



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 479**

51 Int. Cl.:
C04B 41/45 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **97951901 .4**

96 Fecha de presentación : **14.11.1997**

97 Número de publicación de la solicitud: **0950039**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.1999**

54 Título: **Materiales compuestos.**

30 Prioridad: **15.11.1996 DE 196 47 368**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2011

73 Titular/es: **Leibniz-Institut für Neue Materialien
Gemeinnützige GmbH
Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es: **Schmidt, Helmut;
Mennig, Martin y
Jonschker, Gerhard**

74 Agente: **Botella Reyna, Antonio**

ES 2 362 479 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

Materiales compuestos

5 La invención se refiere a materiales compuestos que se caracterizan por un sustrato y un nanocompuesto que está en contacto funcional con el mismo que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende

(1) proporcionar un sol de nanocompuesto mediante la modificación superficial de

- 10 a) partículas inorgánicas coloidales con
b) uno o varios silanos de fórmula general (I)



15 en la que los restos A son iguales o distintos y representan grupos hidroxilo o grupos hidrolíticamente escindibles, excepto metoxi, los restos R son iguales o distintos y representan grupos hidrolíticamente no escindibles y x tiene el valor 0, 1, 2 ó 3, siendo $x \geq 1$ en al menos el 50% de la cantidad de sustancia de los silanos;
20 bajo las condiciones del proceso de sol-gel con un cantidad de agua inferior a la estequiométrica de 0,1 a 0,45 moles de agua por mol de grupos hidrolizables presentes,

(2) poner en contacto el sol de nanocompuesto con el sustrato, activándose el sol de nanocompuesto antes de ponerse en contacto mediante la introducción de una cantidad de agua adicional,

(3) y posterior curado,

25 no siendo el sustrato ninguna fibra de vidrio o mineral ni ningún material vegetal.

El documento DE 4417405 describe un procedimiento para la preparación de capas inorgánicas estructuradas mezclando una composición que puede obtenerse mediante hidrólisis y policondensación de silanos hidrolizables de los que una parte son organosilanos, dado el caso con una carga a escala fina, aplicando, estructurando y
30 compactando térmicamente la composición obtenida sobre un sustrato. En el Ejemplo 1 del documento se describen la hidrólisis y la condensación de una mezcla de silanos hidrolizable en presencia de sol de sílice.

El sustrato puede presentar las formas físicas más distintas y ser, por ejemplo, particulado, floculento, fibroso, con forma de banda, de lámina en hojas, de placa o de bloque, presentar una estructura de capa o representar un
35 cuerpo moldeado de forma discrecional. El término "particulado" comprenderá polvos, harinas, gránulos, virutas, recortes, esférulas, perlas y en general todas las partículas con formar regular o irregular.

El nanocompuesto también puede presentarse en diferentes formas de distribución. Por ejemplo, el nanocompuesto puede cubrir completa o parcialmente el sustrato como recubrimiento o revestimiento continuo o presentarse en
40 forma de lámina entre varios sustratos. Ejemplos especiales de materiales compuestos de este tipo son materiales compuesto de fibra basados en aramiditas o fibras de carbono, sustrato metálicos provistos de capas protectoras contra la corrosión a alta temperatura, fibras, hilos, hebras y productos semiacabados provistos de una impregnación resistente a la temperatura como tejidos, géneros de mallas, mallas por tramas, trenzas, materiales no tejidos y fieltros, o cuerpos moldeados de vidrio o cerámica que están unidos (laminados) a una lámina metálica (por ejemplo,
45 de aluminio) mediante el nanocompuesto. El nanocompuesto también puede ser utilizado como apresto o refuerzo, capa de barrera a la difusión, capa de barrera a la extracción, capa protectora contra la oxidación, capa electroaislante o para la nivelación.

Alternativamente, el nanocompuesto puede formar puntos de contacto discontinuos o también con forma de punto
50 entre varios sustratos y unirse, por ejemplo, en forma de matriz a un sustrato particulado, floculento o fibroso como esto es el caso, por ejemplo, en materiales aislantes.

Como materiales de sustrato para los materiales compuestos de acuerdo con la invención son adecuados los
55 materiales inorgánicos u orgánicos, naturales o sintéticos más distintos.

