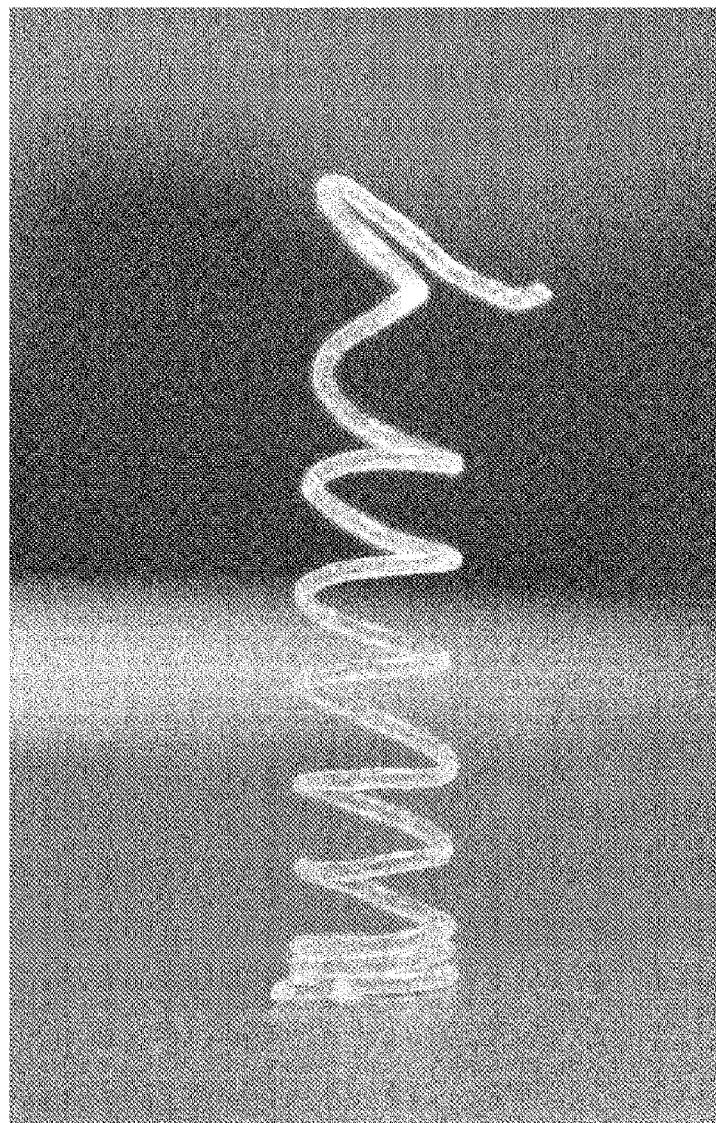


Figura 5C

ES 2 980 596 T3

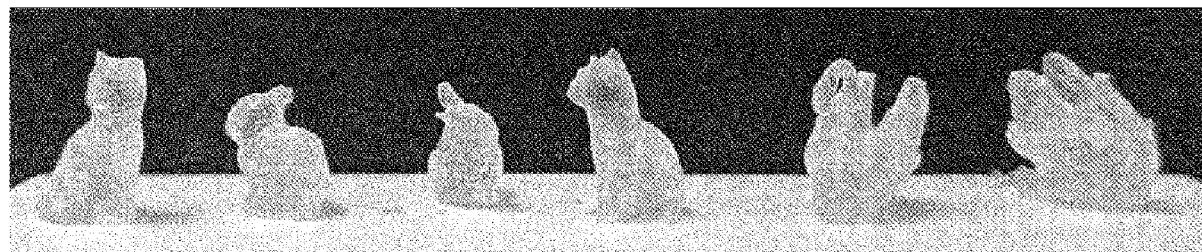


Figura 6A

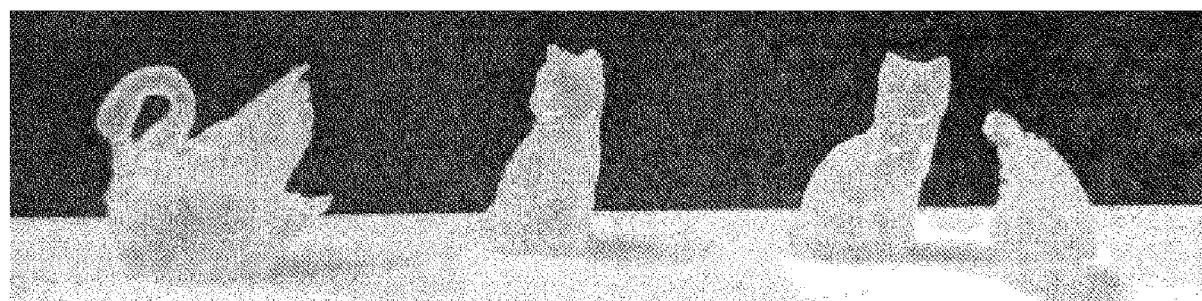


