



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 275 003**

51 Int. Cl.:
C03C 25/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02770055 .8**

86 Fecha de presentación : **24.07.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1409428**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Fibra mineral provista de un revestimiento mesoporoso.**

30 Prioridad: **25.07.2001 FR 01 09902**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

73 Titular/es: **Saint-Gobain Quartz S.A.S.**
18, avenue d'Alsace
92400 Courbevoie, FR
Saint-Gobain Vetrotex France S.A.

72 Inventor/es: **Maquin, Bertrand;**
Jacquioid, Catherine;
Lefevre, Didier;
Marchal, Arnaud y
Larlus, Olivier

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 275 003 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

Fibra mineral provista de un revestimiento mesoporoso.

5 La presente invención se refiere a la creación, sobre fibras minerales, de recubrimientos minerales que presentan poros de dimensiones seleccionadas en el ámbito de 0,2 a 50 nm; de aquí en adelante en la descripción el término “microporoso” se refiere a dimensiones de poros de 0,2 a 2 nm y el término “mesoporoso” con dimensiones de poros de 2 a 50 nm. Estas fibras con superficie específica así aumentada son susceptibles de constituir excelentes soportes de catalizadores o elementos adsorbentes, en particular, en el ámbito del tratamiento o de la filtración de los efluentes líquidos o gaseosos.

10 Su actividad catalítica o fotocatalítica puede proceder de distintas formas modificadas de la sílice mesoporosa: inserción de elementos de transición en su red de sílice para la oxidación de las olefinas, inserción de aluminio en vista de una catálisis ácida para el craqueo de hidrocarburos por ejemplo, inclusión de clusters metálicos de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu o Fe, o de sus óxidos, TiO_2 para la fotocatalisis.

15 En el ámbito de la filtración de los metales pesados, la funcionalización de los sitios de superficie por grupos tiol permite obtener excelentes rendimientos. Estas fibras se pueden también utilizar para descontaminar efluentes de compuestos tales como los arsenatos.

20 Se pueden también citar como ejemplos de aplicación de las reacciones de catálisis destinadas a disminuir la tasa de restos no quemados (CO) y también la tasa de los NO_x y de los SO_x en la combustión del propano, el atrapamiento de polvo más o menos fino presente en un gas, reacciones de catálisis que se producen a temperaturas tan elevadas como 600 a 900°C, en particular, en el ámbito del tratamiento de los gases calientes industriales, la desodorización en dispositivos de ventilación, calefacción, de salas blancas y de habitáculos de vehículos de transporte.

25 Ya se conocen, por otra parte, materiales en polvo o granulados comercializados por la sociedad Mobil bajo la denominación M41 S, que presenta poros de dimensiones superiores a 1,5 nm (dimensión máxima en las zeolitas). Estos materiales son muy buscados en el ámbito de la catálisis. Su muy alta superficie específica, la monodispersidad de los tamaños de poro y la baja tortuosidad de su red porosa garantizan en efecto respectivamente una alta actividad, una alta selectividad y una difusión rápida de las especies en el interior de los poros. La dimensión relativamente importante de sus poros los vuelven especialmente adaptados a la catálisis que pone en juego los compuestos de gran tamaño.

30 La solicitud de patente europea nº 1.044.935 describe la creación de poros directamente sobre fibras de vidrio por un procedimiento sustractivo tal como un ataque de ácido; el documento de la patente internacional nº WO-99/37705 menciona la fiabilidad de composiciones con vista de obtener fibras porosas en su masa. Estos dos tipos de fibras relativamente quebradizas y friables, de una cohesión perfectible, presentan propiedades mecánicas limitadas.

35 La patente de EE.UU. nº 5.834.114 describe el recubrimiento de fibras de vidrio por una resina fenólica, el endurecimiento de ésta después de la creación de poros en el revestimiento constituido por la resina, por carbonización de éste. Este documento no precisa de que manera el control de los parámetros de la carbonización permite regular más o menos la dimensión de los poros obtenidos. Además, dada la naturaleza del revestimiento poroso y su procedimiento de obtención, se puede esperar una resistencia mecánica, en particular, una resistencia a la abrasión insuficiente para las aplicaciones en las cuales las fibras tienen que sufrir además una fricción, por ejemplo.

