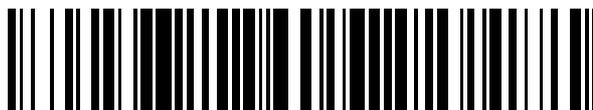


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 255**

51 Int. Cl.:

**B29C 39/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04756108 .9**

96 Fecha de presentación: **23.06.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1638750**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.03.2006**

54 Título: **Métodos para producción de hojas de gel**

30 Prioridad:

**24.06.2003 US 482359 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**07.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**07.12.2012**

73 Titular/es:

**ASPEN AEROGELS INC. (100.0%)  
30 FORBES ROAD BLDG B  
NORTHBOROUGH, MA 01532, US**

72 Inventor/es:

**LEE, KANG P.;  
GOULD, GEORGE L.;  
GRONEMEYER, WILLIAM y  
STEPANIAN, CHRISTOPHER JOHN**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 392 255 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

Métodos para producción de hojas de gel

## 5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

## CAMPO DE LA INVENCION

10 Esta invención se refiere a la preparación de hojas de gel cargadas con disolvente de una manera continua. Dichas hojas de gel se utilizan en la fabricación de mantas de aerogel, composiciones de aerogel, monolitos de aerogel y otros productos basados en aerogel.

## DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA AFÍN

15 Los aerogeles describen una clase de material basada en su estructura, a saber, baja densidad, estructuras de celdilla abierta, grandes superficies específicas (a menudo 900 m<sup>2</sup>/g o mayores) y tamaños de poro de escala subnanométrica. Las tecnologías de extracción con fluidos supercríticos y subcríticos se utilizan a menudo para extraer el fluido de las celdillas frágiles del material. Se conocen una diversidad de composiciones de aerogel diferentes, y pueden ser inorgánicas u orgánicas. Los aerogeles inorgánicos están basados generalmente en alcóxidos metálicos e incluyen materiales tales como sílice, carburos, y alúmina. Los aerogeles orgánicos incluyen, pero sin carácter limitante, aerogeles de uretano, aerogeles de resorcinol-formaldehído, y aerogeles de poliimida.

25 Los materiales de aerogel de baja densidad (0,01-0,3 g/cc) están considerados de modo generalizado como los mejores aislantes térmicos sólidos, mejores que las espumas rígidas óptimas con conductividades térmicas de 10-15 mW/m-K e inferiores a 100°F (37,8°C) y a la presión atmosférica. Los aerogeles se comportan como aislantes térmicos fundamentalmente por minimizar la conducción (baja densidad, recorrido tortuoso para transmisión de calor a través de la nanoestructura sólida), la convección (los tamaños de poro muy pequeños minimizan la convección), y radiación (los impurificadores absorbentes o difusores IR se dispersan fácilmente en toda la matriz del aerogel). Dependiendo de la formulación, aquéllos pueden funcionar satisfactoriamente a temperaturas criogénicas hasta 30 550°C y temperaturas superiores. Los materiales de aerogel exhiben también muchas otras propiedades acústicas, ópticas, mecánicas y químicas interesantes que los hacen sumamente útiles.

Los materiales aislantes de baja densidad se han desarrollado para resolver cierto número de problemas de aislamiento térmico en aplicaciones en las cuales el aislamiento de un núcleo experimenta fuerzas de compresión importantes. Por ejemplo, se han compuesto materiales polímeros con microesferas huecas de vidrio para crear espumas sintácticas, que son típicamente materiales muy rígidos resistentes a la compresión. Los materiales sintácticos son bien conocidos como aislantes para conducciones y equipo de soporte submarinas de petróleo y gas. Los materiales sintácticos son relativamente inflexibles y poseen una elevada conductividad térmica con relación a las composiciones de aerogel flexibles (matrices de aerogel reforzadas por fibras). Los aerogeles pueden formarse a partir de precursores de gel flexibles. Diversas capas flexibles, que incluyen aerogeles flexibles reforzados con fibras, pueden combinarse y conformarse fácilmente para producir preformas que, cuando se comprimen mecánicamente a lo largo de uno o más ejes, proporcionan cuerpos resistentes a la compresión a lo largo de cualquiera de dichos ejes. Los cuerpos de aerogel que están comprimidos de esta manera exhiben valores de aislamiento térmico mucho mejores que las espumas sintácticas. Los métodos para producir rápidamente estos materiales facilitarán el uso en gran escala de los mismos en conducciones submarinas de petróleo y gas como aislamiento externo.

Los métodos convencionales para producción de hojas de gel compuestas y/o reforzadas con fibras por la química sol-gel descritos en la bibliografía de patentes y científica implican invariablemente colada por lotes. La colada por lotes se define en esta memoria como la catálisis de un volumen total de sol para inducir gelificación simultáneamente en la totalidad de dicho volumen. Los métodos de formación de gel son bien conocidos por los expertos en la técnica: ejemplos incluyen el ajuste del pH y/o la temperatura de un sol de óxido metálico diluido hasta un punto en el que se produce la gelificación (R. K. Iler, *Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, 1954, capítulo 6; R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, 1979, capítulo 5, C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, 1990, capítulos 2 y 3).

55 La patente U.S. No. 6.068.882 (Ryu) da a conocer un ejemplo de un material compuesto de aerogel reforzado con fibras que puede llevarse a la práctica con las realizaciones de la presente invención. Los materiales precursores compuestos de aerogel preferidos utilizados en la presente invención son tales como Cryogel®, Pyrogel®, o Space-loft™ vendidos comercialmente por Aspen Aerogels, Incorporated. La patente U.S. No. 5.306.555 (Ramamurthi et al.) da a conocer un material compuesto de matriz de aerogel constituido por un aerogel a granel con fibras dispersadas en el interior del aerogel a granel y un método para preparar la composición de la matriz de aerogel.

US 6.187.250 B1 se refiere a un aparato y un método que permite a un experto en la técnica fabricar continuamente geles en plancha con o sin gradiente de tal modo que los geles producidos se conforman, se polimerizan y se cortan uniformemente a un tamaño específico en caso necesario, de una manera producida en gran escala, en línea de ensamblaje.

5 US 5.089.188 se refiere a un proceso de hilado en fase húmeda con chorro húmedo y seco para producir una o varias fibras que contienen material silíceo.

10 US 4.801.476 se refiere a un método para producción de redes bidimensionales de gran área constituidas por partículas coloidales estrechamente compactadas.

15 US 6.527.920 B1 se refiere a un aparato de electrochapado que previene la degradación mediada anódicamente de aditivos electrolíticos por creación de un mecanismo para mantenimiento separado del anolito y el catolito y prevención de la mezcladura de los mismos en el interior de una cámara de chapado electrolítico. La separación se realiza por interposición de una barrera porosa de transporte químico entre el ánodo y el cátodo. La barrera de transporte limita el transporte químico (por difusión y/o convección) de todas las especies químicas pero permite la migración de especies iónicas (y por tanto el paso de la corriente) durante la aplicación de campos eléctricos suficientemente grandes en el interior del electrólito.

20 US 6.241.928 B1 da a conocer un método para la producción continua de un hidrogel conformado de resina absorbente.

25 US 5.674.663 describe un método para aplicación de una resina curable, tal como una resina fotosensible, a un sustrato tal como una cinta sin fin de deshidratación de las fábricas de papel. El método comprende los pasos de proporcionar un sustrato; proporcionar una resina líquida curable; proporcionar un segundo material diferente de la resina líquida curable; aplicar el segundo material al sustrato para ocupar al menos algunos de los espacios vacíos en el sustrato, intermedios entre las superficies primera y segunda del sustrato; aplicar la resina curable al sustrato; curar al menos parte de la resina para proporcionar una capa de resina sobre el sustrato; y eliminar al menos parte del segundo material del sustrato, en donde al menos parte del segundo material se elimina del sustrato después de aplicación de la resina curable al sustrato.

30 Finalmente, FR 2.441.789 describe un proceso de producción de revestimientos protectores para capas de aislamiento térmico.

### 35 **SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

Esta invención describe métodos de colada sol-gel continuos y semicontinuos que están notablemente mejorados con respecto a los métodos convencionales de colada sol-gel por lotes para hojas de gel, hojas de gel flexibles reforzadas con fibras, y rollos de materiales de gel compuestos.

