

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 939 367**

51 Int. Cl.:

C04B 30/02 (2006.01)

C04B 14/06 (2006.01)

C04B 111/28 (2006.01)

C04B 111/50 (2006.01)

B01J 13/00 (2006.01)

C01B 33/16 (2006.01)

D04H 1/00 (2006.01)

D04H 13/00 (2006.01)

F16L 59/00 (2006.01)

D04H 1/413 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2015** **E 15202066 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2023** **EP 3042884**

54 Título: **Composite flexible a base de aerogeles**

30 Prioridad:

09.01.2015 DE 102015200191

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.04.2023

73 Titular/es:

**DEUTSCHES ZENTRUM FÜR LUFT- UND
RAUMFAHRT E.V. (100.0%)**

**Linder Höhe
51147 Köln, DE**

72 Inventor/es:

**FENER, RESUL y
NIEMEYER, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 939 367 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composite flexible a base de aerogeles

- 5 La presente invención se refiere a un composite de aerogel flexible, donde el aerogel es un aerogel de sílice, así como un procedimiento para su producción.

Los aerogeles son sólidos altamente porosos cuyo volumen está compuesto en su mayor parte por poros. Como material se conocen desde hace mucho tiempo. Se destacan por una densidad muy baja, una alta superficie
10 específica, baja conductividad térmica y una alta impedancia acústica.

Se conocen aerogeles de los materiales más diversos. A menudo se extienden aerogeles a base de silicato. No obstante, también se describen aerogeles de óxidos metálicos o aerogeles orgánicos, tal como, por ejemplo, a base de formaldehído de resorcinol. Igualmente se han descrito otros aerogeles orgánicos a base de melamina-
15 formaldehído, celulosa o alginato.

Prácticamente todos los aerogeles conocidos son materiales frágiles, es decir, se rompen sin deformación permanente previa bajo una sollicitación mecánica no homogénea. En caso de sollicitación mecánica homogénea, prácticamente no se pueden deformar elásticamente. Más bien, los aerogeles se rompen unos de otros.
20

La síntesis de aerogeles se realiza típicamente por medio de un proceso de sol-gel. Después de la gelación y, dado el caso, de un envejecimiento del gel, el disolvente todavía contenido en el gel se sustituye a menudo en condiciones supercríticas. Esto es necesario, por un lado, para permitir el posterior secado. Por otro lado, en el procedimiento sol-gel se eliminan aquí los eductos no reaccionados y los subproductos no deseados. Precisamente este intercambio de
25 disolventes representa a menudo el factor limitante en la producción de aerogeles.

En el estado de la técnica se describe un intercambio de disolventes, que se consigue mediante difusión. Con tamaño creciente de un objeto compuesto de aerogel, esta difusión o el tiempo necesario para ello aumenta cuadráticamente con el diámetro de muestra más pequeño. En la mayoría de los casos, se deben llevar a cabo de 5 a 20 ciclos de
30 lavado, que necesitan respectivamente varias horas, de modo que el intercambio de disolventes completo a menudo necesita algunos días. Por lo tanto, los costes de producción de aerogeles han ven influidos determinadamente por este tiempo de lavado, ya que también se requiere una alta necesidad de espacio en la que las muestras se pueden almacenar durante el intercambio de disolventes. No obstante, dado que el sol o los geles obtenidos no son dimensionalmente estables antes del secado propiamente dicho, no es posible extraer los geles del molde de
35 producción y, por ejemplo, exprimirlos como una esponja para eliminar el disolvente contenido aquí. En este caso, los geles se destruirían.

En el estado de la técnica se describen aerogeles de sílice flexibles, en los que se utilizan como material de partida alcóxidos de silicio trifuncionales (A. V. Rau et al.: Superhydrophobic and Flexible Aerogels, en: M.A. Aegerter et al
40 (EDS), Aerogels Handbook, Advances in Sol Gel derived materials and technologies, Springer Science and Business Media, LLC 2011). Los aerogeles producidos en consecuencia son deformables elásticamente. No obstante, en la producción aquí también es necesario que se realice un intercambio de disolventes por difusión. Además, ni los geles húmedos ni los aerogeles secos se pueden sollicitar a tracción o cizallamiento. Debido a la estructura microporosa y mesoporosa de los geles y aerogeles, la resistencia a la tracción y resistencia al cizallamiento máximas están muy
45 limitadas por el efecto intrínseco de entalla y por el hecho de que las partículas formadoras de redes a menudo solo están conectadas por puentes de unos pocos nanómetros o unos pocos 10 nm.

El documento US 5,789,075 A **describe un composite de aerogel flexible que se forma a partir de fibras y un aerogel de sílice. A este respecto, las fibras se pueden incorporar como fibras individuales o como tejidos. El aerogel está presente en forma de fragmentos con un volumen medio de 0,1 a 30 mm³, donde la flexibilidad del composite está condicionada por los huecos entre los fragmentos de aerogel.**
50

GEN HAYASE et al: «Facile Synthesis of Marshmallow-like Macroporous Gels Usable under Harsh Conditions for the Separation of Oil and Water», Angewandte Chemie international Edition, vol. 52, N.º 7, 10 de enero de 2013 (2013-
55 01-10), páginas 1986-1989, XP055263753, DE ISSN: 1433-7851, DOI: 10.1002/anie.201207969 **se utilizan como materiales de partida para un aerogel MTMS y DMDMS. Con estos componentes se obtiene un gel flexible macroporoso.**

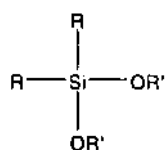
Por lo tanto, existe una necesidad de materiales que contengan aerogel que se solliciten a tracción y/o cizallamiento y
60 que presenten esencialmente las propiedades de los aerogeles. Además, los materiales se deberían poder proporcionar en un procedimiento de producción en el que se pueda acelerar el intercambio de disolventes con respecto al estado de la técnica.

Sorprendentemente, se ha mostrado que un composite que comprende un aerogel de sílice así como una red de fibras macroporosa tridimensional evita las desventajas descritas en el estado de la técnica.

- 5 En una primera forma de realización, por lo tanto, el objetivo subyacente de la presente invención se resuelve mediante un composite de aerogel flexible, que comprende un aerogel de sílice, formado por al menos un silano difuncional y al menos un silano trifuncional, y una red de fibras macroporosa tridimensional, en la que las fibras están unidas entre sí por arrastre de fuerza en los puntos de contacto, **donde la red de fibras presenta un tamaño de poro de 0,5 mm o más.**

- 10 Sorprendentemente, el composite flexible según la invención es estable frente a la sollicitación por fuerzas de tracción y/o cizallamiento.

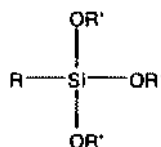
- Un silano difuncional en el sentido de la presente invención es un siloxano que comprende dos grupos alcoxi (OR') así como dos grupos alquilo (R) y que se muestran esquemáticamente en la siguiente fórmula I:



(Fórmula I)

- A este respecto, R y R' son grupos alquilo, que pueden ser respectivamente iguales o diferentes entre sí. Los grupos alquilo son preferentemente de cadena corta y presentan en particular preferiblemente 1 a 3 átomos de carbono. Se prefieren especialmente R y/o R' seleccionados de metilo y etilo. De manera especialmente preferente, R y R' son iguales. Los silanos difuncionales en el sentido de la presente invención son, por ejemplo, dimetoxidimetilsilano, dimetoxidietilsilano, dietoxidimetilsilano o dietoxidietilsilano.