40 En consecuencia, la invención se refiere a fibras de superficie mesoporosa que pueden ser puestas bajo una forma de alta resistencia mecánica, tal como una manta, una tela, un tejido, un fieltro u otro, en los cuales las fibras se asocian cuando proceda a un agente aglutinante. Tiene más concretamente por objeto poner a disposición de tales productos de transformación de fibras cuya superficie específica este aumentada tal como se requiere por las solicitudes en cuestión mencionadas anteriormente, cuya alta resistencia mecánica así como mesoporosidad persisten durante un largo tiempo, incluso en condiciones de utilización exigentes de tensiones mecánicas, de abrasión, de altas temperaturas, de corrosión, de distintos ataques químicos, y que sean inertes frente a agentes activos, catalizadores u otros, susceptibles de ser insertados, o incluso injertados en los poros.

45 A tal efecto, la invención tiene por objeto una fibra mineral provista de un recubrimiento mesoporoso esencialmente mineral. Así se combinan las excelentes propiedades mecánicas inherentes a las fibras minerales y la resistencia mecánica y química proporcionada por el carácter esencialmente mineral del revestimiento poroso, el hecho de que la fibra y su revestimiento sean ambos minerales y además sean de naturaleza que favorezca la adhesión del segundo sobre el primero. Es fácilmente comprensible que estas calidades serán idealmente aprovechables en las aplicaciones en las cuales un flujo gaseoso o líquido eventualmente cargado de partículas sólidas de pesos distintos entre en contacto con el material fibroso a una presión relativamente importante.

50 Según modos de realización preferidos, la fibra de la invención está constituida de un vidrio o de sílice.

55 El revestimiento mesoporoso está a base de al menos un compuesto de uno al menos de los elementos: Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe y Mo, cuando proceda en enlace covalente con elementos tales como O, S, N, C o similar.

ES 2 275 003 T3

La invención tiene por otra parte por objeto un producto que comprende fibras tales como se describen anterior y eventualmente un constituyente orgánico del tipo de un agente aglutinante, de superficie específica al menos igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$, en particular, al menos igual a $30 \text{ m}^2/\text{g}$. Las superficies específicas se extraen de medidas de isothermas de adsorción de N_2 a la temperatura del nitrógeno líquido y se calculan según el modelo BET. De manera más adecuada, este producto se encuentra bajo la forma de una manta, de una tela, de un fieltro, de una lana, de fibras cortadas, de un hilo continuo, en particular, enrollado, o de un tejido.

Otro objeto de la invención reside en un procedimiento de creación de un revestimiento mesoporoso sobre fibras con el fin de obtener un producto tal como se describe anteriormente. Este procedimiento comprende:

- la puesta en contacto de las fibras con una composición de grupos orgánicos de ensamblaje y de al menos un precursor del material que constituye el revestimiento mesoporoso,
- La polimerización o la precipitación y el crecimiento de las moléculas del precursor alrededor de los grupos orgánicos de ensamblaje, luego
- la eliminación de los grupos orgánicos de ensamblaje.

Según un modo de realización interesante y representado en el ejemplo 4 siguiente, se emplea sucesivamente una temperatura de nucleación (formación de los cristales) de 90 a 150°C , luego una temperatura de crecimiento cristalino de 150 a 190°C .

Otros objetos de la invención son las aplicaciones de la fibra revestida en catálisis, fotocatalisis, en la filtración y el tratamiento de gas o líquidos, así como su utilización a alta temperatura, es decir, hasta 900°C al menos, aplicaciones y utilización mencionadas en detalles en la parte introductiva de esta solicitud. En particular, se debe destacar la resistencia notable de la fibra de la invención a temperatura elevada.

La invención es ilustrada por la descripción siguiente de ejemplos de realización.

