



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 324 593**

51 Int. Cl.:
C03C 1/00 (2006.01)
C01B 33/158 (2006.01)
C01B 33/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01943533 .8**
96 Fecha de presentación : **21.06.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1320515**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.06.2003**

54 Título: **Proceso sol-gel para la producción de geles secos de altas dimensiones y vidrios derivados.**

30 Prioridad: **10.07.2000 IT MI00A1546**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.08.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.08.2009

73 Titular/es: **Degussa Novara Technology S.p.A.**
Via Pisacane 7/B
20016 Pero, MI, IT

72 Inventor/es: **Costa, Lorenzo y**
Sparpaglione, Massimo

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 324 593 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).

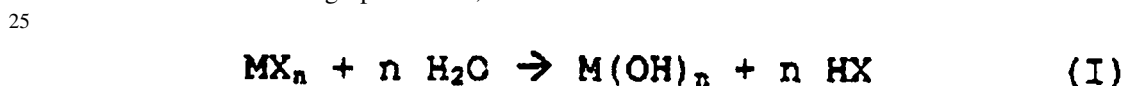
DESCRIPCIÓN

Proceso sol-gel para la producción de geles secos de altas dimensiones y vidrios derivados.

5 La presente invención trata de un proceso sol-gel para la producción de geles secos basados en óxido de silicio de altas dimensiones, que pueden compactarse obteniendo cuerpos vítreos o vitrocerámicos que tienen forma y composición química correspondientes; en lo sucesivo se hace referencia simplemente a los materiales y cuerpos vítreos o vitrocerámicos como vidrios o materiales semejantes a vidrio.

10 Como es sabido, por el nombre "sol-gel" se entiende una amplia gama de técnicas para la producción de geles secos, que pueden compactarse posiblemente para producir los cuerpos de vidrio correspondientes. Los geles secos pueden utilizarse como soportes para catálisis o en el campo del aislamiento térmico, mientras que los vidrios tienen muchas aplicaciones tecnológicas, en particular en el campo de la óptica. Los geles secos pueden obtenerse únicamente por la ruta sol-gel. Los vidrios se producen tradicionalmente por fusión de mezclas de polvos de composición adecuada y solidificación subsiguiente de la masa fundida. Contrariamente a las técnicas tradicionales, los procesos sol-gel parten de soluciones de precursores de los materiales deseados y evitan el paso por operaciones de fusión. Aunque la técnica permite una extensa gama de modificaciones, todos los procesos sol-gel tienen en común las fases siguientes:

- 20 - producción de una solución acuosa o hidro-alcohólica o, más frecuentemente, de una suspensión, de al menos un compuesto MX_n , definido generalmente como precursor, que contiene un catión M al menos trivalente y preferiblemente tetravalente, cuya formación de óxido vítreo se desea;
- hidrólisis, catalizada por ácidos o bases, del precursor (o precursores) en la solución o suspensión, con formación de grupos M-OH, como se muestra en la reacción:



30 La mezcla así obtenida, que puede ser una solución o una suspensión coloidal, se define como sol;

- policondensación de grupos M-OH de acuerdo con la reacción:



con formación de un polímero de tipo óxido, definido como gel, que llena el volumen total ocupado originalmente por la solución. Esta fase se define como gelificación;

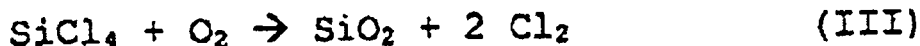
- 40 - secado del gel obteniéndose un gel seco formado por un cuerpo monolítico poroso, que tiene densidad aparente (peso dividido por el volumen geométrico del cuerpo monolítico) comprendida entre aproximadamente 1/20 y 1/3 de la densidad teórica del óxido no poroso correspondiente; el secado puede realizarse por evaporación controlada del disolvente, obteniéndose un cuerpo definido en el campo como "xerogel", o por extracción supercrítica del disolvente, obteniéndose un denominado "aerogel"; como se ha indicado arriba,
- 45 el gel seco puede encontrar aplicaciones industriales como tal, o bien puede someterse a densificación por tratamiento térmico, obteniéndose un cuerpo vítreo de densidad teórica.