40 Más específicamente, la invención describe métodos para combinar continuamente una solución de baja viscosidad de un sol, y un agente (catalizador térmico o catalizador químico) que induce la formación de gel, y formar una hoja de gel sobre un elemento móvil, tal como una cinta transportadora con bordes que define el volumen de la hoja de gel formada por distribución del sol catalizado a una velocidad predeterminada eficaz para permitir que ocurra la gelificación sobre el elemento móvil. El sol incluye un material inorgánico, orgánico o una combinación híbrida de materiales inorgánico/orgánicos. Los materiales inorgánicos incluyen dióxido de circonio, óxido de itrio, óxido de hafnio, alúmina, dióxido de titanio, dióxido de cerio y sílice, óxido de magnesio, óxido de calcio, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, y cualesquiera combinaciones de los anteriores. Los materiales orgánicos incluyen poliacrilatos, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliimidas, poli(alcohol furfurílico), fenol-alcohol furfurílico, melamina-formaldehídos, resorcinol-formaldehídos, cresol-formaldehído, fenol-formaldehído, poli(vinil alcohol)-dialdehído, policianuratos, poli(acrilamidas, diversos epóxidos, agar, agarosa y cualesquiera combinaciones de los anteriores. Aún más específicamente, los métodos describen la formación de hojas de gel monolíticas o composiciones de gel reforzadas con fibras que constan de dos partes, a saber fibras reforzantes y una matriz de gel donde las fibras reforzantes se encuentran en la forma de una estructura fibrosa esponjosa (es decir, una guata), basada preferiblemente en fibras poliéster termoplásticas o fibras de sílice, y más preferiblemente en combinación con fibras cortas individuales (microfibras) distribuidas aleatoriamente de una manera continua o semicontinua. El material fibroso de guata o esterilla se introduce en el elemento móvil para combinación con el sol catalizado antes de la gelificación.

60 Además, cuando una matriz de gel se refuerza con un material esponjoso de guata, particularmente una guata continua no tejida que comprende fibras de denier muy bajo, el material compuesto resultante una vez secado en un producto de aerogel o xerogel por extracción con disolvente, mantiene propiedades térmicas similares a un aerogel o

xerogel monolítico en una forma mucho más resistente y más duradera. El diámetro de las fibras utilizadas está comprendido dentro del intervalo de 0,1-1000 micrómetros. En algunos casos se utilizan nanofibras comprendidas en el intervalo de 0,001 a 10 micrómetros en el refuerzo del gel. Además de la guata de fibras, pueden estar distribuidas fibras rizadas en toda la estructura del gel.

5 Aún más específicamente, los métodos describen métodos para formar continua o semicontinua composiciones de gel por introducción de una zona de disipación de energía entre el aparato transportador móvil. La gelificación del sol catalizado puede mejorarse por un proceso químico o de disipación de energía. Por ejemplo, un flujo controlado de radiación electromagnética (ultravioleta, visible, infrarroja, microondas), acústica (ultrasonidos), o partículas puede introducirse a través de la anchura de un volumen de sol en movimiento contenido por una cinta transformadora para inducir suficiente reticulación de los polímeros contenidos en el interior del sol para alcanzar un punto de gel. El flujo, el punto y el área de radiación pueden controlarse a lo largo del aparato de transporte para conseguir una velocidad de colada optimizada y propiedades de gel deseables cuando se alcanza el extremo del transportador para una sección de gel dada. De este modo, las propiedades de gel pueden controlarse de una forma nueva hasta un grado que no es posible con los métodos de colada por lotes. Adicionalmente, se puede utilizar otro elemento móvil que gira en dirección opuesta al primer elemento móvil para proporcionar la forma de la porción superior de las hojas de gel.

20 Estas y otras realizaciones adicionales de la presente invención se describen con mayor detalle más adelante. Las ventajas de los métodos descritos en esta invención para procesamiento de hojas compuestas monolíticas y reforzadas con fibras de una manera continua y semicontinua sobre los métodos descritos anteriormente son muchas. Por ejemplo, los artículos de gel pueden conformarse continua o semicontinua con tal que todos los componentes se alimenten al aparato a la velocidad apropiada. Así, pueden conformarse grandes volúmenes de material en un área de producción más pequeña que con la colada por lotes tradicional que requiere moldes que tienen que llenarse y dejarse endurecer para envejecimiento antes de la extracción con disolvente a fin de producir materiales de aerogel o xerogel. Hojas continuas muy largas de material de gel flexible reforzado con fibras se elaboran fácilmente utilizando los métodos de esta invención dado que el proceso combinado de colada y enrollado permite que una superficie de moldeo simple se reutilice continuamente en el interior de un área de producción pequeña. Cuando se producen por colada rollos de lotes de gel seguido por procesamiento rollo a rollo a fin de disponer capas de flujo porosas entre capas de material de gel, el área de producción se reduce aún más, aumentando la capacidad de producción y reduciendo potencialmente los costes de producción con relación a la colada de hojas planas por lotes.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

35 La referencia FIG. 1 ilustra un método de producción de hojas de gel reforzadas con fibras que utiliza una cinta transportadora que gira en sentido contrario.

FIG. 2 ilustra un método de producción de hojas de gel reforzadas con fibras que utiliza una sola cinta transportadora giratoria.

40 La referencia FIG. 3 ilustra un método de producción de hojas de gel reforzadas con fibras que utiliza una cinta transportadora que gira en sentido contrario con corte adicional.

45 FIG. 4 ilustra un método de producción de hojas de gel reforzadas con fibras que utiliza una sola cinta transportadora giratoria con corte adicional.

FIG. 5 ilustra el diagrama de flujo general de la mezcladura catalizador-sol antes de la colada.

50 La referencia FIG. 6 ilustra una realización adicional con distribución del sol catalizado a un rollo preformado que incluye capas separadoras.

La referencia FIG. 7 ilustra una realización adicional para producción de hojas de gel por inducción de una zona de gelificación.

55 La referencia FIG. 8 ilustra una realización adicional para producción de hojas de gel con una o más capas separadoras.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

60 La invención descrita en esta memoria está dirigida a la producción de materiales de hoja compuestos de manta de gel nanoestructurado monolítica y flexible, cargados con disolvente. Estos materiales proporcionan cuerpos de aerogel nanoporosos después que todos los disolventes de la fase móvil se han extraído utilizando una extracción con

disolvente hipercrítico (secado con fluidos supercríticos). Por ejemplo, los procesos descritos en esta invención ofrecerán capacidades de producción significativamente mejores para la formación de hojas de gel monolíticas o artículos compuestos de gel enrollado en un factor de forma que facilitará la eliminación del disolvente en un proceso subsiguiente de extracción con fluidos supercríticos. El primer método reseña un sistema basado en transportador que utiliza el suministro de una mixtura de sol catalizada de viscosidad baja en un extremo y un sistema para cortar y transportar hojas monolíticas formadas (definidas aquí como una matriz sólida de polímero o cerámica únicamente, sin fibras añadidas) de material de gel cargado con disolvente en un sistema para tratamiento químico ulterior. El segundo método describe un sistema basado en transportador que utiliza suministro de una mixtura de sol catalizada de baja viscosidad en un extremo y un sistema para cortar y transportar hojas compuestas de gel cargadas con disolvente y reforzadas con fibras a un sistema de enrollado (con y sin una capa de flujo porosa separadora) a fin de producir un factor de forma listo para tratamiento ulterior antes de la extracción con fluido supercrítico. Los métodos pueden utilizarse en asociación con métodos de suministro controlado de energía para facilitar el tiempo de gelificación y la solidez de los cuerpos crudos formados. Puede utilizarse energía en la forma de ultrasonidos, calor, y diversas formas de radiación para inducir la gelificación de una mixtura de sol preparada además de métodos clásicos de catálisis química (tales como un cambio de pH desde un pH de sol estable a uno que facilita la gelificación).

Los materiales matriz descritos en esta invención se derivan óptimamente del procesamiento sol-gel, compuestos preferiblemente de polímeros (inorgánicos, orgánicos, o híbridos inorgánico/orgánicos) que definen una estructura con poros muy pequeños (del orden de billonésimas de metro). Los materiales fibrosos añadidos antes del punto de gelificación del polímero refuerzan los materiales matriz descritos en esta invención. El refuerzo de fibras preferido es preferentemente una estructura fibrosa esponjosa (guata o tela), pero puede incluir también microfibras cortas individuales orientadas aleatoriamente, y fibras tejidas o no tejidas. Más particularmente, los refuerzos de fibras preferidos están basados en fibras orgánicas (poliéster termoplástico, carbono de alta resistencia, aramida, polietileno orientado de alta resistencia), inorgánicas de baja temperatura (diversos vidrios de óxidos metálicos tales como vidrio E), o refractarias (v.g. sílice, alúmina, fosfato de aluminio, aluminosilicato, etc.). El espesor o diámetro de la fibra utilizada en las realizaciones de la presente invención está comprendido en el intervalo de 0,1 a 1000 micrómetros, y preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 10 micrómetros. En otras nanoestructuras preferidas de realización se utilizan fibras tan pequeñas como 0,001 micrómetro para reforzar el gel. Ejemplos típicos incluyen nanofibras de carbono y nanotubos de carbono con diámetros tan pequeños como 0,001 micrómetros. Pueden formarse hojas de gel cargadas con disolvente que combinan un sólido cerámico (v.g. sílice) y una fase móvil de disolvente (v.g. etanol) sobre un transportador por inyección continua de una fase de catalizador en una fase de sol y dispersión de la mixtura catalizada sobre un transportador móvil. Tales materiales encontrarán uso en el aislamiento de transparencias, tales como ventanas de doble acristalamiento en edificios. Dado que estos materiales de gel son normalmente rígidos e inflexibles cuando están compuestos de un material matriz de polímero cerámico o reticulado con disolvente intercalado (disolvente del gel) en ausencia de refuerzo de fibras, dichos materiales tienen que manipularse tal como se moldean si se someten a colada continua. Si el transportador tiene bordes moldeados que retienen su volumen, entonces el gel puede colarse directamente sobre la superficie de transporte. Si el transportador tiene moldes dispuestos sobre él, entonces los volúmenes del molde pueden llenarse continuamente con sol catalizado recientemente.