Ejemplo 1

Se somete una tela de fibras de vidrio al tratamiento que se describe a continuación. Esta tela puede ser definida por un contenido ponderal del 3% de almidón, un diámetro medio de las fibras de $12 \mu\text{m}$, una superficie específica inferior de $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ y la composición siguiente de las fibras, expresada en porcentajes ponderales:

- SiO_2 : 66,02
- Al_2O_3 : 3,4
- CaO : 7
- MgO : 2,95
- Na_2O : 15,85
- K_2O : 0,7
- B_2O_3 : 4,5
- TiO_2 : 0,17
- Fe_2O_3 : 0,17
- SO_3 : 0,25.

Se reviste una banda de la tela, de 40 cm de ancho de una solución por pulverización o inmersión, en continuo. La solución contiene, para 1 mol de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ -tetraetoxisilano, TEOS en abreviado-, 10 moles de agua a pH 2 (ajustado por HCl), 40 moles de etanol a 96% y x moles de un copolímero bloque polioxietileno-polioxipropileno, comercializado por la sociedad BASF bajo la marca registrada Pluronic PE 6200.

Después de esta pulverización o inmersión, la tela pasa por una estufa a 200°C en línea durante 10 minutos.

La tela se somete a continuación a un tratamiento térmico que comprende:

- un aumento de la temperatura del ambiente a 175°C a una velocidad de $350^\circ\text{C}/\text{h}$,
- una meseta de 2 horas a 175°C ,

ES 2 275 003 T3

- un aumento de la temperatura de 175 a 400°C a razón de 50°C/h, y
- un mantenimiento a 400°C durante 12 h.

5 Este tratamiento térmico está destinado a eliminar a los grupos orgánicos de ensamblaje constituidos por el copolímero bloque y alrededor de los cuales se efectuó la polimerización del TEOS precursor de sílice. Esta eliminación deja lugar a una red porosa.

El tratamiento térmico tiene como otro efecto eliminar el almidón presente inicialmente en la tela.

10 Se evalúa el porcentaje ponderal de revestimiento depositado con respecto al peso inicial de tela disminuido del peso inicial de almidón, la superficie específica de la tela (según el método descrito anteriormente) así tratado así como el diámetro medio de los poros, según el método de las isotermas de desorción según el modelo BJH. Los resultados se recogen a continuación en las tablas siguientes, en las cuales x designa el número de moles de copolímero bloque
15 presentes en la solución de tratamiento para un mol de TEOS.

TABLA 1

Inmersión

X	0,123	0,171	0,245
% de revestimiento	10,6	10,4	11,2
Superficie específica (m ² /g)	38	45	37
Diámetro de poros (nm)	3,6	3,2	3,2

TABLA 2

Pulverización

X	0,016	0,049
% de revestimiento	4,9	11,7
Superficie específica (m ² /g)	48	48
Diámetro de poros (nm)	2	3 a 4

Ejemplo 2

45 Se trata de una muestra de fieltro de sílice de 2 m x 0,4 m, de menos de 0,3 m²/g de superficie específica, por la solución descrita en el ejemplo anterior en la cual x es igual a 0,082.

La muestra, arrastrada por una cinta transportadora a una velocidad de 30 m/h, se somete sucesivamente a una inmersión en la solución, a una succión a través de la banda por depresión de 150 mm de agua para una primer muestra, respectivamente más de 220 mm de agua para una segunda muestra luego a un paso por estufa a 230°C
50 destinado a evaporar los disolventes.

Se calcina a continuación la muestra según el mismo ciclo térmico que se describe en el ejemplo 1 con el fin de eliminar los grupos orgánicos de ensamblaje para formar la red porosa tal como se explica anteriormente.

55 Se mide la toma de peso de las muestras antes y después de la calcinación; los resultados se recogen a continuación en la tabla 3.

TABLA 3

Toma de peso en %

	Primera muestra	Segunda muestra
Antes de la calcinación	13	16
Después de la calcinación	7	14

ES 2 275 003 T3

Se evalúa la superficie específica por el mismo método que anteriormente: 86 m²/g y 87 m²/g para el primero, respectivamente la segunda muestra. En el mismo orden, los radios de poros medianos son de 6,7 respectivamente 6,8 nm. La distribución de las superficies específicas en función de los radios de poros se recoge a continuación en la tabla siguiente. A% designa la proporción de superficie específica asociada al ámbito de radios de poros indicado.