- 25 Correspondientemente, los silanos trifuncionales en el sentido de la presente invención son aquellos silanos que presentan tres grupos funcionales, en los que los residuos de hidrocarburos de cadena corta están ligados al silicio a través de un átomo de oxígeno y corresponden a la siguiente fórmula general II, en la que se seleccionan R y R' como se describe en la fórmula I:



(Fórmula II)

- 30 También aquí, al igual que en el caso de los silanos difuncionales, no es posible formar una red rígida debido a la libertad estérica, de modo que de ello resulta una flexibilidad del aerogel formado.

- A este respecto, la flexibilidad es por un lado una propiedad intrínseca del material. No obstante, aquí también se debe tener en cuenta la configuración tridimensional del objeto en cuestión y el momento de inercia superficial resultante de ello. Para describir la flexibilidad de los aerogeles, primero hay que observar la estructura de los aerogeles en un composite según la invención. Los aerogeles están presentes como pequeñas partículas, que están unidas entre sí a través de los puentes más pequeños. Estos aerogeles entonces circundan una cavidad. La fig. 1 muestra esquemáticamente la estructura correspondiente. Las paredes de celda que se forman por el aerogel presentan un espesor de capa t_w y un tamaño de celda t_c . Para simplificar, en primer lugar se supone que las paredes de celda están presentes en forma de barras con un grosor de capa t_w . Partiendo de celdas aproximadamente cuadradas resulta un tamaño de poro de $t_p = t_c - t_w$.

- Para determinar el porcentaje de volumen de material sólido dentro de la celda, primero se calcula el volumen de todas las barras según la siguiente fórmula (1):

$$V_a = 4t_w^2 t_c + 8t_w^2 (t_c - 2t_w) \quad (1)$$

El volumen de celda corresponde a:

$$V_c = t_c^3 \quad (2)$$

5

de modo que resulta un porcentaje de volumen de aerogel, es decir, de material sólido, según la siguiente fórmula (3):

$$\phi_a = \frac{V_a}{V_c} = \frac{4t_w^2 t_c + 8t_w^2 (t_c - 2t_w)}{t_c^3} \quad (3)$$

10

Se parte de que $4t_w/(3t_c) \ll 1$, esta fórmula se puede simplificar a:

$$\phi_a = 12 \frac{t_w^2}{t_c^2} \quad (4)$$

15 Con ayuda de esta fórmula se puede indicar ahora el espesor de pared t_w en función de la porosidad $\phi_p = 1 - \phi_a$ suponiendo $\phi_a = \rho_e/\rho_s$, (con ρ_s : densidad de esqueleto y ρ_e : densidad de envoltente):

$$t_w = \frac{\sqrt{\phi_a}}{2\sqrt{3}} t_c = \frac{\sqrt{1-\phi_p}}{2\sqrt{3}} t_c \approx \frac{\sqrt{\rho_e}}{2\sqrt{3}\rho_s} t_c \quad (5)$$

20 Para volver ahora a la flexibilidad, se supone que una fuerza actúa sobre la celda mostrada en la fig. 1. Esta fuerza conduciría a una deformación de la celda y, por lo tanto, a una deformación de las paredes, es decir, de las barras. Esta deformación comienza en paralelo a la acción de la fuerza. Las barras se doblan como se representa esquemáticamente en la fig. 2. Como ya se puede reconocer en esta representación, el radio de curvatura depende del espesor del objeto curvado. El radio de curvatura R_c se puede calcular con teorías conocidas.

25

$$R_c = \frac{EI}{M} \quad (6)$$

con $M = F t_c/2$ como momento de flexión e I como segundo momento de inercia de la barra. Por razones de simetría, la consideración de una cuarta parte del cubo, es decir, de la celda mostrada esquemáticamente en la fig. 1, es

30

Por lo tanto, la flexibilidad de la barra resulta

$$\mathcal{F} = \frac{1}{R_c M} = \frac{1}{EI} \quad (7)$$

35

Esta fórmula (7) muestra que la flexibilidad no es una propiedad simple del material (tal como, por ejemplo, el módulo de elasticidad), sino que, debido a la dependencia de l , depende de la forma del objeto. Para un cuadrado se calcula I_w :

$$I_w = \frac{1}{12} t_w^4 \quad (8)$$

5

El momento de la celda sin poros resulta:

$$I_c = \frac{1}{12} t_c^4 \quad (9)$$

10

Por lo tanto, se puede determinar la flexibilidad de la celda:

$$\mathcal{F}_c = \frac{1}{E_c I_c} \quad (10)$$

15 De ello resulta la flexibilidad del material poroso teniendo en cuenta una forma cuadrada:

$$\mathcal{F}_w = \frac{1}{E_a I_w} \quad (11)$$

E_a es aquí el módulo de elasticidad (módulo de Young) de la columna vertebral del aerogel. Esta no presenta el módulo de elasticidad de un aerogel, sino el módulo de partículas que están unidas entre sí a través de pequeños puentes, como se muestra esquemáticamente en la fig. 1 a la izquierda.

Este es generalmente menor que el de un material sólido y compacto E_c . Suponiendo

25 que $\rho_w < \rho_s$, según L.J. Gibson y M.F. Ashby (Cellular Solids, 2nd Edition, Cambridge University Press, Cambridge UK (1997)) resulta un módulo joven de:

$$E_a = E_c \left(\frac{\rho_w}{\rho_s} \right)^2 \quad (12)$$

30 Si se introducen las ecuaciones 12, 5 y 9 en la ecuación 11, entonces se obtiene la siguiente expresión para la flexibilidad:

$$\mathcal{F}_w \propto \frac{1}{\rho_c^2 t_w^4} \propto \frac{1}{\rho_c^2 \rho_w^2 t_c^4} \quad (13)$$

35 Esta expresión mostrada en la ecuación (13) muestra que una menor densidad de aerogel conduce a una mayor flexibilidad y que también un tamaño de poro más pequeño permite una mayor flexibilidad. Igualmente, de ello resulta que un cuerpo compacto presenta una flexibilidad menor que una cadena de pequeñas partículas secundarias alineadas entre sí, que están en contacto entre sí a través de cuellos de partículas configurados.

Del mismo modo, existe una relación entre la flexibilidad y el tamaño de poro del material. La relación de flexibilidad de un material sin poros y de un material poroso se determina por

$$F = \frac{\mathcal{F}_w}{\mathcal{F}_c} = \frac{E_c I_c}{E_a I_w} \quad (14)$$

5

Si combinamos esto con los cálculos anteriores, entonces resulta:

$$F = \frac{E_c t_c^4}{E_a t_w^4} \quad (15)$$

10 Del cálculo de la fracción volumétrica resulta una relación entre t_w y t_c , de modo que de ello resulta

$$F = \frac{1}{144} \frac{E_c \rho_s^2}{E_a \rho_c^2} \quad (16)$$

Junto con la ecuación (12) se obtiene:

15

$$F' = \frac{1}{144} \left(\frac{\rho_s}{\rho_r} \right)^2 \left(\frac{\rho_s}{\rho_w} \right)^2 \propto \frac{1}{\rho_c^2 \rho_w^2} \propto \frac{1}{(1 - \phi_p)^2} \quad (17)$$

Por lo tanto, de la ecuación (17) resulta una relación entre la porosidad y la flexibilidad.

20 Esto demuestra que la flexibilidad es una propiedad independiente de un material que no se puede equiparar con el módulo de elasticidad. Sorprendentemente, no hay dependencia del tamaño de las partículas de aerogel.