Materiales adecuados para la formación de aerogeles inorgánicos son óxidos de la mayoría de los metales que pueden formar óxidos, tales como silicio, aluminio, titanio, circonio, hafnio, itrio, vanadio, etcétera. Se prefieren en particular geles formados fundamentalmente a partir de soluciones alcohólicas de ésteres de silicato hidrolizados debido a su fácil disponibilidad y bajo coste (alcogel). Los aerogeles orgánicos pueden estar hechos de poliacrilatos, poliestirenos, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poli-imidas, poli(alcohol furfurílico), fenol-alcohol furfurílico, melamina-formaldehídos, resorcinol-formaldehídos, cresol-formaldehído, fenol-formaldehído, poli(alcohol vinílico)-dialdehído, policianuratos, poliacrilamidas, diversos epóxidos, agar, agarosa, y análogos (véase, por ejemplo, C. S. Ashley, C. J. Brinker y D. M. Smith, *Journal of Non-Crystalline Solids*, volumen 285, 2001).

En una realización preferida de los métodos de esta invención, se utiliza disipación de energía a través de una porción del volumen de sol en una localización específica de un aparato transportador utilizado para la colada de gel. Por control del área del sol catalizado que se expone a calor o flujo de radiación específico (v.g. ultrasonidos, rayos X, haces electrónicos, ultravioleta, visible, infrarroja, microondas, rayos gamma), puede inducirse un fenómeno de gelificación en un punto dado de un aparato transportador. Es ventajoso controlar el momento del punto de gelificación con respecto a la velocidad del transportador a fin de que el material disponga de un tiempo adecuado para envejecerse y reforzarse antes de cualquier manipulación mecánica al final del aparato transportador. Aunque la difusión de cadenas de polímero y el crecimiento subsiguiente del retículo sólido se ralentizan significativamente dentro de la estructura viscosa del gel después del punto de gelificación, el mantenimiento del gel líquido original (líquido madre) durante un periodo de tiempo después de la gelificación es esencial para obtener un aerogel que tenga las propiedades térmicas y mecánicas óptimas. Este periodo de tiempo durante el cual el gel "se envejece" sin perturbación se denomina "sinéresis". Las condiciones de sinéresis (tiempo, temperatura, pH, concentración de sólidos) son importantes para la calidad del producto aerogel.

Los geles son una clase de materiales formados por arrastre de una fase móvil de disolvente intersticial dentro de los poros de una estructura sólida. Las estructuras sólidas pueden estar compuestas de materiales inorgánicos, orgánicos, o polímeros híbridos inorgánico/orgánicos que desarrollan una morfología porosa en relación directa con el método de gelificación, interacciones disolvente-polímero, velocidad de polimerización y reticulación, contenido de sólidos, contenido de catalizador, temperatura y varios otros factores. Se prefiere que los materiales de gel se formen a partir de materiales precursores, que incluyen diversos materiales de refuerzo de fibras que confieren flexibilidad al material compuesto formado, en una modalidad continua o semi-continua en forma de hojas o rollos de hojas de tal modo que la fase de disolvente intersticial pueda eliminarse fácilmente por extracción con fluidos supercríticos a fin de producir un material de aerogel. Por mantenimiento de la fase de disolvente por encima de la presión y temperatura críticas durante todo el proceso de extracción con disolvente o como mínimo al final de dicho proceso, no se producen las fuerzas capilares intensas generadas por la evaporación del líquido desde poros muy pequeños que causan la contracción y el colapso de los poros. Los aerogeles tienen típicamente densidades aparentes bajas (aproximadamente 0,15 g/cc o menos, con preferencia aproximadamente 0,03 a 0,3 g/cc), superficies específicas muy altas (por regla general desde aproximadamente 300 a 1000 m<sup>2</sup>/g y mayores, con preferencia aproximadamente 700 a 1000 m<sup>2</sup>/g), porosidad alta (aproximadamente 90% y mayor, con preferencia mayor que aproximadamente 95%), y volumen de poros relativamente grande (aproximadamente 3 ml/g, con preferencia aproximadamente 3,5 ml/g y mayor). La combinación de estas propiedades en una estructura amorfa confiere los valores mínimos de conductividad térmica (9 a 16 mW/m-K a 37°C y 1 atmósfera de presión) para cualquier material sólido coherente.

Los métodos de colada del material de gel monolítico y compuesto descritos en la presente invención comprenden tres fases distintas. La primera consiste en mezclar todos los componentes constituyentes (precursor sólido, impurificantes, aditivos) en un sol de baja viscosidad que puede distribuirse de manera continua. El segundo implica distribuir el sol mezclado sobre un molde transportador en movimiento. La segunda fase puede incluir también la introducción de calor o radiación en el sol sin gelificar dentro de un área definida del aparato transportador en movimiento para inducir la gelificación o modificar las propiedades del gel tales como módulos, resistencia a la tracción, o densidad del gel. La tercera fase del proceso de la invención implica el corte del gel y el transporte de las hojas de gel monolíticas a un área de post-procesamiento o enrollado simultáneo de una composición de gel flexible y reforzada con fibras con una capa de flujo flexible y porosa para generar un factor de forma particularmente preferido del material. Los rollos formados del material compuesto de gel y la capa de flujo son particularmente susceptibles de eliminación del disolvente intersticial utilizando métodos de procesamiento supercríticos. Un ejemplo en un método de colada de gel se muestra en la Figura de Referencia 1, que utiliza un proceso sol-gel convencional catalizado químicamente en combinación con un aparato transportador móvil con capacidad de moldeo giratorio en sentido contrario. La composición de gel nanoporosa reforzada con fibras puede enrollarse mecánicamente, con o sin una capa de flujo porosa, como se muestra en la Figura de Referencia 1. La Figura 2 muestra el mismo proceso con utilización de una cinta transportadora móvil que tiene una sola superficie de moldeo (una cinta de fondo rotativa continua con lados moldeados). La Figura 4 muestra el modo en que pueden formarse continuamente hojas de gel monolíticas, formadas a partir de un sol de polímero (sin estructuras reforzantes de fibras añadidas) por deposición de una solución de sol catalizado sobre un transportador móvil, y la Figura de Referencia 3 ilustra el mismo procedimiento excepto que se muestra una estrategia de moldeo en el transportador que gira en sentido contrario. Los soles utilizados en esta invención se mezclan y se preparan, a menudo por co-mezcladura con un catalizador químico, antes de la deposición sobre el transportador móvil como se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 5. Un proceso afín, pero alternativo se muestra en la Figura de Referencia 6, en la cual una fibra y un rollo de preforma de capa separadora se infiltran con un sol, y después que tiene lugar la gelificación inicial, se desenrollan para separar la composición de gel de la capa impermeable y se enrollan de nuevo subsiguientemente con una capa permeable como preparación para procesamiento químico ulterior.

La matriz de gel de los materiales precursores preferidos para la presente invención puede ser orgánica, inorgánica, o una mixtura de ambas. Los soles pueden catalizarse para inducir gelificación por métodos conocidos por los expertos en la técnica; ejemplos incluyen el ajuste del pH y/o la temperatura de un sol de óxido metálico diluido hasta un punto en el que se produce la gelificación (R. K. Iler, *Colloid Chemistry of Silica and Silicates*, 1954, capítulo 6; R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, 1979, capítulo 5, C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, 1990, capítulos 2 y 3). Materiales adecuados para la formación de aerogeles inorgánicos son óxidos de la mayoría de los metales que pueden formar óxidos, tales como silicio, aluminio, titanio, circonio, hafnio, itrio, vanadio, y análogos. Son particularmente preferidos geles formados fundamentalmente a partir de soluciones alcohólicas de ésteres de silicato hidrolizados debido a su fácil disponibilidad y bajo coste (alcogel).