TABLA 4

Distribución de las superficies específicas en función de los radios de los poros

De (nm)	A (nm)	Primera muestra A%	Segunda muestra A%
0	1,5	5,7	3,6
1,5	3	54,0	41,7
3	5	29,4	36,4
5	10	8,4	14,3
10	50	1,6	2,0

Ejemplo 3

(Comparativo)

Se trata una tela de fibras textiles de 15 μ m de diámetro, de vidrio de composición siguiente, expresada en porcentajes ponderales:

- SiO₂: 55,8
- Al₂O₃: 13
- CaO: 23
- MgO: 0,3
- Na₂O: 0,5
- K₂O: 0, 3
- B₂O₃: 6,2
- TiO₂: 0,11
- Fe₂O₃: 0,12
- SO₃: 0,57.

Esta tela por otro lado se caracteriza por una superficie específica inferior a 0,2 m²/g.

Se prepara una composición, denominada gel E, y que comprende en moles:

- 5 TPAOH (hidróxido de tetra-n-propilamonio);
- 25 SiO₂;
- 420 H₂O.

Para ello, se mezclan 10,015 g de una mezcla de 30% en peso de sílice y el 70% en peso de agua comercializada por la sociedad Aldrich bajo la marca registrada Ludox HS-30 y 10,169 g de TPAOH a 20% en peso de agua.

A continuación, se sumerge en una cantidad de gel E anteriormente definido de tal manera que su peso sea 6 veces superior al de las fibras y se mantiene a 170°C durante 6 horas 30 minutos.

La eliminación de los grupos orgánicos de ensamblaje procedentes de TPAOH se efectúa aquí por calcinación flash: introducción y mantenimiento de la tela durante 2 horas en un horno calentado previamente a 480°C.

ES 2 275 003 T3

Se mide la superficie específica de la manera anteriormente precisada y se obtiene un valor de 140 m²/g. La casi totalidad de los poros formados en la sílice está en el ámbito de tamaños (diámetros) de poros de 3 a 8 Å, dimensiones que caracterizan una zeolita.

Se aísla una fibra de al menos 2 cm de longitud de la tela antes y después de la formación de su revestimiento poroso y se evalúa la Resistencia a la Tracción Unitaria, es decir se pega un extremo de cada fibra y se mide la fuerza de tracción necesaria para romperla. Eso permite determinar sobre dos conjuntos de fibras, antes y después del tratamiento, una remanencia mecánica media de 25%, que define un porcentaje de mantenimiento de las propiedades mecánicas.

Ejemplo 4

(Comparativo)

Se trata de una tela de fibras de vidrio con la misma superficie específica y la misma composición que en el ejemplo 3.

Se preparan dos soluciones con las composiciones molares siguientes:

- gel H (4 TPAOH: 25 SiO₂: 420 H₂O); y
- gel I (3 TPAOH: 25 SiO₂: 420 H₂O)

tal como se indica en el ejemplo 3 para el gel E.

Las composiciones y las fibras se ponen en contacto en una relación en peso composición/fibras igual a 6, en un primer tiempo a una temperatura relativamente baja (130°C) de nucleación, es decir, formación de los cristales, luego en un segundo momento a temperatura más elevada (170°C) a la cual tiene lugar la cristalización propiamente dicha, es decir, el crecimiento de los cristales.

Estas operaciones van seguidas, como en los ejemplos anteriores, de una eliminación de los grupos orgánicos de ensamblaje procedentes de TPAOH, por el tratamiento térmico siguiente: paso de la temperatura ambiente a 200°C en 30 min, meseta a 200°C durante 1 hora, aumento hasta 500°C en 2 horas y mantenimiento a esta temperatura durante 3 horas, luego enfriamiento a la temperatura ambiente por inercia.

Se evalúa la superficie específica de la manera anteriormente mencionada, y el porcentaje en peso de revestimiento formado por difracción de rayos X por patrones de revestimiento poroso/fibras por una parte, por las fibras tratadas según el ejemplo por otra parte, el cálculo del área de los picos con sustracción de la línea de base. Los resultados se recogen en la tabla siguiente.

