



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 295 581**

51 Int. Cl.:  
**C08J 9/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03725298 .8**

86 Fecha de presentación : **18.03.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1485431**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.12.2004**

54 Título: **Aerogel a base de un polímero o un copolímero hidrocarbonado, y su procedimiento de preparación.**

30 Prioridad: **20.03.2002 FR 02 03462**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2008**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE**  
**25, rue Leblanc - Immeuble "Le Ponant D"**  
**75015 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Kocon, Laurent y**  
**Wieczorek, Laurent**

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

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

Aerogel a base de un polímero o un copolímero hidrocarbonado, y su procedimiento de preparación.

5 **Campo técnico**

La presente invención tiene por objeto aerogeles orgánicos obtenidos especialmente a partir de monómeros hidrocarbonados que poseen funciones etilénicas, y un procedimiento de preparación de los mismos.

10 El campo de la invención es por tanto el de los aerogeles.

Habitualmente, los aerogeles designan materiales microcelulares de baja densidad, que presentan una porosidad continua, un tamaño de poros que puede ser inferior a 50 nm, y una superficie específica muy elevada que puede ser del orden de 400 a 1000 m<sup>2</sup>/g. Por ello, los aerogeles encuentran su principal aplicación en numerosos campos.

15 Así, en el campo de la acústica o de la térmica, los aerogeles pueden ser utilizados en particular como aislantes, en la medida en que el tamaño de los poros constitutivos de los aerogeles sea suficientemente bajo como para atrapar las moléculas de aire, y la porosidad suficientemente elevada como para aprisionar una cantidad importante de dichas moléculas.

20 **Estado de la técnica**

En función de sus múltiples aplicaciones, los aerogeles han sido objeto de numerosos desarrollos en la técnica anterior.

25 Los aerogeles utilizados más habitualmente, son los aerogeles a base de silicio preparados mediante un procedimiento sol-gel que comprende sucesivamente una etapa de hidrólisis seguida de una condensación de precursores de silicio, tales como el tetrametoxisilano, el tetraetoxisilano, y una etapa de secado del alcogel realizada en condiciones tales que la estructura fractal del gel pueda ser conservada al final del secado.

30 Otros aerogeles han sido puestos a punto, especialmente aerogeles orgánicos procedentes de monómeros utilizados normalmente en la síntesis de materias plásticas conocidas como termoendurecibles.

35 Así, la Patente US 4997804 [1] describe un procedimiento de síntesis de aerogeles, derivado directamente de la química de los fenoplastos, comprendiendo el citado procedimiento una etapa de poli condensación de polihidroxibenzenos tales como el resorcinol, con el formaldehído, seguido de un intercambio de solvente para sustituir el solvente original, generalmente el agua, por un solvente miscible con el CO<sub>2</sub>, lo que constituye una condición indispensable para efectuar a continuación un secado súper-crítico en CO<sub>2</sub>.

40 La publicación "Melamine-Formaldehyde Aerogels, Aerogeles de Melamina-Formaldehído", Polym. Prepr., 32, (1991), 242, [2], describe la producción de aerogeles por poli condensación de formaldehído y de melamina.

Por último, la Patente US 5 990 184 [3] y las solicitudes de Patente WO 95/03358 [4], WO 96/36654 [5] y WO 96/37539 [6], proporcionan métodos de preparación de aerogeles por polimerización de isocianatos.

45 Sin embargo, los aerogeles de la técnica anterior presentan en todos los casos uno o más de los inconvenientes siguientes:

- Constituyen aerogeles relativamente hidrófilos, debido a que los precursores o monómeros de partida son relativamente polares. En particular, los aerogeles de tipo fenoplasto son sintetizados en un solvente no miscible en CO<sub>2</sub>, lo que necesita una etapa de intercambio de solvente suplementaria;
- Son elaborados a partir de precursores cuyos polímeros correspondientes presentan conductividades térmicas superiores a las de los polímeros hidrocarbonados tales como el poliestireno, entre 0,3 y 0,7 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> para los fenoplastos, del orden de 0,25 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> para los poliuretanos, mientras que la conductividad térmica de polímeros tales como el poliestireno está generalmente comprendida entre 0,12 y 0,18 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

55 **Exposición de la invención**

60 El objeto de la presente invención consiste en proponer nuevos aerogeles a base de polímero o de copolímero, obtenidos por polimerización de monómeros esencialmente hidrocarbonados, que no presentan los inconvenientes mencionados anteriormente, y que combinan en particular, a la vez, las propiedades asociadas a las características intrínsecas del polímero o copolímero y las asociadas a la textura aerogel de dicho polímero o copolímero.