Ejemplos de materiales de sustrato adecuados son no metales como boro y silicio, así como metales como hierro, cromo, cobre, níquel, aluminio, titanio, estaño, cinc y plata, y aleaciones correspondientes (por ejemplo, latón, acero, bronce) en forma de polvos, fibras, láminas, tejidos, chapas y artículos moldeados; materiales de vidrio en forma de polvos, copos, placas o artículos moldeados; materiales de cerámica en forma de polvos, fibras, tejidos, telas no

tejidas, copos, placas y artículos moldeados; carbono (negro de humo, grafito, fullerenos) en forma de polvos, fibras, capas, placas y artículos moldeados; óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Cu_2O , In_2O_3 , Mn_2O_3 , PbO , PdO , SnO_2 , TiO_2 , ZnO y ZrO_2 , nitruros como BN , Si_3N_4 y TiN , carburos como SiC , TiC y B_4C , siliciuros, compuestos no estequiométricos (por ejemplo, $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{N}_z$), materiales compuestos e híbridos en forma de polvos y
 5 fibras; preferiblemente plásticos resistentes a la temperatura como poliolefinas, fluoropolímeros como teflón, homo y copolímeros de halogenuros de vinilo o ésteres vinílicos, policarbonatos, poliésteres, poliuretanos, aramidas, poliamidas, resinas acrílicas, siliconas y ormoceritas en forma de fibras, gránulo, láminas, fieltros, tejidos, telas no tejidas, placas y artículos moldeados; fibras y sustancias naturales animales como lana, pelo o cuero; y minerales como montmorillonitas, bentonitas, mica, vermiculita, perlita, ferrita, espinelas, por ejemplo, magnetita o espinela de
 10 cobre y cromo, barita, fluorita, asbesto, talco, aerogeles, arenas y arcillas.

Por sustratos fibrosos se entiende tanto fibras individuales, incluidas fibras huecas y fibras cortas monocristalinas, como también haces de fibras, cordones, cuerdas, hilos y hebras correspondientes, así como productos semiacabados como tejidos, géneros de mallas, mallas por tramas, trenzas, textiles, telas no tejidas, fieltros, tiras y
 15 esteras. Ejemplos concretos de éstos son fibras de carbono, tejido de fibras sintéticas, fibras metálicas y tejidos metálicos.

El nanocompuesto utilizado de acuerdo con la invención se prepara mediante modificación superficial de partículas inorgánicas coloidales (a) con uno o varios silanos (b) dado el caso en presencia de otros aditivos (c) bajo las
 20 condiciones del proceso de sol-gel.

Los detalles del proceso de sol-gel se describen en C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sidney (1990) y en los documentos DE 1941191, DE 3719339, DE 4020316 y DE 4217432.
 25

Allí también se especifican ejemplos especiales de silanos (b) que pueden utilizarse de acuerdo con la invención, así como sus restos A hidrolíticamente escindibles y restos R hidrolíticamente no escindibles.

Ejemplos preferidos de grupos A hidrolíticamente escindibles son hidrógeno, halógeno (F, Cl, Br y I, especialmente
 30 Cl y Br), alcoxi (especialmente alcoxi C_{2-4} como, por ejemplo, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (especialmente ariloxi C_{6-10} , por ejemplo, fenoxi), alcariloxi (por ejemplo, benciloxi), aciloxi (especialmente aciloxi C_{1-4} como, por ejemplo, acetoxi y propioniloxi) y alquilcarbonilo (por ejemplo, acetilo). También son restos A adecuados grupos amino (por ejemplo, grupos mono o dialquilamina, mono o diarilamina y mono o diaralquilamina con los restos alquilo, arilo y aralquilo anteriormente mencionados), grupos amida (por ejemplo, benzamido) y grupos
 35 aldoxima o cetoxima. Dos o tres restos A también pueden formar juntos una agrupación que compleja el átomo de Si como esto es el caso, por ejemplo, en complejos de Si-poliol que se derivan de glicol, glicerina o pirocatecol. Restos A especialmente preferidos son grupos alcoxi C_{2-4} , especialmente etoxi. Los grupos metoxi son menos adecuados para los fines de la invención ya que presentan una reactividad demasiado alta (tiempo de procesamiento corto del sol de nanocompuesto) y pueden conducir a nanocompuestos o materiales compuestos con flexibilidad insuficiente.
 40

Los grupos A hidrolizables mencionados pueden llevar dado el caso uno o varios sustituyentes habituales, por ejemplo, átomos de halógeno o grupos alcoxi.