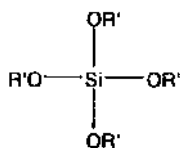
Sorprendentemente, se ha mostrado que la combinación de un aerogel de sílice, que está formado por al menos un silano difuncional y al menos un silano trifuncional, y una red de fibras tridimensional macroporosa conduce a un
25 composite flexible. El composite según la invención es resistente a la tracción y al cizallamiento tanto en estado húmedo como también en seco. Gracias a la mayor capacidad de sollicitación mecánica en estado húmedo y en seco, es posible la representación de geometrías complejas. Por lo tanto, el composite según la invención representa una red interpenetrante de al menos dos componentes.

30 Según la invención, el aerogel de sílice puede estar compuesto de un silano difuncional. No obstante, también es posible utilizar diferentes silanos difuncionales. Del mismo modo, para la formación del aerogel de sílice es posible emplear un silano trifuncional o varios silanos trifuncionales diferentes. El aerogel de sílice se forma preferiblemente a partir de un silano difuncional y de un silano trifuncional. Especialmente preferido debido a la cinética de reacción para la hidrólisis son el silano difuncional dimetildimetoxisilano y el silano trifuncional metiltrimetoxisilano. En cadenas
35 de alquilo más largas R o R' disminuye la velocidad de hidrólisis.

En una forma de realización preferida, el aerogel está formado además por un silano tetrafuncional. Sorprendentemente, se ha demostrado que mediante el uso de silanos difuncionales, trifuncionales y tetrafuncionales para la formación de un aerogel de sílice se puede lograr una estabilidad térmica mejorada.

40

Los silanos tetrafuncionales en el sentido de la presente invención corresponden a la fórmula general III



(Fórmula III)

en la que R' ha dado el mismo significado que para los silanos difuncionales.

- 5 Preferentemente, la proporción de silano tetrafuncional es de al menos un 5% en moles con respecto al 100% en moles de silano difuncional, trifuncional y tetrafuncional. Una proporción de más del 10% en moles de silano tetrafuncional conduce a que las propiedades mecánicas del composite según la invención se vean afectadas negativamente y se produzca un comportamiento quebradizo, que se convierte en el comportamiento predominante con una proporción creciente de silano tetrafuncional. Las características flexibles pasan entonces al segundo plano.

10

La relación molar de silano trifuncional a silano difuncional se sitúa preferiblemente en el rango de 2:1 a 1:1. Si la proporción molar del silano difuncional se incrementa aún más, no se produce una gelación completa. La relación en peso del silano trifuncional con respecto al silano difuncional es preferiblemente de 1:0,59.

- 15 El composite según la invención comprende además una red de fibras macroporosa tridimensional. Aquí las fibras están unidas entre sí por arrastre de fuerza en los puntos de contacto. La red de fibras presenta preferentemente un tamaño de poro de 0,5 mm o más. En particular, un tamaño de poro tan grande posibilita las propiedades preferidas del composite según la invención. A este respecto, el tamaño de poro no debe exceder los 5 mm para que se obtenga un composite estable. El volumen vacío de la red de fibras tridimensional asciende preferentemente al 95% en volumen o más, en particular al 97% en volumen o más, de manera especialmente preferible al 99% en volumen.

La red de fibras está seleccionada, por ejemplo, del grupo que comprende tejidos, tejidos de punto, no tejidos, fieltros y alfombras de tufting. Estos pueden estar compuestos, por ejemplo, de fibras de polímero, tales como, por ejemplo, fibras de poliéster o de poliamida. También es posible emplear las llamadas fibras BiCo, que se componen de un núcleo de un material y una envoltura de un material diferente de los mismos. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de fibras de vidrio recubiertas con un polímero. También es posible utilizar fibras BiCo, que se componen de diferentes materiales poliméricos. Preferiblemente, el polímero que forma la envoltura tiene aquí un punto de fusión menor que el polímero del núcleo. De este modo se puede posibilitar que, mediante un ligero calentamiento, la envoltura exterior cambie en sus propiedades y las pegue entre sí en los puntos de intersección de fibras individuales, de modo que se dé una unión por arrastre de fuerza en los puntos de contacto.

30

Por lo tanto, una unión de arrastre de fuerza se debe considerar en contraste con las uniones de arrastre de forma pura, en las que las fibras de una red de fibras están unidas entre sí solo mecánicamente en los puntos de contacto.

- 35 El aerogel presenta preferiblemente un tamaño de partícula en el rango de 1 a 10 µm, en particular de 2 a 8 µm, especialmente de 4 a 5,5 µm. El tamaño de las partículas se determina por medio de imágenes de microscopía electrónica, como microscopía electrónica de barrido (MEB) o microscopía electrónica de transmisión (MET). El diámetro de poro es preferentemente de 15 µm o menos, en particular de 12 µm o menos y/o de 2 µm o más, preferiblemente de 5 µm o más. El diámetro de poro es especialmente preferiblemente de aproximadamente 10 µm.

40

La densidad bruta con aire asciende preferiblemente a 0,1 g/cm³. La densidad de esqueleto se sitúa por debajo de la del cuarzo sólido

y es preferiblemente de 1,8 g/cm³. Sorprendentemente, se ha mostrado que se obtiene un composite con propiedades especialmente buenas cuando el aerogel presenta el tamaño de partícula mencionado, diámetro de poro y preferiblemente también la densidad.

45

En otra forma de realización, el objetivo subyacente a la presente invención se resuelve mediante un procedimiento para la producción de un composite de aerogel flexible, que comprende las siguientes etapas:

50

- hidrólisis de al menos un silano trifuncional en agua destilada,
- adición de al menos un silano difuncional e hidrólisis de los dos silanos, con lo que se obtiene un sol,
- puesta en contacto del sol con una red de fibras tridimensional macroporosa,
- gelación del sol obtenido en la etapa c) con formación de un gel a una temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente,

55

- e) intercambio de disolvente contenido en el gel bajo la acción de la presión y
- f) secado para obtener el material composite flexible.

A este respecto, según la invención se hidroliza en primer lugar el silano trifuncional, que presenta a este respecto una cinética de reacción más lenta que el silano difuncional. El procedimiento según la invención posibilita una producción económica y rápida del composite correspondiente.

En el intercambio de disolvente en la etapa e) se eliminan los eductos no reaccionados y las impurezas resultantes (subproductos). El intercambio se puede realizar, por ejemplo, porque el gel obtenido en la etapa c) se pone en disolvente fresco. Gracias al ejercicio de presión, es decir, mediante compresión se presiona el disolvente viejo fuera del gel. A continuación, en este caso, la estructura se recupera elásticamente y se absorbe completamente con disolvente fresco, como se podría observar, por ejemplo, en una esponja nanoporosa.

Sorprendentemente, se ha demostrado que un composite según la invención es estable incluso en estado húmedo. Esto permite, por un lado, un manejo flexible, independientemente del tamaño y la geometría del composite, pero también un intercambio de disolventes rápido, que ya no discurre en base a la difusión. Esto conduce a un ahorro significativo de tiempo en la producción. Debido a la resistencia a la tracción y al cizallamiento del composite según la invención también en estado húmedo, es posible ejercer la presión de modo que también actúen fuerzas de tracción y/o de cizallamiento para posibilitar un intercambio de disolventes rápido.