El objeto de la presente invención consiste en proponer procedimientos de preparación de tales aerogeles.

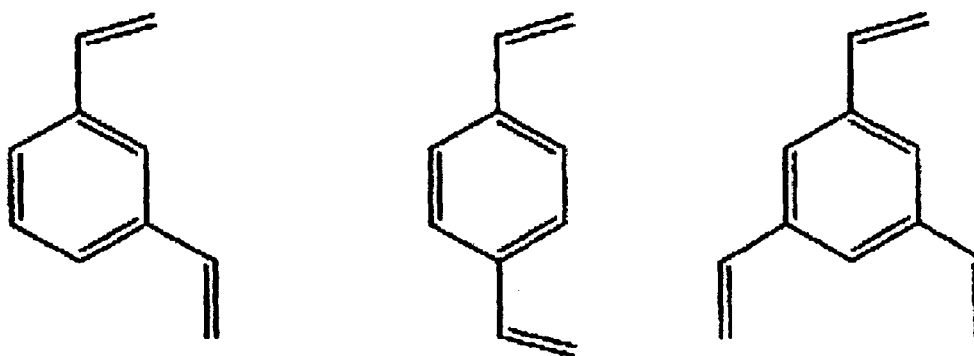
65 Según un primer objetivo, la presente invención tiene por objeto un aerogel a base de un polímero obtenido por polimerización de al menos un monómero hidrocarbonado alifático o aromático, eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, incluyendo el citado monómero al menos dos funciones etilénicas.

Según un segundo objetivo, la presente invención tiene por objeto un aerogel a base de un copolímero obtenido por polimerización de al menos un monómero hidrocarbonado alifático o aromático, eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, incluyendo el citado monómero al menos dos funciones etilénicas, y al menos un comonómero polimerizable con el citado monómero.

Según la invención, el o los monómeros hidrocarbonados alifáticos incluyen al menos dos funciones etilénicas que pueden ser elegidas en el grupo de compuestos constituido por el butadieno, el isopreno, el pentadieno, el hexadieno, el metilpentadieno, el ciclohexadieno, el heptadieno, el metilhexadieno, el 1,3,5-hexatrieno, el heptadieno, el metilhexadieno, el 1,3,5-hexatrieno y las mezclas de los mismos, estando el citado compuesto eventualmente sustituido por uno o por varios átomos de halógeno tales como el cloro, el bromo o el yodo.

Con preferencia, el (los) monómero(s) hidrocarbonado(s) incluye(n) al menos dos funciones etilénicas, es (son) un (varios) monómero(s) aromático(s), eventualmente sustituido(s) por uno o varios átomos de halógenos tales como el cloro, el bromo o el yodo. Incluso de forma más preferente, los monómeros aromáticos son monómeros sintéticos que comprenden al menos dos funciones etilénicas elegidas, por ejemplo, entre los isómeros meta o para del divinilbenzeno, el trivinilbenzeno y las mezclas de éstos.

Se debe precisar que, por isómeros meta o para del divinilbenzeno o por trivinilbenzeno, se entienden los compuestos que responden a las fórmulas siguientes:



Con monómeros hidrocarbonados tales como los definidos en lo que antecede, se obtienen así aerogeles que pueden presentar excelentes propiedades de aislamiento térmico, debido a que el polímero orgánico constitutivo del aerogel presenta una conductividad térmica muy buena que puede ser del orden de  $0,12$  a  $0,18 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , y a que la estructura de tipo aerogel está particularmente adaptada a la no propagación del calor.

Además, gracias al carácter fuertemente hidrófobo de tales aerogeles, se pueden prever igualmente aplicaciones tales como membranas microporosas con estos aerogeles.

Con respecto al aerogel del segundo objetivo, el comonómero puede ser elegido en el grupo constituido por el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el etilestireno, el anhídrido maleico, el acrilonitrilo, los ésteres acrílicos y las mezclas de los mismos.