Es también bien conocido por los expertos en la técnica que pueden producirse aerogeles orgánicos a partir de materiales orgánicos polímeros que incluyen poliácridatos, poliestirenos, poliácilonitrilos, poliuretanos, poliamidas, EPDM y/o soluciones de caucho de polibutadieno, poliimididas, poli(alcohol furfurílico), fenol-alcohol furfurílico, melamina-formaldehídos, resorcinol-formaldehídos, cresol-formaldehído, fenol formaldehído, poli(alcohol vinílico)-

dialdehído, policianuratos, poliacrilamidas, diversos epóxidos, agar, agarosa, etcétera (véase por ejemplo C. S. Ashley, C. J. Brinker y D. M. Smith, *Journal of Non-Crystalline Solids*, volumen 285, 2001).

5 Pueden utilizarse diversas formas de fuentes de radiación electromagnéticas, acústicas, o particuladas para inducir gelificación de los materiales precursores de sol sobre el aparato transportador móvil. La bibliografía contiene cierto número de ejemplos en los cuales pueden exponerse calor, energía ultrasónica, luz ultravioleta, radiación gamma, radiación de haces electrónicos, y análogas a un material de sol para inducir la gelificación. El uso de disipación de energía (calor, acústica, radiación) en una zona fija del aparato transportador, de tal modo que una agrupación de sol en movimiento interacciona con un flujo de energía controlado durante un periodo de tiempo fijo es ventajoso para controlar las propiedades del gel así como del material de aerogel o xerogel desecado. Este proceso se ilustra en la Figura de Referencia 7.

15 Generalmente, la ruta de síntesis principal para la formación de un aerogel inorgánico es la hidrólisis y condensación de un alcóxido metálico apropiado. Los alcóxidos metálicos más adecuados son aquéllos que tienen aproximadamente 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 4 átomos de carbono, en cada grupo alquilo. Ejemplos específicos de tales compuestos incluyen tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), tetra-n-propoxisilano, isopropóxido de aluminio, sec-butóxido de aluminio, isopropóxido de cerio, terc-butóxido de hafnio, isopropóxido de aluminio y magnesio, isopropóxido de itrio, isopropóxido de titanio, isopropóxido de circonio, y análogos. En el caso de precursores de sílice, estos materiales pueden hidrolizarse parcialmente y estabilizarse a pH bajo como polímeros de ésteres de poli(ácido silícico) tales como polidietoxisiloxano. Estos materiales están disponibles comercialmente en solución en alcohol. Precursores de sílice pre-polimerizados son especialmente preferidos para el procesamiento de los materiales de gel descritos en esta invención. La inducción de la gelificación de soles de óxidos metálicos en soluciones alcohólicas se conoce como el proceso alcogel en esta exposición.

25 Se entenderá por los expertos en la técnica que los materiales de gel formados utilizando el proceso sol-gel pueden derivarse de una gran diversidad de especies de óxidos metálicos u otras especies químicas formadoras de polímeros. Es también bien conocido que los soles pueden impurificarse con sólidos (opacificadores IR, retardantes de la sinterización, microfibras) que influyen en las propiedades físicas y mecánicas del producto de gel. Cantidades adecuadas de tales impurificadores están comprendidas por regla general entre aproximadamente 1 y 40% en peso de la composición acabada, con preferencia aproximadamente 2 a 30% utilizando los métodos de colada de esta invención.

35 Las variables principales en el proceso de formación de aerogeles inorgánicos incluyen el tipo de alcóxido, el pH de la solución, y la ratio alcóxido/alcohol/agua. El control de las variables puede permitir el control del crecimiento y la agregación de la especie matriz a lo largo de la transición desde el estado de "sol" al estado de "gel". Si bien las propiedades de los aerogeles resultantes se ven notablemente afectadas por el pH de la solución precursora y la ratio molar de las sustancias reaccionantes, cualquier pH y cualquier ratio molar que permita la formación de geles puede utilizarse en la presente invención.

40 Generalmente, el disolvente será un alcohol inferior, es decir un alcohol que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 4, aunque pueden utilizarse otros líquidos como es conocido en la técnica. Ejemplos de otros líquidos útiles incluyen, pero sin carácter limitante, los siguientes: acetato de etilo, acetoacetato de etilo, acetona, diclorometano, y análogos.

45 Por conveniencia, la ruta alcogel para formación de geles y composiciones inorgánicas(as) de sílice se utiliza en lo sucesivo para ilustrar el modo de crear los precursores utilizados por la invención, aunque ello no debe entenderse como limitación de la presente invención a ningún tipo específico de gel. La invención es aplicable a otras composiciones de gel.

50 Alternativamente, pueden utilizarse otras preparaciones de sol y métodos de inducción de gel para fabricar un artículo de gel precursor utilizando los vectores de procesamiento de esta invención, pero se prefieren los métodos químicos que permiten la obtención de los artículos de densidad mínima y/o aislamiento térmico óptimo. Por ejemplo, un precursor de óxidos metálicos básicos soluble en agua puede ser neutralizado por un ácido acuoso de manera continua, depositarse sobre una cinta transportadora móvil como se muestra en las Figuras 1 (Referencia) y 2, inducirse para producir un hidrogel sobre la cinta en movimiento. El silicato de sodio se ha utilizado ampliamente como precursor de hidrogel. Los sub-productos salinos pueden eliminarse del precursor de ácido silícico por intercambio iónico y/o por lavado de los geles formados subsiguientemente con agua después de la formación y manipulación mecánica del gel.

60 Después de la identificación del material de gel a preparar utilizando los métodos de esta invención, se prepara una solución adecuada alcóxido metálico-alcohol. La preparación de soluciones formadoras de aerogeles es bien conocida en la técnica. Véase, por ejemplo, S.J. Teichner et al, *Inorganic Oxide Aerogel*, *Advances in Colloid and Interfa-*

ce Science, Vol. 5, 1976, pp 245-273, y L.D. LeMay, et al, Low-Density Microcellular Materials, MRS Bulletin, Vol. 15,1990, p 19. Para la producción de monolitos de gel de sílice y composiciones de gel que contienen gel de sílice reforzada con fibras útiles en la fabricación de materiales de aerogeles de sílice, ingredientes típicamente preferidos son tetraetoxisilano (TEOS), agua, y etanol (EtOH). La ratio preferida de TEOS a agua es aproximadamente 0,2-0,5:1, la ratio preferida de TEOS a EtOH es aproximadamente 0,02-0,5:1, y el pH preferido es aproximadamente 2 a 9. El pH natural de una solución de los ingredientes es aproximadamente 5. Si bien puede utilizarse cualquier ácido para obtener una solución de pH más bajo, los ácidos preferidos en la actualidad son HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o HF. Para generar un pH más alto, la base preferida es NH<sub>4</sub>OH.

Para los propósitos de esta patente, una guata esponjosa se define como un material fibroso que exhibe las propiedades de volumen y cierta elasticidad (con o sin recuperación total del volumen). La forma preferida es una tela suave de este material. El uso de un material de refuerzo de guata esponjosa minimiza el volumen del aerogel no soportado, en tanto que evita una degradación sustancial de la eficiencia térmica del aerogel. La guata hace referencia preferiblemente a capas u hojas de un material fibroso, utilizado comúnmente para revestimiento interior de colchones o para relleno o empaquetamiento o como manta de aislamiento térmico.

Los materiales de guata que tienen cierta resistencia a la tracción son ventajosos para introducción en el sistema de colada en transportador, pero no se requieren. Pueden utilizarse en el proceso mecanismos de transferencia de carga para introducir materiales de guata delicados en la región transportadora antes de infiltración con el flujo de sol preparado.

Materiales fibrosos adecuados para transformación tanto de la guata esponjosa como de las capas reforzantes de la tracción orientadas en x-y incluyen cualquier material formador de fibras. Materiales particularmente adecuados incluyen: fibra de vidrio, cuarzo, poliéster (PET), polietileno, polipropileno, polibencimidazol (PBI), polifenileno-bisoxazol (PBO), polieteréter-cetona (PEEK), poliariolato, poliacrilato, politetrafluoretileno (PTFE), poli-metafenilenodiamina (Nomex), poliparafenileno tereftalamida (Kevlar), polietileno de peso molecular ultraelevado (UHMWPE) v.g. Spectra<sup>TM</sup>, resinas Novoloid (Kynol), poliacrilonitrilo (PAN), PAN/carbon, y fibras de carbono.

La FIG. de referencia 1 ilustra un método que produce hojas de gel reforzadas con fibras de una manera continua o semicontinua utilizando un sistema mixto de distribución de sol y catalizador y un aparato de moldeo de cinta transportadora que gira en sentido contrario. Las hojas compuestas de gel pueden producirse en forma enrollada si se bobinan mecánicamente al final de la cinta. Los números de cifras internas tienen la correspondencia siguiente: 11 es una solución precursora de sol estable, 12 es un catalizador para inducir la gelificación del sol cuando se añade en una cantidad apropiada en condiciones controladas, 13 indica las posiciones de control de flujo, 14 es un mezclador estático, 15 es la posición en el sistema de mezcla de fluidos en la cual el sol se ha mezclado a fondo con catalizador, 16 es un dispositivo de rascado/lubricación (opcional), 17 es un material fibroso de guata (que puede presentarse en hojas discretas o rollos que se alimentan al ensamblaje), 18 indica dos ensamblajes de cinta rotativa que gira en sentido contrario, que forman superficies de moldeo a lo largo de la longitud en la que tiene lugar la gelificación antes del ensamblaje del rollo indicado por 19.