Para un resultado de lavado mejorado, el gel también se puede lavar sucesivamente en diferentes disolventes. Debido al corto periodo de tiempo que requiere el intercambio de disolventes según la invención, se pueden obtener aerogeles mejorados, ya que de esta manera se pueden retirar de la estructura nanoporosa de forma más selectiva los eductos no reaccionados o las impurezas resultantes. Entonces, por ejemplo, el agua se puede usar primero como disolvente, es decir, el gel se coloca en agua y se expresa aquí varias veces. A continuación, el gel se puede lavar, por ejemplo, en un disolvente orgánico, por ejemplo, etanol, metanol, isopropanol o acetona, para retirar las impurezas orgánicas. En general, el tiempo necesario para el intercambio de disolventes se puede reducir a minutos o algunas horas, dependiendo del tamaño del composite. Dado que los disolventes orgánicos conducen al mismo resultado, se utiliza preferentemente etanol como disolvente orgánico, ya que éste es económico y sencillo en la manipulación.

Si el aerogel de sílice está formado no solo por un silano difuncional y un silano trifuncional, sino también por un silano tetrafuncional, primero se hidroliza el silano tetrafuncional y a continuación se añade primero el silano trifuncional y solo entonces el silano difuncional a la mezcla de reacción. Este orden también resulta debido a la cinética de la reacción. Así se lleva en primer lugar el silano a la hidrólisis, que presenta la cinética de reacción más lenta con vistas a la hidrólisis, y finalmente el silano con la cinética de reacción más rápida.

Preferentemente, en la etapa a) se añade además urea. Mediante la adición de urea se puede ajustar la velocidad de reacción de la reacción de condensación que tiene lugar. No obstante, también se influye en el comportamiento mecánico del composite flexible o, en primer lugar, del aerogel. Preferentemente se añade urea en una proporción del 20 al 50% en peso, en particular del 30 al 45% en peso, donde el 100% en peso representa el peso total del gel húmedo. La flexibilidad del composite según la invención aumenta con el aumento del contenido de urea, ya que de este modo se influye en la microestructura del aerogel de modo que se obtienen cuellos de partículas homogéneos, una forma plana y una estabilidad mejorada.

Si se añade en la solución más del 50% en peso de urea, entonces la reacción se produce muy rápidamente, pero la flexibilidad se influye de forma negativa. Si se usa menos del 20% en peso de urea, entonces se puede obtener un sol no homogéneo y, por lo tanto, un gel no homogéneo y un aerogel no homogéneo.

Preferiblemente, en el procedimiento según la invención entre las etapas a) y b) se añade además un tensioactivo. El tensioactivo mejora la miscibilidad de los silanos con el agua. De este modo se posibilita una red uniforme o la configuración de una red uniforme en la solución. Preferentemente se añade un tensioactivo en una proporción de aproximadamente el 5% en peso. Si se añade menos del 5% en peso, entonces no se puede constatar una influencia en la solubilidad de los silanos. Un exceso de tensioactivo no conduce a ninguna mejora, pero aumenta los costes del procedimiento de producción. El tensioactivo es preferiblemente CTAC, que se utiliza en particular como solución diluida.

La gelación del sol (etapa d del procedimiento según la invención) se realiza a una temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente. La gelación se puede realizar, por ejemplo, en un horno a una temperatura en el rango de 70 °C a 100 °C. De este modo se puede acelerar la gelación. A temperaturas demasiado altas, no siempre se logra una estructura de aerogel homogénea. A bajas temperaturas, el tiempo necesario para una gelación completa es muy largo. A una temperatura de 70 °C a 100 °C, la duración es de aproximadamente 2 a 28 horas.

Después de la gelación y antes del intercambio de los disolventes, el gel se puede envejecer durante un período de tiempo de 2 a 48 horas a una temperatura en el rango de 20 a 100 °C, normalmente a aproximadamente 80 °C.

El secado final se puede realizar tanto de forma supercrítica (extracción con disolvente con fluido supercrítico) como de forma subcrítica.

Sorprendentemente, se ha demostrado que el composite según la invención es tan estable a la temperatura como los aerogeles. El factor limitante aquí es la elección del material para la red de fibras. Por lo tanto, gracias a la selección adecuada del material, existe la posibilidad de adaptar las propiedades del material a las condiciones dadas.

No obstante, se ha demostrado que incluso a tales temperaturas, a las que la red de fibra piroliza, se conservan las propiedades flexibles del composite. Solo se pierde la resistencia a la tracción en función del grado de pirólisis. Además, el composite según la invención presenta una alta estabilidad dimensional, que no se pierde ni siquiera a altas temperaturas.

Las propiedades flexibles se mantienen incluso a altas temperaturas, por lo que se permite el uso como material aislante. Debido a la flexibilidad, por ejemplo, incluso en estado curvo, el efecto de aislamiento se mantiene uniformemente durante un largo período de tiempo. Así, por ejemplo, es posible un aislamiento térmico de tubos con la ayuda del composite según la invención. También las propiedades aislantes acústicas del composite según la invención corresponden a las de los aerogeles. Correspondientemente, los composites para el aislamiento acústico se pueden utilizar, por ejemplo, en vehículos ferroviarios, vehículos de motor, aviones o similares.

En los siguientes ejemplos de realización, la presente invención se explica a modo de ejemplo. Ejemplos de realización:

Ejemplo 1: Producción de un composite según la invención

a) Producción de sol:

Para la producción del sol se utilizaron los siguientes eductos [MTM]:[DMDMS]:[C₂H₄O₂]:[H₂O]:[UREA]:[CTAC] en la siguiente relación molar [1]:[0,67]:[4310⁻³]:[39,65]: [3,97]: [0,15].

MTMS: metiltrimetoxisilano

DMDMS: dimetildimetoxisilano

UREA: urea

CTAC: Tensioactivo (cloruro de cetiltrimetilamonio)

En un vaso que se puede cerrar, la urea se disolvió en agua destilada con agitación. A continuación se llevó la solución con ácido acético glacial al pH deseado de <3,5. La solución recibió ahora el primer precursor de silano (MTMS) para la hidrólisis y a continuación el tensioactivo (CTAC). Este proceso duró 15 minutos. Luego se añadió el segundo precursor de silano (DMDMS). Este también se hidrolizó en la solución. La duración fue de 45 minutos.

b) Impregnación:

La matriz de fibras y el sol se pusieron en contacto entre sí (la matriz de fibras se impregnó con sol terminado); como matriz de fibras se utilizaron no tejidos de fibras de poliéster. Estos tenían un tamaño de poro medio de 1,25 mm.

c) Condensación:

La estructura obtenida anteriormente se almacenó en un horno a temperaturas de 70 a 100 °C. La gelación del sol se produjo dentro de las 24 horas.

d) Envejecimiento:

El gel obtenido se envejeció entre 2 y 48 horas a una temperatura elevada con respecto a la temperatura ambiente (en este caso 80 °C).

e) Intercambio de disolventes:

El gel se colocó en un disolvente fresco. Mediante compresión se presionó el disolvente antiguo fuera del gel. A continuación, la estructura se recuperó elásticamente y se absorbió completamente con disolvente fresco (similar a una esponja nanoporosa). Para mejorar el resultado del lavado, el gel se lavó primero varias veces en agua y luego

en disolvente orgánico (etanol).

f) Secado:

- 5 El gel se secó de forma subcrítica en un horno a presión atmosférica y a temperaturas entre 20 y 160 °C.