Estos comonómeros pueden contribuir así a modificar la textura o las propiedades intrínsecas de la red sólida que constituye el esqueleto del aerogel.

Para los aerogeles de la invención, se puede prever la presencia de al menos uno de los aditivos siguientes, elegidos entre las fibras minerales u orgánicas, las espumas, o los polímeros tales como el polibutadieno.

Se pueden citar, por ejemplo, como fibras minerales, las fibras de vidrio, de carbono, y como fibras orgánicas, las fibras de nilón, de rayón, pudiendo estas fibras cumplir el papel de compuestos de refuerzo del aerogel.

Se debe precisar que, según la invención, se entiende por espuma un material orgánico cuya materia sólida encierra un gran número de cavidades de pequeños diámetros. A título de ejemplos, se pueden citar, como espuma, las espumas de poliuretano.

La presencia de aditivos en los aerogeles de la invención puede contribuir a modificar ciertas propiedades macroscópicas ópticas, térmicas, dieléctricas o mecánicas del aerogel. Así, la adición de fibras permite mejorar las propiedades mecánicas del aerogel, pudiendo el polvo de carbono, en función del opacificante, modificar la conductividad radiativa del aerogel, es decir, sus propiedades dieléctricas debido a su conductividad eléctrica.

## ES 2 295 581 T3

Los aerogeles según la invención se presentan, generalmente, en forma de materiales opacos de color blanco. La textura de los citados aerogeles puede ser de naturaleza coloidal con tamaños de partícula que pueden ir desde 5 hasta 100 nanómetros, y tamaños de poro de 1 nanómetro a 1 micrómetro. Además, los aerogeles de la invención pueden presentar superficies específicas elevadas que van desde 110 hasta 1500 m<sup>2</sup>/g.

Otro objeto de la presente invención consiste en proponer un procedimiento de preparación de los aerogeles anteriormente descritos.

Así, el procedimiento de preparación de aerogeles según la invención comprende la sucesión de etapas siguientes:

a) formación de un gel por polimerización en al menos un solvente orgánico, de uno o varios monómeros, tales como los definidos anteriormente, y de uno o varios comonómeros tales como los definidos en lo que antecede, y

b) secado del gel obtenido en a) en condiciones super-críticas.

Según la invención, el o los solventes orgánicos utilizados en la etapa a) son ventajosamente solventes que permiten la solubilización de los monómeros y de los eventuales comonómeros.

Según la invención, en la etapa a), el o los monómeros, así como el o los eventuales comonómeros, están presentes ventajosamente a razón del 0,5 al 50% en peso con relación al peso del, o de los, solvente(s) orgánico(s) utilizado(s) en la etapa a), con preferencia del 1 al 20%, lo que permite acceder a aerogeles cuya densidad está comprendida entre 0,02 y 0,5.

Ventajosamente, la polimerización prevista en el transcurso de la etapa a) para formar el gel es una polimerización radicalar. El inicio de este tipo de polimerización en medio líquido puede preverse de diferentes maneras, especialmente por auto aspiración.

Sin embargo, según el procedimiento de la invención, se inicia, con preferencia, la reacción de polimerización radicalar con la adición durante la etapa a) de al menos un iniciador químico.

Por ejemplo, un iniciador químico eficaz en el marco de esta invención, puede ser un iniciador elegido en el grupo constituido por el azobisisobutironitrilo, el peróxido de benzoilo, de acetilo, de cumilo, de t-butilo y de laurilo, el hidroperóxido de t-butilo, el peracetato de t-butilo, y las mezclas de los mismos.

La polimerización radicalar se efectúa, con preferencia, a una temperatura eficaz para asegurar la descomposición térmica del iniciador químico.

En el procedimiento según la invención, la elección del solvente y del eventual iniciador, de la concentración de monómeros ya explicada en lo que antecede, de las concentraciones de iniciador, y de la temperatura utilizada para la polimerización, son parámetros importantes puesto que actúan directamente sobre la textura del aerogel obtenido.

El conjunto de estos parámetros puede ser determinado mediante ensayos accesibles para el experto en la materia, en función de los constituyentes utilizados en la etapa a).