TABLA 5

Gel	H	I	I	I	I
Nucleación	4 h-130°C	4 h-130°C	3 h-130°C	4 h-130°C	3 h-130°C
Cristalización	3 h-150°C	3 h-150°C	1 h-170°C	1 h-170°C	2 h-170°C
Espesor MEB	1,1 µm	3 µm	1 µm	2,7 µm	2,5 µm
Superficie específica (m ² /g)	35	107	30	93	84
Estado de las fibras	muy bueno	medio	bueno	medio	medio
% en peso de revestimiento	8,8-10	26,8-30,6	7,5-8,6	23,3-26,6	21-24

Los diámetros de poros están comprendidos en su casi totalidad entre 3 y 8 Å como en el ejemplo 3. Se constata que el empleo de una temperatura de nucleación y de una temperatura de cristalización tal como se describe anteriormente permite disminuir la duración de formación del revestimiento y de aumentar la adhesión del revestimiento poroso sobre la fibra. Se alcanzan valores elevados de superficies específicas.

Las remanencias mecánicas tales como se definen en el ejemplo 3 son de al menos 25% lo que permite prever una aplicación como zeolita en las condiciones de tensiones mecánicas más exigentes.

REIVINDICACIONES

1. Fibra mineral provista de un revestimiento mesoporoso de dimensión de poros de 2 a 50 nm, esencialmente mineral a base de al menos un compuesto de uno al menos de los elementos: Si, W, Sb, Ti, Zr, Ta, V, B, Pb, Mg, Al, Mn, Co, Ni, Sn, Zn, In, Fe y Mo.

2. Fibra según la reivindicación 1, constituida de un vidrio o de sílice.

3. Producto que comprende fibras según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 y eventualmente un constituyente orgánico tal como un agente aglutinante, con superficie específica al menos igual a 10 m²/g, en particular, al menos igual a 30 m²/g.

4. Producto según la reivindicación 3, en forma de una manta, de una tela, de un fieltro, de una lana, de fibras cortadas, de un hilo continuo, en particular, enrollado, o de un tejido.

5. Procedimiento de creación de un revestimiento mesoporoso sobre fibras con el fin de obtener un producto según la reivindicación 3 ó 4, que comprende:

- la puesta en contacto de las fibras con una composición de grupos orgánicos de ensamblaje y de al menos un precursor del material que constituye el revestimiento mesoporoso,
- la polimerización o la precipitación y el crecimiento de las moléculas del precursor alrededor de los grupos orgánicos de ensamblaje, luego
- la eliminación de los grupos orgánicos de ensamblaje.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual se emplean sucesivamente una temperatura de nucleación de 90 a 150°C, luego una temperatura de crecimiento cristalina de 150 a 190°C.

7. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, en la red mesoporosa a la cual se insertan algunos elementos de transición, para la oxidación de las olefinas.

8. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, en la red mesoporosa a la cual se inserta Al, en catálisis ácida, en particular, para el craqueo de hidrocarburos.

9. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, en la red mesoporosa a la cual se incluye clusters metálicos de Ni, Mo, Pd, Ag, Cu o Fe, o de sus óxidos, de TiO₂, en catálisis o fotocatalisis.

10. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, cuyos sitios de superficie se funcionalizan por grupos tiol, en la filtración de los metales pesados o la descontaminación de efluentes de arsenatos o similares.

11. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, en reacciones de catálisis destinadas a disminuir la tasa de restos no quemados de CO y/o la tasa de los NO_x y SO_x, en particular, en la combustión del propano.

12. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, para el atrapamiento de polvo en un gas.

13. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, para el tratamiento de los gases calientes industriales.

14. Aplicación de una fibra según la reivindicación 1, para la desodorización en dispositivos de ventilación, calefacción, de salas blancas y de habitáculos de vehículos de transporte u otros recintos.

15. Utilización de una fibra según la reivindicación 1, a temperatura elevada, en particular, hasta 900°C.