



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 341 081**

② Número de solicitud: 200803530

⑤ Int. Cl.:
C04B 35/19 (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **12.12.2008**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **14.06.2010**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
14.06.2010

⑦ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑧ Inventor/es: **Torrecillas San Millán, Ramón;**
Fernández Valdés, Adolfo y
García Moreno, Olga

⑦ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

④ Título: **Materiales basados en aluminosilicatos de litio con coeficiente de expansión térmica negativos en un amplio intervalo de temperatura, procedimiento de preparación y uso.**

⑤ Resumen:

Materiales basados en aluminosilicatos de litio con coeficiente de expansión térmica negativos en un amplio intervalo de temperatura, procedimiento de preparación y uso.

Nuevo procedimiento para la obtención de materiales cerámicos basados en aluminosilicatos de litio (LAS) con coeficiente de expansión térmica próximos a cero y negativos en el intervalo de temperatura (-150°C a 450°C). Estos materiales tienen su aplicación en la fabricación de componentes que requieran una alta estabilidad dimensional.

ES 2 341 081 A1

DESCRIPCIÓN

Materiales basados en aluminosilicatos de litio con coeficiente de expansión térmica negativos en un amplio intervalo de temperatura, procedimiento de preparación y uso.

Sector de la técnica

La presente invención está relacionada con las cerámicas con coeficiente de expansión térmica negativo y/o muy próximo a cero, las cuales se pueden utilizar en la fabricación de componentes que requieran una alta estabilidad dimensional. Por tanto, la tecnología descrita en la invención se enmarca dentro del sector de nuevos materiales, mientras que su aplicación se encuentra dentro de los sectores de la microelectrónica, la óptica de precisión y el sector aeronáutico.

Estado de la técnica

Los materiales con bajo coeficiente de dilatación térmica son materiales en los que las variaciones volumétricas asociadas a cambios de temperatura son muy pequeñas. Para evaluar los cambios de volumen de los materiales con la temperatura se suele utilizar el coeficiente de expansión térmica, CTE, el cual se define como la variación del volumen que experimenta un material con el incremento de temperatura y siempre ha de referirse al intervalo de temperatura en el que se observa esa variación.

En materiales cerámicos, compuestos por multitud de cristales con orientaciones aleatorias, se suele extrapolar la variación volumétrica a la variación lineal. Se habla entonces de cambios en la elongación con los cambios de temperatura. Esos cambios en la elongación con respecto a la longitud inicial con el incremento de la temperatura es lo que se define como coeficiente de expansión térmica lineal. En general y en esta invención, se habla de coeficiente de expansión térmica o CTE refiriéndose a esta variación lineal. Cuando el valor de la elongación con el incremento de la temperatura es positivo se habla de materiales con CTE positivo mientras que si esta variación es negativa se habla de materiales con CTE negativo. Los materiales con CTE bajo son materiales en los que esta variación en la elongación es muy próxima a cero. Son, por lo tanto, materiales con una alta estabilidad dimensional frente a cambios de temperatura y presentan por ello un gran interés en un amplio rango de aplicaciones en muy diversos campos. Este tipo de materiales son por ejemplo requeridos en muchos tipos de aparatos de precisión y de equipos de instrumentación en sistemas de alta tecnología, en la industria de la microelectrónica y la óptica de precisión. En todas aquellas aplicaciones en las que tenga que asegurarse la estabilidad dimensional de algún elemento de precisión con los cambios de temperatura será necesario disminuir el CTE de los materiales que conformen esos elementos. El problema del desajuste en la expansión térmica en elementos fabricados con distintos materiales puede también solventarse mediante el diseño de composites con un CTE requerido (y homogéneo). El diseño de estos materiales con CTE "a medida" se puede abordar mediante la combinación de componentes con expansión positiva y negativa. Este diseño a medida del CTE de los composites se puede llevar a cabo para diferentes temperaturas, de tal manera que el campo de aplicación final de los componentes con CTE nulo dependerá de que también se consigan el resto de características que la funcionalidad concreta para esa aplicación requiera. La familia de cerámicas y vitrocerámicas de aluminosilicatos de litio (LAS) es frecuentemente usada con este propósito en muchos campos de aplicación, desde las vitrocerámicas para cocinas hasta espejos para satélites. Algunas fases minerales de esta familia poseen CTE negativo, lo que permite su uso en composites con CTE controlado y a medida. Frecuentemente, los materiales con CTE negativo tienen una resistencia a la fractura baja ya que su negatividad es debida a una fuerte anisotropía entre las diferentes orientaciones cristalográficas, en las que en una de ellas se suele encontrar comportamiento negativo y en las otras dos positivo. Esta anisotropía suele causar microfisuras que dan como resultado valores bajos en las propiedades mecánicas de estos materiales. De todas maneras, la utilidad de estas propiedades de expansión para la fabricación de composites con CTE nulo tiene un amplio rango de potencial en aplicaciones en ingeniería, fotónica, electrónica y otras aplicaciones estructurales concretas [R. Roy *et al.*, Annual Review of Materials Science, 19, 59-81 (1989)].

La fase LAS con coeficiente de expansión negativo es la β -eucryptita (LiAlSiO_4) mientras que la espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) tiene expansión prácticamente nula.

El método tradicional de fabricación de cerámicas LAS se basa en la formación de vidrios para producir vitrocerámicas. Este método comprende la fabricación de material fundido que es posteriormente conformado y sometido a un tratamiento térmico para su cristalización parcial [H. Bach, Low Thermal Expansion Glass Ceramics, Springer-Verlag, Berlin, 1995].

