

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2012/017122 A1**

(43) Fecha de publicación internacional  
9 de febrero de 2012 (09.02.2012)

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

C01B 31/36 (2006.01) C04B 35/622 (2006.01)  
C01B 33/025 (2006.01) C04B 35/565 (2006.01)  
C03C 3/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2011/070570

(22) Fecha de presentación internacional:  
3 de agosto de 2011 (03.08.2011)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P201031216 4 de agosto de 2010 (04.08.2010) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):  
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];  
Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **OTEO MAZO, Jose Luis** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **RUBIO ALONSO, Juan** [ES/ES]; Instituto de

Cerámica y Vidrio, CSIC Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **RUBIO ALONSO, Fausto** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **MAZO FERNÁNDEZ, M Alejandra** [ES/ES]; Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

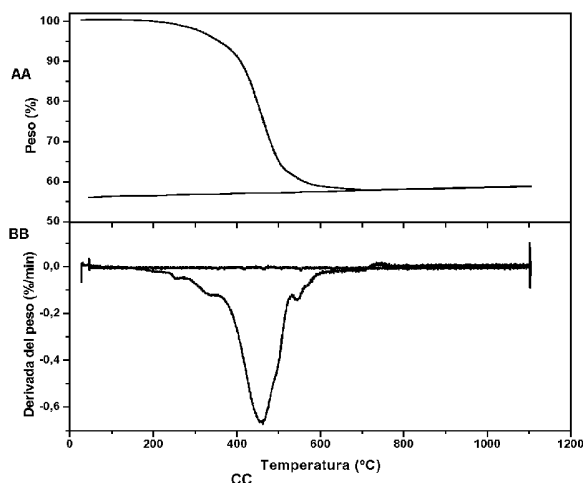
(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING LARGE PIECES WITH HIGH MECHANICAL AND THERMAL PERFORMANCE FROM SILICON OXYCARBIDE GLASS

(54) Título : MÉTODO DE OBTENCIÓN PIEZAS EXTENSAS DE ALTAS PRESTACIONES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE VIDRIOS DE OXICARBURO DE SILICIO

Figura 1



AA Weight (%)  
BB Weight derivative (%/min)  
CC Temperature (°C)

(57) Abstract: The patent in question is for use mainly in the motor vehicle, aeronautical and aerospace sectors, and in other industrial sectors that require materials with high thermal resistance and mechanical strength.

(57) Resumen: La presente patente de invención está dirigida principalmente al sector automovilístico, aeronáutico y aeroespacial, as como otros sectores industriales en los cuales se requieran materiales de alta resistencia mecánica y térmica.

WO 2012/017122 A1

ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

- *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*
- *antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))*

**Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y  
térmicas de vidrios de oxicarbonuro de silicio.**

5

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente patente de invención está dirigida principalmente al sector automovilístico, aeronáutico y aeroespacial, así como otros sectores industriales en los cuáles se requieran materiales de alta resistencia mecánica y térmica.

10

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

Los vidrios de oxicarbonuro de silicio presentan una alta resistencia térmica y mecánica, de la misma manera, mantienen una elevada estabilidad química frente al ataque de ácidos y bases, resistencia frente a la desvitrificación y descomposición en atmósferas oxidantes o reductoras, que les hacen adecuados para la preparación de materiales en los que sean necesarias estas características. Las propiedades mecánicas de estos materiales están descritas en el artículo "Silicon Oxycarbide Glasses: Part II. Structure and Properties", G. M. Renlund, S. Prochazka, and R. H. Doremus, Journal of Material Research, volumen 6, páginas 2723–34, 1991. Por otro lado, las propiedades térmicas y resistencia a la temperatura se discuten en el artículo "High Temperature Stability of Sol-Gel-Derived SiOC Glasses", G. D. Soraru, D. Suttor, Journal of Sol-Gel Science and Technology, volumen14, páginas 69–74, 1999. También, el parámetro resistencia química se discute en el artículo "Chemical Durability of Silicon Oxycarbide Glasses", G. D. Soraru, S. Modena, E. Guadagnino, P. Colombo, J. Egan, C. Pantano. Journal of the American Ceramic Society, volumen 85, número 6, páginas 1529-36, 2002.

15

20

25

30

Es preciso mencionar que los vidrios de oxicarbonuro de silicio se obtienen por sustitución parcial de oxígeno divalente por carbono tetravalente en la molécula

de óxido de silicio, sílice, que constituye el primer formador fundamental de material de vidrio empleado desde tiempos históricos. Esta modificación hace que aumenten tanto la estabilidad térmica del material como las propiedades mecánicas con respecto a vidrios convencionales. Sin embargo, los primeros  
5 intentos de incorporar carbono en la red de sílice no fueron satisfactorios al principio, ya que se intentó obtener a través de los métodos convencionales de fusión añadiendo átomos de carbono, presentes en un material orgánico o en otros reactivos, a un fundido de vidrio a elevada temperatura (US 2 556 616). Es precisamente esta variable, la elevada temperatura, lo que imponía un cierto  
10 límite en el contenido de carbono introducido en la red de sílice, límite que no llegaba al 3%. Además, este porcentaje de carbono (C) existente en el vidrio no implicaba que se uniera a los átomos de silicio (Si) para formar enlaces Si-C, sino que podía quedar en los intersticios de la red vítrea como carbono amorfo sin entrar en la estructura espacial molecular.

15 Para lograr vidrios de oxcarburo de silicio en los que existan con seguridad enlaces Si-C formando parte de la estructura propiamente vítrea, fue necesario que la tecnología desarrollase nuevos métodos basados en reacciones químicas de moléculas que ya poseyeran los enlaces Si-C y, mediante dichas  
20 reacciones, llevar a cabo un proceso de polimerización para formar materiales que tuvieran una estructura vítrea a baja temperatura con enlaces Si-C. Estos materiales de estructura vítrea con enlaces Si-C son los denominados termohíbridos orgánico-inorgánicos cuyo procedimiento de obtención está recogido en la patente ES2174680.

25 La obtención de materiales termohíbridos orgánico-inorgánicos a través del proceso sol-gel, que al ser pirolizados en atmósfera inerte o reductora producen vidrio de oxcarburo de silicio ha supuesto un gran adelanto técnico y científico. En primer lugar se reducen considerablemente las temperaturas de  
30 síntesis. En segundo lugar la cantidad de carbono introducido en la red vítrea es mayor y en tercer lugar el proceso sol-gel abre la posibilidad de obtener

vidrios de oxcarburos mixtos donde se pueden introducir en la red de sílice además de carbono otros elementos tales como Zr, Ti, Al, B, etc.

- La fabricación de materiales como son los de vidrios de oxcarburo de silicio en piezas con la superficie requerida por las tecnologías actuales y que además de altas prestaciones, necesita de la preparación de estos compuestos termohíbridos. Las variables físicas, químicas o físico-químicas más interesantes son propiedades mecánicas tales como microdureza, módulo elástico, tensión de fractura, temperatura de transición vítrea, resistencia frente a la desvitrificación y elevada estabilidad composicional a elevadas temperaturas, resistencia frente a la oxidación en atmósferas oxidantes a altas temperaturas, resistencia química frente a ácidos, bases y otras que puedan requerirse en futuras aplicaciones o nuevas tecnologías. Según el método descrito en la patente ES2174680, estos compuestos se obtienen a partir del proceso sol-gel mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquidos a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos del tipo  $M(OR)_n$  (donde  $M=Si, Zr, Ti, Al$  y  $R$  son radicales orgánicos hidrolizables del tipo alquilo lineal o ramificado, cíclicos o aromáticos) y cargas inorgánicas del tipo  $SiO_2$  de bajo tamaño de partícula. El polidimetilsiloxano puede contener grupos finales de cadena del tipo hidroxilo (OH, donde O es oxígeno y H hidrógeno) y los pesos moleculares medios varían desde 550 a 4200 gramos por mol. El proceso sol-gel consiste en la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos metálicos anteriormente citados. Cuando se produce la policondensación, ésta se realiza entre los grupos hidrolizados, el polímero orgánico y las cargas inorgánicas introducidas, obteniéndose al final del proceso un material monolítico. Debido a que la reacción se realiza en estado líquido no existe ningún impedimento en conformar el material final con cualquier forma.
- El proceso de obtención de los materiales termohíbridos según la patente ES21744680 se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 25 y 80 °C, tiempos de reacción comprendidos entre 20 y 60 minutos, tiempo de

consolidación a temperatura ambiente comprendido entre 1 y 3 semanas, evaporación de disolventes durante 1 semana y secado a temperaturas comprendidas entre 50 y 125 °C durante el tiempo necesario para que no se aprecie disminución de peso en medidas de días sucesivos.