50 Las técnicas sol-gel han sido estudiadas durante largo tiempo para reemplazar las técnicas tradicionales en la producción industrial de vidrios dado que, al permitir un mejor control de todos los parámetros del proceso, estas hacen posible la obtención de composiciones de mayor pureza o metastables, que no pueden obtenerse pasando por una fase de fusión.

55 Los procesos sol-gel para producción de cuerpos vítreos, sea de óxido de silicio exclusivamente o de óxidos mixtos, se describen en muchas patentes. Las patentes US-A-4324576 y US-A-5.076.980 describen procesos sol-gel en los cuales se emplean alcóxidos como precursores de los cationes cuya fracción de óxido se desea. En el caso común de la producción de cuerpos vítreos de óxido de silicio, los alcóxidos utilizados más comúnmente son tetrametoxiortosilano, $Si-(O-CH_3)_4$, al que se hace referencia generalmente en el campo como TMOS, y tetra-etoxiortosilano ($Si-(O-CH_2-CH_3)_4$), al que se hace referencia generalmente en el campo como TEOS. En estos procesos, la hidrólisis de los alcóxidos se lleva a cabo generalmente a valores de pH de aproximadamente 2-3, mientras que la gelificación debe tener lugar a valores de pH superiores a 5. Aunque las técnicas que parten de los alcóxidos son aquellas cuya realización es más fácil, éstas no han encontrado aplicación industrial extendida debido a las dificultades en la obtención de cuerpos vítreos de tamaño mediano o grande. De hecho, en este caso, el resultado de la gelificación es un polímero inorgánico con poros de dimensiones comprendidas en el campo de los nanómetros donde está contenido el disolvente de reacción. La extracción con disolvente es engorrosa debido a las fuerzas capilares extremadamente intensas ejercidas por el disolvente sobre las paredes de tales cuerpos diminutos, que conduce a menudo a la destrucción del gel seco. Además, los soles que se obtienen por esta ruta tienen baja concentración de silicio, dando como resultado cuerpos finales densos de dimensiones generalmente pequeñas. Finalmente, los alcóxidos son bastante costosos.

ES 2 324 593 T3

Con objeto de resolver los inconvenientes de las patentes anteriores, las patentes US-A-4.680.048, US-A-4.681.615, US-A-5.207.814 y la Solicitud de Patente Europea EP-A-586013 describen la adición de sílice al sol obtenido a partir de alcóxidos. La sílice puede ser de la clase pirogénica o coloidal. La sílice pirogénica es una forma de polvo de sílice extremadamente fino, con partículas de dimensiones de aproximadamente 10 nanómetros, producidas generalmente por combustión de tetracloruro de silicio de acuerdo con la reacción siguiente:



La sílice pirogénica es producida y vendida por diversas firmas, por ejemplo por Cabot Corp, bajo el nombre comercial "Cab-O-Sil", por Wacker Chemie GmbH bajo el nombre comercial "Wacker HDK" por Degussa Huls AG bajo el nombre comercial "Aerosil", por Dow Corning Corp., bajo el nombre comercial "D.C. Silica", y por PPG Corp bajo el nombre comercial "ARC Silica". La sílice coloidal se utiliza normalmente por precipitación a partir de una solución, y está disponible por ejemplo de Dupont bajo el nombre comercial "Ludox".

En estos procesos, se lleva a cabo también hidrólisis a valores de aproximadamente 2-3, y la gelificación se ve favorecida por la adición de un reactivo que aumenta el pH. Estos procesos, si bien resuelven el problema de la baja productividad de los procesos anteriores, implican todavía el uso de alcóxidos de coste alto y añaden una operación al proceso global. Además, con estos procesos, la microestructura del gel húmedo comprende asimismo poros extremadamente finos, por lo que en este caso el secado excesivo de los geles es engorroso y un porcentaje no despreciable de los geles secos así obtenidos exhiben grietas o roturas. La patente US-A-5.240.488 describe un proceso en el cual se forma un sol constituido exclusivamente por sílice que se mantiene a un pH muy alto (por ejemplo, pH 12, obtenido por adición de un exceso de hidróxido de tetrametilamonio) para estabilizar el mismo contra la gelificación brusca, y se añade al sol al menos un compuesto polímero y un polialcohol. El polímero es preferiblemente nitrogenado, y más preferiblemente es un polímero seleccionado entre poliamidas, polietiloxazolina, polimetiloxazolina y poliácridamida, mientras que el polialcohol es preferiblemente glicerol. Estos aditivos, que se eliminan luego durante los tratamientos térmicos subsiguientes, tienen la función de modificar la composición de la superficie interna de los poros aumentando con ello la resistencia del gel durante la fase de secado. De acuerdo con el proceso de esta patente, la hidrólisis del sol tiene lugar a un valor de pH básico, y la gelificación se provoca por la adición de un éster hidrolizable, por ejemplo formiato de metilo, que rebaja el pH hasta valores inferiores a 11 o incluso inferiores a 10. Este proceso es bastante complejo, y requiere el control fino de cierto número de parámetros, tales como la concentración de reactivos y la sincronización de las diferentes fases.