Los productos cerámicos así obtenidos son frecuentemente heterogéneos. En otras ocasiones, se requieren materiales cerámicos en ausencia o con muy baja proporción de fase vítrea, la cual disminuye la rigidez y la resistencia de los productos cerámicos. Existe por tanto la necesidad de un método de fabricación de cerámicas LAS en estado sólido que sea, además de económico, sencillo para ajustar con precisión la composición final del material y en consecuencia su CTE.

Los métodos de procesado por sol-gel han sido aplicados en la fabricación de cerámicas LAS [W. Nan-Chung, Y. Sheng, US5320792 de 14/06/2004] por sus múltiples ventajas como las bajas temperaturas de procesado. Sin embargo, estos métodos son tediosos, caros y difíciles de aplicar en procesos industriales donde se requieren grandes cantidades de material.

Otros métodos de obtención de cerámicas LAS en estado sólido usan como materias primas carbonato de litio, óxido de aluminio y óxido de silicio [C. Jyh-Chen, S. Gwo-Jiun, de US2004112503 de 17/06/2004]. En ese trabajo se hace referencia a la calcinación para la obtención de un precursor y a un tratamiento térmico realizado después de la sinterización. Estos autores destacan la dificultad para sinterizar estas cerámicas.

5

[S. L. Swartz, US6066585 de 23/05/2000] también hace referencia a la calcinación para la obtención de un precursor pero en este caso utilizan un exceso de óxido de litio, en comparación con la composición estequiométrica de la β -eucryptita (LiAlSiO_4), con el fin de reducir las temperaturas de sinterización y aumentar la resistencia mecánica. Este procedimiento provoca la formación de segundas fases y en consecuencia modifica los valores de CTE comparados con las cerámicas de β -eucryptita monolíticas. Con el fin de obtener mejores microestructuras y mejor calidad en las cerámicas LAS con valores de CTE controlados, es necesario desarrollar un método con las mencionadas ventajas del método sol-gel y la capacidad para ser escalado a procesos industriales.

10

El método que aquí se propone se diferencia de otros previamente publicados [G. Maslennikova, Inorganic materials, 20, 9, 1984] y [A. Yamuna, *et al.*, Journal of the American Ceramic Society, 84, 8, 2001] en los que la síntesis de β -eucryptita se basa en el uso como materias primas de carbonato de litio y caolín, más precursores de sílice y alúmina como arena de sílice y alúmina comercial, en que adicionalmente a la modificación de la estructura del caolín por medio de la adición de carbonato de litio, la sílice o alúmina necesaria para ajustar la estequiometría de la β -eucryptita que se quiera formar, es añadida en forma de precursores en disolución, lo que conduce a la formación de la fase β -eucryptita a temperaturas mucho más bajas, con mejor control de las fases resultantes. Se consigue de este modo un efecto similar al conseguido mediante métodos sol-gel, con la ventaja frente a estos métodos sol-gel de ser un proceso sencillo, económico y totalmente escalable a nivel industrial.

15

20

25 Descripción de la invención

La presente invención se basa en un nuevo procedimiento para la obtención de materiales cerámicos basados en aluminosilicatos de litio (LAS) con coeficiente de expansión térmica próximos a cero y negativos en el intervalo de temperatura (-150°C a 450°C) que comprende una etapa de preparación del precursor de aluminosilicato de litio (LAS) a partir de caolín, $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CO}_3$ y un precursor de SiO_2 o Al_2O_3 en disolución. Aunque se ha publicado un procedimiento de preparación de estos materiales en el que se utiliza caolín y LiCO_3 mediante mezcla de polvos para la preparación del precursor de LAS [O. V. Kichkailo and I. A. Levitskii, Glass and Ceramics, 62, 5-6, 2005] y [A. Yamuna, *et al.*, Journal of the American Ceramic Society, 84, 8, 2001] nunca se había publicado un procedimiento que utilizase precursores de SiO_2 o Al_2O_3 en disolución en esta etapa de la preparación. La utilización de estos precursores de SiO_2 o Al_2O_3 en disolución supone un aspecto novedoso y una ventaja técnica importante con respecto a otros métodos existentes en la bibliografía, ya que resulta imprescindible para obtener β -eucryptita a baja temperatura con control de las fases puras y, por consiguiente, con un mejor ajuste de su CTE.

30

35

Por tanto, un aspecto de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos basados en aluminosilicatos de litio con coeficiente de expansión térmica próximos a cero y negativos en el intervalo de temperatura -150°C a 450°C, que comprende una etapa de preparación del precursor de aluminosilicato de litio a partir de caolín, Li_2CO_3 y un precursor en disolución de SiO_2 o Al_2O_3 .

40

Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de obtención de materiales cerámicos, en adelante procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

45

- a. síntesis del precursor de aluminosilicato de litio mediante la preparación de una suspensión de caolín, Li_2CO_3 y un precursor en disolución de SiO_2 o Al_2O_3 ,
- b. calcinación del polvo resultante tras secado de la mezcla obtenida en a),
- c. molienda y secado del material obtenido en b),
- d. conformado del material obtenido en c)
- e. sinterización del material obtenido en d).

50

55

Un aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que se utiliza tetraetil ortosilicato como precursor de SiO_2 .

60

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que se utiliza etóxido de aluminio como precursor de alúmina.

65

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la suspensión de la etapa a) es en alcohol.

ES 2 341 081 A1

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la calcinación de la etapa b) se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 970°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 240 horas.