La proporción de iniciador puede ser determinada, no ya en función del número de moles de monómeros o de comonómeros, sino en función del número total de moles de funciones etilénicas aportadas por los monómeros o por los comonómeros, pudiendo algunos contener efectivamente tres funciones etilénicas (por ejemplo, el trivinilbenzeno) o dos como el divinilbenzeno, o incluso una sola función etilénica como el estireno (que cumple con el papel de comonómero).

Según la invención, el iniciador está presente ventajosamente a razón de  $5 \cdot 10^{-4}$  a 0,5 en proporción molar con relación al número de moles de funciones etilénicas del (de los) monómero(s) y eventualmente del (de los) comonómero(s).

Sin embargo, este valor depende de los monómeros presentes en la etapa a) y de la temperatura. El valor óptimo puede ser determinado por el experto en la materia, entendiéndose que los valores demasiado bajos o demasiado elevados pueden ser perjudiciales en una buena toma de gel. De ese modo, utilizando por ejemplo en la etapa a), divinilbenzeno como monómero, AIBN como iniciador químico, y tolueno como solvente, los inventores han observado, con un porcentaje de monómero del 2% a 85°C, la aparición de un precipitado gelificante para proporciones de iniciador inferiores a  $2 \cdot 10^{-3}$ . En este mismo sistema, con un porcentaje de precursor del 1%, no se ha podido observar ningún gelificante con una proporción de iniciador de 0,6, mientras que ha sido efectivo a 0,13.

En lo que se refiere a la temperatura, en el caso de la utilización de un iniciador químico para desencadenar la reacción de polimerización, ésta debe, con preferencia, permitir la descomposición térmica de este último, por ejemplo, según una cinética correspondiente a una constante de velocidad de disociación  $k_d$  comprendida generalmente entre  $10^{-5}$  y  $5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  que, en el caso del AIBN, se prefiere que sean valores que vayan desde  $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , para una temperatura de 70°C, hasta  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para una temperatura de 100°C.

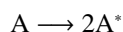
A título de ejemplo, la tabla 1 expone las gamas de temperatura preconizadas para iniciadores previsibles, para realizar el procedimiento conforme a la invención.

TABLA 1

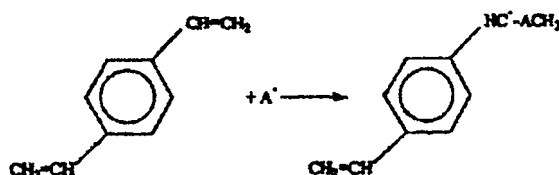
| Iniciador                 | Gama de temperatura |
|---------------------------|---------------------|
| Peróxido de acetilo       | 50 °C < T < 115 °C  |
| Peróxido de benzoilo      | 50 °C < T < 130 °C  |
| Peróxido de cumilo        | 95 °C < T < 160 °C  |
| Peróxido de t-butilo      | 100 °C < T < 185 °C |
| Hidroperóxido de t-butilo | 140 °C < T < 230 °C |

Por ejemplo, cuando la polimerización se efectúa únicamente en presencia de paradiivinilbenzeno en presencia de un iniciador químico, la etapa a) del procedimiento, correspondiente a la toma de gel según la invención, puede desarrollarse conforme a la sucesión de las siguientes reacciones:

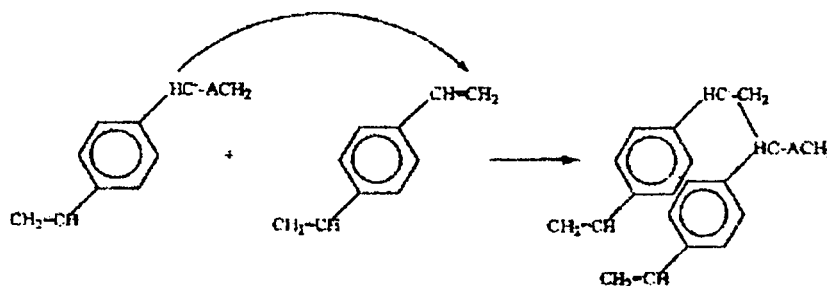
- una reacción de descomposición del iniciador indicado con  $A_2$ , en radicales A primarios:



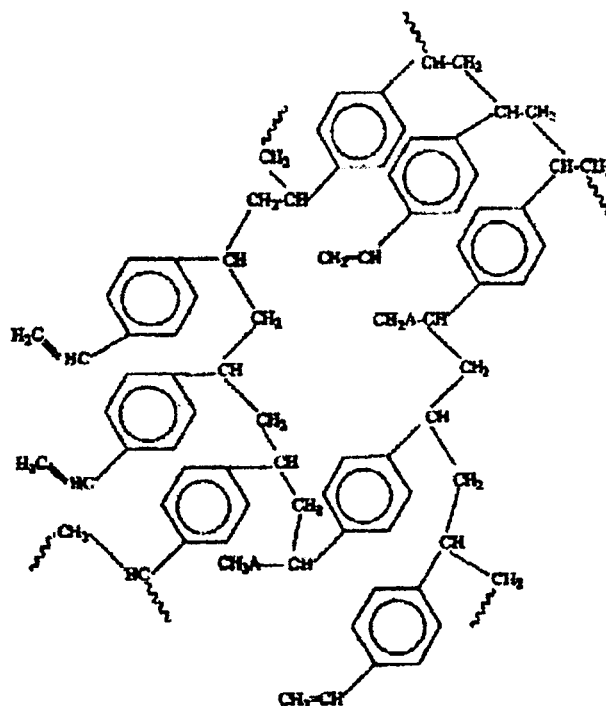
- una reacción de iniciación mediante la formación de radicales a partir del isómero para del divinilbenzeno



- una reacción de propagación que conduce a la formación de una red sólida:



- una reacción de terminación, que conduce a la desaparición de sitios reactivos radicalares situados sobre las moléculas:



Al final de esta etapa a), explicada en lo que antecede con el ejemplo del divinilbenzeno, se forma un gel orgánico de naturaleza covalente, que se presenta bajo la forma de una red sólida tridimensional que filtra en su totalidad el volumen de la solución y encierra, debido a este hecho, el solvente a pesar de la naturaleza abierta de la porosidad. En efecto, el tamaño de las células delimitadas por la red sólida tridimensional es suficientemente pequeño para que el solvente permanezca en el interior de la red por simple efecto capilar.

La segunda etapa del procedimiento, conforme a la invención, consiste en secar el gel obtenido en el transcurso de la etapa a) sin deteriorar la red sólida.

Según la invención, esta etapa se efectúa en condiciones súper-críticas, siendo realizadas, con preferencia, las citadas condiciones súper-críticas con dióxido de carbono súper-crítico.

En este caso, el o los solventes orgánicos utilizados en las etapas a), son miscibles con el dióxido de carbono. De ese modo, durante el secado del gel mediante dióxido de carbono súper-crítico, este tipo de solvente permite un intercambio directo con dióxido de carbono, sin pasar por una etapa intermedia de intercambio del, o de los, solvente(s) utilizado(s) en la etapa a) por un solvente miscible con el dióxido de carbono.

Tales solventes pueden ser elegidos entre los hidrocarburos alifáticos, tales como el hexano, el heptano, el ciclohexano; los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el etilbenceno, el isopropilbenceno, el t-butilbenceno, el tolueno; las cetonas tales como la acetona, los aldehídos; los alcoholes tales como el butanol; los éteres tales como el éter etílico; los ésteres; los ácidos carboxílicos eventualmente halogenados tales como el ácido acético, y las mezclas de los mismos.

Según este modo de realización preferente, esta etapa de secado mediante dióxido de carbono súper-crítico comprende, ventajosamente, las operaciones sucesivas que siguen:

- intercambio del, o de los, solvente(s) orgánico(s) contenido(s) en el gel preparado en a), por  $\text{CO}_2$  líquido o súper-crítico, y
- extracción del  $\text{CO}_2$  por aplicación de una temperatura y una presión sensiblemente superiores al punto crítico del  $\text{CO}_2$ .

La etapa de intercambio súper-crítico se efectúa generalmente en autoclave. En el marco de este secado, la operación de intercambio de solvente puede efectuarse en continuo o mediante llenados y vaciados sucesivos del autoclave. La operación siguiente, consistente en extraer el  $\text{CO}_2$  anteriormente introducido, puede consistir, según la invención, en calentar y presurizar el autoclave con el fin de sobrepasar el punto crítico del  $\text{CO}_2$ , es decir, una temperatura y una presión respectivamente superiores a  $31,1^\circ\text{C}$  y a  $7,3\text{ MPa}$ . Al alcanzarse estas condiciones, el autoclave se despresuri-

za lentamente a temperatura constante, con el fin de evitar cualquier fenómeno de turbulencia y de sobrepresión en el interior del material, lo que podría entrañar un punto de rotura a nivel de la red sólida constitutiva del gel. Por último, cuando el autoclave está a presión ambiental, se enfría a la temperatura ambiente.