Por la lectura de las patentes citadas, y en particular la última, está claro que la fase más crítica en un proceso sol-gel es la gelificación. Durante esta fase, de hecho se forma la microestructura del gel, y como se ha indicado arriba la resistencia mecánica de un gel de este tipo y la posibilidad de someterlo a tratamiento subsiguiente de secado y densificación evitando que esto desarrolle tensiones o grietas dependen de esta microestructura y de la distribución de la porosidad en el gel.

Estos problemas son tanto peores cuanto mayor es el tamaño del gel seco a producir. En particular, está reconocido generalmente en este campo que los geles tridimensionales en los que cualquiera de las 3 dimensiones laterales excede de aproximadamente 2 cm son imposibles de producir en la práctica, aparte de la producción de muestras singulares y a escala de laboratorio. En lo que sigue, con la definición de geles de gran tamaño se entenderán geles que tienen las tres dimensiones laterales mayores que aproximadamente 2 cm.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso sol-gel que permite resolver los inconvenientes de la técnica anterior, y proporcionar en particular un proceso sol-gel que es sencillo y que permite la producción de eles de gran tamaño con rendimiento satisfactorio y a bajo coste, que pueden someterse luego a tratamientos de densificación para la producción de los cuerpos vítreos correspondientes.

Este objeto se consigue de acuerdo con la presente invención con un proceso sol-gel que comprende las operaciones de:

- preparación de una composición A que comprende sílice pirogénica y una solución acuosa de un ácido, tal que la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en la composición A es igual o menor que 20 y su pH es igual o menor que 1,5;
- preparación de una composición B que comprende sílice y una solución acuosa de una base que no contiene cationes metálicos, tal que la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en la composición B está comprendida entre 6 y 40 y su pH está comprendido entre 10,5 y 13;
- formación de una composición C por mezcla de la composición A y la composición B en tal proporción que la relación molar entre la sílice de la composición A y la sílice de la composición B está comprendida entre aproximadamente 1:2 y 3:1, el pH de la composición C está comprendido entre 1 y 5 y la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ está comprendida entre aproximadamente 5 y 15;
- permisión de la gelificación de la composición C;

ES 2 324 593 T3

- sustitución del agua presente en los poros del gel y en el recipiente en el que está contenido el gel con un líquido aprótico miscible con el agua;
- secado del gel por evaporación o extracción supercrítica del líquido aprótico.

5 El proceso de la invención puede seguirse opcionalmente por las operaciones necesarias para la densificación del gel seco a fin de producir un vidrio.

10 Los autores de la invención han encontrado que por la utilización de polvo de sílice únicamente como material precursor, subdividido inicialmente en una composición fuertemente ácida y una fuertemente básica que se unen luego en una proporción adecuada, es posible obtener geles secos con características microestructurales que son superiores a las de los geles obtenidos con utilización de alcóxidos; estas características microestructurales se reflejan en las características mecánicas de los geles, que pueden obtenerse en la forma de cuerpos en los cuales las 3 dimensiones laterales son mayores que aproximadamente 2 cm.

15 Para la preparación de la composición A es únicamente posible utilizar como material de partida sílice de la clase pirogénica, tal como v.g., "Aerosil OX-50" de la firma Degussa-Huls AG. Esta composición se prepara por mezcla de sílice con un ácido en solución acuosa.