Los restos R hidrolíticamente no escindibles se seleccionan preferiblemente de alquilo (especialmente alquilo C_{1-4}
 45 como metilo, etilo, propilo y butilo), alquenilo (especialmente alquenilo C_{2-4} como, por ejemplo, vinilo, 1-propenilo, 2-propenilo y butenilo), alquinilo (especialmente alquinilo C_{2-4} , como acetilenilo y propargilo), arilo (especialmente arilo C_{6-10} como, por ejemplo, fenilo y naftilo) y los grupos alcarilo y arilalquilo correspondientes. Estos grupos también pueden presentar dado el caso uno o varios sustituyentes habituales, por ejemplo, grupos halógeno, alcoxi, hidroxilo, amino o epóxido.
 50

Los grupos alquilo, alquenilo y alquinilo anteriormente mencionados incluyen los restos cíclicos correspondientes como, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopentilo y ciclohexilo.

Restos R especialmente preferidos son grupos alquilo C_{1-4} dado el caso sustituidos, especialmente metilo y etilo, y
 55 grupos alquilo C_{6-10} dado el caso sustituidos, especialmente fenilo.

Además, se prefiere que en la fórmula (I) anterior x presente un valor 0, 1 ó 2, y con especial preferencia 0 ó 1. Además, preferiblemente al menos el 60 y especialmente al menos el 70% en cantidad de sustancia de los silanos de fórmula (I) presentan un valor $x = 1$. En determinados casos puede ser aún más favorable que más del 80 o

incluso más del 90% en cantidad de sustancia (por ejemplo, el 100%) de los silanos de fórmula (I) presenten un valor $x = 1$.

Los materiales compuestos de acuerdo con la invención pueden prepararse, por ejemplo, a partir de metiltrietoxisilano (MTEOS) puro o a partir de mezclas de MTEOS y tetraetoxisilano (TEOS) como componente (b).

El uso de silanos con uno o varios grupos R que están sustituidos se recomienda especialmente cuando deban conferirse propiedades especiales al material compuesto. Por ejemplo, mediante la introducción de átomos de flúor (por ejemplo, en forma de restos alifáticos sustituidos (especialmente alquilo)) puede obtenerse un material compuesto que presenta propiedades repelentes del agua, la suciedad, el polvo y el aceite.

Ejemplos concretos de silanos de fórmula general (I) son compuestos de las siguientes fórmulas:

15 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O}-n\text{-o i-C}_3\text{H}_7)_4\text{-Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$, $\text{CH}_3\text{-SiCl}_3$, $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(i\text{-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, HSiCl_3 , $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-O-CH}_2\text{-COH-CO}_2\text{H}$.

Estos silanos pueden prepararse según procedimientos conocidos; véase W. Noll, "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstrasse (1968).

25 Referido a los componentes (a), (b) y (c) anteriormente mencionados, la proporción del componente (b) asciende normalmente al 20 al 95, preferiblemente al 40 al 90 y con especial preferencia al 70 al 90% en masa expresado como polisiloxano de fórmula: $\text{R}_x\text{SiO}_{(2-0,5x)}$ que se forma en la condensación.

Los silanos de fórmula general (I) usados de acuerdo con la invención pueden utilizarse completa o parcialmente en forma de precondensados, es decir, compuestos que se han formado mediante la hidrólisis parcial de los silanos de fórmula (I), tanto solos como en mezcla con otros compuestos hidrolizables. Los oligómeros de este tipo solubles preferiblemente en el medio de reacción pueden ser condensados parciales (poliorganosiloxanos) de bajo peso molecular de cadena lineal o cíclicos con un grado de condensación de, por ejemplo, aproximadamente 2 a 100, especialmente 2 a 6.

La cantidad de agua utilizada para la hidrólisis y la condensación de los silanos de fórmula (I) asciende a 0,1 a 0,45, y con especial preferencia a 0,25 a 0,45 moles de agua por mol de grupos hidrolizables presentes. Frecuentemente se consiguen resultados especialmente buenos con 0,35 a 0,45 moles de agua por mol de grupos hidrolizables presentes.

Ejemplos especiales de partículas inorgánicas coloidales (a) son soles y polvos dispersables a escala nanométrica (tamaño de partícula preferiblemente de hasta 300, especialmente hasta 100 nm y con especial preferencia hasta 50 nm) de SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZnO , óxidos de hierro o carbono (negro de humo y grafito), especialmente de SiO_2 .

La proporción del componente (a), referida a los componentes (a), (b) y (c), asciende normalmente al 5 al 60, preferiblemente al 10 al 40 y con especial preferencia al 10 al 20% en masa.