5

Así pues, los materiales de oxcarburo de silicio se obtienen a partir de estos materiales termohíbridos mediante pirólisis (calentamiento en horno) controlada en atmósfera inerte (nitrógeno, argón, etc.) a temperaturas superiores a los 1000 °C. Durante el proceso de pirólisis se producen reacciones químicas en las que se mantienen muchos de los enlaces Si-O y Si-C formándose una estructura continua con enlaces O-Si-C en las siguientes unidades SiO<sub>4</sub>, SiO<sub>3</sub>C, SiO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, SiOC<sub>3</sub> y SiC<sub>4</sub>.

Durante el proceso de pirólisis se pierde parte de las moléculas del material híbrido dando lugar a un material de oxcarburo de silicio más o menos poroso. En diferentes patentes se describen estos materiales en los que para eliminar la porosidad es necesario realizar diferentes etapas de infiltración de reactivos y la consiguiente pirólisis. Se establece así una serie de ciclos infiltración-pirólisis para obtener un material denso. Además, para que los materiales sean densos es necesario recurrir a unos reactivos específicos.

El proceso que se describe en esta nueva patente no requiere ciclos de infiltración-pirólisis ni tampoco la elección de ciertos tipos de reactivos, pudiéndose realizar directamente con los materiales INOR<sup>®</sup> pirolizados lo cual constituye una simplificación técnica considerable. Para ello, el material INOR<sup>®</sup> pretratado a 350-700 °C, molido y prensado, se piroliza directamente en atmósfera inerte a temperatura igual o superior a 1000-2000 °C, obteniéndose directamente el material de oxcarburo de silicio en un solo paso, libre de porosidad, es decir completamente denso, y con unas propiedades excepcionales que no son alcanzables con los materiales desarrollados en las otras patentes. El proceso de pretatamiento entre 350 y 700 °C permite la eliminación de las moléculas que darían lugar a la formación de la porosidad no

deseable a la vez que facilitan la molienda del material, y el proceso de prensado da lugar a una compactación que no se consigue con el material inicial sin prensar. Estos dos factores hacen que las propiedades de los oxcarburos desarrollados en esta patente supongan un avance tecnológico considerable respecto a las actualmente conocidas.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

### Resumen.

10 La invención consiste en un método de obtención de piezas extensas de vidrios de oxcarburo de silicio con unas determinadas propiedades elegidas previamente por el técnico. El método propuesto está caracterizado, esencialmente, porque el material de partida es el híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup> que se sintetiza a partir de polímeros orgánicos del tipo polidimetilsiloxano y alcóxidos metálicos del tipo HSi(OR)<sub>3</sub> o M(OR)<sub>n</sub>, donde M = Si, Zr, Ti, Al, B y R son radicales orgánicos hidrolizables ó hidrógeno. En este material también se pueden introducir cargas o refuerzos inorgánicos de tipo SiO<sub>2</sub> de bajo tamaño de partícula, así como otras partículas cerámicas u otras no cerámicas, o bien fibras, nanofibras, o nanotubos bien sean de carbono o de otros materiales.

### Breve descripción de la invención.

La presente invención describe un método de obtención de vidrios de oxcarburo de silicio que se obtienen mediante pirólisis en atmósfera controlada del material híbrido orgánico-inorgánico, INOR<sup>®</sup>. Dependiendo del método concreto de procesado, se pueden obtener piezas de vidrios de oxcarburo de silicio de altas prestaciones mecánicas y térmicas. Este método de obtención comprende los siguientes pasos: síntesis de material híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup> obtenido según el procedimiento experimental descrito en la patente ES 2 174 680 A1, tratamiento térmico en atmósfera controlada y molienda. Seguidamente, el material conseguido es pirolizado en atmósfera controlada en el intervalo de temperaturas comprendido entre 800 y 1200 °C,

consiguiéndose vidrio de oxycarburo en polvo. Este vidrio de oxycarburo en polvo es conformado y finalmente sinterizado en atmósfera controlada en un intervalo de temperaturas que oscila desde 1000 a 2000 °C.

- 5 El método propuesto permite, preferentemente, obtener vidrios de oxycarburo de silicio directamente del material híbrido orgánico- inorgánico INOR<sup>®</sup>, mediante pirólisis en atmósfera controlada en el intervalo de temperaturas comprendido entre 1000-2000 °C. Está caracterizado, igualmente, porque el material híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup> se sintetiza a partir de polímeros
- 10 orgánicos del tipo polidimetilsiloxano y alcóxidos metálicos del tipo M(OR)<sub>n</sub>, donde M = Si, Zr, Ti, Al, B y R son radicales orgánicos hidrolizables ó hidrógeno. De la misma manera sirve pueden introducir cargas o refuerzos inorgánicos de tipo SiO<sub>2</sub> de bajo tamaño de partícula, u otras partículas cerámicas tipo carburo de silicio, mullita, zircona, alúmina, etc., u otras no
- 15 cerámicas como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, YBaCuO, etc), así como fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran propiedades adicionales al material obtenido.

### **Descripción detallada de la invención.**

- 20 La presente invención describe un nuevo método general de obtención de vidrios de oxycarburo de silicio que parte de la síntesis de materiales orgánico-inorgánicos presentada en la patente ES 2174680. El objeto de aquella invención fue, exclusivamente, la síntesis de materiales orgánico-inorgánicos,
- 25 denominados termohíbridos (INOR<sup>®</sup>).

- Por lo tanto, la presente invención tiene por objetivo la fabricación de piezas de alta densidad de vidrios de oxycarburo de silicio, que no presentan defectos micro o macroscópicos ni estructurales, con unas elevadas propiedades
- 30 térmicas y mecánicas, así como una gran resistencia química. Para su práctica aplicación industrial, el método presentado tiene la ventaja de ser muy reproducible y fiable.



El método de obtención de piezas de vidrio de oxycarburo de silicio implica las siguientes etapas:

1. Síntesis de material híbrido orgánico-inorgánico, INOR<sup>®</sup>.

5

El material híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup> se obtiene, a partir del proceso sol-gel, mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquido a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos tipo HSi(OR)<sub>3</sub> o M(OR)<sub>n</sub>, donde M = Si, Zr, Ti, Al, B, etc. y R son radicales orgánicos hidrolizables de tipo alquilo lineal o ramificado, cíclicos o aromáticos, etc., pudiendo introducirse 10 cargas inorgánicas del tipo SiO<sub>2</sub> de bajo tamaño de partícula y aditivos cerámicos del tipo SiC, mullita, zircona, alúmina, etc., u otros no cerámicos como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, YBaCuO, etc), así como fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran 15 propiedades adicionales al material obtenido. Estas últimas modificaciones no estaban descritas ni consideradas en la patente antes citada.

En el proceso sol-gel se producen reacciones de hidrólisis y condensación a partir de la mezcla de alcóxidos metálicos del tipo XHSi(OR)<sub>3</sub> – (100-X)M(OR)<sub>n</sub> 20 ó bien XSi(OR)<sub>4</sub> – (100-X)M(OR)<sub>n</sub> (donde R son radicales orgánicos hidrolizables del tipo alquilo lineales o ramificados, cíclicos o aromáticos, etc., M = Ti, Zr, Al, B, n = 4 para Ti y Zr y n= 3 para Al y B, X variando entre 0 y 100), Polidimetilsiloxano terminado en grupos OH de pesos moleculares 25 medios comprendidos entre 550 y 4200, disolvente orgánico (de tipo alcohol, como etanol, propanol, isopropanol u otros como THF o mezclas de ellos), catálisis ácida o básica y agua desionizada. También puede introducirse una carga o refuerzo sólido de micro o nanopartículas de sílice ó alúmina y otras cerámicas del tipo SiC, mullita, zircona, alúmina, etc., u otras no cerámicas como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, YBaCuO, etc), así como 30 fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran propiedades adicionales al material obtenido.

El procedimiento de obtención de estos materiales híbridos orgánico-inorgánico es el descrito parcialmente en la patente ES 2 174 680 A1. Cabe destacar que en este momento del proceso, el producto de reacción es líquido pudiendo ser conformado con la forma que se desee.

5

2. Pretratamiento térmico en atmósfera controlada del material híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup>.

El híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup>, después de ser secado es sometido a un pretratamiento térmico en atmósfera controlada, a una temperatura que puede estar comprendida entre los 350-700 °C. En este intervalo de temperaturas se producen las reacciones de despolimerización del componente orgánico (PDMS). Dicho pretratamiento se realiza con el fin de disminuir la naturaleza elastomérica del híbrido orgánico-inorgánico que dificulta su molienda y eliminar moléculas que darían después origen a porosidad.

15

El pretratamiento se realiza en un horno estanco a gases, en atmósfera controlada, con un flujo de gas (en el caso que se utilice atmósfera gaseosa), temperatura, tiempo de permanencia a temperatura máxima y velocidad de calentamiento que varían dependiendo tanto de las características del material híbrido orgánico-inorgánico de partida, así como de las características finales que se deseen obtener.

20

3. Molienda del material híbrido orgánico-inorgánico pretratado térmicamente.

Después del pretratamiento térmico se realiza la molienda del híbrido orgánico-inorgánico obtenido. Dicha molienda se realiza en un molino de ágata manual o automático, molino de atrición o similar, molino de bolas, o cualquier molino que disminuya el tamaño de partícula, siempre teniendo en cuenta el tamaño de partícula final que se desea obtener y que a su vez estará supeditado a las características del material híbrido orgánico-inorgánico de partida, del tratamiento térmico realizado en atmósfera controlada y del producto final que se requiera. El tamaño de partícula obtenido depende tanto del tipo de

30

molienda, tipo de molino, así como del tiempo empleado en la molienda, siendo estas tres variables de proceso opcionales en razón de los resultados buscados.

- 5 4. Pirólisis en atmósfera controlada, del material híbrido orgánico-inorgánico que ha sido pretratado térmicamente y molido.

El material híbrido orgánico-inorgánico que ha sido pretratado y molido es sometido a una pirólisis para la formación del vidrio de oxcarburo. La  
10 temperatura de tratamiento oscila entre 800 y 1200 °C, no siendo recomendables ni temperaturas inferiores que hacen que el vidrio de oxcarburo no esté formado completamente, ni superiores, que producen la sinterización del material, que se inicia a 1100 °C, dependiendo de la composición del termohíbrido INOR®.

15

Es importante controlar, en todo momento, la marcha del proceso de obtención. En efecto, en la **figura 1** se representa el análisis termogravimétrico de un híbrido orgánico-inorgánico INOR® en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>). En este gráfico se observa una pérdida de peso inicial comprendida entre 200-350 °C  
20 que corresponde a la eliminación del polímero orgánico que no está incluido dentro del híbrido, además de la finalización del proceso de hidrólisis y policondensación de los alcóxidos empleados. Igualmente se observa una segunda pérdida de peso situada entre 350-525 °C es debida a las reacciones de despolimerización del precursor orgánico. La última disminución  
25 gravimétrica está situada en el intervalo de temperaturas de 525-900 °C y se atribuye a las reacciones de mineralización que son las responsables de la transformación orgánico-inorgánica que produce el vidrio o material de oxcarburo de silicio. Las reacciones que ocurren durante la pirólisis están fundamentalmente concluidas cuando se alcanza un peso constante y, este  
30 parámetro, constituye un criterio para dar por terminado este paso.

De igual modo, en este análisis “en proceso”, las reacciones de mineralización se observan en el intervalo de temperaturas de 500-1000 °C aproximadamente dependiendo de la naturaleza del híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup> de partida. En esta etapa se produce la ruptura de los enlaces Si-C, C-C y C-H con la eliminación de productos tales como alcanos (metano, etano, etc.) e hidrógeno. Estas reacciones son las responsables de la intrusión del carbono dentro de la red vítrea. Es en este momento cuando se forma la fase de carbono libre, causante de la coloración negra de este tipo de materiales.

Esta pirólisis se lleva a cabo en un horno estanco a gases con atmósfera controlada, donde la temperatura final del proceso térmico, el tiempo de permanencia, la velocidad de calentamiento y el flujo del gas que proporciona la atmósfera controlada dependen de las características, tanto del material híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup> inicial como de las especificaciones concretas que se requieran para el vidrio de oxycarburo de silicio.

#### 5. Conformado y sinterización de los polvos de vidrio de oxycarburo.

El conformado de los polvos de vidrios de oxycarburo de silicio tiene por finalidad el conseguir dar forma geométrica a las piezas finales realizadas. El conformado requiere que el polvo de oxycarburo posea una distribución de tamaños adecuada y que los aditivos seleccionados se dosifiquen y se mezclen adecuadamente. El conformado de los polvos de vidrio de oxycarburo de silicio se realiza utilizando diferentes aglomerantes, cuya cantidad puede variar desde el 0% al 10% en peso. La naturaleza de los aglomerantes que se pueden utilizar es muy diversa abarcando los que se utilizan tradicionalmente en el procesado cerámico, (poliglicoles, polimetacrilatos, etc.) hasta polímeros orgánicos (que presenten en su estructura grupos tipo siloxano, etc.). En algunos casos la utilización del aglomerante puede no ser necesaria. Siempre dependerá de las características que se requieran para el material final que se vaya a obtener, del material de partida, así como el tipo de procesamiento empleado para su obtención.

El polvo de vidrio de oxycarburo obtenido es prensado utilizando los métodos clásicos o modernos de prensado, es decir, prensado uniaxial, prensado isostático o prensado en caliente (HP Hot-Press), prensado isostático en caliente (HIP Hot Isostatic Press), sinterización por descarga eléctrica (SPS *Spark Plasma Sintering*). En función de la naturaleza del aglomerante utilizado y del propio material, con un prensado uniaxial es posible que aparezcan piezas con defectos y grietas. Para eliminarlos, se puede realizar un segundo prensado isostático consiguiéndose piezas prácticamente sin defectos ni grietas. Otra manera de eliminar posibles defectos en el material final se realiza mediante otro tipo de prensados tales como el prensado en caliente (HP), prensado isostático en caliente (HIP) o sinterización por descarga eléctrica (SPS), donde no es necesario utilizar aglomerantes de ningún tipo.

Mediante este método de fabricación se pueden obtener cualquier tipo de formas del material vítreo, como por ejemplo cilindros, barras, placas, láminas y otras más complicadas.

#### 6. Tratamiento térmico de sinterización.

Por último, en aquellos casos en los que en la etapa 5 anterior no se ha llevado a cabo el proceso de sinterización, se efectúa un tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera controlada que produce la sinterización del material y, como consecuencia, una densificación del mismo. Esta densificación lleva implícita la disminución de la porosidad. El tratamiento térmico se lleva a cabo en un horno estanco a gases en un intervalo comprendido entre 1000-2000 °C, que es cuando se produce la contracción del vidrio de oxycarburo como puede observarse en la **figura 2**. El estudio, y control detallado, de la sinterización del vidrio de oxycarburo se ha seguido por microscopía de calefacción, apreciándose que para el caso concreto mostrado en la **figura 2** la sinterización comienza a 1100 °C y finaliza por encima de los 1600 °C. La velocidad de calentamiento, el tiempo de permanencia a la temperatura más alta así como la temperatura máxima dependen de las características que se

requieran para el material final. Dependiendo de la temperatura de este tratamiento térmico, se obtienen piezas con un grado mayor o menor de sinterización, pudiéndose conseguir materiales con una porosidad y rugosidad remanente prácticamente nulas, esto es, se encuentran libres de defectos micro y macroscópicos.

Como un sub-caso de la presente invención también merece la pena destacar el proceso de obtención de vidrios de oxcarburo de silicio que se obtienen directamente mediante pirólisis (1000-2000 °C) en atmósfera controlada de los precursores orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup>, cuyo procedimiento experimental está descrito en la patente ES 2174680 A1. Las condiciones empleadas en la pirólisis, es decir, la temperatura de pirólisis, la velocidad de calentamiento, el tiempo de permanencia a temperatura máxima y el tipo de atmósfera controlada empleada, están íntimamente relacionadas tanto con el precursor orgánico-orgánico INOR<sup>®</sup> de partida como con el vidrio de oxcarburo de silicio que se quiera obtener.

Una atmósfera inerte controlada implica una atmósfera libre de oxígeno que sólo sirve para eliminar los productos que se generan en la pirólisis u otro tratamiento térmico sin influir en las reacciones que ocurren durante la pirólisis u otro tratamiento térmico. Este tipo de atmósfera puede ser producida por atmósferas inertes como He, Ar, N<sub>2</sub>, etc., atmósferas reductoras como las producidas por H<sub>2</sub>, etc., mezclas que se generan a partir de estas y vacío.