20 La relación molar H_2O/SiO_2 en la composición A es menor que 20, dado que relaciones mayores darían como resultado una dilución excesiva de la composición C final, con lo que resultaría difícil, si no imposible, formar un gel a partir de esta última composición.

25 El límite inferior de la relación molar H_2O/SiO_2 en la composición A no está fijado estrictamente y se determina a partir de la concentración de sílice y el pH de la composición B, dado que debe garantizarse que la composición C tenga una relación molar H_2O/SiO_2 comprendida entre 5 y 15 y pH comprendido entre 1 y 5. Dado que la composición B puede prepararse con una relación molar H_2O/SiO_2 muy alta, se sigue que la composición A puede tener, para la misma relación molar, valores muy bajos.

30 Dependiendo de la relación molar entre agua y sílice, la composición A puede asemejarse a un polvo o una fase líquida. En particular, a relaciones molares H_2O/SiO_2 inferiores a aproximadamente 0,5, la forma termodinámicamente estable de la composición A es tal que la solución acuosa de ácido está presente como gotitas microscópicas cuya superficie está cubierta con una capa de partículas de SiO_2 pirogénica, haciendo que la composición A parezca como un polvo seco; cuando la relación molar H_2O/SiO_2 es superior al límite indicado anteriormente, tiene lugar una transición gradual hasta que, para valores de la relación molar H_2O/SiO_2 mayores que aproximadamente 1, la composición A es estable como una suspensión de sílice en la solución acuosa del ácido.

35 El pH de la composición A debe ser inferior a 1,5. En el caso de relaciones molares H_2O/SiO_2 comparativamente altas en la composición A, el valor de pH puede medirse directamente con un pH-metro, mientras que en el caso de relaciones muy bajas, como se ha indicado arriba, la composición A tiene el aspecto de un polvo, en cuyo caso su pH puede aproximarse al de la solución ácida de partida.

40 Los autores de la invención han comprobado que es operativamente más sencillo, y por tanto preferible, mantener la relación molar H_2O/SiO_2 en la composición A en los valores más bajos posibles. En esta condición preferida, la composición A contendrá por tanto una cantidad muy limitada de fase líquida. Dado que esta fase líquida debe contener la totalidad del ácido necesaria para garantizar que la composición C tenga un pH comprendido entre 1 y 5, será necesario utilizar en la preparación de la composición A soluciones acuosas del ácido en las cuales este último se encuentra a una concentración muy alta. Soluciones ácidas óptimas son soluciones acuosas de CHI o HNO_3 para pH menor que 1, y en particular aquéllas que tienen la concentración estable máxima posible de ácido, tales como la solución de HCl en agua con 32% en peso de ácido, o la solución de HNO_3 en agua con 65% en peso de ácido.

45 Contrariamente a la composición A, que puede producirse únicamente utilizando sílice pirogénica, en la preparación de la composición B es posible utilizar cualquier forma de sílice sólida en polvo con partículas de dimensiones inferiores a 100 nm. Por ejemplo, es posible utilizar la misma sílice pirogénica de la composición A, pero también sílice coloidal obtenida por precipitación, con tal que ésta tenga la pureza adecuada.

50 La relación molar H_2O/SiO_2 en la composición B puede estar comprendida entre 6 y 40. En la composición B es necesario impulsar en la mayor medida posible la hidrólisis de la sílice. Para relaciones inferiores a 6 se encuentran dificultades en la hidrólisis de la sílice, con formación de agregados que pueden afectar a la homogeneidad y las características mecánicas del gel final, mientras que para relaciones mayores que 40, se presentan los mismos problemas de gelificación difícil de la composición C que se han descrito previamente con referencia a la preparación de la composición A; preferiblemente, dicha relación está comprendida entre aproximadamente 8 y 30.

65 La composición B es básica debido a la adición de una base que no contiene cationes metálicos, tal como hidróxido de amonio o una solución acuosa de aminas orgánicas tales como monometilamina, dimetilamina y etilendiamina. El pH de la composición B está comprendido entre aproximadamente 10,5 y 13. Para valores de pH inferiores a 10,5, la tasa de hidrólisis de la sílice es prácticamente despreciable, mientras que valores de pH mayores que 13

ES 2 324 593 T3

requerirían cantidades demasiado altas de ácido en la composición A, sin ofrecer ventajas en la hidrólisis de la sílice en la composición B. Para los objetivos de la invención, la composición B tiene preferiblemente un valor de pH ligeramente mayor que 10,5.