Para la preparación del nanocompuesto, como componentes (c) eventuales pueden utilizarse otros aditivos en cantidades de hasta el 20% en masa, preferiblemente de hasta el 10 y especialmente de hasta el 5% en masa, por ejemplo, catalizadores de curado como sales metálicas y alcóxidos metálicos (por ejemplo, alcóxidos de aluminio, titanio, circonio), aglutinantes orgánicos como poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), almidón, polietilenglicol y goma arábiga, pigmentos, colorantes, aditivos ignífugados, compuestos de elementos formadores de vidrio (por ejemplo, ácido bórico, éster de ácido bórico, metilato de sodio, acetato de potasio, sec-butolato de aluminio, etc.), inhibidores de la corrosión y coadyuvantes de recubrimiento. El uso de aglutinantes es menos preferido de acuerdo con la invención.

La hidrólisis y la condensación se realizan bajo condiciones de sol-gel en presencia de catalizadores de condensación ácidos (por ejemplo, ácido clorhídrico) a un valor de pH de preferiblemente 1 a 2 hasta que se forma

un sol viscoso.

Preferiblemente, además del disolvente que se forma en la hidrólisis de los grupos alcoxi, no se utiliza ningún disolvente adicional. Sin embargo, en caso de que se desee, pueden utilizarse, por ejemplo, disolventes alcohólicos como etanol, u otros disolventes polares, próticos o apróticos como tetrahidrofurano, dioxano, dimetilformamida o butilglicol.

Para ajustar una morfología de las partículas de sol y una viscosidad del sol favorables, el sol de nanocompuesto obtenido se somete preferiblemente a una etapa de post-reacción específica en la que la mezcla de reacción se calienta varias horas a varios días a temperaturas de 40 a 120°C. Se prefiere especialmente un almacenamiento de un día a temperatura ambiente o un calentamiento de varias horas a 60-80°C. A este respecto se forma un sol de nanocompuesto con una viscosidad de preferiblemente 5 a 500 mPas, con especial preferencia 10 a 50 mPas. Evidentemente, la viscosidad del sol también puede ajustarse a valores adecuados para el fin de aplicación especial mediante la adición de disolventes o la eliminación de productos secundarios de reacción (por ejemplo, alcoholes).

La etapa de post-reacción también puede acoplarse preferiblemente a una reducción de la proporción de disolvente. La proporción de masa del nanocompuesto en el material compuesto asciende preferiblemente al 0,1 al 80, especialmente al 1 al 40 y con especial preferencia al 1 al 20% en masa.

La purificación del sustrato y el nanocompuesto o sol de nanocompuesto se realiza después de al menos una hidrólisis inicial del componente (b) y en cualquier caso antes del curado final. El sol de nanocompuesto se activa antes de ponerse en contacto con el sustrato mediante el aporte de una cantidad de agua adicional.

La puesta en contacto puede realizarse de cualquier modo y manera conocida para el experto y considerada como práctica para el caso dado, por ejemplo, mediante un simple mezclado del sustrato y el sol de nanocompuesto, inmersión, espolvoreado, rasqueteado, pulverizado, proyección, vertido, pintura, cepillado, etc., en el o con el sol de nanocompuesto. Para mejorar la adhesión entre el sustrato y el nanocompuesto, en algunos casos puede considerarse ventajoso someter el sustrato antes de la puesta en contacto con el nanocompuesto o su precursor a un pretratamiento de la superficie habitual, por ejemplo, descarga de corona, desengrasado, tratamiento con imprimaciones como aminosilanos, epoxisilanos, ensimajes de almidón o siliconas, formadores de complejos, tensioactivos, etc.

El curado final puede ir precedido de una etapa de secado a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada (por ejemplo, hasta aproximadamente 50°C).

El curado verdadero o un precurado puede realizarse a temperatura ambiente, sin embargo se realiza preferiblemente mediante tratamiento térmico a temperaturas superiores a 50°C, preferiblemente superiores a 100°C y con especial preferencia a 150°C o superiores. La temperatura de curado máxima depende, entre otras cosas, del punto de fusión o de la resistencia a la temperatura del sustrato, pero generalmente se encuentra en 250 a 300°C. Pero en el caso de sustratos metálicos o minerales también son posibles temperaturas de curado esencialmente mayores, por ejemplo, 400 a 500°C y superiores. El curado puede realizarse dado el caso en una atmósfera de gas protector (por ejemplo, N₂, argón), especialmente si el sustrato es sensible a la oxidación. Los tiempos de curado habituales se encuentran en el intervalo de minutos a horas, por ejemplo, 2 a 30 minutos.

Además del curado térmico convencional (por ejemplo, en estufa con circulación de aire), como otros procedimientos de curado se consideran, por ejemplo, el curado fotoquímico (UV-VIS), el curado por radiación electrónica, recocido rápido ("Rapid Annealing") y el curado con radiación de IR y láser.

Antes del curado, el material compuesto preparado todavía puede someterse dado el caso a un moldeado.