Finalmente, los vidrios de oxcarburo de silicio tienen aplicaciones por sí mismos, o bien pueden ser procesados de nuevo para obtener vidrios de oxcarburo densos, vidrios porosos, polvos, vidrios-cerámicos o composites. Las aplicaciones más importantes de estos materiales se encuentran principalmente en el sector automovilístico, aeronáutico y aeroespacial, así como otros sectores donde se requieran materiales de alta resistencia térmica y mecánica.

Los pasos aquí desarrollados son necesarios y suficientes para el correcto diseño del material de oxycarburo de silicio y sus correspondientes propiedades y características físicas, químicas y físico-químicas requeridas para el material final.

5

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS.**

**FIGURA 1:** Análisis termogravimétrico de un híbrido orgánico-inorgánico en atmósfera de N<sub>2</sub>.

10

**FIGURA 2:** Microscopía de calefacción de un vidrio de oxycarburo de silicio pirolizado a 1100 °C.

**FIGURA 3:** Variación del tamaño de partícula en función del tiempo empleado en la molienda.

15

**FIGURA 4:** Difractograma de rayos X (a) oxycarburo de silicio obtenido a 1100 °C y (b) pieza de oxycarburo de silicio obtenida a 1550 °C. (Ejemplo 1 y 2).

**FIGURA 5:** Espectros de infrarrojo mediante transformada de Fourier (FT-IR) de los distintos materiales obtenidos. (Ejemplo 1 y 2).

20

**FIGURA 6:** Espectros de resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup>Si (<sup>29</sup>Si-RMN) (a) del híbrido orgánico-inorgánico de partida, (b) del oxycarburo obtenido a 1100 °C y (c) de la pieza de oxycarburo de silicio obtenida a 1550 °C. (Ejemplo 1 y 2)

25

**FIGURA 7:** Micrografía de Microscopía electrónica de barrido de un material obtenido a 1550 °C. (Ejemplo 2).

**FIGURA 8:** Micrografía óptica del material obtenido obtenido a 1500 °C, en el ejemplo 3.

30

**FIGURA 9:** Difractogramas de rayos X del material obtenido en el ejemplo 4.

**FIGURA 10:** Micrografías de Microscopía Electrónica de Barrido del material obtenido en el ejemplo 4.

5

### **EJEMPLOS DE APLICACIÓN DE LA INVENCION.**

Con el fin de probar la aplicabilidad industrial de esta invención se han llevado a cabo diversos ensayos prácticos.

#### 10 **EJEMPLO 1. Fabricación de un vidrio de oxicarbono de silicio.**

El material híbrido orgánico- inorgánico INOR<sup>®</sup> se obtuvo a partir del procedimiento detallado anteriormente y con la elección de determinadas variables experimentales del modo siguiente:

Se prepararon dos disoluciones una de ellas contiene tetraetilortosilicato (70.22 g), polidimetilsiloxano con OH terminales y de peso molecular medio 1750 g/mol (46.81 g) y alcohol isopropílico (60.77 g). La segunda contenía alcohol isopropílico (60.77 g), agua desionizada (10.38 g) y ácido clorhídrico 32% (11.52 g). Estas dos disoluciones posteriormente fueron mezcladas bajo agitación magnética durante un tiempo aproximado de 10 minutos para conseguir una buena homogeneización de las mismas. Una vez conseguido esto se transvasaron al matraz de reacción, provisto de agitación mecánica, y sumergido en un baño termostático. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 80 °C durante 60 minutos.

25 Una vez transcurrido este tiempo el sol es vertido en un recipiente, el cual se cerró herméticamente, produciéndose la gelificación en un período de tiempo comprendido entre 50 y 200 minutos.

30 Se mantiene cerrado durante un tiempo aproximado de una semana. Una vez transcurrido este tiempo se retiran los líquidos exudados, y comienza el proceso de secado, inicialmente a temperatura ambiente, y posteriormente a 50 y 120 °C.



El material híbrido orgánico-inorgánico así obtenido se pre-trató térmicamente en un horno estanco a gases a 600 °C en atmósfera controlada, con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 2 horas, y un flujo de nitrógeno de 50 ml/min.

5

Posterior a este pretratamiento térmico se realizó la molienda en un molino de atrición. En la **figura 3** se presenta la variación del tamaño de partícula obtenido en función del tiempo empleado en la molienda. Se observa como no se produce una disminución sustancial al pasar de 2 a 12 horas de tiempo de molienda. El tamaño de partícula medio obtenido es en este caso de 4 micras.

10

Por último, se realizó una pirólisis del material obtenido tras el pretratamiento térmico y la molturación. Esta pirólisis se efectuaba en un horno estanco a gases, la temperatura máxima es de 1100 °C, velocidad de calentamiento de 2 °C/min, tiempo de permanencia a la temperatura máxima 2 horas, y atmósfera controlada con un flujo de 50 ml/min de nitrógeno.

15

La pirólisis en atmósfera controlada formará los polvos de vidrio de oxycarburo de silicio. Como resultado, los vidrios de oxycarburo de silicio obtenidos no presentan cristalización, en el difractograma de rayos X (**figura 4(a)**), se observan dos picos anchos centrados en  $2\theta = 25^\circ$  y  $65^\circ$  que corresponden a materiales vítreos basados en sílice.

20

El espectro de FT-IR (**figura 5**) demuestra que estos materiales no presentan enlaces C-O.

25

Los materiales obtenidos de este modo están caracterizados porque presentan en su estructura de enlaces entre Si, C y O, simultáneamente, no presentando enlaces Si-Si, ni C-O. La matriz de vidrio de oxycarburo de silicio presenta las siguientes especies.: Q [SiO<sub>4</sub>], T [CSiO<sub>3</sub>], D [C<sub>2</sub>SiO<sub>2</sub>] M [C<sub>3</sub>SiO] y X [SiC<sub>4</sub>]. La proporción de cada una de ellas depende fundamentalmente de los precursores que forman el híbrido orgánico-inorgánico de partida y de la

30

temperatura de pirólisis. Además de estas especies también se encuentra una fase de carbono elemental (carbono libre) que está disperso en la matriz de vidrio de oxycarburo de silicio. La fase de vidrio de oxycarburo de silicio presenta la fórmula  $\text{SiC}_x\text{O}_{2(1-x)}$ , pudiendo ser estimado la proporción de carbono libre que es esperado que se forme en función de los precursores sol-gel que forman el híbrido orgánico-inorgánico.

En la **figura 6 (a) y 6(b)** se presenta el espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN para el híbrido de partida y el oxycarburo obtenido a 1100 °C. El híbrido (**figura 6(a)**) está compuesto por unidades D y Q, comprobándose de esta manera que se mantienen los enlaces Si-C que presenta el PDMS de partida. El SiOC (**figura 6(b)**) presenta fundamentalmente las especies  $[\text{SiO}_4]$ ,  $[\text{CSiO}_3]$  y  $[\text{C}_2\text{SiO}_2]$ , siendo también observada en una pequeña proporción las especies  $[\text{C}_3\text{SiO}]$  y  $[\text{SiC}_4]$ .

## 15 **EJEMPLO 2. Fabricación de vidrio de oxycarburo de silicio denso sin defectos estructurales ni micro o macroscópicos.**

Las piezas de vidrio de oxycarburo de alta densidad se obtuvieron mediante conformado y posterior sinterización en atmósfera controlada de vidrios de oxycarburo en polvo obtenidos en el ejemplo 1 anterior.

El conformado se realizó siguiendo el siguiente proceso experimental antes descrito: Los vidrios de oxycarburo molturados se mezclan con el aglomerante. Para conseguir una buena homogeneidad de la mezcla se añaden disolventes orgánicos como por ejemplo THF. Se utiliza como aglomerante un 6% de Polidimetilsiloxano de peso molecular 1750. El disolvente se elimina posteriormente mediante evaporación. Los polvos de vidrio de oxycarburo se prensaron a  $600 \text{ kg/cm}^2$  utilizando un prensado uniaxial. Con el fin de disminuir los defectos y grietas del material obtenido, se realiza a continuación un prensado isostático a una presión  $2000 \text{ kg/cm}^2$ . Una vez obtenida la pieza, ésta es sinterizada en un horno estanco a gases en atmósfera de  $\text{N}_2$  con un flujo de

150 ml/min., a una temperatura de 1550 °C y un tiempo de permanencia a dicha temperatura de 8 horas.