5 Las composiciones A y B preparadas como se ha descrito arriba se mezclan para formar la composición C, en relaciones tales que la relación molar entre la sílice procedente de la composición A (a la que se hace referencia en lo sucesivo también como SiO₂ (A)) y la sílice procedente de la composición B (a la que se hace referencia en lo sucesivo también como SiO₂ (B)) está comprendida entre aproximadamente 1:2 y 3:1. Para valores de la relación SiO₂ (A)/SiO₂ (B) inferiores a aproximadamente 1:2, la productividad del proceso se hace baja, mientras que para relaciones mayores que 3:1 el gel seco final resulta frágil.

Además, la composición C debe tener una relación molar H₂O/SiO₂ comprendida entre 5 y 15: para relaciones inferiores existen dificultades en la obtención de la homogeneidad en la composición C con consecuencias negativas sobre las características mecánicas de los geles finales, mientras que para relaciones mayores se tropieza con dificultades en la gelificación.

Finalmente, la composición C debe tener un valor de pH comprendido entre 1 y 5 y preferiblemente entre 1,5 y 3. Para valores de pH inferiores a 1 es necesario utilizar una gran cantidad de base para producir la gelificación del sol y el proceso tiene por tanto poca eficiencia, mientras que para valores de pH mayores que 5 la gelificación es prácticamente inmediata en el momento de la mezcla de las composiciones A y B, de tal modo que no es posible conseguir la homogeneización de ambas. En el intervalo de pH indicado, la tasa de gelificación es mayor cuanto mayor es el pH.

Es preferible que la gelificación no tenga lugar demasiado rápidamente después de la mezcla de las composiciones A y B, de tal modo que exista tiempo para alcanzar la homogeneidad del pH en toda la composición C; una gelificación de la composición C no demasiado rápida después de su formación permite también la evaluación y el ajuste de parámetros tales como la concentración de SiO₂ o el pH. Como consecuencia, es preferible operar de tal manera que la composición C en el momento de su formación tenga un pH comprendido entre aproximadamente 1,5 y 3; una vez que se ha comprobado que se ha obtenido una composición C homogénea, el pH puede elevarse luego hasta un valor comprendido entre 4 y 5 por adición lenta y con agitación de una base, v.g. NH₄OH, permitiendo con ello una gelificación rápida.

Todas las operaciones descritas hasta ahora para la preparación de las composiciones A, B y C pueden llevarse a cabo con agitación por ultrasonidos, lo que favorece la dispersión y homogeneización de las suspensiones o soluciones de sílice en medio acuoso.

Las condiciones dadas anteriormente para la composición C, agrupadas, se utilizan para definir la formulación exacta de las composiciones A y B.

Por ejemplo, consideremos el caso en que se ha preparado una composición B con una relación molar H₂O/SiO₂ de 20 y se desea la preparación de una composición C en la que la relación molar H₂O/SiO₂ sea igual a 15 y con relación SiO₂ (A)/SiO₂ (B) 1:1. Dado que dos moles de sílice requerirán 30 moles de agua, y teniendo en cuenta que 20 moles de agua procederán de la composición B, será necesario utilizar una composición A en la cual la relación molar H₂O/SiO₂ sea igual a 10. Por el contrario, en el caso de que la composición A se obtenga a partir de un ácido concentrado, por ejemplo HNO₃ de 65% en peso, puede deducirse aproximadamente que la totalidad del agua necesaria para la composición C debe estar presente inicialmente en la composición B.

Otros ejemplos de relaciones de mezcla de las composiciones A y B en función de la composición C deseada pueden deducirse análogamente con facilidad por los expertos en la técnica.

Análogamente, los cálculos para obtener un valor de pH en la composición C comprendido entre 1 y 5 (o bien, de acuerdo con la realización preferida, entre 1,5 y 3) pueden ser realizados fácilmente por los expertos en la técnica, una vez conocidos los volúmenes y valores de pH de las composiciones A y B. Como alternativa, las composiciones y valores de pH de las composiciones A y B que mezcladas dan lugar a una composición C de características deseadas, pueden deducirse empíricamente con tests de tanteo.