También es objeto de la invención el uso del nanocompuesto anterior para el recubrimiento y/o la consolidación de los sustratos anteriores. El término "consolidación" incluirá aquí todas las medidas que son adecuadas para proporcionar el sustrato en forma estabilizada o compactada y, por tanto, comprende, por ejemplo, una impregnación del sustrato con nanocompuesto, una intercalación del sustrato en una matriz de nanocompuesto o una cementación o unión de sustratos o partes de sustratos con nanocompuesto. Por "recubrimiento" se entiende especialmente una envoltura parcial o completa de un sustrato con un nanocompuesto para conferir a este sustrato o partes del mismo propiedades especiales como, por ejemplo, resistencia a la oxidación, retardo de la llama, hidrofobia, oleofobia, dureza, impermeabilidad, aislamiento eléctrico o térmico.

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

En los siguientes ejemplos, en el caso del sol utilizado en ellos se trata de un sol de sílice acuoso de la empresa BAYER ("Levasil 300/30") con un contenido de sólidos del 30% en masa y un tamaño de partícula de 7 a 10 nm. En los ejemplos se usan las siguientes abreviaturas:

MTEOS = metiltrietoxisilano
 TEOS = tetraetoxisilano
 PTEOS = feniltrietoxisilano
 10 ETEOS = etiltrietoxisilano

EJEMPLO DE REFERENCIA 1

Se mezclan 184 ml de MTEOS y 51,4 ml de TEOS y la mitad de esta mezcla se agita fuertemente con 62,8 ml de sol de sílice y 1,71 ml de ácido clorhídrico concentrado (37%). Después de 5 minutos se añade la segunda mitad de la mezcla de alcóxido a la carga, tras lo cual se siguen agitando otros 5 minutos. A continuación, el sol formado se somete a una etapa de post-reacción (reposo de 15 minutos a temperatura ambiente). El contenido de sólidos del sol asciende a 327 g/l.

20 Antes de la aplicación, al sol se añaden aproximadamente 2,5 ml de agua para alcanzar un contenido de agua de 0,85 moles de agua por mol de grupo hidrolizable.

Tejidos de fibra de carbono se impregnan mediante fulardado con el sol obtenido y a continuación se curan en varias capas en una prensa en caliente durante 20 minutos a 140°C bajo una presión de 100 kN. Se obtiene un material compuesto de fibra de carbono elástico sólido que, debido al aglutinante orgánico, también es estable a la temperatura. Por tanto, una tira de 10 x 1 cm de tamaño de este material puede calentarse durante más de 30 minutos con dos mecheros de Bunsen sin que se calcinen las fibras de carbono. En comparación con esto, una tira de tejido unida por resina epoxídica arde con la aplicación de llama y se desmorona después de 10 minutos.

30 EJEMPLO DE REFERENCIA 2

Tejidos de aramida se impregnan mediante fulardado con el aglutinante del Ejemplo de referencia 1 y a continuación se curan en varias capas en una prensa en caliente durante 20 minutos a 140°C bajo una presión de 100 kN. Se obtiene un material compuesto de fibra elástico sólido que, en comparación con tejidos de aramida orgánicamente unidos, presenta una elevada resistencia térmica.

EJEMPLO DE REFERENCIA 3

Se mezclan 22 g de polvo de aluminio con el aglutinante del Ejemplo de referencia 1 de manera que el 15% en masa del contenido de sólido total está constituido por aglutinante. A continuación, la masa húmeda se carga en una prensa (diámetro de 4 cm) y se presiona durante 30 minutos a 50 kN de presión. El curado se realiza en la prensa durante 1 hora a 80°C.

Se obtiene una pastilla de un material compuesto de metal-vidrio que puede postcurarse térmicamente hasta temperaturas de 550°C y luego presenta una dureza vítrea con alta conductividad térmica.

EJEMPLO 1

Correspondientemente al Ejemplo de referencia 1 se prepara un aglutinante mezclando 670 ml de MTEOS y 186 ml de TEOS y dividiéndolo en la relación 1:1. La mitad de la mezcla se agita intensamente con 192 g de sol de sílice (SNOWTEX 50 de Nissan Chemicals) y se mezcla con 4,4 g de ácido clorhídrico concentrado. Después de 5 minutos se añade la segunda mitad de la mezcla de silanos.

Después de una fase de post-reacción de 12 horas, el sol de nanocompuesto se mezcla con 10% en volumen de agua y se agita otros 5 minutos. A ésta se añade negro de llama en una cantidad tal hasta que el aglutinante represente el 20% del contenido de sólidos. La masa se añade a una herramienta de prensa calentada (4 cm de diámetro) y se cura durante 30 minutos a 140°C bajo una presión de 20 kN.

Se obtiene un cuerpo moldeado sólido de un material compuesto de SiO₂-carbono que es mecánicamente estable

hasta temperaturas de 1000°C.

EJEMPLO 2

5 Tejidos de aramida se impregnan mediante fulardado con el aglutinante del Ejemplo 1 y a continuación se curan en varias capas en una prensa en caliente durante 20 minutos a 140°C bajo una presión de 100 kN.

Se obtiene un material compuesto de fibras más flexible en comparación con el material del Ejemplo de referencia 2 que, en comparación con tejidos de aramida orgánicamente unidos, presenta una elevada resistencia térmica.

10

EJEMPLO 3

15 Se mezclan 803 ml de MTEOS y 223 ml de TEOS y se dividen en la relación 1:1. Una mitad de la mezcla de silanos se agita intensamente con 165 g de sol de ZrO₂ (NZN-30A de Nissan Chemicals) y 4,4 g de ácido clorhídrico concentrado y después de 5 minutos se mezcla con la segunda mitad de la mezcla de silanos.

20 Después de una fase de post-reacción de 12 horas, el aglutinante se mezcla intensamente con 10% en volumen de agua y se agita otros 5 minutos. A la mezcla obtenida se añade boronitruro de un tamaño medio de grano de 1 µm en una cantidad tal que el 85% de la masa total esté constituida por boronitruro. La masa resultante se recubre por extensión en un espesor de aproximadamente 0,5 mm sobre una placa de vidrio. Después de 12 horas de secado a temperatura ambiente, la capa se quita y se sinteriza a 500°C como cuerpo moldeado aislado. Se obtiene un cuerpo moldeado sólido.

EJEMPLO DE REFERENCIA 4

25

1. Preparación del sol

30 A una mezcla de 65,4 ml de MTEOS y 18,3 ml de TEOS se añaden con agitación vigorosa 16,7 ml de sol de sílice y 0,49 ml de ácido clorhídrico concentrado. Después de la reacción de los silanos, el sol se enfría en un baño con hielo y se filtra con un filtro de fibra de vidrio (empresa Schleicher y Schüll, Rezist 40 GF).

2. Aplicación del sol

35 Se mezclan 100 g de perlas de espuma de vidrio con 20 ml del sol anterior y se presan durante 5 minutos a una presión de 4,4 MPa en un molde de prensado con un diámetro de 12 cm. A continuación, la pastilla se somete a una temperatura de 80°C en una estufa de secado con recirculación de aire durante 8 horas. Se obtiene un cuerpo moldeado que sigue siendo dimensionalmente estable a una temperatura por debajo del punto de fusión del material bruto (proporción de las perlas de vidrio en el cuerpo moldeado del 6% en masa).

EJEMPLO DE REFERENCIA 5

40 Una chapa de acero inoxidable limpia (1.4301) se recubre por inmersión con un sol preparado como en el Ejemplo de referencia 4 con una velocidad de tracción de 2 mm/s. El sustrato se seca en aire durante 5 minutos y a continuación se calienta a 600°C en una atmósfera de N₂ con una tasa de calentamiento de 1 K/minuto. A este respecto se obtiene un revestimiento vítreo con un espesor de 3 µm sobre la chapa de acero inoxidable. La chapa de acero inoxidable recubierta puede someterse a una carga térmica en aire hasta una temperatura de 500°C sin que se produzca una decoloración de la chapa.

EJEMPLO DE REFERENCIA 6

50

Una chapa de aluminio limpia se recubre como se ha descrito en el Ejemplo de referencia 5 y después del secado se mantiene durante 1 hora en aire a una temperatura de 500°C. Mediante esto se obtiene una capa vítrea con un espesor de 3 µm. La chapa así recubierta no muestra ningún desprendimiento de gases en ácido clorhídrico concentrado, mientras que una chapa sin recubrir se disuelve con un fuerte desprendimiento de gases.

55

EJEMPLO DE REFERENCIA 7

Una chapa de acero inoxidable limpia (1.4301) se recubre por inmersión con una mezcla de 2,5 ml de vidrio soluble de sodio (37/40) y 47,5 ml de agua (imprimación) y se seca a 80°C. A continuación, la chapa de acero inoxidable se

recubre como se ha descrito en el Ejemplo de referencia 5 y después del secado con una tasa de calentamiento de 1 K/min se calienta 1 hora en aire a 550°C. La chapa de acero inoxidable así recubierta puede someterse a una carga térmica en aire hasta una temperatura de 500°C sin que se produzca una decoloración de la chapa.