FIG. 2 ilustra un método que produce hojas de gel reforzadas con fibras de una manera continua o semicontinua utilizando un sistema de distribución de sol y mezcla de catalizador y un aparato de moldeo de cinta transportadora única. Las hojas compuestas de gel pueden producirse en forma enrollada si se bobinan mecánicamente al final de la cinta. Los números de cifras internos tienen la correspondencia siguiente: 21 es una solución precursora de sol estable, 22 es un catalizador para inducir la gelificación del sol cuando se añade en una cantidad apropiada en condiciones controladas, 23 indica posiciones de control de flujo, 24 es un mezclador estático, 25 es la posición en el sistema de mezcla de fluidos en la cual el sol se ha mezclado concienzudamente con el catalizador, 26 es un dispositivo de rascado/lubricación (opcional), 27 es un material de guata fibroso (puede presentarse en hojas discretas o rollos que se alimentan al ensamblaje), 28 indica un ensamblaje de cinta transportadora que forma una superficie de moldeo a lo largo de la longitud en la que tiene lugar la gelificación antes del ensamblaje de enrollado indicado por 29.

La FIG. 3 de referencia ilustra un método que produce hojas de gel en una modalidad continua o semicontinua utilizando un sistema de distribución de sol y mezcla de catalizador, y un aparato de moldeo de cinta transportadora que gira en sentido contrario. Los números de cifras internos tienen la correspondencia siguiente: 30 es una solución precursora de sol estable, 31 es un catalizador para inducir la gelificación del sol cuando se añade en una cantidad apropiada en condiciones controladas, 32 indica posiciones de control de flujo, 33 es un mezclador estático, 34 y 35 son dos ensamblajes de cinta que giran en sentido contrario que forman superficies de moldeo a lo largo de cuya longitud tiene lugar la gelificación antes del ensamblaje de corte de la hoja de gel indicado por 36. Las hojas de gel discretas (37) están listas entonces para procesamiento ulterior.

FIG. 4 ilustra un método que produce hojas de gel de una manera continua o semicontinua utilizando un sistema de distribución de sol y mezcla de catalizador, y un aparato de moldeo en cinta transportadora. Los números internos tienen la correspondencia siguiente: 40 es una solución precursora de sol estable, 41 es un catalizador para inducir la gelificación del sol cuando se añade en una cantidad apropiada en condiciones controladas, 42 indica posiciones de control de flujo, 43 es un mezclador estático, 44 es un molde de cinta transportadora a lo largo de cuya longitud tiene lugar la gelificación antes del ensamblaje de corte de hojas de gel indicado por 45. Las hojas de gel discretas (46) están listas entonces para procesamiento ulterior.

FIG. 5 ilustra el diagrama de flujo general para mezcla de un sol y un catalizador en una zona de mezcla antes de la colada (deposición) a una velocidad controlada sobre un aparato transformador en modalidad continua.

La FIG. de referencia 6 ilustra un método alternativo de colada que implica un rollo preformado de fibras y capa separadora (60) en un recipiente (61) que está infiltrado con un sol (62), y después que tiene lugar la gelificación inicial (63), se desenrolla (64) para separar la composición de gel de la capa impermeable (65) y se enrolla de nuevo subsiguientemente con una capa permeable (66) para formar un rollo de composición de gel/capa de flujo (67) a fin de prepararlo para el procesamiento químico ulterior. Alternativamente, un rollo de preforma infiltrado con un sol puede secarse directamente con la capa separadora presente en el mismo y desenrollarse.

La FIG. de referencia 7 ilustra un método que produce hojas de gel reforzadas con fibras en una modalidad continua o semicontinua utilizando un sistema de distribución de sol y un aparato de moldeo de cinta transportadora simple. La gelificación se induce en una zona designada del aparato transportador por exposición del sol a calor o radiación. Los números de cifras internas tienen la correspondencia siguiente: 70 es una solución precursora de sol estable, 71 es un catalizador para inducir la gelificación del sol cuando se añade en una cantidad apropiada en condiciones controladas, 72 indica las posiciones de control de flujo, 73 es un mezclador estático, 74 es la posición en el sistema de mezcla de fluidos en la cual el sol se ha mezclado concienzudamente con el catalizador, 75 es un material fibroso de guata (que puede venir en hojas discretas o rollos que se alimentan al ensamblaje), 76 es un dispositivo que disipa energía en el sol o gel para alterar sus propiedades (v.g. induciendo reticulación), 77 indica un ensamblaje de cinta transportadora que forma una superficie de moldeo a lo largo de cuya longitud se produce la gelificación antes del ensamblaje en rollos indicado por 78.

La FIG. de referencia 8 ilustra otra realización de la presente invención, en la cual se distribuye el sol sobre una cinta transportadora y se deja gelificar a medida que la cinta transportadora recorre una distancia específica (correspondiente a un tiempo de residencia especificado) y se enrolla sobre un mandril. Mientras se enrolla la hoja de gel, se coloca una capa separadora permeable con la hoja de gel de tal modo que dos capas cualesquiera de las hojas de gel están separadas por la capa separadora. Opcionalmente, este separador podría ser impermeable. El ensamblaje de la hoja separadora enrollada se seca ulteriormente en un secador supercrítico. La capa separadora proporciona caminos de flujo efectivos durante la extracción/secado supercrítico. Si se utiliza la capa separadora impermeable, la misma canaliza el flujo del fluido de extracción en dirección axial. Si se utiliza la capa separadora permeable, se obtiene también un patrón de flujo radial adicional. Dependiendo de los requerimientos debidos a la composición de la hoja de gel, se utiliza una capa separadora impermeable o permeable para proporcionar los patrones de flujo necesarios en el extractor/secador supercrítico.

Detalles y explicaciones adicionales de la presente invención pueden encontrarse en los ejemplos específicos que siguen, que describen la fabricación de las composiciones de aerogel densificadas mecánicamente de acuerdo con la presente invención y resultados de tests generados a partir de ellas. Todas las partes y porcentajes se expresan en peso a no ser que se especifique otra cosa.

### **Ejemplo 1**

20 galones (75,7 l) de sol de sílice producido por hidrólisis de una solución de TEOS al 20% en etanol (a pH 2 y a la temperatura ambiente durante 24 horas) se introducen en un recipiente de acero inoxidable equipado con un tubo de descarga en el fondo conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Un recipiente separado equipado también con tubo de descarga en el fondo, bomba y medidor de flujo se llena con un exceso de etanol amoniacal (1%). Los dos fluidos separados se combinan a una ratio fija utilizando los medidores de flujo a través de un mezclador estático y se depositan a través de un cabezal distribuidor sobre una superficie transportadora móvil plana. La cinta transportadora tiene bordes flexibles soldados a la superficie (en este ejemplo se utiliza una separación de 38" (96,5 cm), pero puede ser prácticamente de cualquier anchura), de tal modo que el sol suministrado se mantiene en su volumen. Un cilindro-guía en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil impide la retrodifusión del sol de viscosidad baja. La velocidad de la cinta se ajusta de tal modo que el frente de gelificación en el sol mixto (definido como la posición fija a lo largo de la mesa del transportador para la cual el sol ya no fluye libremente, adoptando una cualidad semejante a caucho) aparece a mitad del camino a lo largo de la longitud de la mesa. Se prefiere una ratio de tiempo de gelificación a tiempo de sinéresis de 1:1, pero la misma puede variar entre 2:1 y 1:5 sin pro-

blema alguno. Cuando el sol gelificado alcanza el extremo de la mesa, cada placa de gel de sílice se corta al tamaño requerido a través de la anchura y se transfiere a una placa de soporte de cargas en un baño de alcohol para procesamiento ulterior.