Con objeto de controlar la tasa de gelificación de la composición C es posible operar sobre la temperatura, además de sobre el pH. La tasa de gelificación es de hecho tanto mayor cuanto mayor es la temperatura. Como consecuencia, en una realización preferida del proceso de la invención, las composiciones A, B y C se mantienen a una temperatura inferior a 10°C, con preferencia de aproximadamente 0°C, hasta el momento de la mezcla de las composiciones A y B y subsiguientemente durante todo el tiempo necesario para garantizar que la composición C sea homogénea. De este modo, cualesquiera reacciones químicas se ralentizan, y en particular la policondensación que conduce a la formación de gel, mientras que la interdifusión de las soluciones que permite la obtención de un pH homogéneo en todo el volumen líquido no se ralentiza. Puede dejarse luego que la temperatura se eleve naturalmente hasta el valor del ambiente, o bien es posible introducir el recipiente de la composición C en un horno de laboratorio, mantenido a una temperatura comprendida generalmente entre 30° y 50°C.

ES 2 324 593 T3

El gel húmedo así obtenido se somete luego a una operación por la cual el agua presente en los poros se cambia por un líquido que es aprótico pero miscible con la misma agua, que puede ser una cetona de peso molecular bajo o tetrahidrofurano; el disolvente preferido para este cambio es acetona.

5 El gel resultante del cambio de disolvente puede secarse por evaporación normal, posiblemente poniéndolo en un recipiente con una pared permeable a los vapores de disolvente, capaz de evitar una tasa de evaporación demasiado alta a fin de reducir a un mínimo los riesgos de roturas del gel. Preferiblemente, el secado se lleva a cabo en condiciones supercríticas. En este caso, es posible llevar a cabo una extracción supercrítica del líquido aprótico con el cual se ha reemplazado el agua. Sin embargo, puede ser preferible llevar a cabo un cambio adicional del líquido aprótico del cambio previo con un compuesto orgánico, líquido a su vez, que muestre valores inferiores de presión y temperaturas supercríticas, que aquél del que se lleva a cabo la extracción supercrítica. El disolvente preferido para este propósito es acetato de etilo, que tiene temperatura crítica (T_c) y presión crítica (P_c) respectivamente iguales a 250,4°C y 37,8 bar. Otros líquidos adecuados para los objetivos de la invención, y sus constantes críticas, son:

15	Propionato de metilo	$T_c = 257,4 \text{ °C}$	$P_c = 39,3 \text{ bar}$
	Formiato de propilo	$T_c = 264,9 \text{ °C}$	$P_c = 40,1 \text{ bar}$
20	Propionato de etilo	$T_c = 272,9 \text{ °C}$	$P_c = 33,0 \text{ bar}$
	Acetato de propilo	$T_c = 276,0 \text{ °C}$	$P_c = 32,9 \text{ bar}$
	Butirato de metilo	$T_c = 281,0 \text{ °C}$	$P_c = 34,3 \text{ bar}$
25	n-Pentano	$T_c = 196,6 \text{ °C}$	$P_c = 33,4 \text{ bar}$
	n-Hexano	$T_c = 234,2 \text{ °C}$	$P_c = 29,9 \text{ bar}$

30 Las condiciones de extracción supercrítica del disolvente son bien conocidas por los expertos en el campo sol-gel y se describen en un gran número de patentes, entre las cuales por ejemplo las patentes US-A-4.432.965 y US-A-4.806.328, a las que puede hacerse referencia para detalles acerca de esta técnica.

35 Los geles secos obtenidos de acuerdo con el proceso descrito hasta ahora pueden densificarse luego para dar los vidrios correspondientes con tratamientos térmicos adecuados. Estos tratamientos son bien conocidos por los expertos en este campo y comprenden generalmente un primer tratamiento en una corriente de oxígeno o aire hasta temperaturas de aproximadamente 500°C, para la eliminación por combustión de los residuos de disolventes orgánicos dejados posiblemente en el gel por la extracción supercrítica; un tratamiento hasta aproximadamente 800°C en una atmósfera de cloro, cloruro de hidrógeno o tetracloruro de carbono, o posiblemente uno de estos agentes diluido en un gas inerte tal como helio; por este tratamiento se eliminan las posibles trazas de agua o radicales -OH y las impurezas metálicas que pueden estar presentes en el gel, tal como se describe por ejemplo en las patentes US-A-4.317.668 y US-A-4.426.216; finalmente, un tratamiento hasta la temperatura de densificación, de aproximadamente 1300°C, en una corriente de gas inerte, v.g., helio, o de un gas inerte que contenga porcentajes bajos de oxígeno.

