

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 585 013

②1 N° d'enregistrement national :

86 10430

⑤1 Int Cl^{*} : C 01 B 33/158; C 03 B 20/00.

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②7 Date de dépôt : 17 juillet 1986.

③0 Priorité : DE, 17 juillet 1985, n° P 35 25 495.5.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 4 du 23 janvier 1987.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : HERAEUS QUARZSCHMELZE GmbH. — DE.

⑦2 Inventeur(s) : Uwe Wiechmann et Andréas Schultheis.

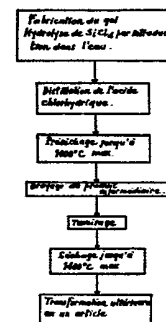
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Beau de Loménie.

⑤4 Procédé pour la fabrication d'objets en dioxyde de silicium particulaire synthétique de haute pureté.

⑤7 L'invention concerne la fabrication d'articles en dioxyde de silicium synthétique de haute pureté par l'hydrolyse de SiCl_4 .

Selon l'invention, on forme un gel comme produit d'hydrolyse par un choix correspondant du rapport de mélange du tétrachlorure de silicium à l'eau, on présèche d'abord le gel après distillation de l'acide chlorhydrique à une température dans l'intervalle de 100 à 1 000 °C en un produit intermédiaire, on broie le produit intermédiaire à la température ambiante en une fine granulation, on tamise la granulation broyée en une fraction granulométrique dont la dimension de particules se situe dans l'intervalle de 40 à 1 000 μm et ensuite on sèche la fraction granulométrique tamisée avec lent chauffage à une température jusqu'à un maximum de 1 400 °C en le produit en particules qui peut être transformé en l'article.



FR 2 585 013 - A1

D

L'invention concerne un procédé pour la fabrication d'objets en dioxyde de silicium particulaire synthétique de haute pureté.

On connaît d'après la DE-OS 33 02 745 un procédé
5 pour la fabrication d'objets en dioxyde de silicium particulaire synthétique de haute pureté. On utilise dans ce cas comme produits de départ du tétrachlorure de silicium de haute pureté et de l'eau de haute pureté. Pour l'hydrolyse du tétrachlorure de silicium, celui-ci peut être mis en contact avec un excès d'eau. Les produits
10 de départ sont additionnés entre eux avec agitation. L'hydrolyse peut être mise en oeuvre dans un intervalle de températures de la température ambiante à la température d'ébullition. Le produit d'hydrolyse est séparé par filtration ou centrifugation de la phase liquide restante, puis séché et on fabrique l'objet désiré par
15 traitement ultérieur du produit séché particulaire obtenu, le dioxyde de silicium. On a maintenant constaté que les produits fabriqués par introduction de tétrachlorure de silicium dans un excès d'eau donnent des objets contenant de nombreuses bulles.

On connaît d'après la DE-AS 15 96 839 un procédé
20 pour la fabrication d'objets moulés à partir de verres à deux ou plusieurs composants, dans lequel l'un au moins des constituants principaux du verre est hydrolysé sous forme d'un composé organique liquide ou dissous et gélifié. Le gel est d'abord séché, ensuite précalciné à 1230°C, puis finement broyé et enfin calciné à 1600°C,
25 avec formation d'un corps moulé massif.

On connaît d'après le brevet USP 4 278 632 un
procédé pour la fabrication de corps vitreux à partir de dioxyde de silicium et de dioxyde de titane. On hydrolyse dans ce cas des
alkylates de silicium et de titane, on met le gel résultant dans
30 une configuration préalablement déterminée, on sèche et on transforme en un corps vitreux monolithique par frittage au-dessous de la température de fusion. On broie ensuite le produit fritté en un verre en fines particules, à partir duquel on fabrique alors par transformation ultérieure des corps vitreux difficilement fusibles.

L'invention avait pour objet de mettre au point un procédé pour la fabrication d'objets en dioxyde de silicium synthétique, à faible teneur en pores, de haute pureté, le dioxyde de silicium en particules devant avoir une densité apparente qui soit la plus proche possible de celle du dioxyde de silicium naturel en particules comme une cristallisation de quartz.

Selon l'invention, le problème pour un procédé de fabrication d'objets en dioxyde de silicium synthétique de haute pureté, dans lequel du tétrachlorure de silicium de haute pureté est mis en contact avec agitation dans une charge d'eau de haute pureté, le produit d'hydrolyse formé est séché et le produit particulaire séché est transformé en un objet, est résolu en ce que l'on forme un gel comme produit d'hydrolyse par un choix correspondant du rapport de mélange du tétrachlorure de silicium à l'eau, le gel après distillation de l'acide chlorhydrique est d'abord préalablement séché en un produit précurseur à une température dans l'intervalle de 100 à 1000°C, le produit précurseur est broyé à la température ambiante en une fine granulation, la granulation broyée est tamisée en une fraction granulométrique dont la dimension de particules est comprise dans l'intervalle de 40 à 1000 µm, et ensuite la fraction granulométrique tamisée est séchée par un lent chauffage à une température jusqu'à un maximum de 1400°C en le produit en particules qui peut être transformé en un objet.