- 5 Por último, los aerogeles conforme a la invención pueden ser utilizados en numerosas aplicaciones y especialmente en materiales térmica o acústicamente aislantes.

Los aerogeles conforme a la invención pueden ser utilizados igualmente en membranas microporosas, dado el carácter hidrófobo de los monómeros utilizados.

- 10 La invención va a ser descrita ahora a la vista de los ejemplos que siguen proporcionados, bien entendido, a título ilustrativo y no limitativo.

### Breve descripción de las figuras

- 15 La Figura única consiste en un gráfico que representa la relación entre la densidad final  $d$  del aerogel obtenido por polimerización del isómero para del divinilbenzeno y el porcentaje másico de dicho divinilbenzeno en el medio de reacción (% DVB).

### 20 Exposición detallada de modos de realización particulares

Los ejemplos que siguen ilustran la preparación de aerogeles según la invención con los siguientes reactivos de partida:

- 25 - divinilbenzeno de la firma Aldrich puro al 80% (correspondiente al isómero para), que comprende etilestireno y 1000 ppm de P-ter-butylcatecol;  
- azobisisobutironitrilo, o AiBN, de la firma Merck, de pureza superior al 98%, y  
30 - tolueno, previamente destilado con anterioridad a su empleo.

Las superficies específicas de los aerogeles obtenidos, en el marco de estos ejemplos, se obtienen por medio de un aparato BET Monosorb Quantochrome por medición monopunto dinámico sobre una mezcla de nitrógeno/helio.

#### 35 Ejemplo 1

- Se introducen en un recipiente que contiene tolueno bajo agitación, 0,02 g de AiBN. Tras la disolución completa del iniciador, se añaden, siempre bajo agitación, 6,8 ml de divinilbenzeno a la solución. El volumen total de tolueno en la solución es de 43,1 ml. El porcentaje en peso de divinilbenzeno en la solución es del 14,3%. La proporción de  
40 iniciador con relación al número de funciones etilénicas es de 0,0014. Estas operaciones se efectúan a temperatura ambiente, para no generar auto aspiración de la reacción, y descomposición térmica del iniciador.

- A continuación se trasvasa la solución a moldes de vidrio. Estos últimos son colocados a continuación en un baño crio-termorregulado a 85°C, con el fin de provocar la gelificación. El material obtenido tras la gelificación, después de  
45 un secado súper-crítico, es un aerogel de densidad comprendida entre 0,14 y 0,15. La superficie específica se estima en 850 m<sup>2</sup>/g. La textura es de tipo coloidal.

#### Ejemplo 2

- 50 En este ejemplo, el divinilbenzeno se purifica, con el fin de eliminar el P-ter-butylcatecol, que actúa como inhibidor de polimerización.

- En un recipiente que contiene 5 ml de tolueno, se añaden 0,0028 g de AiBN bajo agitación. Tras la disolución completa del iniciador, se añaden, siempre bajo agitación, 0,241 ml de divinilbenzeno a la solución, y se completa  
55 con el volumen de solvente restante, siendo el volumen total de solvente de 10,76 ml. El porcentaje en peso de divinilbenzeno en la solución es del 2,3%. La proporción de iniciador con relación al número de funciones etilénicas es de 0,00558.

- Estas operaciones se efectúan a temperatura ambiente, por las mismas razones que las invocadas en el ejemplo 1. La  
60 solución se trasvasa a moldes de vidrio. Estos últimos son colocados a continuación en un baño crio-termorregulado a 85°C. El material obtenido tras gelificación, a continuación de un secado súper-crítico, es un aerogel de divinilbenzeno de densidad 0,04. La superficie específica medida se estima en 1000 m<sup>2</sup>/g. La textura es de tipo coloidal.

#### Ejemplo 3

- 65 En este ejemplo, el divinilbenzeno se purifica, con el fin de eliminar el P-ter-butylcatecol, que actúa como inhibidor de polimerización.