En la fig. 3 se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (MEB) de un material composite según la invención. Aquí se puede reconocer que hay una unión entre el aerogel y las fibras del no tejido. La ligadura del aerogel al no tejido de fibras conduce a una buena transmisión de fuerza del aerogel a las fibras durante la sollicitación mecánica y, por lo tanto, al fortalecimiento del compuesto.

Ejemplo 2: Estabilidad térmica de aerogeles flexibles con diferentes proporciones de silanos tetrafuncionales

En la fig. 4 se muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (MEB) de un aerogel flexible, que se compone de silano difuncional y trifuncional.

Por medio de análisis termogravimétrico se investigó la influencia de los silanos tetrafuncionales, que se utilizan en la producción del aerogel, con respecto a la estabilidad térmica.

- 20 Para ello, primero se llevaron a cabo mediciones en diferentes sistemas MTMS/DMDMS (silanos difuncionales y trifuncionales) con diferentes proporciones de silanos tetrafuncionales para investigar la estabilidad térmica sin el efecto de no tejido de fibras.

El análisis termogravimétrico, abreviado TGA, se utiliza para determinar la descomposición de los materiales en función del tiempo y la temperatura. El equipo utilizado tipo TG 209 F1 de Netzsch contiene un horno en el que se encuentra una microbalanza. Las muestras se colocaron en un crisol de Al_2O_3 y se pusieron en la microbalanza. En atmósfera inerte, las muestras se pirolizaron a una velocidad de calentamiento de 10K/min de 25°C a 1000°C. Debido a la pirólisis, la muestra pierde el peso que mide la microbalanza.

- 30 En la fig.5 se registran los respectivos análisis termogravimétricos de muestras con diferentes proporciones de silanos tetrafuncionales. El eje x indica la temperatura y el eje y reproduce el peso relativo en % (TG% el peso es al principio 100%).

La línea a trazos en la fig. 5 muestra los resultados para un aerogel flexible, que se produjo a partir de 60% en moles de MTMS y 40% en moles de DMDMS. Los datos en % en moles se refieren aquí y en lo sucesivo a la cantidad total de silano. La pérdida de masa repentina se produjo aquí a aproximadamente 400 °C, donde se separan el CO_2 y otros compuestos orgánicos de bajo peso molecular. La masa residual aquí era del 13 %.

La curva punteada en la fig. 5 muestra el resultado para un aerogel flexible, que se produjo a partir de 54% en moles de MTMS, 36% en moles de DMDMS y 10% en moles de TEOS (silano tetrafuncional). Este material posee menos compuestos orgánicos de carbono, pero para ello más proporción de silano tetrafuncional. Esto aumenta la estabilidad térmica. La masa residual en esta muestra fue de aproximadamente 60%. Además, en este caso no se observó una marcada pérdida brusca de masa a 400 °C, como se pudo reconocer en la muestra sin silano tetrafuncional.

- 45 Los resultados de medición para un aerogel flexible, que se produjo a partir de 30% en moles de TEOS (silano tetrafuncional), 44 % en moles de MTMS y 26% en moles de DMDMS, están representados por medio de la curva continua en la fig. 5. Aquí, la masa residual era de alrededor del 70%. La pérdida repentina de masa se produjo a una temperatura más alta (550 °C) respecto a las otras muestras y fue menos pronunciada que la muestra con un 10% en moles de TEOS.

50 Como se puede ver en la fig. 5, el silano tetrafuncional TEOS (tetraetoxisilano) permite la producción de aerogeles flexibles con una estabilidad térmica especialmente alta. A este respecto, se ha mostrado que los aerogeles flexibles, en los que se emplea en la fabricación un 30% en moles o más de TEOS, presentan una estabilidad térmica elevada, pero cuya flexibilidad está claramente limitada, al igual que la resistencia al cizallamiento y a la tracción.

55 Se puede constatar que cuanto mayor es la proporción de silanos tetrafuncionales, se eleva la estabilidad térmica. Esto puede deducirse, en primer lugar, de las masas residuales restantes (13%, 59%, 70%) y, en segundo lugar, de las temperaturas en las que aparece la pérdida brusca de masa.

- 60 Ejemplo 3: Estabilidad térmica del composite, como se describe en el ejemplo 1.

El composite, como se explica en el ejemplo 1, se compuso de no tejido de fibras de poliéster con aerogeles de sílice

flexibles, que se compone de silanos difuncionales y trifuncionales, pero sin proporciones de silanos tetrafuncionales. Con la ayuda de las mediciones, se investigó la estabilidad térmica del composite.

Para ello se sometió una muestra a un aumento lineal de la temperatura. La medición comenzó a 25 °C. Con un aumento de temperatura de 10 °C/min se produjo un calentamiento hasta una temperatura máxima de 1000 °C. El resultado de la medición se muestra en la fig. 6.

Con un rango de temperatura entre 100 °C y 200 °C, se produce una primera pérdida de masa. Esto se puede atribuir a la desorción del agua ligada físicamente.

Una pérdida significativa de masa se produce a una temperatura de 350 °C. Esto indica una reacción de escisión de los grupos metilo en forma de CO₂.

Hasta la temperatura de 350 °C, el composite presenta una pérdida de masa de solo el 2,6%. A partir de 400 °C hay una pérdida repentina de masa. Esta temperatura es consistente con la matriz de fibras utilizada, donde el mismo aerogel es más estable incluso a temperaturas significativamente más altas. Por lo tanto, el presente composite se debe considerar como térmicamente estable hasta una temperatura de 350 °C.

Mediante la elección de un no tejido de fibras adecuado y más estable a la temperatura y en el caso del uso de un aerogel, que se produjo a partir de hasta un 10% en moles de silano tetrafuncional, se puede ajustar la estabilidad de la temperatura de todo el material composite a las necesidades del uso respectivo y se puede aumentar en comparación con el composite utilizado aquí.

Ejemplo 4: TGA

Una muestra del composite producido en el ejemplo 1 se sometió de nuevo a un TGA. Esta vez el efecto de la temperatura se examinará durante un largo periodo de tiempo. Para ello se mantuvo la temperatura respectivamente durante aproximadamente una hora. El resultado se muestra en la fig. 7.

Como se puede reconocer aquí, el composite se calentó primero a 100 °C y se mantuvo esta temperatura durante una hora. Durante este periodo de tiempo se produjo una pérdida de masa del 0,55%. A continuación, con un aumento de temperatura de 10 °C/min, la temperatura se elevó a 200 °C y se mantuvo de nuevo durante una hora. En total se produjo una pérdida de masa del 0,93%.

A continuación se elevó de nuevo la temperatura con un aumento de temperatura de 10 °C/min. Los 300 °C alcanzados luego se mantuvieron de nuevo durante una hora antes de ajustarse con el mismo aumento una temperatura de 400 °C. Después de la exposición a la temperatura a 300 °C, la pérdida de masa fue del 1,71%, después de en conjunto 3,5 horas y un aumento de la temperatura a 400 °C, se observó una pérdida de masa del 4,6%.

Por lo tanto, también aquí se pudo observar una estabilidad térmica dependiente del tiempo.

Ejemplo 5: Pirólisis

Una muestra preparada según el ejemplo 1 se pirolizó a 350 °C durante 2 horas.

Antes de la pirólisis, la muestra tenía una altura de 1,5 cm, una anchura de 4,8 cm, una longitud de 19,6 cm, un peso de 12,5 gramos, un volumen de 141,12 cm³ y una densidad de 0,09 g/cm³.