Avantageusement, le préséchage est mis en oeuvre dans l'intervalle de températures de 300 à 700°C. Il s'est révélé avantageux de brasser ou de calandrer (laminer) le gel pendant le préséchage et/ou la fraction granulométrique tamisée pendant le séchage.

Il s'est révélé avantageux d'obtenir par tamisage à partir de la granulation broyée une fraction granulométrique en particules dont la dimension de particules est comprise essentiellement dans l'intervalle de 40 à 600 µm. On a constaté que ces fractions granulométriques sont particulièrement bien appropriées pour être transformées en un produit de verre quartzeux fondu. Ceci peut s'effectuer, par exemple, par introduction de la fraction granulométrique tamisée dans la flamme d'un brûleur oxyhydrique.

L'hydrolyse dans le procédé selon l'invention est avantageusement mise en oeuvre dans un récipient en silice fondue, vitrifié intérieurement. On s'assure ainsi qu'il n'y ait pas d'impuretés supplémentaires dans le produit d'hydrolyse. En outre, du fait de la bonne transparence de la silice fondue aux infrarouges, il est ainsi possible de mettre en oeuvre la distillation de l'acide chlorhydrique du produit d'hydrolyse dans ce récipient, en disposant des radiateurs à rayons infrarouges à la périphérie extérieure du récipient.

10 Le préséchage ainsi que le séchage de la granulation broyée ont aussi lieu avantageusement dans des appareils qui consistent en silice fondue ou en verre quartzeux, de sorte que l'introduction d'impuretés dans le dioxyde de silicium synthétique transformable soit autant que possible exclue.

15 Une vitesse de chauffage d'environ 100°C par heure s'est révélée appropriée pour la granulation broyée. Dès que l'on atteint une température d'environ 1000°C, cette température est maintenue pendant quelques heures, avant une nouvelle lente élévation de température, par exemple à une température de 1200°C, qui est également maintenue pendant quelques heures. La granulation broyée refroidit ensuite relativement vite en quelques heures à la température ambiante et peut alors être transformée en l'objet de silice fondue désiré.

25 On réussit à préparer par le procédé selon l'invention un dioxyde de silicium synthétique de haute pureté en fines particules, à faible teneur en pores, d'une densité apparente qui correspond à peu près à celle du dioxyde de silicium en particules naturel et qui convient parfaitement pour la transformation en objets en verre quartzeux de pureté élevée, à faible teneur en pores.

30 Le procédé selon l'invention est décrit à l'aide de l'exemple de mise en oeuvre ci-après, dont les étapes opératoires sont représentées dans le schéma d'écoulement de la figure 1.

Dans un récipient en silice fondue, dont la paroi interne est vitrifiée, on charge 250 l d'eau désionisée de haute pureté. On introduit dans l'eau en agitant 27,6 l de tétrachlorure de silicium liquide de haute pureté au moyen d'une pompe doseuse en une durée d'environ 1 h. Il se forme d'abord ainsi un sol d'acide silicique. Toute la masse se solidifie ensuite avec formation d'un

gel d'acide silicique. Pour chasser par distillation l'acide chlorhydrique contenu dans le gel d'acide silicique, on chauffe extérieurement le récipient de silice fondue au moyen de radiateurs à infrarouges du commerce. Après avoir distillé la majeure partie de l'acide chlorhydrique, on obtient environ 57 kg de dioxyde de silicium humide; après l'avoir retiré du récipient de silice fondue dans un four qui est doublé d'un tube de silice fondue, on le présèche à une température de 600°C pendant une durée d'environ 8 h. Pendant le préséchage, on fait tourner lentement le tube de silice fondue, ce qui fait circuler le dioxyde de silicium. Le poids du produit intermédiaire ainsi obtenu est de 14,5 kg. Après refroidissement du produit intermédiaire à la température ambiante, le produit intermédiaire est broyé et ensuite tamisé, de sorte que l'on obtient une fraction granulométrique dans laquelle plus de 80% des particules ont une dimension dans l'intervalle de 63 à 250 μm . La fraction granulométrique est ensuite séchée avec agitation dans un récipient en verre quartzeux. On maintient alors le programme de température représenté à la figure 2. Dans ce processus de séchage, la fraction granulométrique a encore perdu environ 5% de son poids. Le produit en fines particules ainsi obtenu, dont la densité apparente correspond à peu près à celle du dioxyde de silicium en particules naturel, est ensuite transformé en un article de verre quartzeux fondu par introduction dans la flamme d'un brûleur oxyhydrique comme il est connu, par exemple, par le brevet US 4 368 846.

La transformation du produit en fines particules fabriqué selon l'invention en un objet en dioxyde de silicium synthétique de haute pureté n'est bien entendu pas limitée à la fabrication d'articles en verre quartzeux fondu au moyen d'un brûleur oxyhydrique, au contraire le produit synthétique en fines particules selon l'invention est un succédané idéal pour le dioxyde de silicium naturel en fines particules et il peut donc être appliqué à peu près dans tous les cas où l'on transformait jusqu'à présent en articles le dioxyde de silicium naturel en fines particules.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits ci-dessus à titre d'illustration et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

R E V E N D I C A T I O N S

- Procédé pour la fabrication d'objets en dioxyde de silicium synthétique de haute pureté, dans lequel on introduit en agitant du tétrachlorure de silicium de haute pureté dans un excès d'eau de haute pureté, on sèche le produit d'hydrolyse formé et on transforme en un article le produit en fines particules séché, caractérisé en ce que l'on forme un gel comme produit d'hydrolyse par un choix correspondant du rapport de mélange du tétrachlorure de silicium à l'eau, on présèche d'abord le gel après distillation de l'acide chlorhydrique à une température dans l'intervalle de 100 à 1000°C en un produit intermédiaire, on broie le produit intermédiaire à la température ambiante en une fine granulation, on tamise la granulation broyée en une fraction granulométrique dont la dimension de particules se situe dans l'intervalle de 40 à 1000 µm et ensuite on sèche la fraction granulométrique tamisée avec lent chauffage à une température jusqu'à un maximum de 1400°C en le produit en particules qui peut être transformé en l'article.
1. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on agite ou l'on fait circuler le gel pendant le préséchage ou la fraction granulométrique tamisée pendant le séchage, ou les deux.
2. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le préséchage est mis en oeuvre dans un intervalle de températures de 300 à 700°C.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la granulation broyée est tamisée en une fraction granulométrique dont la dimension de particules se situe dans l'intervalle de 40 à 600 µm.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la fraction granulométrique tamisée est chauffée à une vitesse de chauffage de 100°C par heure.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'une ou plusieurs des étapes d'hydrolyse, de préséchage et de séchage sont mises en oeuvre dans un appareil en silice fondue ou en verre quartzeux.

7. Procédé selon la revendication 1 ou 6, caractérisé en ce que, pour chasser par distillation l'acide chlorhydrique, le récipient contenant le produit d'hydrolyse est chauffé extérieurement au moyen de rayonnement infrarouge.
- 5 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le produit en fines particules séché est introduit dans la flamme d'un brûleur oxydrique.

1/2

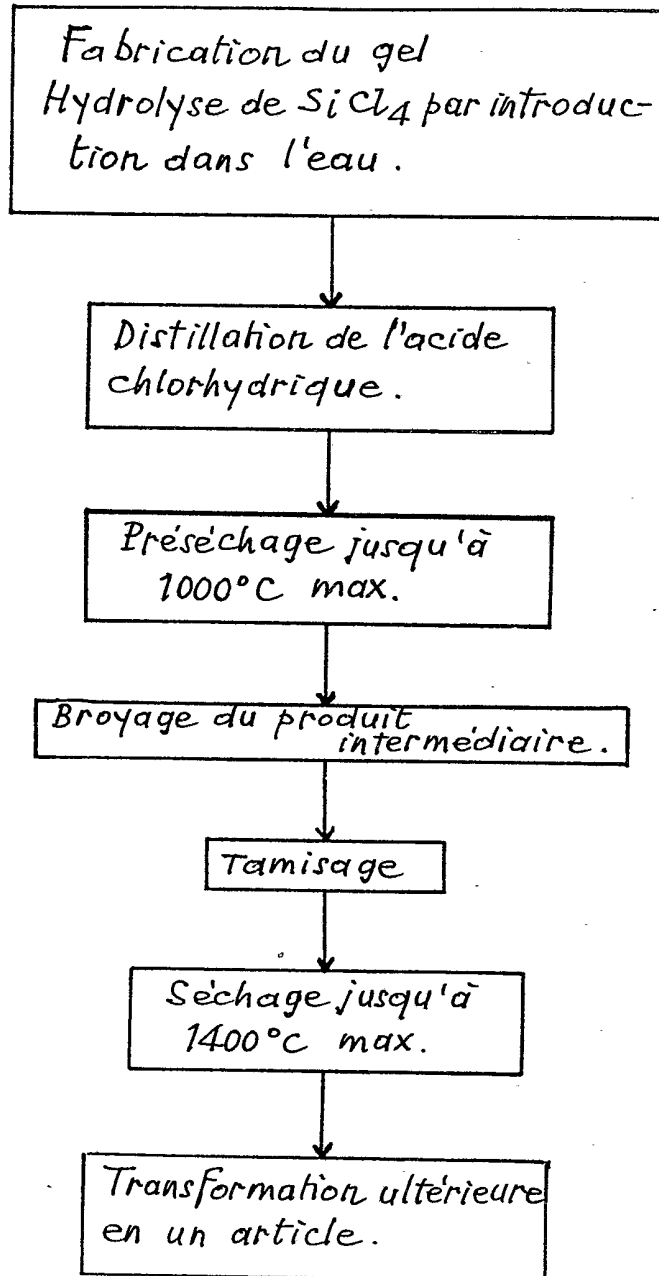


Fig.1

212

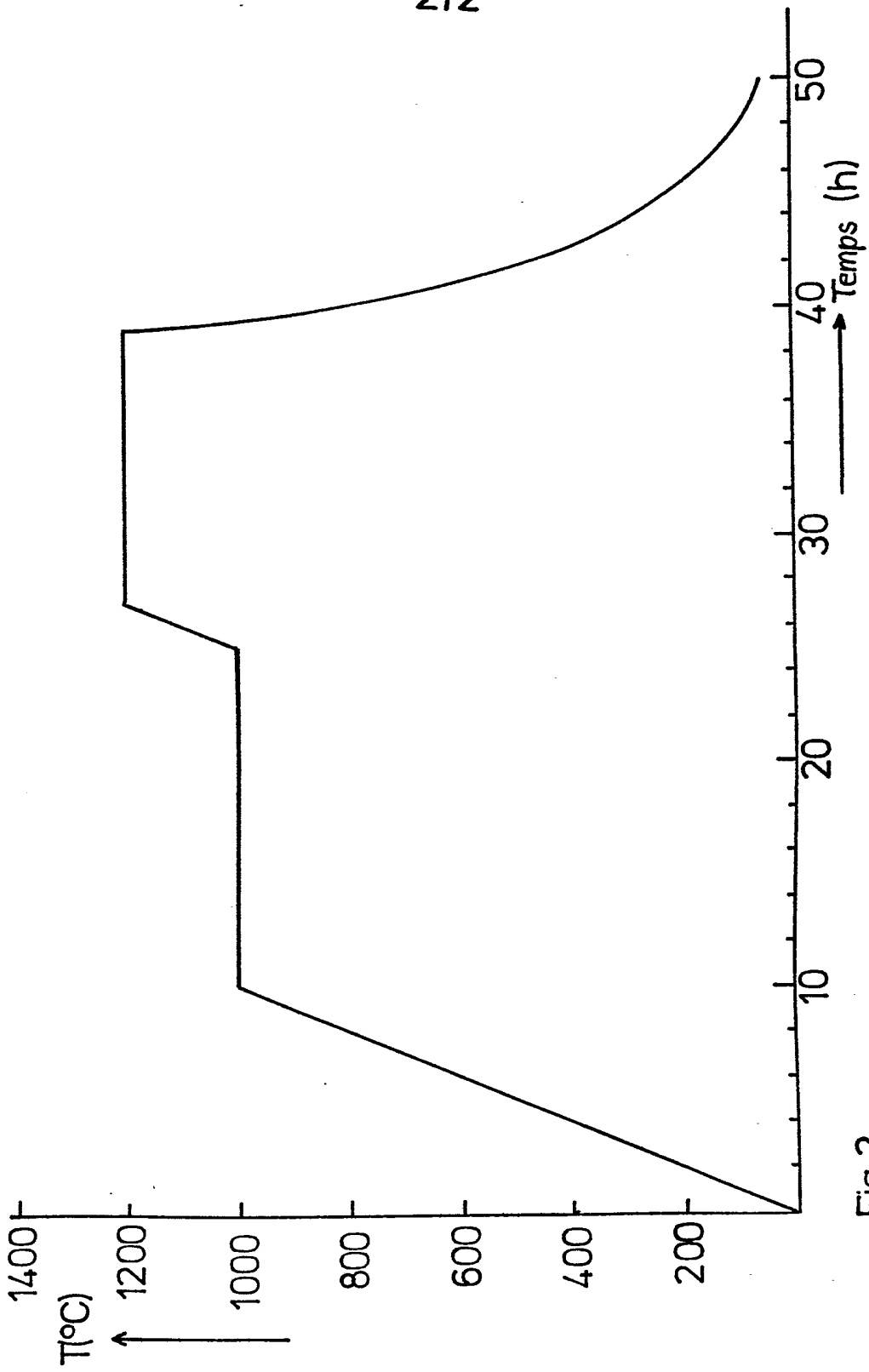


Fig.2