### 5 **Ejemplo 2**

20 galones (75,7 l) de sol de sílice producido por hidrólisis de una solución de TEOS al 20% en etanol (a pH 2 y a la temperatura ambiente durante 24 horas) se introducen en un recipiente de acero inoxidable equipado con un tubo de descarga en el fondo conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Un recipiente separado equipado también con tubo de descarga en el fondo, bomba y medidor de flujo se llena con un exceso de etanol amoniacal (1%). Los dos fluidos separados se combinan a una ratio fija utilizando los medidores de flujo a través de un mezclador estático y se depositan a través de un cabezal distribuidor sobre una superficie transportadora móvil plana (38" (96,5 cm) de anchura entre bordes flexibles). Se alimenta al sistema transportador un rollo de guata de poliéster (38 pulgadas (96,5 cm) de anchura) de aproximadamente 0,5" (1,27 cm) de espesor a la misma velocidad lineal de la cinta. Un cilindro-guía en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil impide la retrodifusión del sol de viscosidad baja, y otro cilindro-guía situado frente al punto de deposición del sol se utiliza para ayudar a la infiltración del sol en el material de guata. La velocidad de la cinta se ajusta de tal modo que el frente de gelificación en el interior del sol mixto (definido como la posición fija a lo largo de la mesa del transportador para la cual el sol ya no fluye libremente, adquiriendo una cualidad semejante a caucho) aparece a mitad del camino a lo largo de la longitud de la mesa. Se prefiere una ratio de tiempo de gelificación a tiempo de sinéresis de 1:1, pero la misma puede variar entre 2:1 y 1:2 sin problema alguno. Cuando el sol gelificado alcanza el extremo de la mesa, la composición de gel flexible se enrolla sobre un mandril cilíndrico. Se utiliza una malla perforada de polietileno para mantener la tensión del rollo a medida que se forma el mismo. El rollo está listo entonces para procesamiento químico ulterior y puede transferirse utilizando el mandril como un instrumento de soporte de cargas.

25

### **Ejemplo 3**

20 galones (75,7 l) de sol de sílice producido por hidrólisis de una solución de TEOS al 20% en etanol (a pH 2 y a la temperatura ambiente durante 24 horas) se introducen en un recipiente de acero inoxidable equipado con un tubo de descarga en el fondo conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. El sol de sílice se bombea a una velocidad fija a través de un cabezal de distribución sobre una superficie transportadora móvil plana (38" (96,5 cm) de anchura entre los bordes flexibles). Se alimenta al sistema transportador un rollo de guata de poliéster (38 pulgadas (96,5 cm) de anchura) de aproximadamente 0,5" (1,27 cm) de espesor a la misma velocidad lineal de la cinta, delante del punto de deposición del sol. Un cilindro-guía en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil impide la retrodifusión del sol de viscosidad baja, y otro cilindro-guía situado frente al punto de deposición del sol se utiliza para ayudar a la infiltración del sol en el material de guata. Redes de transductores de ultrasonidos acopladas al fondo de la cinta a través de un gel lubricante están dispuestas en el punto medio del aparato transportador. La velocidad de la cinta y la potencia y frecuencia de ultrasonidos se ajustan de tal modo que el frente de gelificación en el interior del sol mixto aparece aproximadamente a la mitad de camino a lo largo de la longitud de la mesa. Cuando el sol gelificado alcanza el extremo de la mesa, la composición de gel flexible se enrolla sobre un mandril cilíndrico. Se utiliza una malla perforada de polietileno para mantener la tensión del rollo a medida que se forma el mismo. El rollo está listo entonces para procesamiento químico ulterior y puede transferirse utilizando el mandril como un instrumento de soporte de cargas.

### 45 **Ejemplo 4**

20 galones (75,7 l) de sol de sílice producido por hidrólisis de una solución de ortosilicato de tetrametilo (TMOS) al 20% en metanol (a pH 2 y a la temperatura ambiente durante 4 horas) se introducen en un recipiente de acero inoxidable equipado con un tubo de descarga en el fondo conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Un recipiente separado equipado también con tubo de descarga en el fondo, bomba, y medidor de fluido se llena con un exceso de metanol amoniacal (1%). Los dos fluidos separados se combinan a una ratio fija utilizando los medidores de flujo a través de un mezclador estático y se depositan a través de un cabezal distribuidor sobre una superficie transportadora móvil plana. El sol de sílice se bombea a una velocidad fija a través de un cabezal distribuidor sobre una superficie transportadora móvil plana (38" (96,5 cm) de anchura entre los bordes flexibles). Un cilindro-guía en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil impide la retrodifusión del sol de viscosidad baja. La velocidad de la cinta transportadora y la velocidad de flujo de deposición del sol se hacen coincidir de tal manera que el frente de gelificación para la hoja de gel de sílice (monolítica) aparece aproximadamente a la mitad del camino a lo largo de la longitud del transportador. La velocidad de la cinta se mantiene constante durante el proceso a fin de asegurar que la ratio de tiempo de sinéresis y tiempo de gel es aproximadamente 1:1. Cuando la hoja de gel de sílice envejecida alcanza una longitud preferida más allá del final de la cinta transportadora (sobre una superficie de soporte a fin de impedir el agrietamiento de la estructura delicada del gel), se acopla un aparato de corte para separar la pieza individual del gel que se mueve continuamente. La nueva hoja de gel se desplaza sobre una placa de

60

soporte de carga y se envía a otra área para tratamiento ulterior. Esta acción se repite hasta que se ha depositado la totalidad del sol sobre la mesa. Este proceso puede realizarse continuamente en tanto que el sol formulado adecuadamente se reponga en el aparato de deposición.

#### 5 **Ejemplo de Referencia 5**

20 galones (75,7 l) de sol de sílice producido por hidrólisis de una solución de TEOS al 20% en etanol en etanol (a pH 2 y a la temperatura ambiente durante 24 horas) se introducen en un recipiente de acero inoxidable equipado con un tubo de descarga en el fondo conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Se añade etanol amoniacal (1%) con agitación a una velocidad que mantiene una temperatura prácticamente constante hasta que el pH del sol alcanza un valor entre 4 y 7. El pH ajustado ("catalizado") se deposita en un recipiente a través de un rollo de guata de poliéster (38 pulgadas (96,5 cm) de anchura) de aproximadamente 0,5 pulgadas (1,27 cm) de espesor que se ha enrollado sobre un mandril de acero inoxidable con una capa separadora de polietileno. La deposición se conduce de tal manera que evita la formación excesiva de burbujas de aire dentro del volumen de la fibra, y puede beneficiarse del uso de métodos de moldeo con transferencia de resina o infiltración a vacío conocidos por los expertos en la técnica. Después que ha ocurrido la gelificación, el rollo de gel se desenrolla antes de alcanzar una rigidez excesiva (se prefiere una ratio de tiempo de gelificación a tiempo de sinéresis mayor que 1:1) en cuyo momento se retira la capa impermeable de plástico y el gel flexible se enrolla de nuevo con una capa de flujo permeable con tensión apropiada en un cartucho separado (Figura 6). El rollo gelificado está listo entonces para envejecimiento y procesamiento químico posteriores antes del secado supercrítico.

En la descripción de las realizaciones de la invención, se utiliza terminología específica por razones de claridad. Para propósitos de descripción, debe entenderse que cada término específico incluye al menos todos los equivalentes técnicos y funcionales que operan de manera similar para conseguir un propósito semejante. Adicionalmente, en algunos casos en que una realización particular de la invención incluye una pluralidad de elementos del sistema o pasos del método, tales elementos o pasos pueden reemplazarse con un solo elemento o paso; de modo análogo, un solo elemento o paso puede reemplazarse con una pluralidad de elementos o pasos que sirvan para el mismo propósito. Adicionalmente, si bien esta invención se ha presentado y descrito con referencias a realizaciones particulares de la misma, los expertos en la técnica comprenderán que pueden hacerse diversos otros cambios en forma y detalles en la misma sin desviarse del alcance de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para colar continuamente un material de hoja de gel cargado con disolvente, que comprende:
- 5 combinar continuamente un sol y un agente inductor de gel para formar un sol catalizado;
- formar una hoja de gel por distribución del sol catalizado sobre un elemento móvil a una velocidad predeterminada eficaz para permitir que ocurra la gelificación en el sol catalizado sobre el elemento móvil, en donde el elemento móvil es una cinta transportadora con una sola superficie de moldeo; e
- 10 introducir material fibroso de guata o esterilla en el elemento móvil para combinación con el sol catalizado antes de la gelificación.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el sol comprende un material seleccionado del grupo construido por materiales inorgánicos, materiales orgánicos, y una combinación de los materiales inorgánicos y los materiales orgánicos.
3. El proceso de la reivindicación 1, en donde el elemento móvil incluye bordes.
- 20 4. El proceso de la reivindicación 2, en el cual los materiales inorgánicos se seleccionan del grupo constituido por dióxido de circonio, óxido de itrio, óxido de hafnio, alúmina, dióxido de titanio, dióxido de cerio y sílice, óxido de magnesio, óxido de calcio, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio, y combinaciones de los mismos.
5. El proceso de la reivindicación 2, en el cual los materiales orgánicos se seleccionan del grupo constituido por poliacrilatos, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliimidias, poli(alcohol furfúrico), fenol-alcohol furfúrico, melamina-formaldehídos, resorcinol-formaldehídos, cresol-formaldehído, fenol-formaldehído, poli(vinil alcohol)-dialdehído, policianuratos, poliacrilamidias, diversos epóxidos, agar, agarosa, y combinaciones de los mismos.
- 25 6. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el material fibroso de guata o esterilla incluye fibras seleccionadas del grupo constituido por materiales inorgánicos, materiales orgánicos, y una combinación de los materiales inorgánicos y los materiales orgánicos.
7. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el material fibroso de guata o esterilla incluye fibras que tienen un diámetro comprendido dentro del intervalo de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$  a 1000  $\mu\text{m}$ .
- 35 8. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el material fibroso de guata o esterilla incluye fibras que tienen un diámetro comprendido dentro del intervalo de aproximadamente 0,001  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ .
9. El proceso de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente el paso de:
- distribuir fibras rizadas por toda la hoja de gel.
- 40 10. El proceso de la reivindicación 1, que comprende
- 45 inducir gelificación en el elemento móvil por un proceso seleccionado del grupo constituido por (a) un proceso químico, y (b) disipación de una cantidad predeterminada de energía procedente de una fuente energética en un área de sección transversal del sol.
- 50 11. El proceso de la reivindicación 10, en el cual la fuente de energía se selecciona del grupo constituido por una fuente de energía electromagnética, una fuente de energía infrarroja, una fuente de energía de rayos X, una fuente de energía de microondas, una fuente de energía de rayos gamma, una fuente de energía acústica, una fuente de energía de ultrasonidos, una fuente de energía de rayos constituidos por partículas, una fuente de energía de haces electrónicos, una fuente de energía de partículas beta, una fuente de energía de partículas alfa, y combinaciones de las mismas.
- 55