Después de la pirólisis, la muestra se enfrió lentamente durante varias horas. Después de la pirólisis, la muestra presentó una altura de 1,5 cm, una anchura de 4,5 cm, una longitud de 19,5 cm, un peso de 11,48 gramos, un volumen de 131,63 cm³ y una densidad de 0,09 g/cm³. Visualmente, la superficie era ligeramente marrón, mientras que antes de la pirólisis era blanca. Se ha mantenido la flexibilidad. Sólo la resistencia a la tracción se vio afectada negativamente y ya no estaba presente. Esto se debe atribuir al hecho de que la red de fibras utilizada ya no era térmicamente estable a 350 °C. No obstante, si aquí se utilizan redes de fibras que no sufrieron pirólisis incluso a estas temperaturas, también se da una resistencia a la tracción.

REIVINDICACIONES

1. Composite de aerogel flexible, que comprende
- 5 un aerogel de sílice formado por al menos un silano difuncional y al menos un silano trifuncional, y una red de fibras macroporosa tridimensional, en la que las fibras están unidas entre sí por arrastre de fuerza en los puntos de contacto, donde la red de fibras presenta un tamaño de poro de 0,5 mm o más.
2. Composite según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el aerogel está formado además por un
- 10 silano tetrafuncional.
3. Composite según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** la relación molar de silano trifuncional respecto a silano difuncional se sitúa en el rango de 2:1 a 1:1.
- 15 4. Composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la red de fibras está seleccionada del grupo que comprende tejidos, tejidos de punto, no tejidos, fieltros y alfombras de tufting.
5. Procedimiento para producir un composite de aerogel flexible según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:
- 20 a) hidrólisis de al menos un silano trifuncional en agua destilada;
b) adición de al menos un silano difuncional e hidrólisis de los dos silanos, con lo que se obtiene un sol,
c) puesta en contacto del sol con una red de fibras tridimensional macroporosa,
d) gelación del sol obtenido en la etapa c) con formación de un gel a una temperatura elevada con respecto a la
- 25 temperatura ambiente,
e) intercambio del disolvente contenido en el gel bajo la acción de la presión y
f) secado para obtener el material composite flexible.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la etapa a) comprende las etapas
- 30 siguientes:
a1) hidrólisis de al menos un silano tetrafuncional en agua destilada y a continuación
a2) adición de al menos un silano trifuncional e hidrólisis de los dos silanos.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, **caracterizado porque** para la hidrólisis en la etapa a) se añade además urea.
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado porque** entre las etapas a) y b) se añade además un tensioactivo.
- 40