45 La invención se ilustrará ulteriormente por los ejemplos siguientes. Estos ejemplos no limitantes ilustran algunas realizaciones que tienen por objeto exponer a los expertos en el campo el modo de llevar la práctica la invención y representar el modo óptimo contemplado para realización de la invención.

50 Ejemplo 1

Se prepara una composición A que comprende sílice en una solución ácida acuosa, por adición de 333 g de sílice pirogénica "Aerosil OX-50" de la firma Degussa-Huls AG, lentamente y bajo agitación mecánica, a 0,5 litros de una solución de HCl de concentración 0,62 M en un matraz de vidrio. Después que se ha completado la adición de la sílice, se continúa la agitación de la composición A durante media hora y a continuación se lleva la composición a una temperatura de aproximadamente 0°C colocando el matraz en un frigorífico de laboratorio. Se prepara por separado una composición B que comprende sílice en una solución acuosa básica, añadiendo 222 g de sílice pirogénica "Aerosil OX-200", lentamente y bajo agitación mecánica, a 1 litro de una solución de NH_4OH de concentración 0,3 M en un matraz de vidrio. Después que se ha completado la adición de la sílice, se agita el sol durante media hora más y se lleva luego a una temperatura de aproximadamente 0°C introduciendo el matraz en un frigorífico de laboratorio. El volumen total de la composición A se une a la composición B en un vaso de precipitados de polipropileno que tiene un diámetro de aproximadamente 15 cm, introducido en baño refrigerado a 2°C. La mezcla se mantiene bajo agitación energética durante 5 minutos; se forma así una composición C, que se lleva a pH 4 por adición de amoníaco de concentración 0,05 M. Se interrumpe luego la agitación, se extrae el vaso de precipitados del baño de refrigeración y se vierte su contenido en 4 matrices cilíndricas de teflón de 9 cm de diámetro, alcanzado una altura de llenado de 4 cm en cada matriz, y se deja luego que la temperatura del sol se eleve naturalmente. La gelificación requiere aproximadamente 3 horas. Después de la gelificación, los geles húmedos se someten a dos intercambios del líquido en los poros y en el recipiente, sustituyendo en primer lugar el agua presente inicialmente con acetona, y posteriormente ésta con acetato

ES 2 324 593 T3

de etilo. El gel húmedo así obtenido se seca en condiciones supercríticas en un autoclave con un volumen interno de 9 litros, en el cual se realiza una presurización previa con nitrógeno a 50 bar. El secado supercrítico se lleva a cabo poniendo el interior del autoclave a 280°C y 50 bar. Se extrae del autoclave un gel seco de forma cilíndrica de 9 cm de diámetro y 4 cm de altura. El gel seco tiene resistencia mecánica satisfactoria y tiene un aspecto homogéneo y exento de defectos en la inspección visual.

Ejemplo 2

Se somete un espécimen de gel seco producido en el Ejemplo 1 a un tratamiento de densificación para la obtención de un vidrio de sílice, de acuerdo con el protocolo siguiente:

- calentamiento desde la temperatura ambiente a 500°C durante 6 horas en una corriente de aire, y mantenimiento en estas últimas condiciones durante 8 horas;
- calentamiento desde 500 a 800°C durante 3 horas, y mantenimiento de la última temperatura alcanzada durante 2 horas en una corriente de helio que contiene 5% en volumen de HCl anhidro;
- calentamiento desde 800°C a 1350°C durante 3 horas en una corriente de helio, y mantenimiento de la última temperatura durante 10 minutos;
- enfriamiento naturalmente hasta 300°C, y extracción de la muestra del horno.

La muestra obtenida no presenta defectos, tiene una densidad de 2,2 g/cm³ y tiene una transmitancia satisfactoria en el intervalo visible, UV e IR próximo.

ES 2 324 593 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso sol-gel para la producción de geles tridimensionales secos que tienen las 3 dimensiones laterales mayores que aproximadamente 2 cm, y que comprende las operaciones de:
- 10 - preparación de una composición A que comprende sílice pirogénica y una solución acuosa de un ácido, tal que la relación molar H_2O/SiO_2 en la composición A es igual o menor que 20 y su pH es igual o menor que 1,5;
 - 15 - preparación de una composición B que comprende sílice y una solución acuosa de una base que no contiene cationes metálicos, tal que la relación molar H_2O/SiO_2 en la composición B está comprendida entre 6 y 40 y su pH está comprendido entre 10,5 y 13;
 - 20 - formación de una composición C por mezcla de la composición A y la composición B en tal proporción que la relación molar entre la sílice de la composición A y la sílice de la composición B está comprendida entre aproximadamente 1:2 y 3:1, el pH de la composición C está comprendido entre 1 y 5 y la relación molar H_2O/SiO_2 está comprendida entre aproximadamente 5 y 15;
 - 25 - permisión de la gelificación de la composición C;
 - sustitución del agua presente en los poros del gel y en el recipiente en el que está contenido el gel con un líquido aprótico miscible con el agua;
 - secado del gel por evaporación o extracción supercrítica del líquido aprótico.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la relación molar H_2O/SiO_2 en la composición A es menor que aproximadamente 0,5.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la composición A se prepara con una solución acuosa de un ácido seleccionado entre HCl y HNO_3 que tiene un pH inferior a 1.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual dicha solución es una solución que contiene 32% en peso de HCl en agua.
- 35 5. Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual dicha solución es una solución que contiene 65% en peso de HNO_3 en agua.
- 40 6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la relación molar H_2O/SiO_2 en la composición B está comprendida entre aproximadamente 8 y 30.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la composición B se prepara con una solución acuosa de una base que no contiene cationes metálicos.
- 45 8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual la base es hidróxido de amonio.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual la base se selecciona entre monometilamina y/o dimetilamina y/o etilendiamina.
- 50 10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual, en el momento de su formación, la composición C tiene un pH comprendido entre aproximadamente 1,5 y 3.
11. Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el cual el pH de la composición C se eleva antes de la gelificación a un valor comprendido entre aproximadamente 4 y 5.
- 55 12. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la composición C se forma por mezcla de composiciones A y B que tienen una temperatura inferior a 10°C.
13. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual dicha temperatura es aproximadamente 0°C.
- 60 14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual la temperatura de la composición C se eleva, antes de la gelificación, a un valor comprendido entre la temperatura ambiente y 50°C.
15. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho líquido aprótico se selecciona entre cetonas de peso molecular bajo y tetrahidrofurano.
- 65 16. Proceso de acuerdo con la reivindicación 15, en el cual dicho líquido aprótico es acetona.

ES 2 324 593 T3

17. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual, antes de la extracción supercrítica, dicho líquido aprótico se sustituye de los poros del gel y de un recipiente en el cual está contenido el gel con un compuesto líquido orgánico seleccionado entre propionato de metilo, formiato de propilo, propionato de etilo, acetato de propilo, butirato de metilo, n-pentano y n-hexano.

5

18. Proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual el gel se seca por extracción supercrítica de dicho compuesto líquido orgánico.

19. Proceso que comprende un tratamiento térmico para la densificación del gel seco en el vidrio correspondiente producido por el método de acuerdo con la reivindicación 1.

10

20. Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual dicho tratamiento comprende las fases siguientes:

- tratamiento en una corriente de oxígeno o aire desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de aproximadamente 500°C;

15

- tratamiento hasta aproximadamente 800°C en una atmósfera de cloro, cloruro de hidrógeno, tetracloruro de carbono o uno de estos gases diluido en un gas inerte;

20

- tratamiento hasta la temperatura de densificación para dar un vidrio en una corriente de un gas inerte o de un gas inerte que contiene porcentajes bajos de oxígeno.

21. Proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual el gas inerte es helio.

25

30

35

40

45

50

55

60

65