Figura 6B

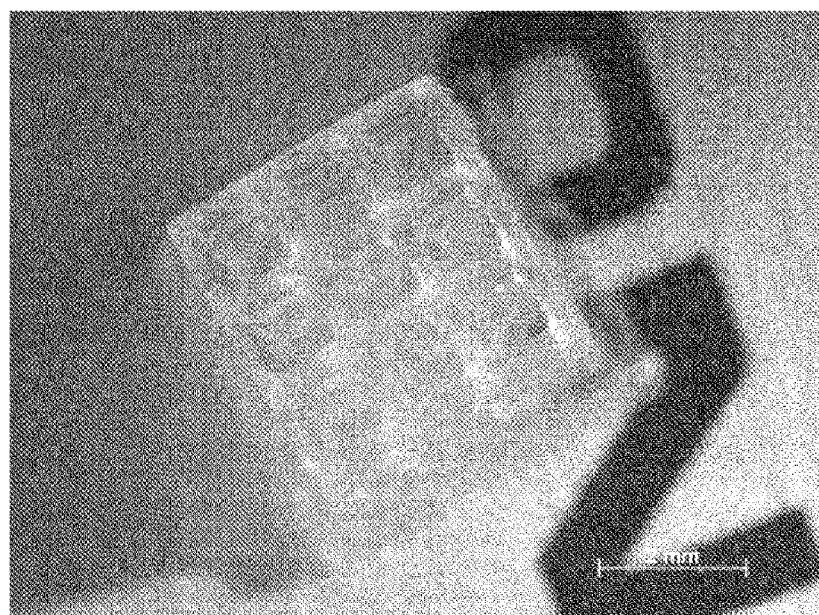


Figura 6C

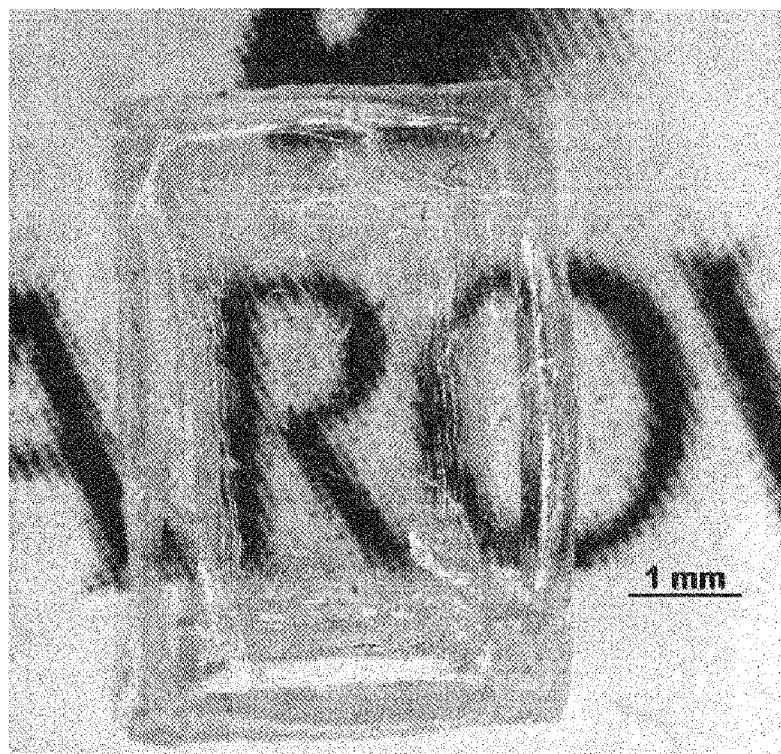


Figura 7A

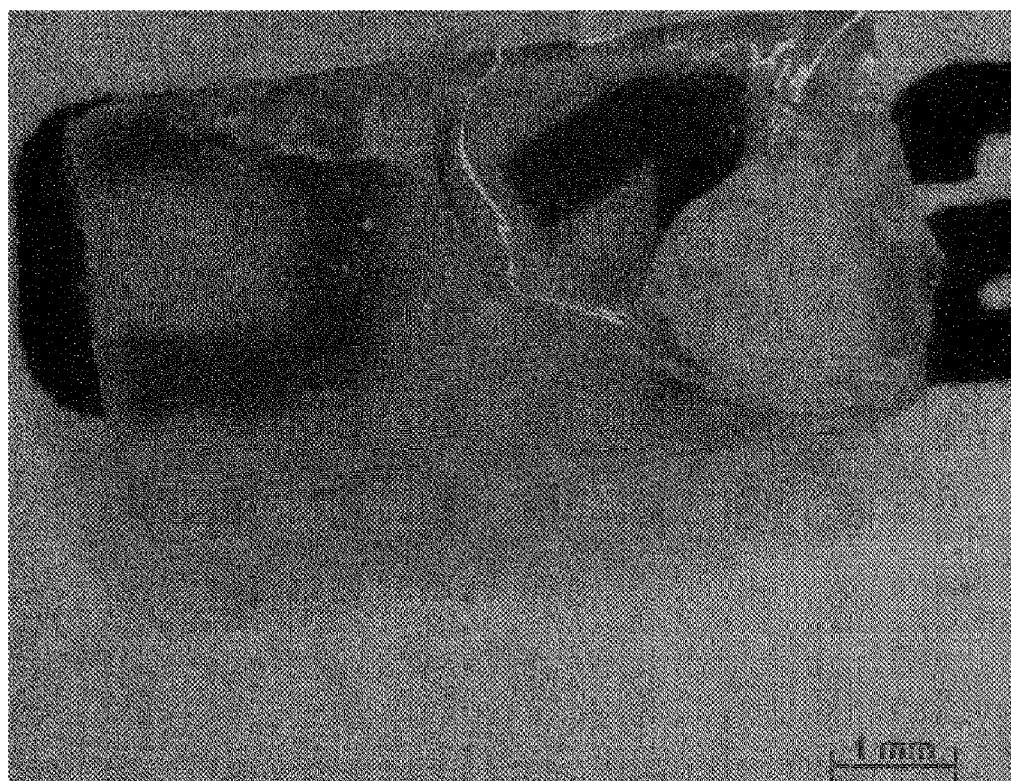