Estos materiales presentan un difractograma de rayos X (**figura 4(b)**) donde se observan dos picos anchos centrados en  $2\theta = 25$  y  $65^\circ$  que corresponden a materiales vítreos basados en sílice; estas señales coexisten con las correspondientes al  $\beta$ - SiC que se encuentran para  $2\theta = 35, 60$  y  $75^\circ$  indicando una cristalización incipiente de este compuesto a escala micro o nanométrica.

10 En la **figura 6(c)** se presenta el espectro de  $^{29}\text{Si}$ -RMN para el material obtenido a 1550 °C, se observan fundamentalmente las especies  $[\text{SiO}_4]$  y  $[\text{SiC}_4]$  y en menor proporción  $[\text{CSiO}_3]$  y  $[\text{C}_2\text{SiO}_2]$ , las especies de oxycarburo de silicio con menor cantidad de carbono.

15 Como puede observarse mediante la micrografía del Microscopio Electrónico de Barrido de la **figura 7**, el vidrio de oxycarburo ha densificado completamente obteniéndose un material muy continuo y homogéneo. El material obtenido, además, no presenta porosidad, determinado mediante porosimetría de Hg y adsorción de  $\text{N}_2$ . Este material muestra una superficie específica del orden de  
20  $0.14 \text{ m}^2/\text{g}$  indicando la ausencia de porosidad abierta y elevada densificación del material. Igualmente, dicho material tiene una densidad real de  $2.27 \text{ g/cm}^3$  y una densidad aparente de  $2.27 \text{ g/cm}^3$ .

Esta microfotografía (**figura 7**) demuestra claramente que el material no  
25 presenta defectos ni grietas de ningún tipo. En este ejemplo se han evaluado, también, propiedades mecánicas tales como la microdureza Vickers y tensión de fractura mediante flexión a tres puntos. En efecto, el material obtenido presenta una microdureza Vickers de  $11.7 \pm 0.3 \text{ GPa}$  y una tensión de fractura en flexión a tres puntos de  $153 \pm 15 \text{ MPa}$ .

**EJEMPLO 3. Para demostrar que el proceso es válido también para piezas sin molturar.**

El material híbrido orgánico- inorgánico INOR<sup>®</sup> se obtuvo a partir del siguiente procedimiento experimental:

5 Se preparan tres disoluciones una de ellas contiene tetraetilortosilicato (85.18 g), polidimetilsiloxano con OH terminales y de peso molecular medio 550 g/mol (37.04 g) y alcohol isopropílico (37.03 g). La segunda contiene alcohol isopropílico (37.03 g), agua desionizada (6.32 g) y ácido clorhídrico 32% (23.49 g). La tercera contiene tetrapropóxido de zirconio (pureza 70 %, 30 % de n-propanol) (1.77 g) y alcohol isopropílico (37.03 g). Estas tres disoluciones se agitan de forma separada durante un tiempo aproximado de 10 minutos para conseguir una buena homogeneización de las mismas. Las dos primeras son trasvasadas al matraz de reacción, provisto de agitación mecánica, y sumergido en un baño termostático. Una vez mezcladas las dos primeras disoluciones se procede a adicionar la tercera disolución. La adición se hace durante la primera mitad del tiempo de reacción, en cinco partes iguales. La reacción se lleva a cabo a una temperatura de 80 °C, siendo el tiempo total de reacción 20 minutos.

20 Una vez transcurrido este tiempo el sol es vertido en un recipiente, el cual se cierra herméticamente, produciéndose la gelificación en un período de tiempo comprendido entre 25 y 500 minutos.

25 Se mantiene cerrado durante un tiempo aproximado de una semana. Una vez transcurrido este tiempo se retiran los líquidos exudados, y comienza el proceso de secado, inicialmente a temperatura ambiente, y posteriormente a 50 y 120 °C.

30 El material híbrido orgánico-inorgánico obtenido es prepirolizado a 1100 °C en un horno estanco a gases en atmósfera controlada, con una velocidad de

calentamiento de 5 °C/min, tiempo de permanencia a la temperatura máxima de 2 horas y un flujo de nitrógeno de 150 ml/min.

5 Posterior a esta prepirólisis a 1100 °C, se realiza una pirólisis del material obtenido en un horno estanco a gases en atmósfera controlada. El tratamiento está compuesto de dos rampas: una primera a 1100 °C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y seguidamente una segunda rampa hasta 1500 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. La velocidad de enfriamiento es de 5 °C/min. El tiempo de permanencia a la temperatura máxima es de 2  
10 horas y el flujo de nitrógeno 150 ml/min.

La pirólisis en atmósfera controlada formará el material de vidrio de oxycarburo de silicio.

La estructura de este material ha sido analizada mediante microscopía óptica, está representada en la **Figura 8**. Se observa en esta micrografía que está  
15 compuesto por una zona lisa, unos glóbulos y una zona que presenta cristalización de distintas especies de zirconio, según se ha observado mediante difracción de rayos X. Se ha evaluado, también, la microdureza Vickers de estas distintas zonas observando que la zona lisa presenta una microdureza de  $5.3 \pm 0.2$  GPa, la zona de glóbulos  $8.5 \pm 0.3$  GPa y la zona de  
20 cristalización una microdureza de  $9.4 \pm 0.1$  GPa.

#### **EJEMPLO 4: Ensayo para probar la resistencia frente a la oxidación a elevadas temperaturas de los vidrios fabricados.**

25 Para comprobar la estabilidad y resistencia de esos materiales ante condiciones de utilización adversas se realizó un ensayo de resistencia frente a la oxidación del material obtenido en el ejemplo 2 y consistió en un tratamiento a 1550 °C en atmósfera de aire durante 100 horas.

La alta estabilidad térmica que presenta este material viene corroborada por la  
30 baja pérdida en peso sufrida (menor de 4 %), también presenta una alta estabilidad estructural a esta temperatura de 1550 °C observándose un ligero

aumento (+ 4 %) en su dimensiones y que son consecuencia de la aparición de cristobalita fundamentalmente.

Posterior a este tratamiento se observó que no se había producido un gran cambio ni en el peso (disminución 4 %) ni en las dimensiones de la muestra  
5 (aumento 4%). Por otro lado se observa mediante difracción de rayos X en la superficie la aparición de cristalización de cristobalita (**Figura 9(a)**), pero, por otro lado el interior de la muestra sigue presentando una naturaleza vítrea (**Figura 9(b)**).

De la misma manera se observa mediante microscopía electrónica de barrido  
10 que el material fundamentalmente sigue presentando una superficie muy homogénea. (**Figuras 10 a) y b)**). Parece que la formación de la cristobalita en la superficie juega un papel muy importante, haciendo de barrera térmica e impidiendo una mayor evolución de la oxidación del material. En resumidas  
15 cuentas, estos vidrios resisten a la desvitrificación y permanecen estructuralmente estables a temperaturas superiores a los 1550 °C durante tiempos prolongados.

## **REIVINDICACIONES.**

1. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio, **caracterizado porque** comprende los siguientes pasos de proceso:

- a) Síntesis del material híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup>,
- b) Pre-tratamiento térmico en atmósfera controlada del material híbrido orgánico-inorgánico INOR, para producir en el material las reacciones de despolimerización y facilitar la molienda.
- 10 c) Molienda del material híbrido orgánico-inorgánico para ajustar el tamaño de partícula,
- d) Pirolisis del material obtenido en atmósfera controlada para la formación de vidrios de oxcarburos,
- e) Conformado y sinterización de los polvos de vidrio de oxcarburo para conseguir la forma geométrica requerida en las aplicaciones técnicas, así como la densificación del mismo.
- 15 f) Tratamiento térmico a alta temperatura para lograr la sinterización del material, densificación del mismo y, consiguiente, disminución de los poros.

20

2. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material híbrido orgánico-inorgánico INOR<sup>®</sup>, se obtiene, a partir del proceso sol-gel, mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquido a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos tipo  $\text{HSi(OR)}_3$  o  $\text{M(OR)}_n$ , donde  $\text{M} = \text{Si, Zr, Ti, Al, B, etc.}$  y R son radicales orgánicos hidrolizables de tipo alquilo lineal o ramificado, cíclicos o aromáticos.

30

3. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado por** introducir cargas o refuerzos inorgánicos del tipo  $\text{SiO}_2$  de

bajo tamaño de partícula así como otros tipos de partículas cerámicas como SiC, mullita, zircona, alúmina, etc., u otros no cerámicos como cualquier tipo de óxidos (CoO, NiO, SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, YBaCuO, etc), así como fibras o nanofibras, nanotubos de carbono o de otros materiales, que confieran propiedades  
5 adicionales al material vítreo obtenido.

4. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura del pretratamiento térmico del material  
10 híbrido orgánico-inorgánico INOR, en atmósfera controlada, puede estar comprendida entre los 350-700 °C. En este intervalo de temperaturas se producen las reacciones de despolimerización del componente orgánico (PDMS) a la vez que se facilita la molienda.

15 5. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el tamaño de partícula obtenido del material pre-tratado térmicamente según la reivindicación 4 depende tanto del tipo de molienda, tipo de molino, así como del tiempo empleado.

20 6. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se realiza una pirólisis para la formación del vidrio a una cierta temperatura comprendida entre 800 y 1200 °C,

25 7. Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** durante el proceso de pirólisis se produce la ruptura de los enlaces Si-C, C-C y C-H, con la eliminación de productos tales como alcanos (metano, etano, etc.) e hidrógeno. Estas reacciones son las  
30 responsables de la incorporación del carbono dentro de la red vítrea para la



formación de una fase de oxcarburo de silicio así como de otra fase de carbono libre, causante de la coloración negra de este tipo de materiales.

5 **8.** Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la forma geométrica buscada por el técnico se logra mediante un conformado del polvo de vidrio preparado.

10 **9.** Método de obtención piezas extensas de altas prestaciones mecánicas y térmicas de vidrios de oxcarburo de silicio según la reivindicación 1, **caracterizado porque** un tratamiento térmico de curado llevado a cabo en horno estanco a gases, a una temperatura comprendida entre 1000 y 2000 °C permite obtener la densificación final del material de vidrio fabricado, exento de defectos micro-estructurales o macro-estructurales.

Figura 1

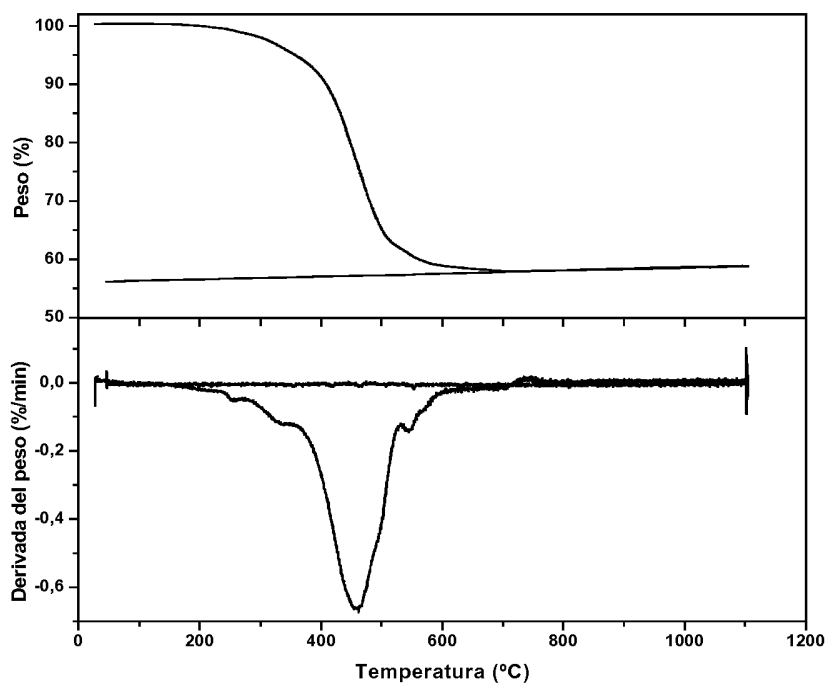


FIGURA 2

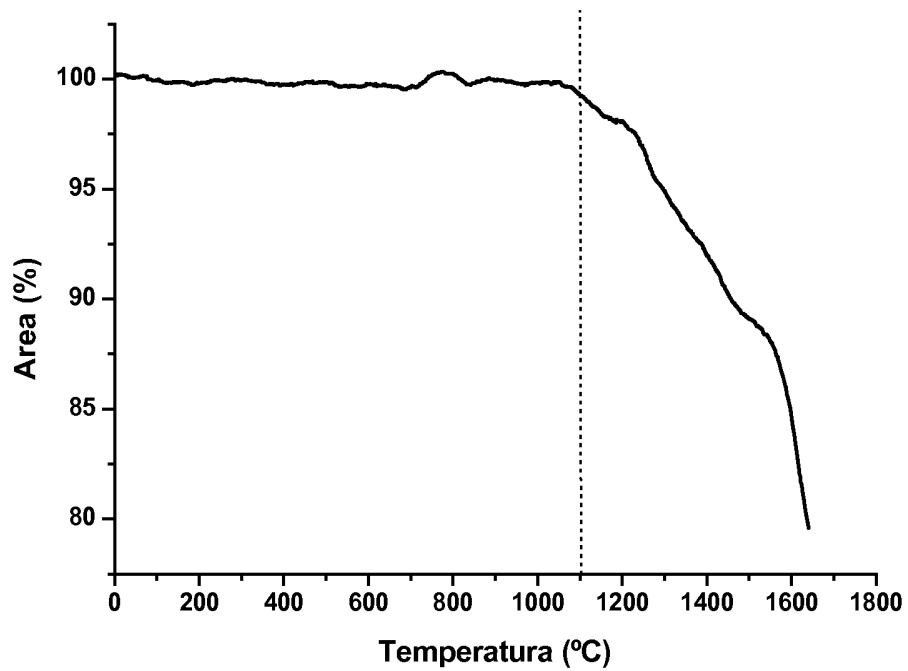
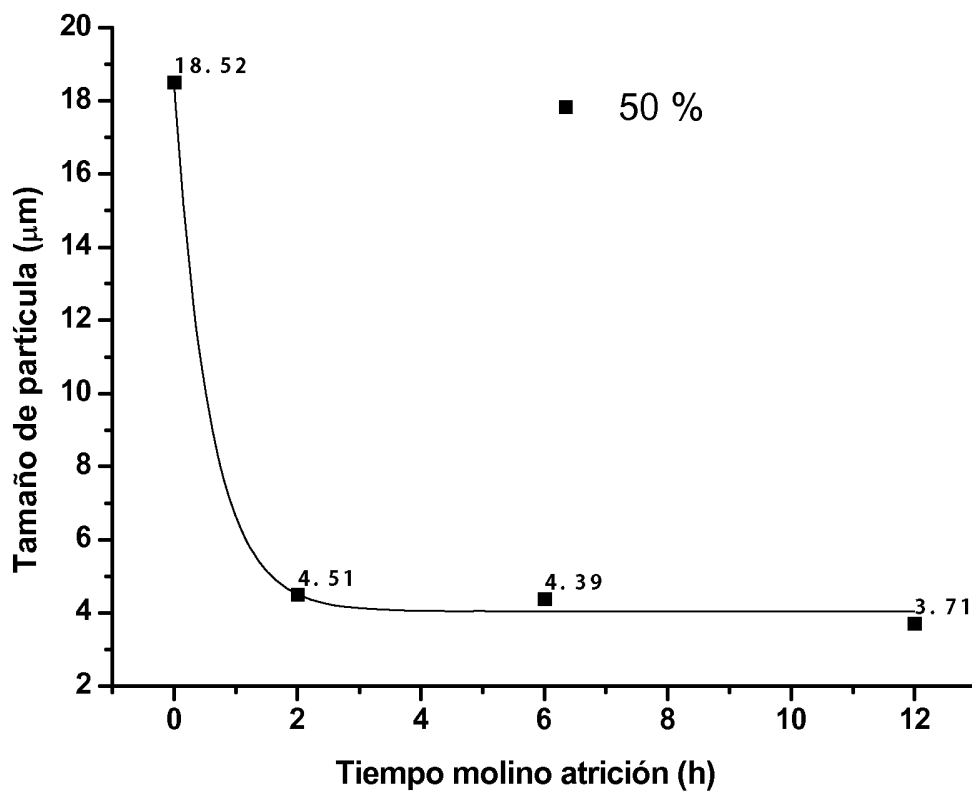