5 EJEMPLO DE REFERENCIA 8

1. Preparación del aglutinante estándar A

Se cargan 655 g de MTEOS y 191 g de TEOS en un matraz, tras lo cual la mezcla se mezcla bajo intensa agitación con 142 g de sol de sílice acuoso e inmediatamente se añaden 9 ml de H₂SO₄ (40% en masa). Después de aproximadamente 1 minuto de agitación intensa empieza una reacción exotérmica (calentamiento a aproximadamente 60°C). Antes del uso posterior, la dispersión se almacena para el envejecimiento durante la noche a temperatura ambiente o se hierve 1 hora a reflujo.

15 2. Preparación del aglutinante estándar B

Se cargan 621 g de MTEOS y 181 g de TEOS en un matraz, tras lo cual la mezcla se mezcla bajo intensa agitación con 185 g de sol de sílice acuoso ("Levasil 50/50"; proporción de sólidos SiO₂ 50% en masa, de BAYER) e inmediatamente se añaden 10,3 ml de H₂SO₄ (40% en masa). Después de aproximadamente 1 minuto de agitación intensa empieza una reacción exotérmica (calentamiento a aproximadamente 60°C). Antes del uso posterior, la dispersión se almacena para el envejecimiento durante la noche a temperatura ambiente o se hierve 1 hora a reflujo.

3. Preparación del aglutinante estándar C

25 Se cargan 463 g de MTEOS, 180 g de TEOS y 128 g de dimetildietoxisilano en un matraz, tras lo cual la mezcla se mezcla bajo intensa agitación con 267 g de sol de sílice acuoso e inmediatamente se añaden 6,06 ml de HCl (37% en masa): después de aproximadamente 1 minuto de agitación intensa empieza una reacción exotérmica (calentamiento a aproximadamente 60°C). La dispersión puede usarse directamente después del enfriamiento a temperatura ambiente.

30

EJEMPLO DE REFERENCIA 9

Fabricación de piezas moldeadas de lana de roca

35 Se pulveriza lana de roca sin tratar con el aglutinante estándar A (proporción de sólidos: 35% en masa) con una pistola pulverización y a este respecto se arremolina continuamente en una mezcladora de tambor. A este respecto se usan proporciones de aglutinante del 3 al 12% en masa. Las muestras se prensan después de la pulverización a 150°C en una prensa en caliente a una presión de prensado de 0,5 t y un tiempo de calentamiento de 20 min y un tiempo de enfriamiento de 20 min. Se obtienen cuerpos moldeados estables.

40

EJEMPLO DE REFERENCIA 4

Fabricación de placas de material aislante unidas de perlita

45 Se mezclan 90 g del aglutinante estándar A con una proporción de sólidos del 50% en masa con 6 g de agua y se mezclan intensamente en una mezcladora de tambor con 300 g de perlita (densidad aparente 5 l). La mezcla se prensa en una prensa dando placas (15 cm x 15 cm x 5 cm). Las placas se curan durante 1 h a 150°C después de la extracción de la prensa. Las placas de material aislante así fabricadas no muestran formación de fisuras a una carga de cambio de temperaturas a 1000°C en comparación con las placas unidas con vidrio soluble.

50

EJEMPLO DE REFERENCIA 10

Fabricación de materiales compuestos de fibra de aramida de alta temperatura

55 Se impregna tejido de fibra de alto módulo de aramida (Du Pont, kevlar, peso por unidad de superficie 110 g/cm², lavado, ligamento sarga) en el aglutinante estándar C y se superpone en varias capas. Las capas se presionan entre sí en el sol líquido. Las capas de tejido unidas entre sí se secan durante 12 h a temperatura ambiente en la matriz de aglutinante. A continuación, el material compuesto se compacta durante 6 h a 70°C y 4 h a 130°C. Después de este procedimiento pueden fabricarse materiales compuestos de fibras de aramida de alta temperatura con varias capas.

Los materiales compuestos destacan por una elevada resistencia a la temperatura en comparación con materiales compuestos de fibra de aramida unidos con resina epoxídica.

EJEMPLO DE REFERENCIA 11

5 Fabricación de materiales compuestos de fibra de carbono de alta temperatura

Se impregna tejido de carbono ("Tenax", peso por unidad de superficie 93 g/cm², ligamento tafetán, de AKZO) en el aglutinante estándar C y se superpone en varias capas. Las capas se presionan entre sí en el sol líquido. Las capas de tejido unidas entre sí se secan durante 12 h a temperatura ambiente en la matriz de aglutinante. A continuación, el material compuesto se compacta durante 6 h a 70°C y 4 h a 130°C. Después de este procedimiento pueden fabricarse materiales compuestos de fibra de carbono de alta temperatura con varias capas. Los materiales compuestos destacan por una elevada resistencia a la temperatura en comparación con materiales compuestos de fibra de carbono unidos con resina epoxídica.

15 EJEMPLO DE REFERENCIA 12

Fabricación de materiales compuestos de fibra de ceramida de alta temperatura

20 Se sacan fibras de carburo de silicio ("Nicalon" de Nippon Carbon) a través de una suspensión con el aglutinante estándar C.

Las fibras recubiertas se disponen después del secado en haces de fibras o laminados unidireccionales o multidireccionales y se secan 12 h a temperatura ambiente. A continuación, los materiales compuestos se compactan durante 6 h a 60°C y 12 h a 130°C. Después de este procedimiento pueden fabricarse materiales compuestos de carburo de silicio de alta temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto caracterizado por un sustrato que no es fibra de vidrio o mineral ni fibra vegetal y un nanocompuesto que está en contacto funcional con el mismo que puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende

(1) proporcionar un sol de nanocompuesto mediante la modificación superficial de

10 a) partículas inorgánicas coloidales con
b) uno o varios silanos de fórmula general



15 en la que los restos A son iguales o distintos y representan grupos hidroxilo o grupos hidrolíticamente escindibles, excepto metoxi, los restos R son iguales o distintos y representan grupos hidrolíticamente no escindibles y x tiene el valor 0, 1, 2 ó 3, siendo $x \geq 1$ en al menos el 50% de la cantidad de sustancia de los silanos;

20 bajo las condiciones del proceso de sol-gel con un cantidad de agua inferior a la estequiométrica de 0,1 a 0,45 moles de agua por mol de grupos hidrolizables presentes,

(2) poner en contacto el sol de nanocompuesto con el sustrato, activándose el sol de nanocompuesto antes de ponerse en contacto mediante la introducción de una cantidad de agua adicional,

(3) y posterior curado.

25 2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la modificación superficial se ha realizado en presencia de un catalizador de condensación ácido a un valor de pH de 1 a 2.

3. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** las partículas inorgánicas coloidales (a) se seleccionan de soles y polvos dispersables a escala nanométrica de SiO₂, TiO₂, ZrO₂,
30 Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, SnO₂, ZnO, óxidos de hierro o carbono.

4. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** para la preparación del sol de nanocompuesto se han usado otros aditivos (c), por ejemplo, catalizadores de curado, aglutinantes orgánicos, pigmentos, colorantes, aditivos ignífugados, compuestos de elementos formadores de vidrio, inhibidores de la corrosión y/o coadyuvantes de recubrimiento.
35

5. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** se han utilizado 5 al 60, preferiblemente 10 al 40 y con especial preferencia 10 al 20% en masa del componente (a) para la preparación del nanocompuesto.
40

6. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** se han utilizado 20 al 95, preferiblemente 40 al 90 y con especial preferencia 70 al 90% en masa de componente (b) expresado como polisiloxano de fórmula:

45 $R_xSiO_{(2-0,5x)}$ para la preparación del nanocompuesto.

7. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado porque** se ha utilizado no más del 20, preferiblemente no más del 10 y con especial preferencia no más del 5% en masa de otros aditivos (c) para la preparación del nanocompuesto.

50 8. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la modificación superficial se ha realizado con 0,25 a 0,45 moles de agua por mol de grupos hidrolizables presentes.

9. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la proporción en masa del nanocompuesto asciende al 0,1 al 80, preferiblemente al 1 al 40 y con especial preferencia al 1 al 20% en masa,.
55

10. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el material de sustrato se selecciona de metales, no metales, vidrio, cerámica, carbono, óxidos, nitruros,

carburos, boruros, plásticos y minerales.

11. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el curado se realiza térmicamente, preferiblemente a temperaturas entre 50°C y 300°C.
- 5
12. Material compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en forma de un sustrato recubierto con el nanocompuesto, un tejido impregnado con el nanocompuesto o un cuerpo moldeado que comprende un material de sustrato consolidado con el nanocompuesto.
- 10 13. Uso de un nanocompuesto definido como en las reivindicaciones 1 a 12 para el recubrimiento y/o la consolidación de sustratos particulados, floculentos, fibrosos, con forma de banda, tira, hoja, lámina, placa, bloque o de capa, excepto fibras de vidrio o minerales y materiales vegetales.