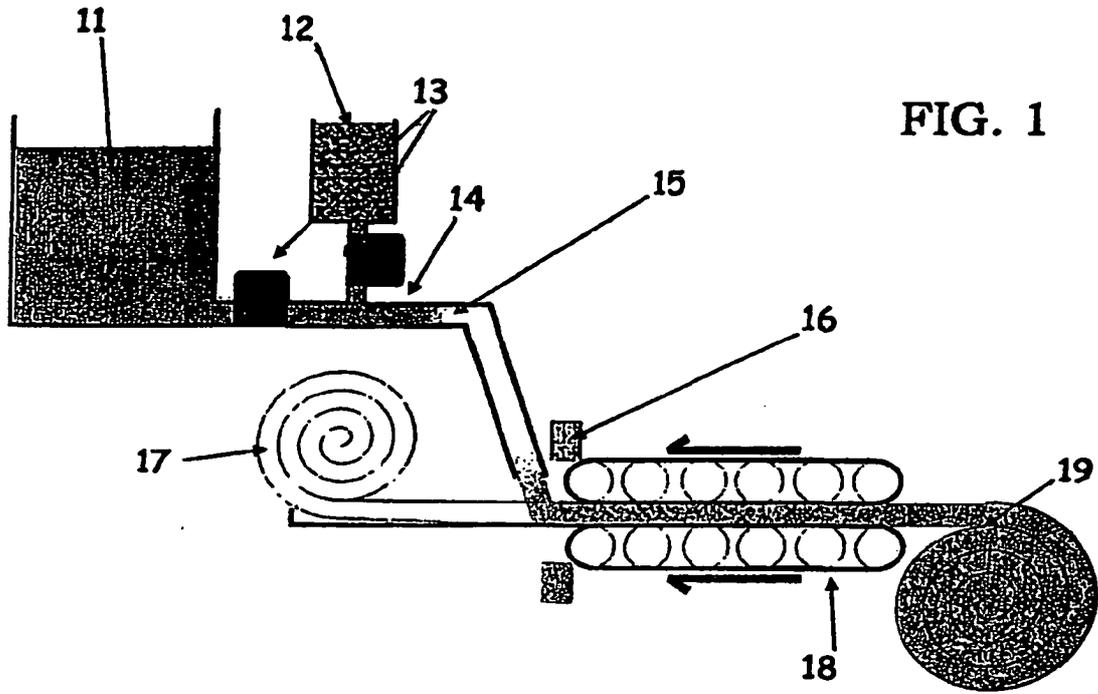
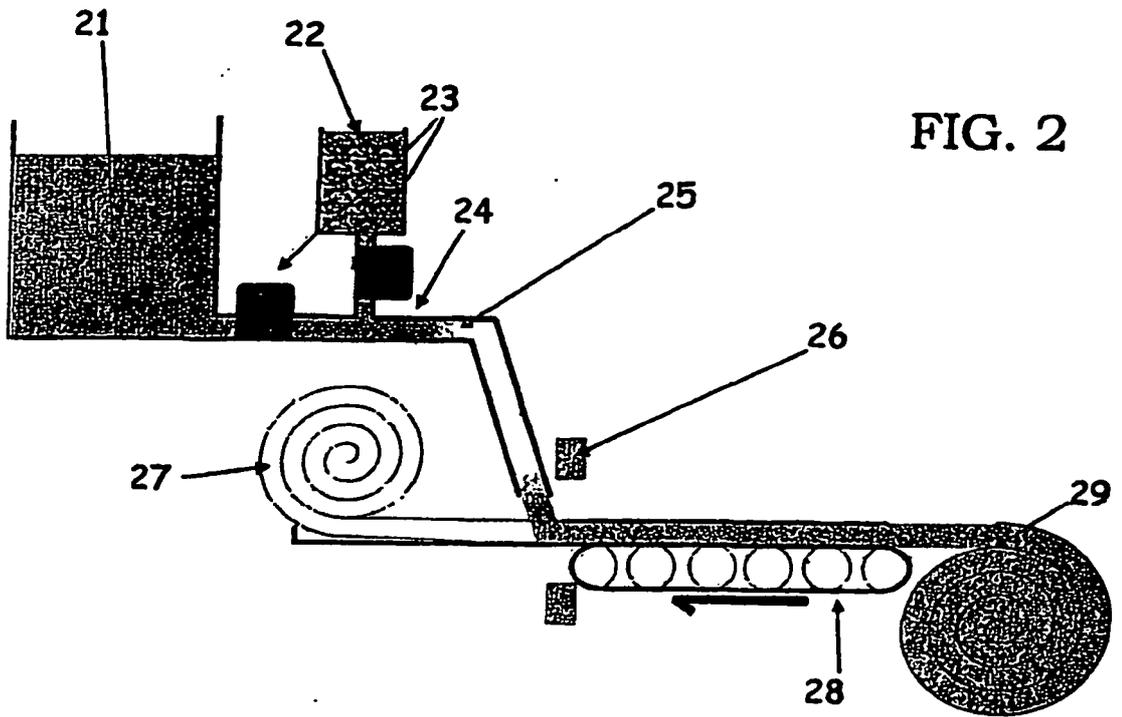
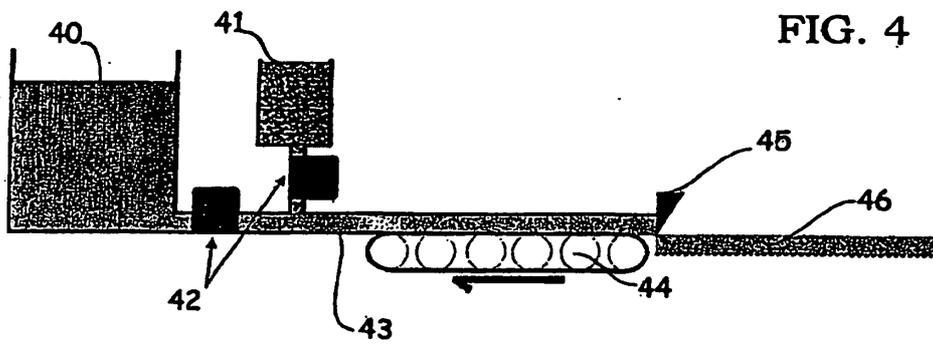
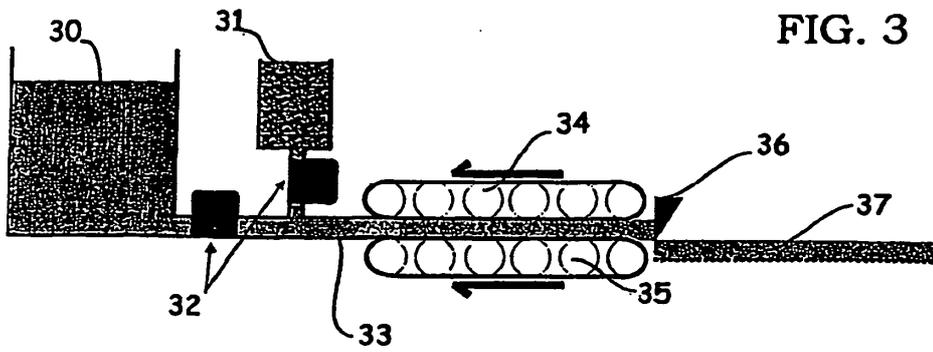