## ES 2 295 581 T3

Se introducen, bajo agitación, 0,0996 g de AiBN en un recipiente que contiene tolueno. Tras disolución completa del iniciador, se añaden, siempre bajo agitación, 2,68 ml de divinilbenzeno a la solución, y se completa con el volumen de solvente restante, sabiendo que el volumen total de solvente es de 32,32 ml. El porcentaje en peso de divinilbenzeno en la solución es del 8%. La proporción de iniciador con respecto al número de funciones etilénicas es de 0,0179. Estas operaciones se efectúan a temperatura ambiente, por las mismas razones que las invocadas en el ejemplo 1. A continuación se trasvasa la solución a moldes de vidrio. Estos últimos son colocados a continuación en un baño criotermostático a 75°C. El material obtenido tras gelificación y después de un secado súper-crítico, es un aerogel de densidad 0,085. La superficie específica se estima en 1000 m<sup>2</sup>/g.

Los tres ejemplos ponen de manifiesto una correlación directa de tipo lineal entre el porcentaje másico de divinilbenzeno en la solución, y la densidad final del aerogel.

De este modo, en el dominio estudiado, hemos apreciado, por ejemplo, la siguiente relación:

$$d \approx 0,0083 * (\% \text{ másico de divinilbenzeno}) + 0,02$$

Los valores de densidad final d del aerogel en función del porcentaje másico de divinilbenzeno, para los tres ejemplos expuestos anteriormente, han sido recogidos en la tabla 2 que aparece a continuación.

TABLA 2

| Ejemplo                    | 1    | 2     | 3    |
|----------------------------|------|-------|------|
| % másico de divinilbenzeno | 14,3 | 8     | 2,3  |
| Densidad final del aerogel | 0,14 | 0,085 | 0,04 |

Las densidades intermedias son así accesibles haciendo simplemente que varíe el porcentaje másico de divinilbenzeno.

La curva representada en la Figura única pone de manifiesto la relación lineal entre la densidad final d del aerogel y el porcentaje másico de divinilbenzeno en el medio de reacción.

Además, la cantidad de iniciador parece tener influencia, en la presente invención, sobre la superficie específica del material. En efecto, cuanto más importante es el número de moles de iniciador, más aumenta el número de sitios de reacción. Ello va seguido de un aumento del número de partículas en detrimento de su tamaño, con el consiguiente aumento de la superficie específica.

La tabla 3 que sigue, resume, para los tres ejemplos expuestos en lo que antecede, los valores de la relación entre el número de moles de iniciador AiBN y el número de moles de funciones etilénicas del divinilbenzeno ( $n_{\text{AiBN}}/n_{\text{c}} = c$ ), y la superficie específica de los aerogeles obtenidos ilustra la indicación que se realiza a continuación:

TABLA 3

| Ejemplo                                      | 1      | 2       | 3      |
|----------------------------------------------|--------|---------|--------|
| $n_{\text{AiBN}}/n_{\text{c}} = c$           | 0,0014 | 0,00558 | 0,0179 |
| Superficie Específica (en m <sup>2</sup> /g) | 850    | 1000    | 1000   |

### Referencias citadas

[1] US 4997804

[2] "Melamine-Formaldehyde Aerogels", Polym. Prepr, 32, (1991) 242

[3] US 5 990 184

[4] WO 95/03358

[5] WO 96/36654

[6] WO 96/37539

# REIVINDICACIONES

1. Aerogel a base de un polímero obtenido por polimerización de al menos un monómero hidrocarbonado alifático o aromático, eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, incluyendo el citado monómero al menos dos funciones etilénicas.

2. Aerogel a base de un copolímero obtenido por polimerización de al menos un monómero hidrocarbonado alifático o aromático, eventualmente sustituido por uno o varios átomos de halógeno, incluyendo el citado monómero al menos dos funciones etilénicas, y de al menos un comonómero polimerizable con el citado monómero.

3. Aerogel según la reivindicación 2, para el que se elige el comonómero entre el estireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el etilestireno, el anhídrido maleico, el acrilonitrilo, los ésteres acrílicos y las mezclas de los mismos.

4. Aerogel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para el que el (los) monómero(s) hidrocarbonado(s) incluye(n) al menos dos funciones etilénicas, y es (son) un monómero aromático.

5. Aerogel según la reivindicación 4, para el que el monómero aromático es un estirénico.

6. Aerogel según la reivindicación 5, para el que el monómero estirénico se elige entre los isómeros meta o para del divinilbenzeno, el trivinilbenzeno y las mezclas de los mismos.

7. Aerogel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que incluye, además, al menos uno de los aditivos siguientes elegidos entre las fibras minerales u orgánicas, las espumas, los polímeros tales como el polibutadieno.

8. Aerogel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta una superficie específica de 100 a 1500 m<sup>2</sup>/g.

9. Aerogel según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que presenta un tamaño de poros desde 1 nanómetro hasta 1 micrómetro.

10. Procedimiento de preparación de un aerogel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende la sucesión de etapas siguientes:

a) formación de un gel por polimerización en al menos un solvente orgánico de uno o varios monómeros tales como los que se han definido en la reivindicación 1, y eventualmente de uno o varios comonómeros tales como los que se han definido en la reivindicación 2, y

b) secado del gel obtenido en a) en condiciones súper-críticas.

11. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 10, en el que el, o los, monómero(s) así como el, o los, comonómero(s) eventual(es) está(n) presente(s), en la etapa a), a razón del 0,5 al 50% en peso con relación al peso del, o de los, solvente(s) orgánico(s) utilizado(s) en la etapa a).

12. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 10 u 11, en el que el, o los, monómero(s) así como el, o los, eventual(es) comonómero(s) está(n) presente(s), en la etapa a), a razón del 1 al 20% en peso con relación al peso del, o de los, solvente(s) orgánico(s) utilizado(s) en la etapa a).

13. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, para el que la polimerización es una polimerización radicalar.

14. Procedimiento de preparación según la reivindicación 13, en el que la polimerización radicalar se inicia mediante la adición, durante la etapa a), de al menos un iniciador químico.

15. Procedimiento de preparación según la reivindicación 14, en el que el iniciador químico se elige entre el azobisisobutironitrilo, el peróxido de benzoilo, de acetilo, de cumilo, de t-butilo, de laurilo, el hidroperóxido de t-butilo, el peracetato de t-butilo, y las mezclas de los mismos.

16. Procedimiento de fabricación según las reivindicaciones 14 ó 15, en el que el iniciador químico está presente a razón de 5.10<sup>-4</sup> a 0,5 en proporción molar con relación al número de moles de funciones etilénicas del (de los) monómero(s) y eventualmente del (de los) comonómero(s).

17. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, en el que la polimerización radicalar se efectúa a una temperatura eficaz para asegurar la descomposición térmica del iniciador químico.

18. Procedimiento de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, en el que las condiciones súper-críticas, durante el secado de la etapa b), se realizan mediante dióxido de carbono súper-crítico.

## ES 2 295 581 T3

19. Procedimiento de preparación según la reivindicación 18, en el que el, o los, solvente(s) orgánico(s) de la etapa a) es (son) miscible(s) en dióxido de carbono.

20. Procedimiento de preparación según la reivindicación 19, en el que el, o los, solvente(s) orgánico(s) de la etapa a) se elige(n) entre los hidrocarburos alifáticos tales como el hexano, el heptano, el ciclohexano, los hidrocarburos aromáticos tales como el benceno, el etilbenceno, el isopropilbenceno, el t-butilbenceno, el tolueno, las cetonas tales como la acetona, los aldehídos, los alcoholes tales como el butanol, los éteres tales como el éter etílico, los ésteres, los ácidos carboxílicos eventualmente halogenados tales como el ácido acético, y las mezclas de los mismos.

21. Procedimiento de fabricación según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que el secado mediante CO<sub>2</sub> súper-crítico comprende sucesivamente las etapas siguientes:

- intercambio del, o de los, solvente(s) orgánico(s) contenido(s) en el gel preparado en a), por CO<sub>2</sub> líquido o súper-crítico;

- extracción del CO<sub>2</sub> por aplicación de una temperatura y de una presión sensiblemente superiores al punto crítico del CO<sub>2</sub>.

22. Material aislante térmicamente o acústicamente que comprende un aerogel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

23. Membrana microporosa que comprende un aerogel según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