5 Calcinaciones a una temperatura de 900°C transforman la estructura del caolín dando directamente una estructura tipo β -eucryptita. Se pueden utilizar temperaturas más bajas, pero utilizando tiempos de calcinación más largos. La transformación de la estructura de α a β en la eucryptita tiene lugar normalmente a 970°C por lo que la temperatura de calcinación debe de ser superior o igual a 970°C para obtener un precursor de LAS con una sola fase de estructura tipo β -eucryptita. En este procedimiento se han conseguido temperaturas de calcinación más bajas obteniendo como
10 resultado la fase β .

Una realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la calcinación de la etapa b) se realiza a una temperatura de 900°C durante un periodo de 2
15 horas.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la calcinación de la etapa b) se realiza tras tamizado del sólido obtenido al secar la suspensión obtenida en a).

20 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la molienda de la etapa c) se realiza por atrición en molino de alta energía.

Mediante el molino de atrición de alta energía se obtiene un polvo de β -eucryptita de tamaño de grano muy fino. Este grano muy fino es esencial a la hora de obtener posteriormente cuerpos cerámicos de LAS con alta densidad
25 relativa con propiedades mecánicas mejoradas.

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la atrición en molino de alta energía se realiza operando a 100-400 r.p.m., preferentemente 350
r.p.m., durante tiempos superiores a 20 minutos.

30 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que el secado de la etapa c) se realiza mediante atomización.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que el conformado del material de la etapa d) se realiza mediante prensado isostático.
35

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que el conformado del material de la etapa d) se realiza mediante prensado isostático en frío y a presiones entre 100 y 400 MPa, preferentemente 200 MPa.

40 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la sinterización de la etapa e) se realiza a una temperatura entre 900 y 1500°C.

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que la sinterización de la etapa e) se realiza a una temperatura de 1350°C.
45

Un ejemplo particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que se utiliza una rampa de calentamiento de entre 2 y 10°C/min, preferentemente 5°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 1 y 4 horas, y un enfriamiento posterior hasta 900°C mediante una rampa de entre 2 y 10°C/min, preferentemente 5°C/min.
50

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de prensado en caliente.

55 La técnica de prensado en caliente (en inglés hot-press) se basa en la aplicación simultánea de presión y alta temperatura para acelerar la velocidad de densificación. En esta técnica, el calentamiento tiene lugar mediante el empleo de resistencias de grafito.

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de prensado en caliente a una temperatura comprendida dentro del rango 900-1400°C, preferentemente 1100°C.
60

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de prensado en caliente a una presión entre 5 y 80 MPa, preferentemente 15 MPa.
65

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS).

La técnica de Sinterizado por Descarga de Plasma (en inglés Spark Plasma Sintering - SPS) también se basa en la aplicación simultánea de presión y alta temperatura. A diferencia del prensado en caliente, en esta técnica el calentamiento tiene lugar mediante la aplicación de descargas eléctricas a través de los moldes de grafito y también de la muestra, permitiendo trabajar con velocidades de calentamiento del orden de cientos de grados por minuto.

5

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) a una temperatura comprendida entre 900 y 1400°C, preferentemente 1100°C.

10

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS), durante un tiempo superior a 1 minuto, y preferentemente de 5 minutos.

15

Otra realización particular de la presente invención es el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención en el que las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) a una presión comprendida entre 5 y 80 MPa, preferentemente 50 MPa.

20

Otro aspecto de la presente invención es el material cerámico preparado mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente.

25

Los materiales cerámicos de la presente invención poseen valores de CTE negativos y/o próximos a cero para un amplio rango de temperaturas (entre -150 y 450°C). Las propiedades mecánicas de los materiales preparados mediante esta invención son mejores que las de los materiales con CTE negativos disponibles hasta la fecha los cuales presentan valores de entorno a los 35 MPa y de E entorno a los 36 GPa [S. L. Swartz, US6066585 de 23/05/2000].

30

Otro aspecto preferente de la presente invención es el material cerámico basado en aluminosilicatos de litio, preparado mediante el procedimiento de preparación de materiales cerámicos de la invención, en el que su densidad final es superior al 98% de la densidad teórica y su coeficiente de dilatación térmica es $<0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en el intervalo de temperatura de -150 a 450°C.

35

Los materiales cerámicos LAS de la presente invención poseen una composición entre la espodumena y la eucryptita, esto es, $\text{Li}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ entre 1:1:4 y 1:1:2. La principal fase en el material sintetizado es una solución sólida de β -eucryptita, estable a temperaturas relativamente altas.

40

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material cerámico, preparado mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, en la fabricación de nuevos materiales.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el uso del material cerámico, preparado mediante cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente, en la fabricación de componentes que requieran una alta estabilidad dimensional como por ejemplo instrumentos de medida de alta precisión, espejos para sistemas de observación espacial, ya sean terrestres o aéreos, escáneres de litografía óptica, holografía, instrumentación láser o disipadores de calor.

Descripción de las figuras

45

Figura 1. Difractogramas de rayos X correspondientes a los materiales LAS obtenidos en los ejemplos 1, 2 y 3. La β -eucryptita solución sólida está indicada por los picos marcados con círculos blancos. Los picos correspondientes al aluminato de litio de litio (ejemplos 1 y 3) están indicados por triángulos negros.

50

Figura 2. Fotografías obtenidas por microscopio de barrido electrónico de los materiales obtenidos en el ejemplo 2 en las que se observa la formación de un pequeño porcentaje de fase vítrea (gris más claro) y la escasa porosidad.

Figura 3. Dilatometrías correspondientes a los materiales preparados en los diferentes ejemplos: ejemplo 1. línea discontinua, ejemplo 2: línea continua, ejemplo 3: línea de puntos.

55

Ejemplos de realización

60

A continuación se describen una serie de ensayos realizados por los inventores, que son representativos de la efectividad del procedimiento de invención para obtener un material LAS con coeficiente de expansión térmico negativo o próximo a cero *en el intervalo -150°C a 450°C*. Estos ejemplos están ilustrados en las figuras 1 a 3.

65

El método comprende la síntesis de un polvo cerámico mediante tratamientos de calcinación previos a un paso de molienda de alta energía esencial para obtener una microestructura mejorada del material cerámico denso final.

ES 2 341 081 A1

Ejemplo 1

Síntesis de un precursor de LAS con mayor contenido en SiO₂ que el caolín de partida, y su posterior densificación mediante sinterización en horno convencional

5 La síntesis de los polvos cerámicos comienza con la preparación de los materiales de partida. Esto implica el caolín, en este ejemplo de caolín Arcano de Moltuval (España), con una composición Al₂O₃.2.37SiO₂.2.67H₂O; el carbonato de litio Reactpur 99% de VWR Prolabo y tetraetil ortosilicato (TEOS) 99.5% de Sigma Aldrich. Las cantidades apropiadas de caolín (528.7 g) son dispersadas en 2 litros de etanol. Esta dispersión se mantiene en agitación mecánica a temperatura ambiente. La cantidad apropiada de carbonato de litio (131.9 g) es entonces incorporada a la dispersión manteniendo la agitación. Por último, el TEOS (339.4 g) es añadido lentamente mientras continua la agitación de manera gradual. Una vez mezcladas las materias primas se mantiene la agitación mecánica durante una hora. La suspensión así obtenida se lleva a secado mediante evaporación del disolvente subiendo la temperatura a 80°C mientras se mantiene la agitación. Cuando prácticamente se ha evaporado todo el disolvente, la suspensión se introduce en un horno a 120°C para completar su secado.

La mezcla seca se tamiza antes del tratamiento de calcinación por debajo de 63 µm mediante tamiz de 63 µm.

Se lleva a cabo a continuación el proceso de calcinación para la formación del precursor de LAS, para ello el polvo se coloca en crisoles de alúmina que son introducidos en un horno. El tratamiento de calcinación se realizó a 900°C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

Tras la calcinación, el polvo de partida se transforma en el precursor de LAS. Este precursor es una solución sólida de β-eucryptita cuya composición es comprobada mediante difracción de rayos X.

El siguiente paso consiste en la atrición del precursor en un molino de alta energía. Para ello se prepara una suspensión estable del precursor que es introducida en el molino, dispersando el polvo del precursor en etanol (40% de contenido en sólido) mediante agitación mecánica durante 60 minutos. El molino de atrición, con un contenido en bolas de alúmina 9/1, opero a 350 r.p.m durante 60 minutos. El precursor tiene un tamaño submicrométrico tras la molienda. La suspensión así obtenida es secada mediante atomización al mismo tiempo que se recupera el disolvente.

El precursor seco es conformado mediante prensado isostático en frío a 200 MPa.

Este material conformado se sinteriza en un horno a 1350°C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min. El enfriamiento es controlado hasta 900°C a la misma velocidad.

Se ha realizado la caracterización mediante difracción de rayos X con el fin de controlar la asociación de fases resultante en el material sinterizado. El difractograma correspondiente al material obtenido según este ejemplo de realización se recoge en la Fig. 1. En este ejemplo, el cuerpo cerámico está constituido principalmente por una solución sólida de β-eucryptita. Se han detectado pequeñas trazas de LiAlO₂. También se han detectado pequeñas trazas de fase vítrea (<2vol.%) en las imágenes de electrones retrodispersados mediante microscopía electrónica de barrido, cuyo detalle se muestra en la Fig. 2. Este pequeño porcentaje de vidrio ayuda a la sinterización sin detrimento de las propiedades mecánicas.

La muestra sinterizada ha sido caracterizada con un dilatómetro Netzsch DIL402C para obtener el valor del CTE. La curva correspondiente se muestra en la Fig. 3. El módulo de Young se determinó mediante el método de frecuencia de resonancia, utilizando un equipo Grindosonic. Se determinó su resistencia a la fractura mediante un test de flexión en cuatro puntos con un equipo INSTRON 8562. Los resultados de estas propiedades se recogen en la Tabla I.

Ejemplo 2

Síntesis de un precursor de LAS con mayor contenido en Al₂O₃ que el caolín de partida, y su posterior densificación mediante sinterización por descarga de plasma

55 La síntesis de los polvos cerámicos comienza con la preparación de los materiales de partida. Esto implica el caolín, en este ejemplo de caolín Arcano de Moltuval (España), con una composición Al₂O₃.2.37SiO₂.2.67H₂O; el carbonato de litio Reactpur 99% de VWR Prolabo y etóxido de aluminio >97% de Sigma Aldrich. Las cantidades apropiadas de caolín (550.3 g) son dispersadas en 2 litros de etanol. Esta dispersión se mantiene en agitación mecánica a temperatura ambiente. La cantidad apropiada de carbonato de litio (164.7 g) es entonces incorporada a la dispersión manteniendo la agitación. Por último, el etóxido de aluminio (111.3 g) es añadido lentamente mientras continua la agitación de manera gradual. Una vez mezcladas las materias primas se mantiene la agitación mecánica durante una hora. La suspensión así obtenida se lleva a secado mediante evaporación del disolvente subiendo la temperatura a 80°C mientras se mantiene la agitación. Cuando prácticamente se ha evaporado todo el disolvente, la suspensión ya casi seca se introduce en un horno a 120°C para completar su secado.

La mezcla seca se tamiza antes del tratamiento de calcinación por debajo de 63 µm mediante tamiz de 63 µm.

ES 2 341 081 A1

Se lleva a cabo el proceso de calcinación para la formación del precursor de LAS. El polvo se coloca en crisoles de alúmina que son introducidos en un horno. El tratamiento de calcinación se realizó a 900°C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

5 Tras la calcinación, el polvo de partida se transforma en el precursor de LAS. Este precursor es una solución sólida de β -eucryptita cuya composición es comprobada mediante difracción de rayos X.

10 El siguiente paso consiste en la atrición del precursor en un molino de alta energía. Para ello se preparó una suspensión estable del precursor que fue introducida en el molino, dispersando el polvo del precursor en etanol (40% de contenido en sólido) mediante agitación mecánica durante 60 minutos. El molino de atrición, con un contenido en bolas de alúmina 9/1, opero a 350 r.p.m durante 60 minutos. El precursor resultante tiene un tamaño submicrométrico tras la molienda. La suspensión así obtenida es secada mediante atomización al mismo tiempo que se recupera el disolvente.

15 El precursor seco se introduce en un molde de grafito y se le aplica una presión uniaxial inicial de 5 MPa. A continuación se procede a la sinterización del material mediante SPS con las siguientes variables experimentales; velocidad de calentamiento de 25°C/min, temperatura máxima 1150°C, presión máxima 50 MPa, tiempo de estancia a la temperatura y presión máxima 5 minutos.

20 Se ha realizado la caracterización mediante difracción de rayos X con el fin de controlar la asociación de fases resultante en el material sinterizado. El difractograma correspondiente al material obtenido según este ejemplo de realización se recoge en la Fig. 1. En este ejemplo, el cuerpo cerámico está constituido principalmente por una solución sólida de β -eucryptita. También se han detectado pequeñas trazas de fase vítrea como en el ejemplo anterior.

25 La muestra sinterizada ha sido caracterizada con un dilatómetro Netszch DIL402C para obtener el valor del CTE. La curva correspondiente se muestra en la Fig. 3. El módulo de Young se determinó mediante el método de frecuencia de resonancia, utilizando un equipo Grindosonic. Se determinó su resistencia a la fractura mediante un test de flexión en cuatro puntos con un equipo INSTRON 8562. Los resultados de estas propiedades se recogen en la Tabla I.

30 Ejemplo 3

Síntesis de un precursor de LAS con mayor contenido en SiO_2 que el caolín de partida, y su posterior densificación mediante sinterización por prensado en caliente

35 La síntesis de los polvos cerámicos comienza con la preparación de los materiales de partida. Esto implica el caolín, en este ejemplo de caolín Arcano de Moltuval (España), con una composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.37\text{SiO}_2 \cdot 2.67\text{H}_2\text{O}$; el carbonato de litio Reactpur 99% de VWR Prolabo y tetraetil ortosilicato (TEOS) 99.5% de Sigma Aldrich. Las cantidades apropiadas de caolín (528.7 g) son dispersadas en 2 litros de etanol. Esta dispersión se mantiene en agitación mecánica a temperatura ambiente. La cantidad apropiada de carbonato de litio (131.9 g) es entonces incorporada a la dispersión manteniendo la agitación. Por último, el TEOS (339.4 g) es añadido lentamente mientras continua la agitación de manera gradual. Una vez mezcladas las materias primas se mantiene la agitación mecánica durante una hora. La suspensión así obtenida se lleva a secado mediante evaporación del disolvente subiendo la temperatura a 80°C mientras se mantiene la agitación. Cuando prácticamente se ha evaporado todo el disolvente, la suspensión ya casi seca se introduce en un horno a 120°C para completar su secado.

La mezcla seca se tamiza antes del tratamiento de calcinación por debajo de 63 μm mediante tamiz de 63 μm .

50 Se lleva a cabo el proceso de calcinación para la formación del precursor de LAS. El polvo se coloca en crisoles de alúmina que son introducidos en un horno. El tratamiento de calcinación se realizó a 900°C durante 2 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min.

55 Tras la calcinación, el polvo de partida se transforma en el precursor de LAS. Este precursor es una solución sólida de β -eucryptita cuya composición es comprobada mediante difracción de rayos X.

60 El siguiente paso consiste en la atrición del precursor en un molino de alta energía. Se prepara una suspensión estable del precursor para ser introducida en el molino, dispersando el polvo del precursor en etanol (40% de contenido en sólido) mediante agitación mecánica durante 60 minutos. El molino de atrición, con un contenido en bolas de alúmina 9/1, opero a 350 r.p.m durante 60 minutos. El precursor resultante tiene un tamaño submicrométrico tras la molienda. La suspensión así obtenida es secada mediante atomización al mismo tiempo que se recupera el disolvente.

65 El precursor seco se introduce en un molde de grafito y se le aplica una presión uniaxial inicial de 5 MPa. A continuación se procede a la sinterización del material mediante prensado en caliente con las siguientes variables experimentales; velocidad de calentamiento 5°C/min, temperatura máxima 1150°C, presión máxima 15 MPa, tiempo de estancia a la temperatura y presión máxima 1 hora.

Se ha realizado la caracterización mediante difracción de rayos X con el fin de controlar la asociación de fases resultante en el material sinterizado. El difractograma correspondiente al material obtenido según este ejemplo de

ES 2 341 081 A1

realización se recoge en la Fig. 1. En este ejemplo, el cuerpo cerámico está constituido principalmente por una solución sólida de β -eucryptita. Se han detectado pequeñas trazas de LiAlO_2 y de fase vítrea como en los ejemplos anteriores.

5 La muestra sinterizada ha sido caracterizada con un dilatómetro Netszch DIL402C para obtener el valor del CTE. La curva correspondiente se muestra en la Fig. 3. El módulo de Young se determinó mediante el método de frecuencia de resonancia, utilizando un equipo Grindosonic. Se determinó su resistencia a la fractura mediante un test de flexión en cuatro puntos con un equipo INSTRON 8562. Los resultados de estas propiedades se recogen en la Tabla I.

TABLA I

Propiedad	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Densidad %	95.6	99.3	98.5
Mod. Young (GPa)	35	107	96
Resistencia (MPa)	37	110	99
CTE entre -150 y 450 °C ($1/\text{K} \cdot 10^{-6}$)	-1.13	0.45	-0.33

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos basados en aluminosilicatos de litio con coeficiente de expansión térmica próximos a cero y negativos en el intervalo de temperatura (-150°C a 450°C) **caracterizado** porque comprende una etapa de preparación del precursor de aluminosilicato de litio a partir de caolín, Li_2CO_3 y de un precursor de SiO_2 o de Al_2O_3 en disolución.
- 10 2. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 1 **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- 15 a. síntesis del precursor de aluminosilicato de litio mediante la preparación de una suspensión de caolín, Li_2CO_3 y un precursor de SiO_2 o de Al_2O_3 en disolución,
 - b. calcinación del polvo resultante tras secado de la mezcla obtenida en a),
 - c. molienda (y secado) del material obtenido en b),
 - 20 d. conformado del material obtenido en c),
 - e. sinterización del material obtenido en d).
- 25 3. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque se utiliza tetraetil ortosilicato como precursor de SiO_2 .
4. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque se utiliza etóxido de aluminio como precursor de Al_2O_3 .
- 30 5. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque la suspensión de la etapa a) es en alcohol.
6. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque la calcinación de la etapa b) se realiza a una temperatura comprendida entre 400 y 900°C durante un tiempo comprendido entre 1 y 240 horas.
- 35 7. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque la calcinación de la etapa b) se realiza a una temperatura de 900°C durante un periodo de 2 horas.
8. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque la calcinación de la etapa b) se realiza tras tamizado del sólido obtenido al secar la suspensión obtenida en a).
- 40 9. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque la molienda de la etapa c) se realiza por atrición en molino de alta energía.
- 45 10. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 9 **caracterizado** porque la atrición en molino de alta energía se realiza operando a 100-400 r.p.m., preferentemente 350 r.p.m., durante tiempos superiores a 20 minutos.
- 50 11. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque el secado de la etapa c) se realiza mediante atomización.
12. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque el conformado del material de la etapa d) se realiza mediante prensado isostático.
- 55 13. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 12 **caracterizado** porque el prensado isostático es en frío y a presiones entre 100 y 400 MPa, preferentemente 200 MPa.
14. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque la sinterización de la etapa e) se realiza a una temperatura entre 900 y 1500°C.
- 60 15. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 14 **caracterizado** porque la sinterización de la etapa e) se realiza a una temperatura de 1350°C.
- 65 16. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicaciones 14 y 15 **caracterizado** porque se utiliza una rampa de calentamiento de entre 2 y 10°C/Min, preferentemente 5°C/min, manteniendo la temperatura final durante un periodo comprendido entre 1 y 4 horas, y un enfriamiento posterior hasta 900°C mediante una rampa de entre 2 y 10°C/min, preferentemente 5°C.

ES 2 341 081 A1

17. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de prensado en caliente.

5 18. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 17 **caracterizado** porque el proceso de prensado en caliente se realiza a una temperatura comprendida dentro del rango 900-1400°C, preferentemente 1100°C.

10 19. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 17 **caracterizado** porque el proceso de prensado en caliente se realiza a una presión entre 5 y 80 MPa, preferentemente 15 MPa.

20. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 2 **caracterizado** porque las etapas d) y e) se realizan mediante la técnica de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS).

15 21. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 20 **caracterizado** porque el proceso de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) se realiza a una temperatura comprendida entre 900 y 1250°C, preferentemente 1100°C.

20 22. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 20 **caracterizado** porque la duración del proceso de sinterización mediante la técnica de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) es superior a 1 minuto, y preferentemente de 5 minutos.

25 23. Procedimiento de preparación de materiales cerámicos según reivindicación 22 **caracterizado** porque el proceso de Sinterización por Descarga de Plasma (SPS) se realiza a una presión comprendida entre 5 y 80 MPa, preferentemente 50 MPa.

24. Material cerámico preparado por cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

30 25. Material cerámico basado en aluminosilicatos de litio según reivindicación 24 **caracterizado** porque su densidad final es superior al 95% de la densidad teórica y su coeficiente de dilatación térmica es $<0.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ en el intervalo de temperatura de -150 a 450°C.

26. Uso del material cerámico preparado según las reivindicaciones 1-23 en la fabricación de nuevos materiales.

35 27. Uso del material cerámico preparado según las reivindicaciones 1-23 en la fabricación de componentes que requieran una alta estabilidad dimensional.

40

45

50

55

60

65

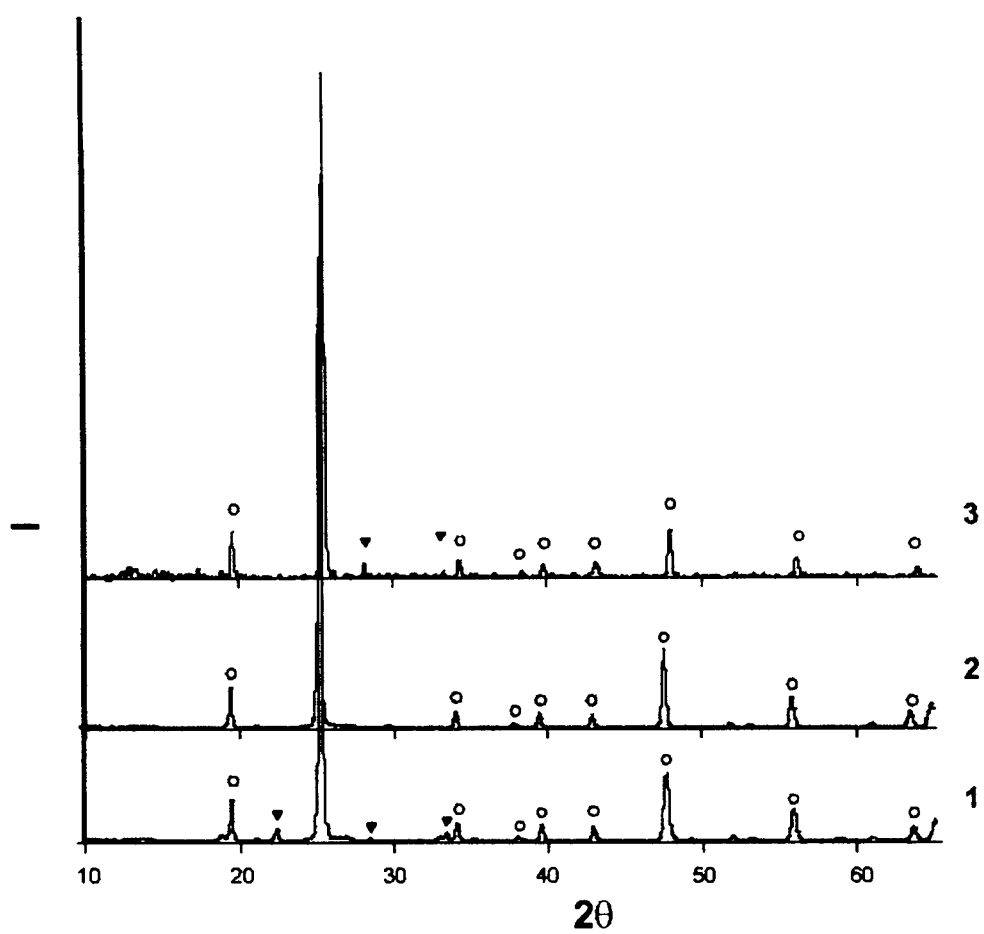


FIG. 1

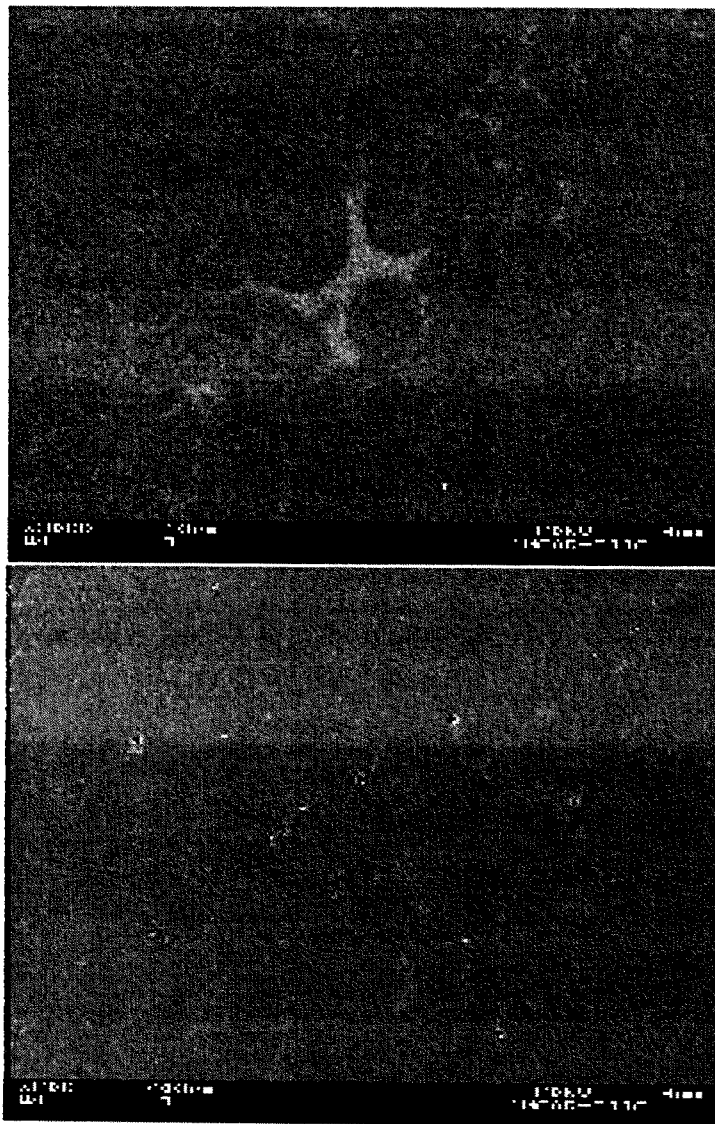


FIG. 2

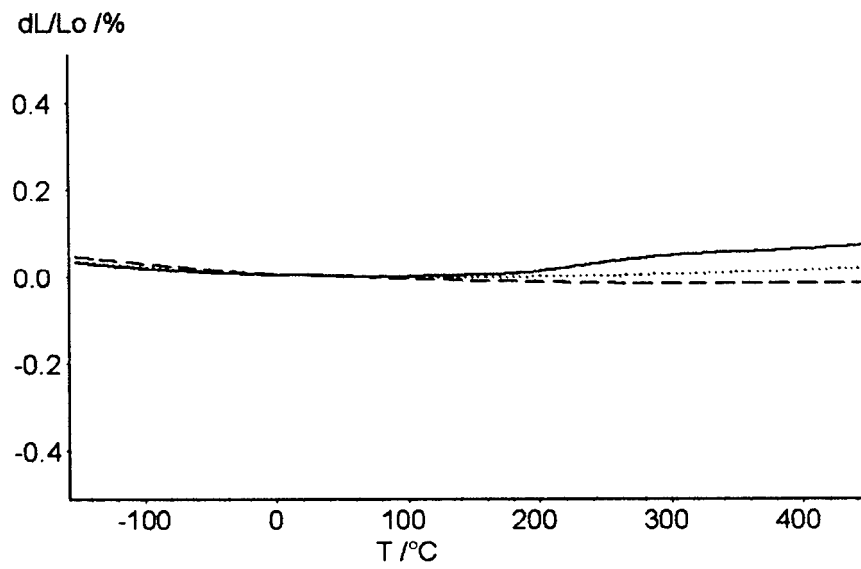


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 341 081

② Nº de solicitud: 200803530

③ Fecha de presentación de la solicitud: 12.12.2008

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C04B 35/19** (2006.01)
C04B 38/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 0228803 A1 (CORNING INC) 11.04.2002, resumen; párrafos: [0008]-[0010],[0024]-[0026]; ejemplos.	1,24-27
X	US 6066585 A (SWARTZ et al.) 23.05.2000, columna 3, líneas 48-59; columna 9, línea 65 - columna 10, línea 2; columna 12, líneas 44-51; tablas 2,3,4; ejemplos; figura 1.	24-27
A	US 2004112503 A1 (CHEN et al.) 17.06.2004, figura 1; ejemplos.	1-27

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
24.03.2010

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C04B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES,EPODOC,WPI,NPL,XPESP,HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 24.03.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2-23	SÍ
	Reivindicaciones	1,24-27	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2-23	SÍ
	Reivindicaciones	1,24-27	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de **aplicación industrial**. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión:

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como ha sido publicada.

1. Documentos considerados:

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 0228803 A1	11-04-2002
D02	US 6066585 A	23-05-2000

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para preparar un aluminosilicato de litio, el aluminosilicato y sus usos.

El documento D01 divulga un procedimiento de preparación de un aluminosilicato de litio, con coeficiente de expansión térmica próximo a cero y negativo, en el rango de temperatura ambiente a 1000°C, en el que el precursor del aluminosilicato se prepara a partir de caolín, carbonato de litio, y un precursor de sílice o un precursor de alúmina, en disolución (resumen; párrafos: [0008]-[0010]; [0024]-[0026]). Este material tiene uso en aplicaciones que requieren estabilidad a alta temperatura como en filtros de motores diesel. Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D01 el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 (referente al procedimiento), 24 (referente al material) y 26 y 27 (referentes a los usos) carecen de novedad (Art. 6.1 LP).

El documento D02 divulga un material de aluminosilicato de litio, con una densidad final superior al 95% de la densidad teórica (columna 9, línea 65-columna 10, línea 2; tablas 2 y 3), con coeficiente de expansión térmica negativo <0,5 ppm/K (columna 12, líneas 44-51; tabla 4) y sus usos para fabricar termostatos o conductores de ion litio en baterías (columna 3, líneas 48-59). Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en D02 el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 24 y 25 (referente al material) y 26 y 27 (referentes a los usos) carecen de novedad (Art. 6.1 LP).

Por último, en relación al procedimiento de preparación del aluminosilicato de litio recogido en las reivindicaciones 2 a 23, el documento D01, considerado el estado de la técnica más próximo, divulga un procedimiento que difiere del reivindicado en que no se lleva a cabo la etapa de calcinación del polvo precursor. Mediante la calcinación del polvo precursor se consigue la formación de una sola fase de la estructura de la beta-eucryptita, obteniéndose esta fase prácticamente pura de forma que el control del coeficiente de expansión térmica del material final es más preciso. No resulta evidente para el experto en la materia, a partir de la información divulgada en el estado de la técnica, desarrollar el procedimiento de preparación del aluminosilicato de litio definido en las reivindicaciones 2 a 23 de cara a la obtención de un material con coeficiente de expansión térmica negativo y próximo a cero. En consecuencia, el objeto de la solicitud recogido en las reivindicaciones 2 a 23 es nuevo y tiene actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).