FIG. 1





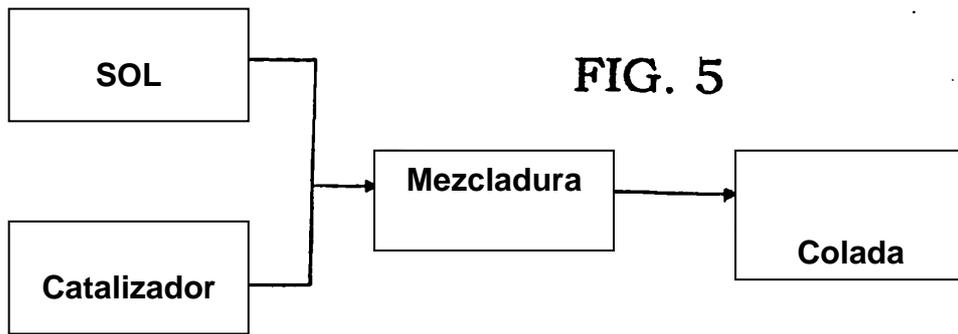
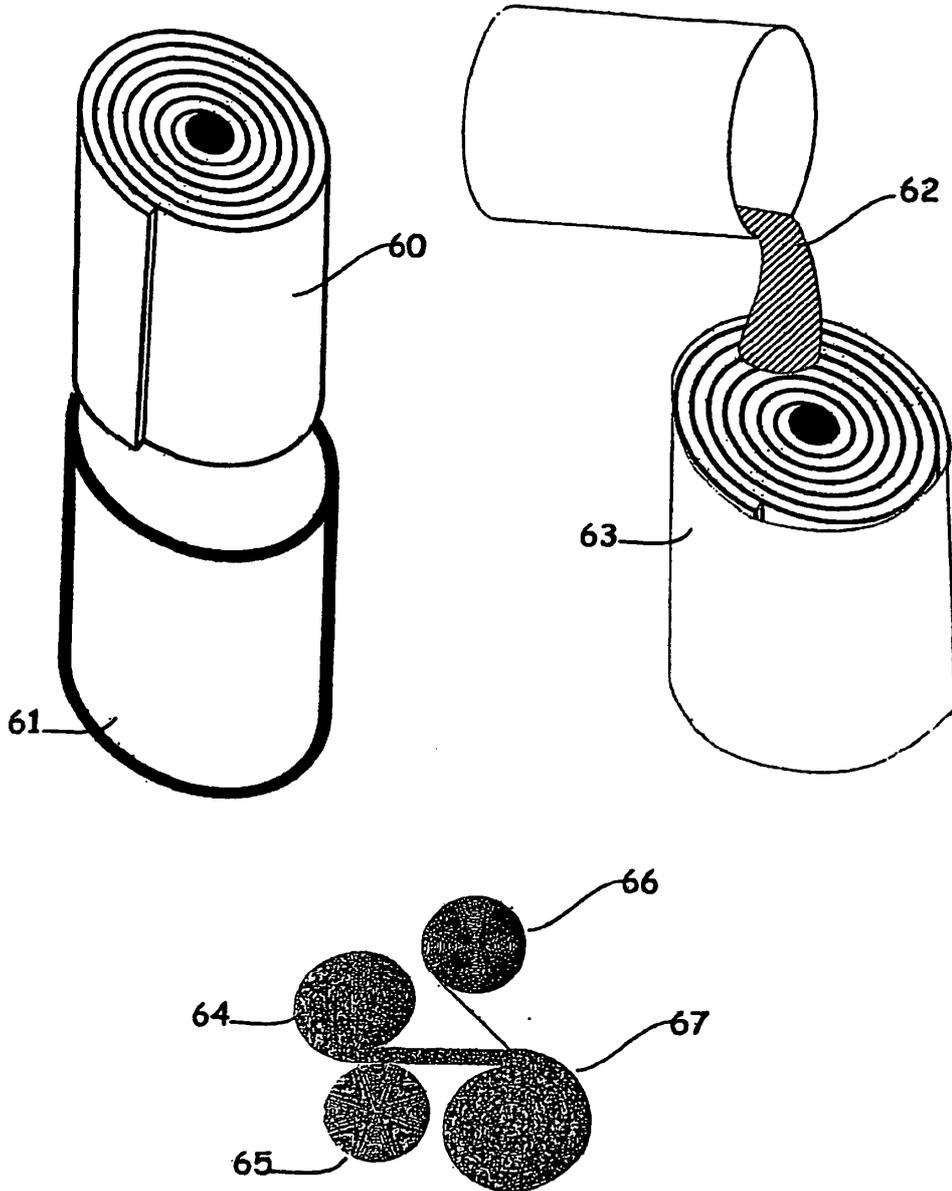
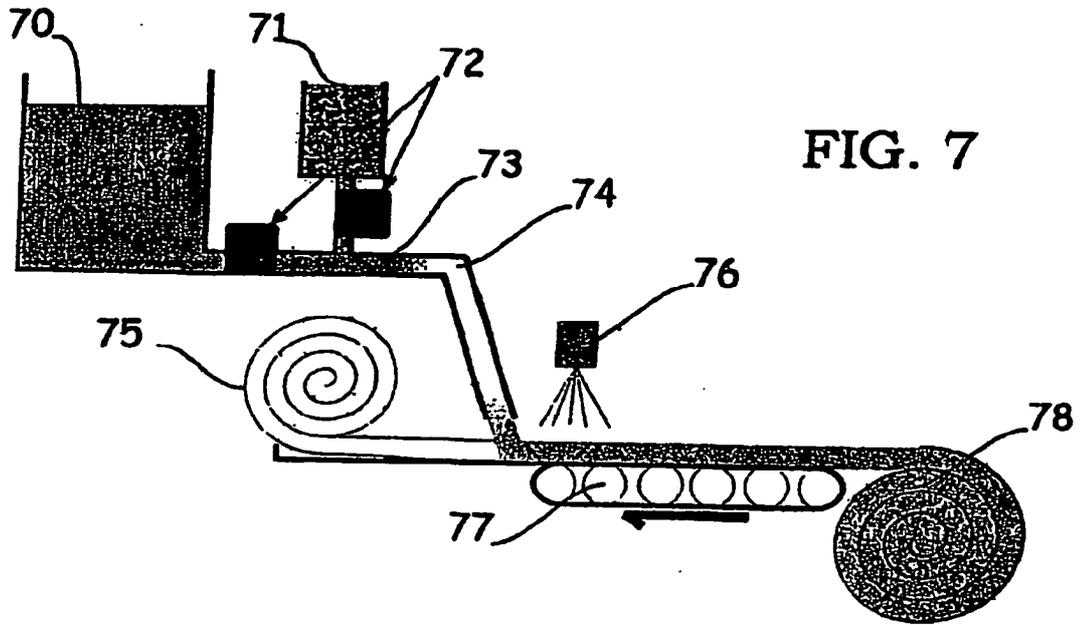


FIG. 6





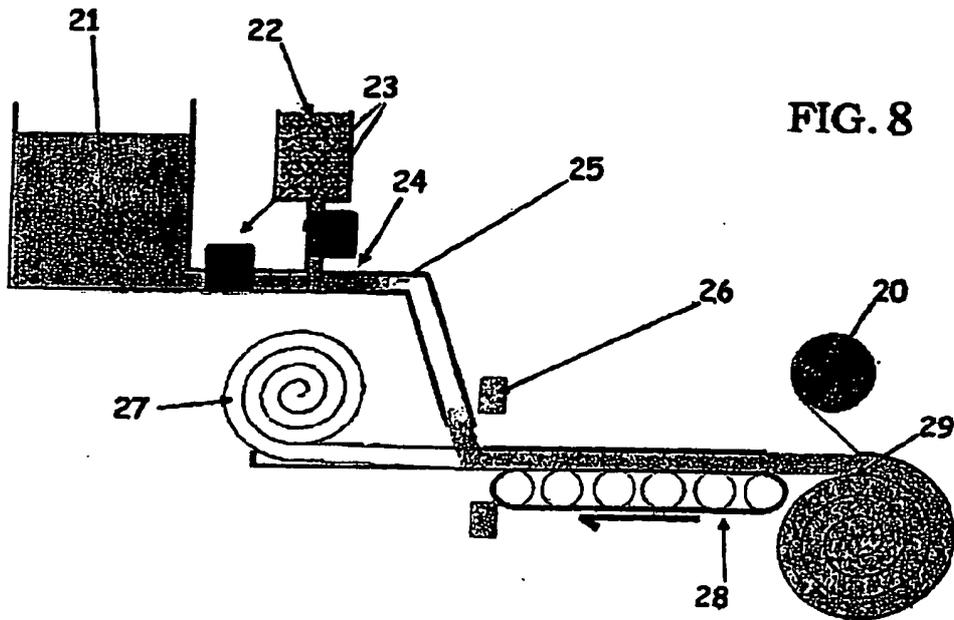


FIG. 8