Figura 3



4/10

Figura 4

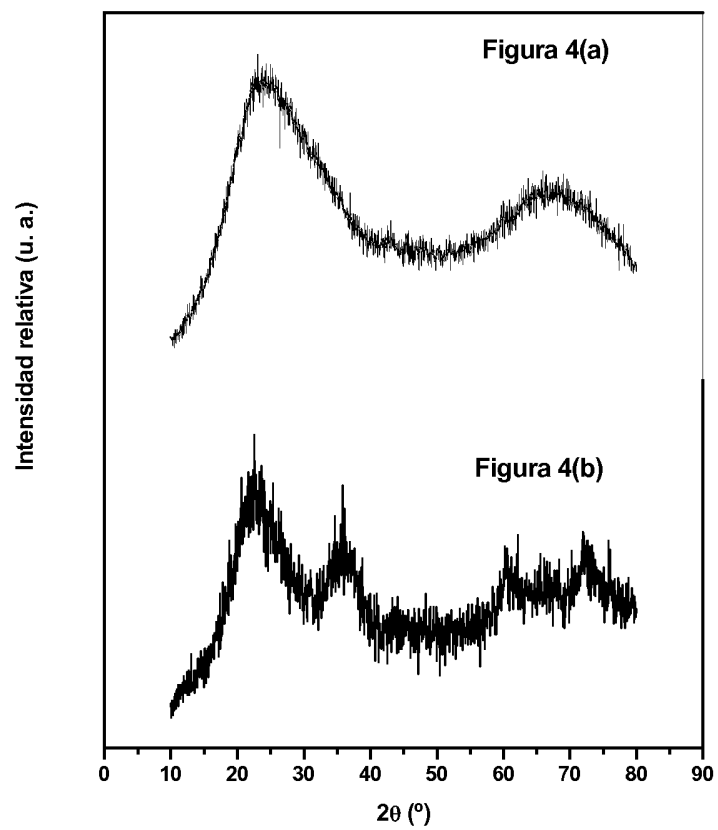
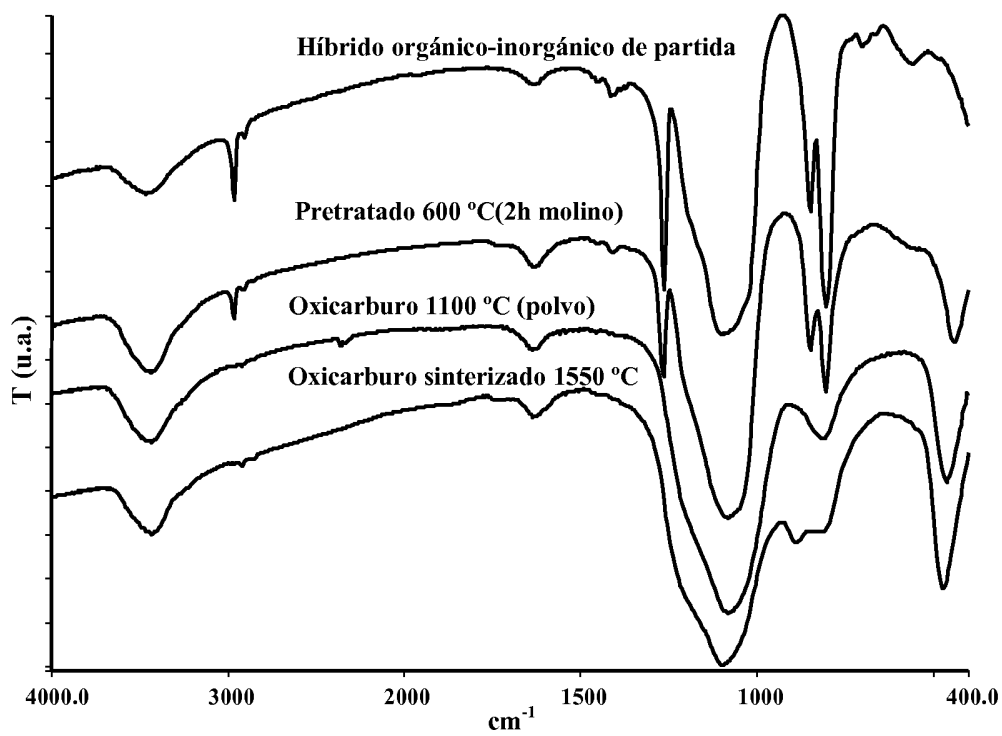
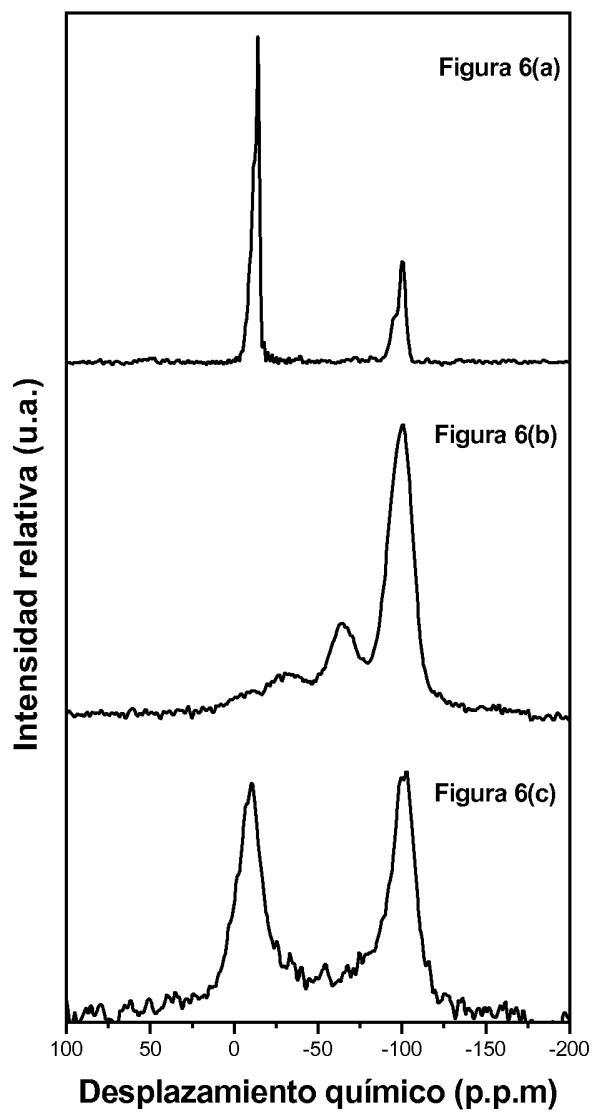


Figura 5

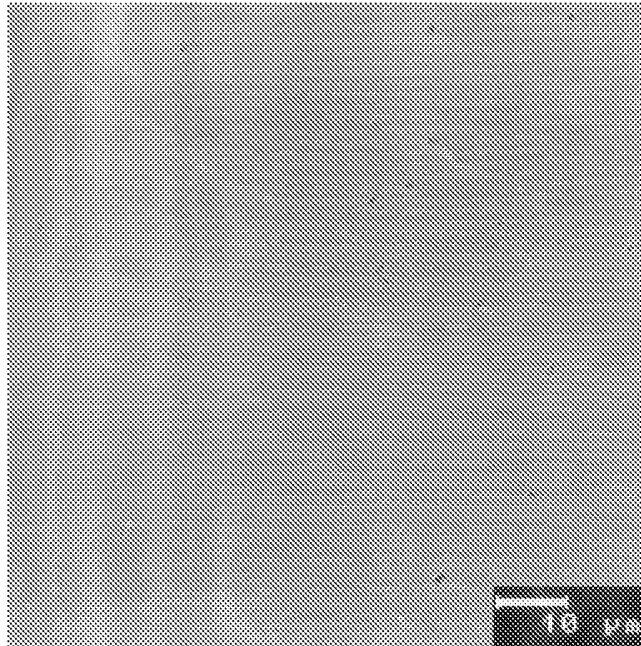


6/10

Figura 6

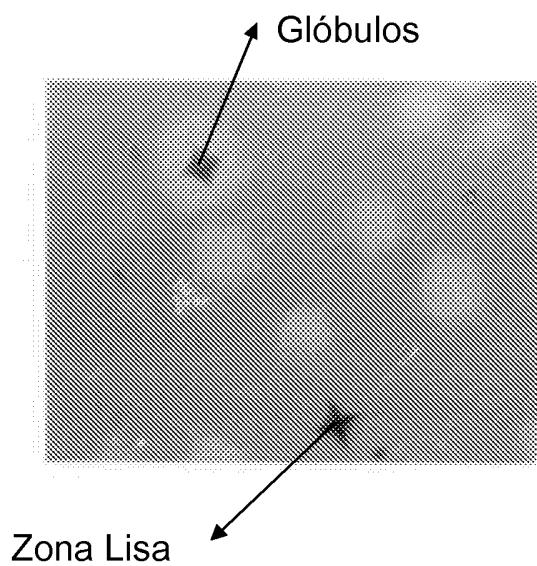


**Figura 7**

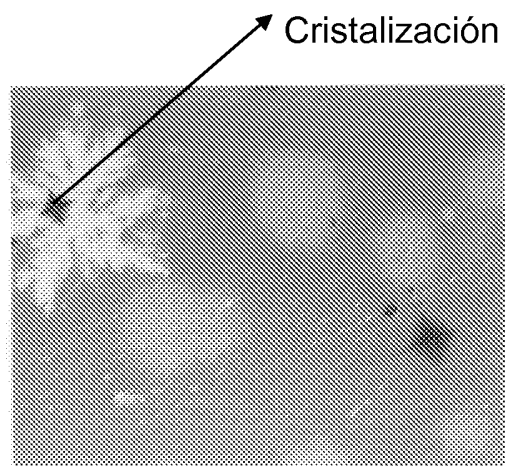




**Figura 8**

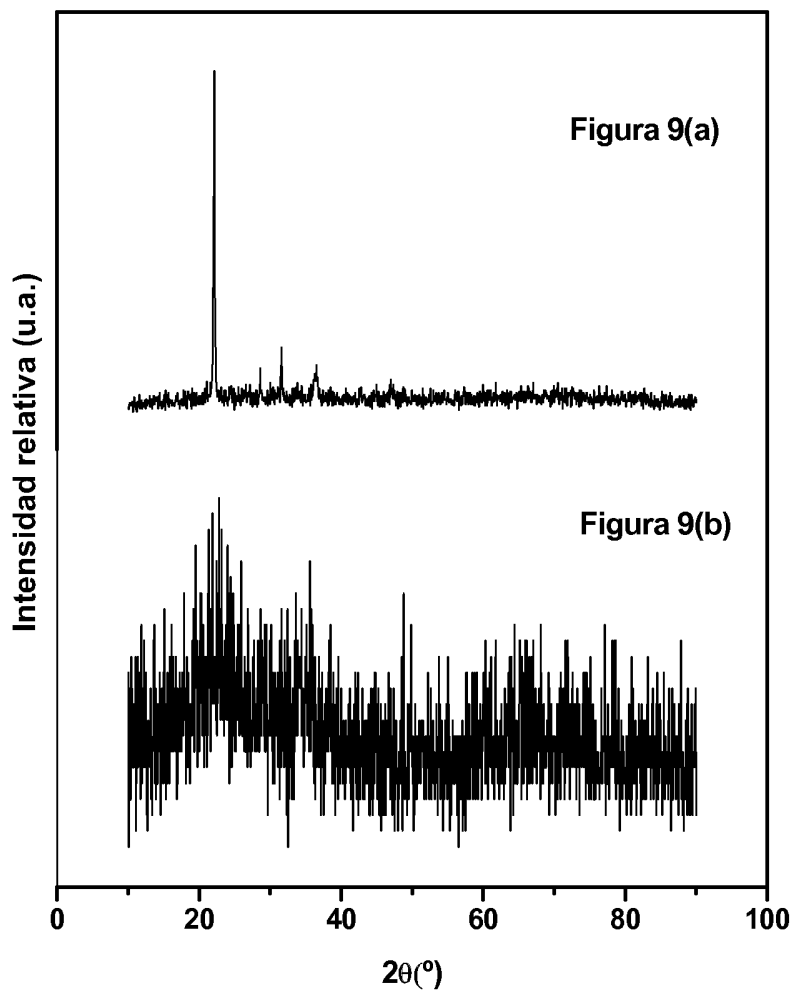


**Figura 8(a)**

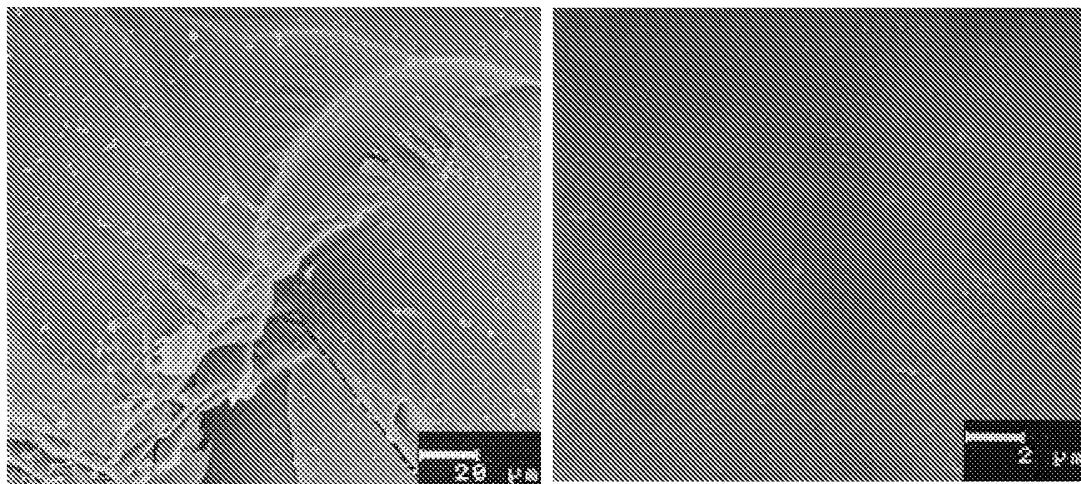


**Figura 8(b)**

Figura 9



**Figura 10**



**Figura 10 (a)**

**Figura 10(b)**

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070570

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**See extra sheet**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B, C03C, C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	MARIANA GAVA SEGATELLI ET AL. "Influence of multiwall carbon nanotubes on the structural and morphological features of Si-C-O ceramics derived from a hybrid polymeric precursor" Materials Chemistry and Physics 01-12-2010 Vol.124 pages 1216-1224, the whole document.	1-9
X	TAMAYO ET AL "Surface changes during paralytic conversion of hybrid materials to oxycarbide glasses" J. Mater. Sci. 26-08-2009 [online] Vol 44 páginas 5743-5753; paragraph Experimental Procedure.	1-9
X	SEGATELLI, M.G. ET AL "Synthesis and structural characterization of carbon-rich SiC <sub>x</sub> O <sub>y</sub> derived from a Ni-containing hybrid polymer". Journal of the European Ceramic Society 02-05-2008 [online] Vol.28 páginas 2247-2257; paragraphs 2.1-2.2.	1,6-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  
07/11/2011

Date of mailing of the international search report  
**(24/01/2012)**

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer  
V. Balmaseda Valencia

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3493048

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070570

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DONG SU ET AL. "Pyrolytic transformation of liquidprecursor to shaped bulk ceramics" Journal of the European Ceramic Society 19-01-2010 [online]Vol.30 pages 1503-1511; paragraph 2.	1,6-9

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2011/070570

## CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C01B31/36* (2006.01)  
*C01B33/025* (2006.01)  
*C03C3/00* (2006.01)  
*C04B35/622* (2006.01)  
*C04B35/565* (2006.01)

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2011/070570

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

### Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C01B, C03C, C04B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
P,X	MARIANA GAVA SEGATELLI ET AL. "Influence of multiwall carbon nanotubes on the structural and morphological features of Si-C-O ceramics derived from a hybrid polymeric precursor" Materials Chemistry and Physics 01-12-2010 Vol.124 páginas 1216-1224, todo el documento.	1-9
X	TAMAYO ET AL "Surface changes during paralyticconversion of hybrid materials to oxycarbide glasses"J. Mater. Sci. 26-08-2009 [online] Vol 44 páginas5743-5753; apartado Experimental Procedure.	1-9
X	SEGATELLI, M.G. ET AL "Synthesis and structuralcharacterization of carbon-rich SiCxOy derived from a Ni-containing hybrid polymer". Journal of theEuropean Ceramic Society 02-05-2008 [online] Vol.28páginas 2247-2257; apartados 2.1-2.2.	1,6-9

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos  Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&amp;" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
07/11/2011

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**24 de enero de 2012 (24/01/2012)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
V. Balmaseda Valencia

Nº de teléfono 91 3493048

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2011/070570

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	DONG SU ET AL. "Pyrolytic transformation of liquidprecursor to shaped bulk ceramics" Journal of the European Ceramic Society 19-01-2010 [online]Vol.30 páginas 1503-1511; apartado 2.	1,6-9



**CLASIFICACIONES DE INVENCION**

***C01B31/36*** (2006.01)  
***C01B33/025*** (2006.01)  
***C03C3/00*** (2006.01)  
***C04B35/622*** (2006.01)  
***C04B35/565*** (2006.01)