Figura 7B

ES 2 980 596 T3



Figura 8

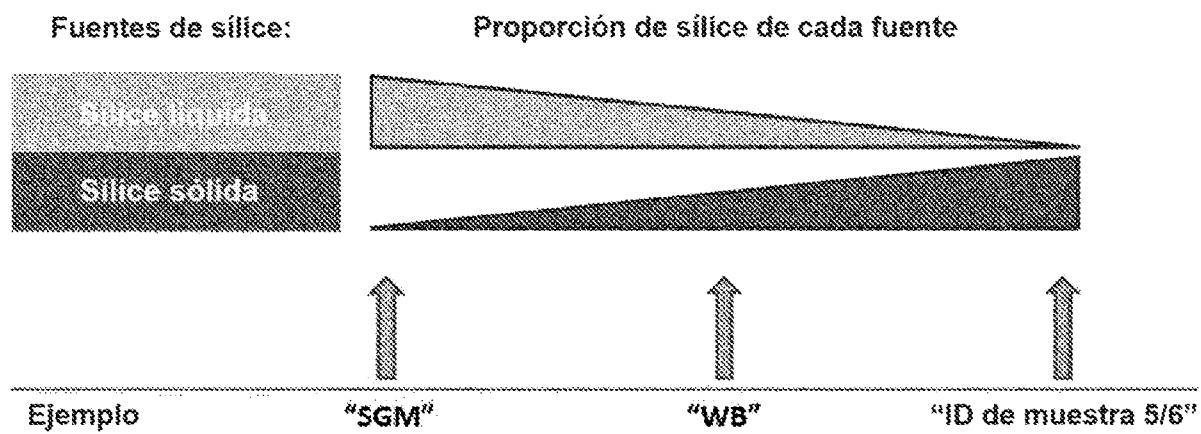


Figura 9A

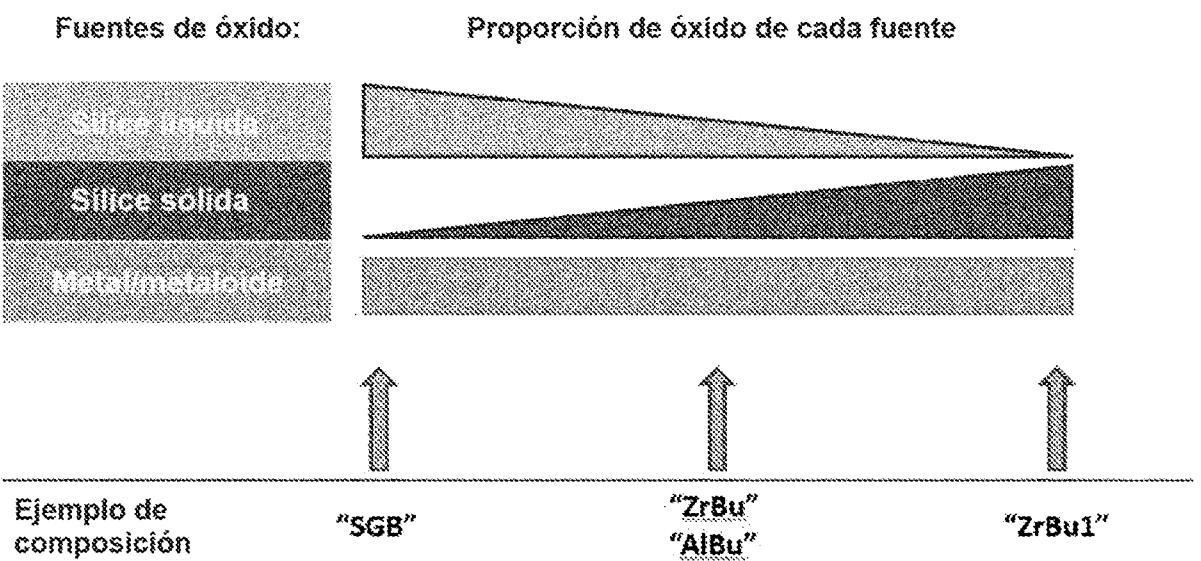


Figura 9B