Fig. 1

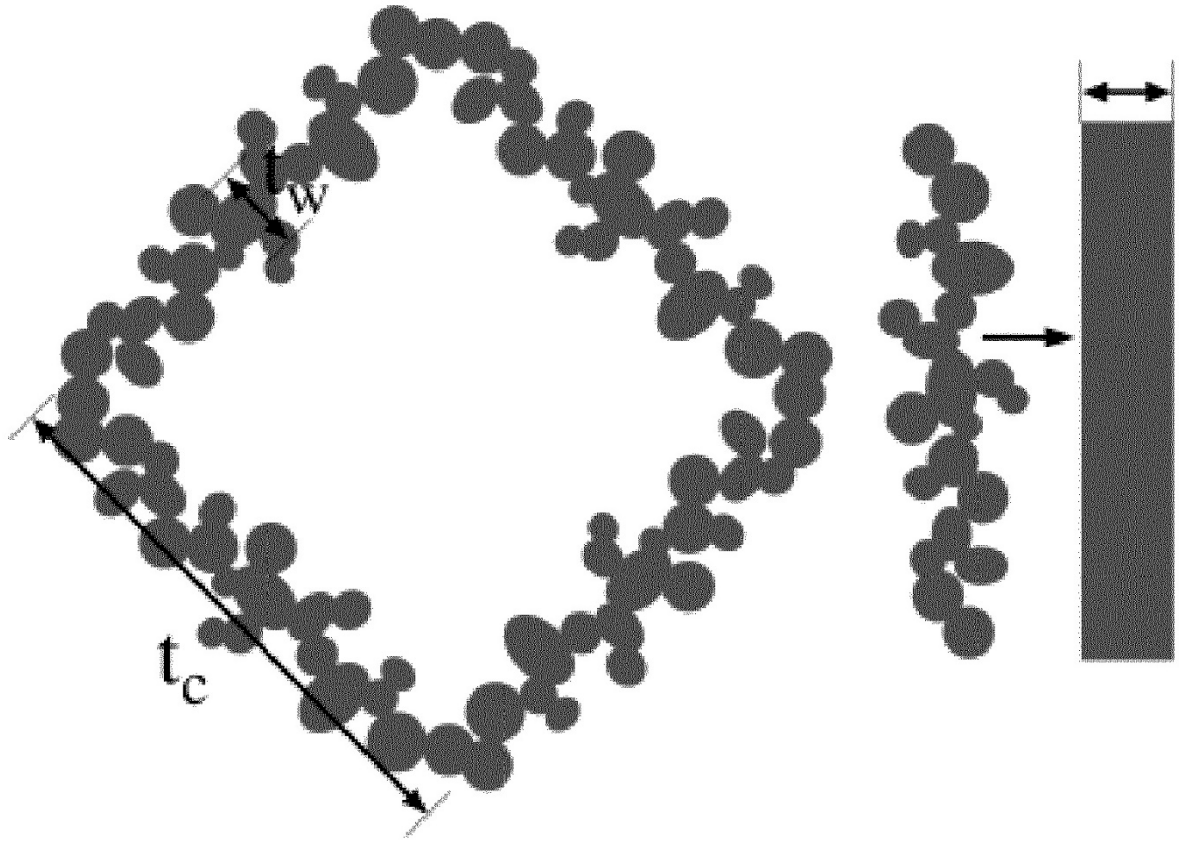


Fig. 2

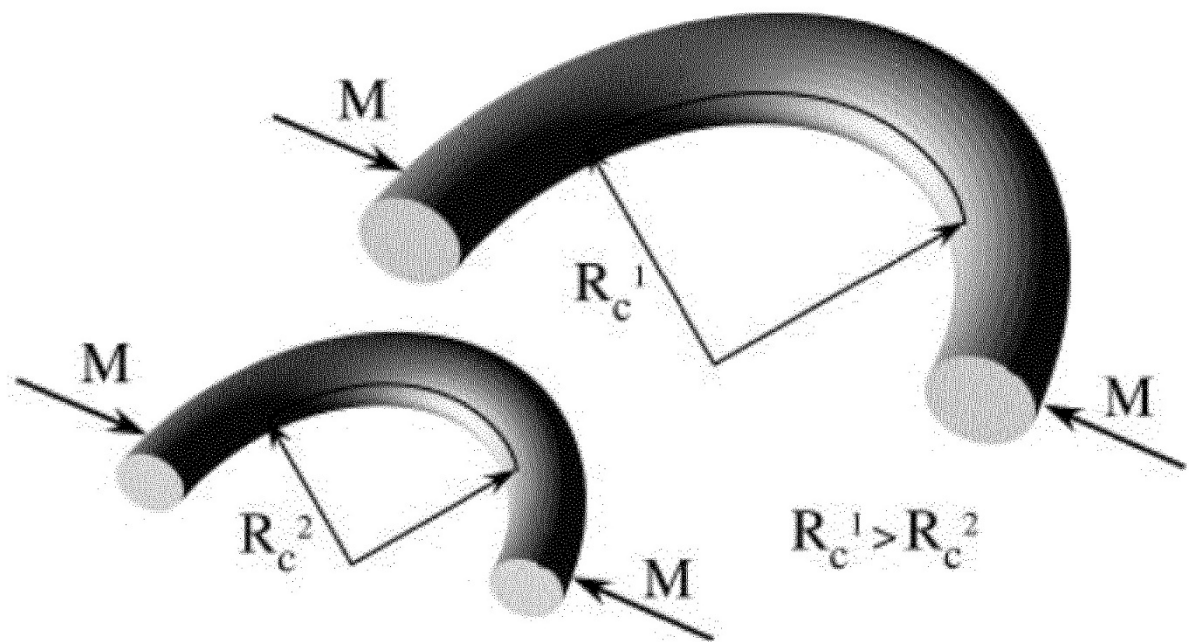


Fig. 3

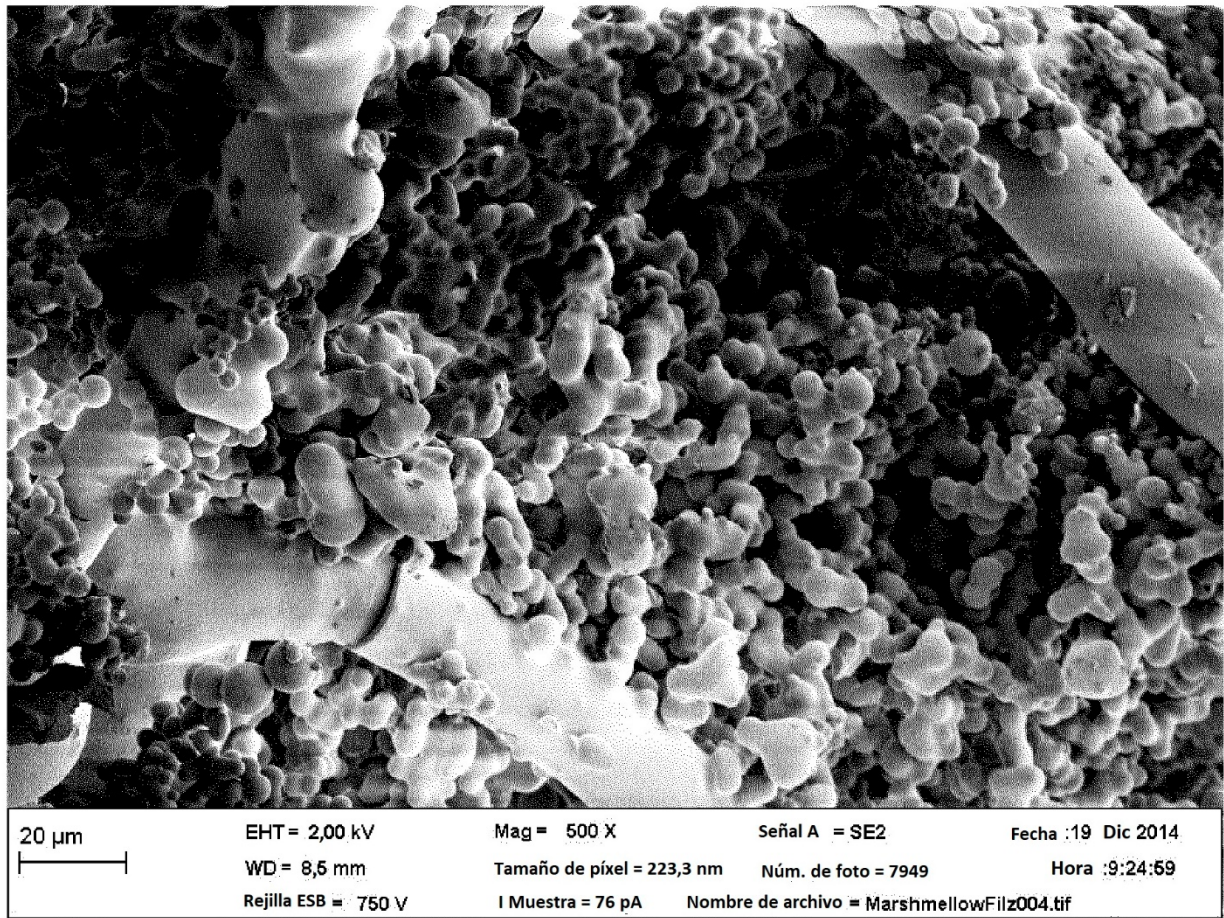


Fig. 4:

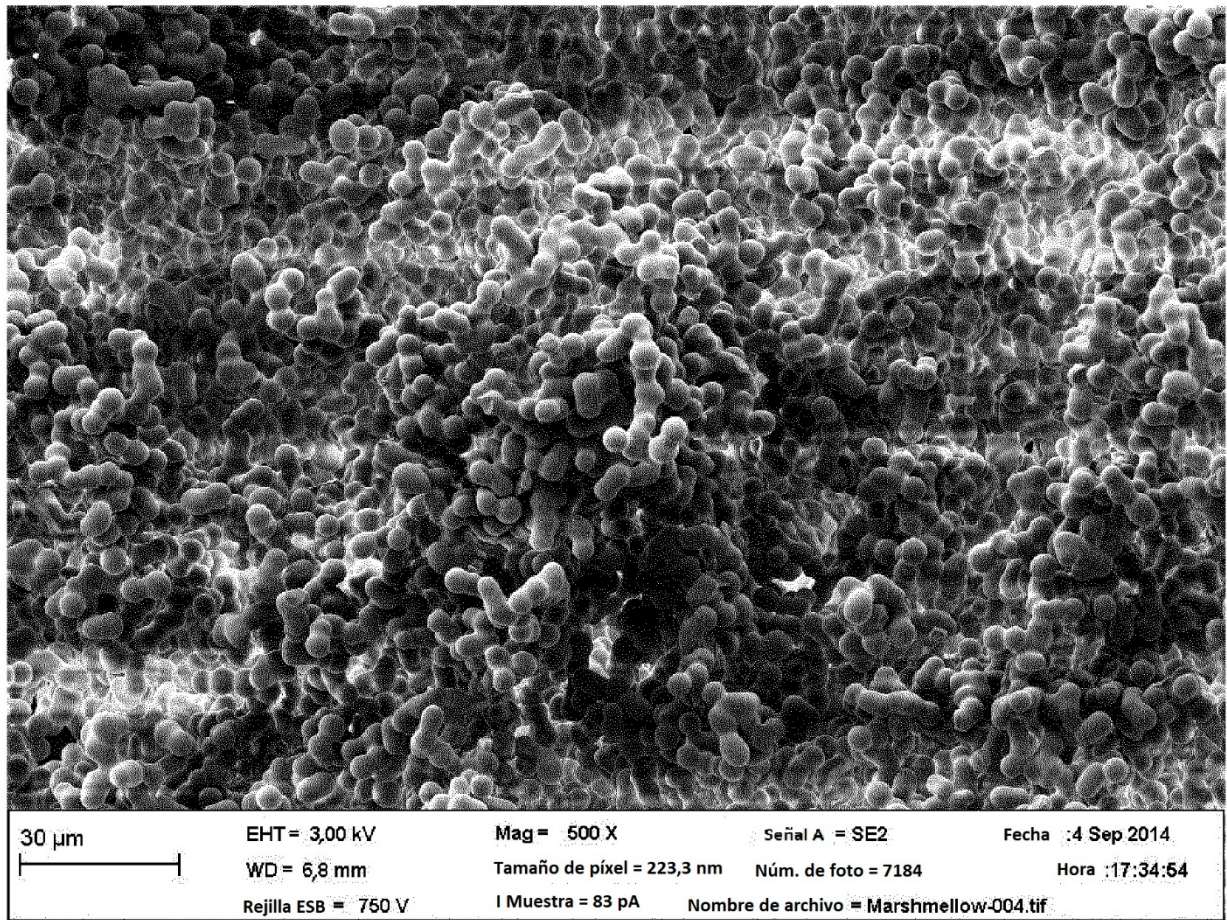


Fig. 5:

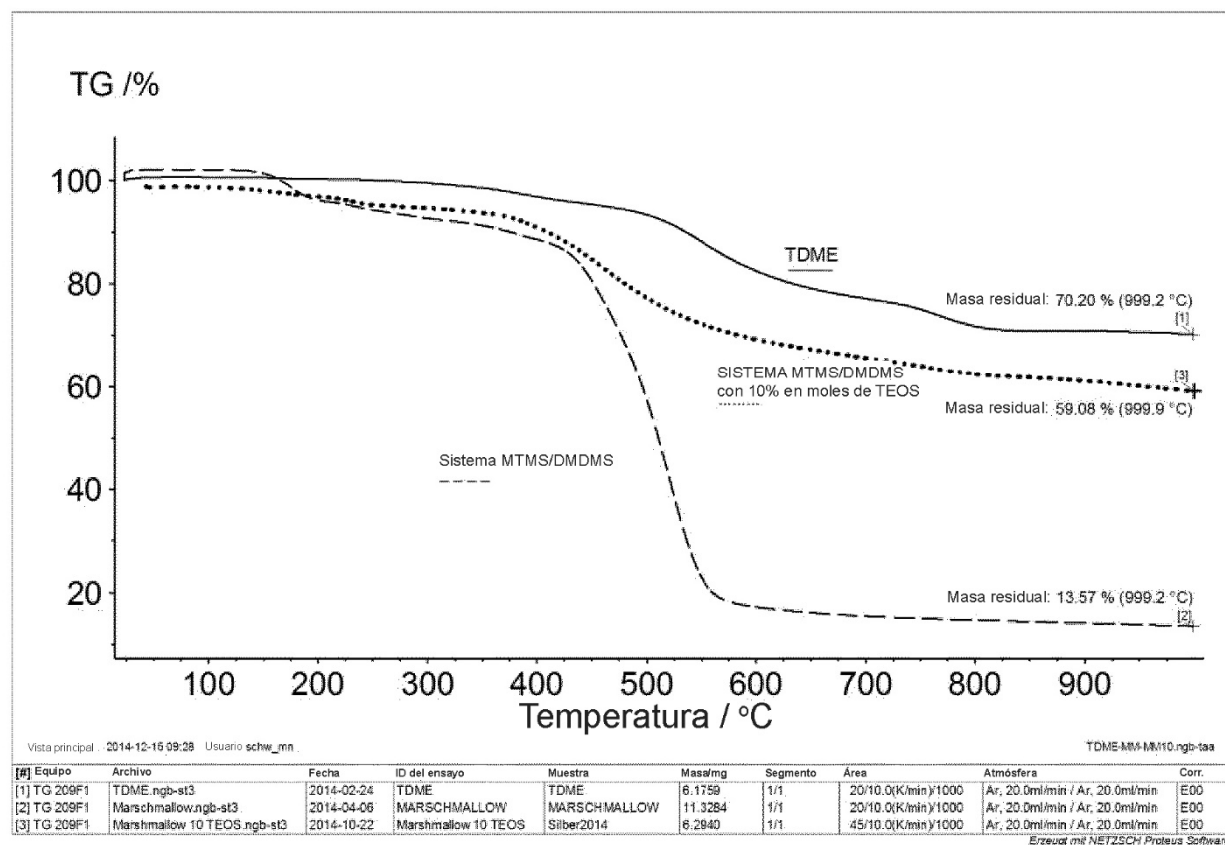


Fig. 6:

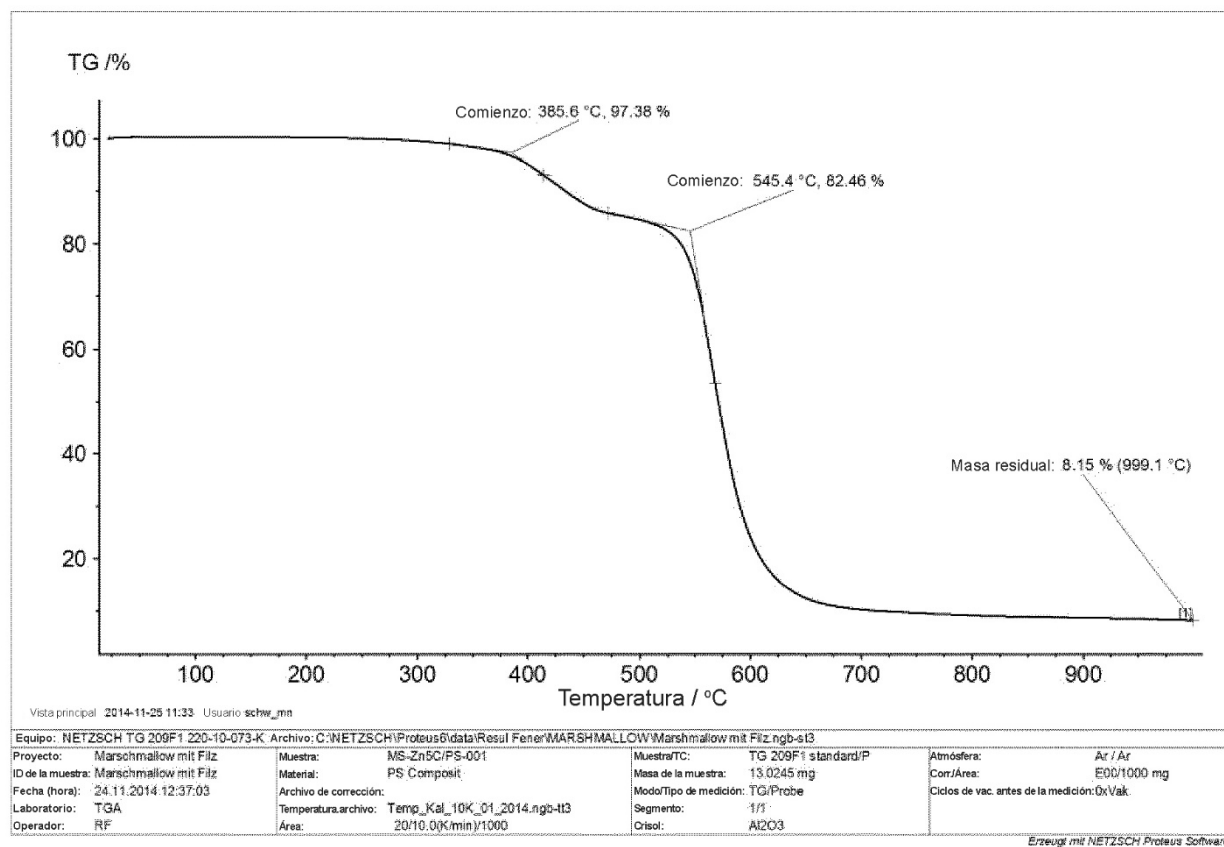


Fig. 7:

