

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 600 377**

51 Int. Cl.:

**C01B 33/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.11.2010 PCT/EP2010/067821**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061289**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2010 E 10779552 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2501652**

54 Título: **Xerogel de SiO2 poroso con tamaño característico de los poros, sus precursores estables durante el secado y su utilización**

30 Prioridad:

**19.11.2009 DE 102009053782**

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

**08.02.2017**

73 Titular/es:

**BSH HAUSGERÄTE GMBH (50.0%)  
Carl-Wery-Strasse 34  
81739 München, DE y  
BAYERISCHES ZENTRUM FÜR ANGEWANDTE  
ENERGIEFORSCHUN E.V. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**EBERT, HANS-PETER;  
NOISSER, THERESA;  
REICHENAUER, GUDRUN y  
WEIGANG, LENA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 600 377 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

Xerogel de SiO<sub>2</sub> poroso con tamaño característico de los poros, sus precursores estables durante el secado y su utilización

Objeto de la invención es un xerogel de SiO<sub>2</sub> poroso con tamaño característico de los poros inferior a 1 micrómetro, que se fabrica empleando rellenos temporales de los poros o apoyos esqueléticos de cuerpos sólidos, que se pueden eliminar térmicamente por oxidación al término del proceso de fabricación (por ejemplo, carbono u orgánico), a través de un proceso de Sol-Gel con secado subcrítico del gel. Las partículas orgánicas adicionales o bien macromoléculas o las partículas de carbono en el gel inorgánico impiden una colaboración de la red inorgánica durante el proceso de secado subcrítico. A continuación se eliminan por oxidación en la mayor medida posible estos rellenos de los poros o apoyos esqueléticos de cuerpos sólidos a través de tratamiento térmico por encima de 300°C. El resultado es un xerogel de SiO<sub>2</sub> (con una porción en masa de fibras z 5 % en peso) con una porosidad Z 80 %, una porción de carbono inferior a 10 %, que no está ligada o sólo débilmente químicamente a la estructura de silicato, y poros en la zona inferior a 1 micrómetro.

## Estado de la técnica

Los aherrójeles, criogeles y xerogeles encuentran aplicación en muchos campos. En principio, los materiales empleados se diferencian por el tipo del método de secado. Aerogel es un concepto general para todos los geles con una porción reducida de sustancia sólida, cuyos poros están llenos de aire, pero en sentido estricto se definen pro un secado supercrítico, los criogeles por un secado por congelación y los xerogeles por secado subcrítico por convección.

En el presente aerogel de acuerdo con la invención se trata, por lo tanto, en sentido estricto en gran medida de un xerogel.

Debido a su densidad extraordinariamente reducida y sus porosidades altas de típicamente 85 % y más, los aherrójeles de sílice son materiales aislantes excelentes, que se pueden emplear, en oposición a los materiales orgánicos, también a altas temperaturas. En los materiales no evacuados, las porciones orgánicas se quemarían por encima de 250°C con el oxígeno presente en el aire.

La fabricación de cuerpos sólidos altamente porosos a través de procedimientos Sol-Gel necesita normalmente una etapa de secado supercrítico para obtener la estructura de poros. Este secado es, por una parte, costoso de tiempo y de recursos, puesto que el disolvente en los poros debe sustituirse en primer lugar en general. Por otra parte, es costoso de energía, puesto que se trabaja en autoclaves a alta presión. Desde el punto de vista de la técnica del proceso, el procesamiento en autoclaves es desfavorable también en virtud del procesamiento no-continuo (proceso de cargas). El secado por convección a 1 bar (secado subcrítico) conduce, debido a las fuerzas capilares grandes que aparecen, a la colaboración de la estructura de los poros, por lo que los materiales monolíticos con alta porosidad sólo se pueden fabricar con dificultad. De esta manera, los xerogles presentan densidades más elevadas y, por lo tanto, también propiedades de aislamiento térmico de menor calidad que los aerogeles.

El aerogel fabricado en el documento WO200506361 debe secarse supercrítico y, por lo tanto, es laborioso y costoso en la fabricación.

Para eludir el secado supercrítico y obtener, a pesar de todo, densidades reducidas, existen algunos principios generales. Einarsrud y col. han desarrollado un procedimiento que reduce la retracción durante el secado subcrítico a través de un refuerzo de la estructura del gel en el gel húmedo [Einarsrud, M.A., E. Nilsen, A. Rigacci, G.M. Pajonk, S. Buathier, D. Valette, M. Durant, B. Chevalier, P. Nitz, y F. Ehrburger-Dolle, Strengthening of silica gels and aerogels by washing and aging processes. Journal of Non Crystalline Solids, 2001. 285 1-7.2001]. Sin embargo, con este procedimiento, a pesar de la densidad más reducida del xerogel resultante, se eleva la conducción térmica del cuerpo sólido, puesto que se elevan sistemáticamente localmente los contactos entre las partículas de sílice en la estructura del gel. Otro inconveniente son las etapas adicionales del procedimiento necesarias, que incluyen dos etapas costosas de intercambio de disolvente y los tiempos largos que son necesarios para un secado libre de grietas de cuerpos moldeados macroscópicos.

Para evitar una reticulación posterior de los grupos hidroxilo de la superficie (durante la compresión del gel a través de las fuerzas capilares) durante el secado y, por lo tanto, una retracción irreversible, como en los documentos [EP0690023A2], [WO001998005591A1] o [WO001996022942A1] se hacen reaccionar estos grupos con un agente de sililación. Este método significa, sin embargo, siempre otro intercambio de disolvente de larga duración y otra tapa de síntesis y no impide la retracción temporal grande de la muestra durante el secado subcrítico, que puede conducir especialmente en cuerpos moldeados con dimensiones en la zona de cm y mayor fácilmente a formaciones de grietas o requiere un secado muy lento. Estos geles sigilados, hidrófobos no se pueden empelar a temperaturas de aplicación por encima de 250°C, puesto que de lo contrario se destruyen los grupos superficiales orgánicos y con ello se destruye también el efecto deseado, como por ejemplo la hidrofobia en [WO001998005591A1].

Se describen también xerogeles de SiO<sub>2</sub> en Larsen Gustavo y col: "Amine dendrimers as templates for amorphous silicas", Journal of Physical Chemistry. B. Materials, Surfaces, Interfaces and Biophysical, Washington, DC, US, Vol. 104, Nr. 20, Enero 2000 (2000-01-01), páginas 4840-4843; DE 197 21 600 A1; así como M.A. Einarsrud, D.Heareid, V. Wittwer: "Some thermal and optical properties of a new transparent silica xerogel material with low density", Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 31, 1993, páginas 341-347.

### Cometido de la invención

El cometido de la invención es un xerogel de SiO<sub>2</sub> poroso, que tanto presenta la densidad reducida de un aerogel y, por lo tanto, posee también una conductividad térmica correspondiente baja como también puede encontrar aplicación a temperaturas por encima de 300°C y que presenta una buena estabilidad mecánica (módulo-E mayor que 5 MPa). La fabricación se realiza a través de secado subcrítico.

Para conseguir en xerogeles, es decir, geles secados subcríticos, una densidad reducida y una conductividad térmica reducida, existen según la invención dos principios de solución para la realización de un producto intermedio estable durante el secado o bien de una pre-fase estable al secado.

El primer principio de solución prevé un xerogel de SiO<sub>2</sub> con poros parcialmente llenos con un componente orgánico o un componente de carbono. Como componente orgánico se designa a continuación un componente que presenta un contenido de ceniza inferior al 20 % en peso. Para apoyar mecánicamente la estructura formada a través del proceso Sol-Gel durante el secado se introducen porciones orgánicas o componentes de carbono en el gel, que llenan una parte de los poros formados durante el proceso de Sol-Gel y de esta manera impiden o bien reducen mecánicamente una contracción de la estructura de gel durante el secado. En la figura 1 se muestra esquemáticamente la red inorgánica (1) con los componentes orgánicos o de carbono como relleno de los poros (2). El tamaño de las partículas debe estar en este caso en la zona inferior al tamaño máximo admisible de los poros.

El segundo principio de solución se realiza a través de un xerogel de SiO<sub>2</sub> con componentes orgánicos similares a bolas, que están incorporados químicamente en la red de de SiO<sub>2</sub>. Para resistir la presión capilar durante el secado y, por lo tanto, contrarrestar una colaboración de la red o una retracción irreversible, se necesitan componentes orgánicos similares a bolas como apoyo mecánico en la estructura del cuerpo sólido (figuras 1 y 2; a la izquierda).

A través de una etapa de oxidación (3) siguiente se eliminan estas porciones orgánicas o porciones de carbono en el primer principio en la mayor medida posible fuera de los poroso o bien en el segundo principio fuera de la estructura del cuerpo sólido (figuras 1 y 2; a la derecha). Esto se muestra esquemáticamente en la figura 1 (derecha) para el caso de los poros parcialmente llenos y en la figura 2 (derecha) para los componentes integrados en la red orgánica; los huecos o poros formados por oxidación están identificados con (4), los componentes no-silicáticos remanentes, puesto que no están eliminados por oxidación, están identificados, respectivamente, con (5).

Los aherrójeles están constituidos por redes reticuladas tridimensionalmente de partículas primarias similares a bolas en el intervalo de nanómetros. La conductividad térmica general en aherrójeles de sílice se determina por tres factores: conducción de calor de gas; conducción de calor por radiación y conductor de calor de cuerpos sólidos. Puesto que los aerogeles de sílice son casi totalmente transparentes para radiación-IR, la transmisión de calor a través de radiación no es despreciable precisamente a temperaturas más elevadas para éstos (~T<sup>3</sup>). A través de la adición o bien la integración de agentes de turbiedad (= pigmentos) o a través de la utilización de rebordes con baja emisión de radiación (rebordes-low-e) se puede reducir considerablemente esta aportación. Aerogeles y xerogeles poseen, en general, una transparencia óptica alta. Para aplicaciones que no requieren transparencia óptica, como aislamientos opacos, se puede prescindir selectivamente de la transparencia óptica; la introducción de componentes, que reducen la transparencia de la sustancia en la zona de longitudes de ondas infrarrojas y, por lo tanto, reducen también el transporte de calor a través de radiación, tiene como consecuencia, entre otras cosas, también una turbiedad óptica de la sustancia a través de absorción o dispersión. Para que se suprima efectivamente el transporte de la radiación se prefieren según la invención xerogeles con transparencia reducida también en la zona espectral visible.

La contribución de la conducción térmica del gas aparece a través de transmisión de calor durante el choque de las moléculas de gas en los poros entre sí. Con diámetros de los poros inferiores a 1 micrómetro se puede reducir fuertemente esta contribución, puesto que a medida que se reduce el tamaño de los poros, se reduce la probabilidad de choques de las moléculas de gas entre sí. A medida que se reduce el tamaño de los poros, se incrementan con densidad dada de la estructura del gel, en virtud de fuerzas capilares, la retracción de los poros durante el secado subcrítico y, por lo tanto, también la densidad del xerogel resultante. La densidad más elevada del material eleva la contribución de la conducción de cuerpos sólidos. Por lo tanto, el objetivo es generar tamaños de poros inferiores a 1000 nm a ser posible incluso inferiores a 300 nm en el material y a pesar del secado subcrítico y de prescindir del intercambio de disolvente obtener un xerogel de densidad suficientemente menor (inferior a 400 kg/m<sup>3</sup>). Para resistir la presión capilar durante el secado subcrítico y, por lo tanto, contrarrestar una colaboración de la red o una retracción irreversible, se necesita según la invención un componente similar a bola orgánica o que contiene carbono

como apoyo mecánico al menos en el 10 % de los poros o se incorpora un componente similar a bola orgánico o que contiene carbono en la estructura del cuerpo sólido.

La presente invención se refiere a un xerogel, que se fabrica a partir de un compuesto de silicato, por ejemplo un alcóxido de silicio (por ejemplo, TMOS o TEOS) o silicato potásico en medio ácido o básico y al que se añaden en la solución de partida, la fase-Sol o después del inicio de la gelificación (para un xerogel lleno de poros) componentes orgánicos o componentes de carbono correspondientes, como por ejemplo sobre la base de hidrocarburos, epóxidos, aminas, poliésteres, poliimidias, poliuretanos, biopolímeros como por ejemplo proteínas o polisacáridos (harina, almidón de maíz, melaza, jarabe de remolacha azucarera), bacterias (por ejemplo, bacterias de ácido láctico) o negros de carbón técnicos (negro de carbón colorante, negro de carbón conductor, negro de carbón de relleno), nanotubos de carbono, fullereno, polvo de grafito, o para un xerogel apoyado en la estructura de cuerpo sólido se añaden componentes orgánicos correspondientes, como por ejemplo macromoléculas orgánicas (por ejemplo, hidrocarburos, epóxidos, aminas, poliésteres, poliimidias, poliuretanos, proteínas). A través de la selección de partículas bien dispersables y no agregantes o de moléculas bien solubles o de adyuvantes de la dispersión seleccionados como por ejemplo a través de tratamiento con ultrasonido o cizallamiento [Tillotson, T. M., Hrubesh, L. W., Simpson, R. L., Lee, R. S., Swansiger, R. W., Simpson, L. R. *Sol-gel processing of energetic materials*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. 225(1), 358-363] se garantiza una distribución uniforme de los componentes sobre todo el material. Con tiempos de gelificación largos de la red inorgánica se puede conseguir una distribución homogénea de partículas orgánicas o partículas de carbono divididas finas porque en primer lugar se permite la formación de una red inorgánica, pero ésta se destruye en parte, por ejemplo, a través de tratamiento con ultrasonido o cizallamiento. En el caso de la introducción de monómeros se seleccionan los eductos de tal forma que se garantiza una buena solubilidad. Esto se lleva a cabo o bien a través de la selección adecuada de los monómeros o empleando grupos de enlace, para ligar el polímero sintetizado covalentemente en la red. Esto se consigue según la invención porque se provee la superficie de las partículas de sílice-Sol in situ con grupos funcionales correspondientes. Si se hacen reaccionar las partículas orgánicas modificadas con un precursor de sílice sencillo como por ejemplo TEOS o TMOS, se forman en el caso de los xerogeles llenos de poros unas cadenas correspondientes de partículas primarias alrededor de las partículas orgánicas, en el caso de los xerogeles apoyados en el esqueleto de cuerpo sólido, éstas se incorporan en la red de SiO<sub>2</sub> y se garantiza la estabilidad de la estructura del gel a través de reticulación orgánico-inorgánica adicional.

Tanto el xerogel lleno de poros como también el xerogel apoyado en la estructura de cuerpo sólido se pueden fabricar o bien a través de un procedimiento-Bottom-Up o a través de un procedimiento-Top-Down. "Top-Down" designa, en general, el cambio para fabricar a partir de cuerpos sólidos o polvos a través de desmenuzamiento el tamaño deseado de las partículas del componente orgánico o componente de carbono. En los procedimientos descritos aquí, esto significa introducir partículas de cuerpos sólidos disponibles en el material. En el procedimiento-"Bottom-Up" se parte de prefases moleculares y se forma in situ la partícula deseada.

En el caso de xerogel lleno de poros y su fabricación a través del procedimiento-Top-Down, se configura durante la gelificación la red de SiO<sub>2</sub> (1) alrededor de las partículas orgánicas (2), sin incorporarlas en la red. Por lo tanto, estas partículas (2) similares a bolas están ligadas químicamente a lo sumo débilmente en la red (1).

En el caso de xerogel lleno de poros y su fabricación a través del procedimiento-Bottom-Top, se forma en la solución de partida in situ un polímero orgánico (2) similar a una bola (por ejemplo, a través de co-gelificación y/o separación de fases), que se introduce químicamente a lo sumo débilmente en los poros y apoya la red inorgánica (1) parcialmente durante el secado.

En el caso de xerogel apoyado en la estructura de cuerpo sólido y su fabricación a través del procedimiento-Top-Down se introducen durante la gelificación de la red de SiO<sub>2</sub> (1) partículas orgánicas (2). Por lo tanto, estas partículas (2) similares a bolas están integradas directamente en la red (1) y están ligadas allí químicamente.

En el caso de xerogel apoyado en la estructura de cuerpo sólido y su fabricación a través del procedimiento-Bottom-Up se forma en la solución de partida un polímero orgánico (2) similar a bola, que se incorpora en la red de SiO<sub>2</sub> y (1) durante su formación. De manera alternativa, se puede permitir también en primer lugar una transición-Sol-Gel, se puede destruir entonces mecánicamente (por ejemplo, a través de ultrasonido o Hächler) la red de gel húmedo formada y se puede iniciar a través de la adición del componente orgánico sobre grupos funcionales una reticulación química con la red de SiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, estas partículas (2) similares a bolas están integradas directamente en la red (1) y están ligadas allí químicamente.

Estas partículas orgánicas o partículas de carbono similares a bolas sirven como relleno temporal de los poros o apoyo temporal de la estructura de cuerpo sólido y se queman (3) después del secado del gel, con lo que se liberan poros (4) adicionales en un tamaño ajustable en la red inorgánica o aparecen interrupciones en la red de SiO<sub>2</sub>.

En el xerogel lleno de poros parecen después de la combustión del componente orgánico o bien del carbono unos poros (4) correspondientes, que tiene como consecuencia una reducción de la densidad y, por lo tanto, ligada con

ello una conducción reducida del cuerpo sólido.

En el caso de xerogel apoyado en la estructura de cuerpo sólido aparecen después de la combustión del componente orgánico unos huecos (4) correspondientes en la estructura de cuerpo sólido, que conducen de la misma manera a una reducción de la conducción de cuerpo sólido y dejan detrás poros pequeños.

Las propiedades morfológicas y físicas de estos dos materiales resultantes apenas se pueden distinguir entre sí, puesto que la aparición de los poros o bien de los huecos es, en efecto, de otro origen, pero en general pueden estar en el mismo orden de magnitud y, por lo tanto, conducen al mismo efecto deseado de acuerdo con la invención. Si es necesario, en el caso del principio de relleno de poros, a través del tamaño del componente orgánico o componente de carbono se puede definir un tamaño de poros en el xerogel, que se diferencia claramente de aquel que aparece solamente a través de la transición-Gel-Sol del gel inorgánico. En tales xerogeles, existen distribuciones bimodales de radios de los poros.

Se pueden introducir pigmentos adicionales tanto durante el proceso-Sol-Gel como también posteriormente en el gel húmedo.

Tanto después de la etapa del procedimiento-Top-Down como también después de la etapa del procedimiento-Bottom-Up está presente ahora un xerogel inorgánico con poros rellenos con partículas orgánicas o con partículas de carbono o bien con apoyos de la estructura de cuerpo sólido. La densidad de este xerogel está entre 150 y 600 kg/m<sup>3</sup> y la porción del volumen temporal de las partículas orgánicas o partículas de carbono está entre 10 % y 60 %.

Según la invención, se somete el xerogel a un tratamiento térmico por encima de 300°C. En esta etapa siguiente del procedimiento se eliminan en la mayor medida posible las partículas orgánicas o partículas de carbono de la estructura del gel.

Un resto de carbono (5) (< 10 %) en el material, que no se puede retirar de la red de SiO<sub>2</sub> a pesar del tratamiento térmico, o bien permanece allí de forma selectiva, contribuye a una turbiedad-IR del material. Esto conduce a una reducción de la conducción térmica por radiación, que presta precisamente a altas temperaturas en los xerogeles de sílice una contribución considerable de por ejemplo 30 % a 50 % a 0°C, hasta 90 % a 170°C a la conductividad térmica general.

El xerogel de sílice de acuerdo con la invención muestra las siguientes características:

Los tamaños de los poros están entre 1000 nm y 50 nm, la densidad está entre 400 kg/m<sup>3</sup> y 100 kg/m<sub>3</sub>. La determinación del tamaño medio  $d$  de los poros se realiza a través de la densidad macroscópica del xerogel  $\rho$  u de la superficie externa específica  $S_{ext}$ . En este caso se designa  $S_{ext}$  como diferencia de la superficie específica según el Procedimiento BET  $S_{BET}$  (ISO 9277:1995 y DIN 66-35-2:200.1-06) y la superficie microporosa específica  $S_{Mik}$  (ISO15901-3); de esta manera  $d$  da como resultado  $d = 4 \cdot (1/\rho - 1/\rho_{SiO_2} / S_{ext})$ . En este caso,  $\rho$  es la densidad macroscópica del cuerpo moldeado y  $\rho_{SiO_2}$  es la densidad de cristal de SiO<sub>2</sub> amorfo no poroso (= 2,2 g/cm<sup>2</sup>). En el caso de las distribuciones de poros bimodales, en las que el diámetro de un grupo de poros es inferior a 100 nm, se determina la distribución de los poros < 1000 nm con Análisis-BJH de las isotermas de absorción de nitrógeno según Norma DIN 6614 (1998-02); el valor medio correspondiente se calcula como  $d''$ . El tamaño medio de los poros > 100 nm  $d'$  resulta a partir de la diferencia del volumen total de poros  $V_{P,Gesamt} = 1/(\rho - 1/\rho_{SiO_2})$  y el volumen de poros  $V_{p,<100}$  de los poros inferiores a 100 nm, que se determina según la Regla de Gurvich a partir de las isotermas medidas, así como de la diferencia de la superficie externa  $S_{ext}$  y de la superficie externa de los poros inferiores  $S_{ext,<100} = 4 \cdot (V_{p,<100} / d')$  en  $d' = 4 \cdot (V_{P,Gesamt} - V_{p,<100}) / (S_{ext} - S_{ext,<100})$ .

En el caso de distribuciones bimodales con poros > 100 nm se determina la distribución con la ayuda de porosimetría de mercurio (ISO 15901-1).

La extinción-IR promediada según Rosseland es a 300 K al menos 50 m<sup>2</sup>/g sin pigmentos y al menos 80 m<sup>2</sup>/kg con pigmentos (intervalo de promedio espectral) de 1,4 μm hasta 35,0 μm). El valor se calcula a través de la determinación de la transmisión hemisférica directa y reflexión en el intervalo de longitudes de ondas desde 1,4 μm hasta 35,0 μm.

La estabilidad mecánica se caracteriza por un módulo-E > 5 MPa. El módulo-E se puede determinar a través de un procedimiento estático, en el que se determina la modificación de la longitud relativa  $\Delta L/L$  de la muestra a presión unidireccional  $p$ :

$$E = \frac{p}{\Delta L / L}$$

De manera alternativa, el módulo-E se puede calcular a partir de la velocidad del sonido  $v$  según  $E = v^2\rho$  con la densidad  $\rho$ .

5 Ejemplos de Módulos-E y diámetros de los poros de los xerogeles de  $\text{SiO}_2$  apoyados en la estructura de cuerpo sólido de acuerdo con la invención se muestran en la figura 3 y en la figura 4.

### Ejemplos

10 Para todos los procedimientos de acuerdo con la invención son adecuados para la red silicática todos los componente so sus mezclas, que pueden formar redes polímeras en disolventes próticos polares (con preferencia mezclas de agua y un alcohol, aquí con preferencia etanol). Ejemplos son silicato potásico, ácidos silícicos (ácidos silícicos pirógenos como Aerosol®, ácidos silícicos de precipitación), silicatos de capas, alcoxisilanos, alcoxisilanos modificados. Con preferencia alcoxisilanos de la fórmula general  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , con  $R$  = resto orgánico), aquí con preferencia tetraetoxisilano (TEOS,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ) y alcoxisilanos modificados orgánicamente de la fórmula general  $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  (con  $n = 0-3$ ;  $R, R'$  = restos orgánicos).

20 Para los dos procedimientos-Bottom-Up de acuerdo con la invención son adecuados, en principio, todas las pre-fases de polímero, de policondensado o de poliaducto solubles en disolventes próticos polares (con preferencia mezclas de agua y un alcohol, aquí con preferencia etanol) (= polimeros) o bien pre-fases de copolímero, de cocondensado o de conducto, que se pueden reticular aquí y mezclas de ellos, por ejemplo monómeros para resinas de resorcina-formaldehído, epóxidos, aminas, poliésteres, poliimidadas o poliuretanos.

25 Con preferencia, se seleccionan monómeros o sus mezclas, que se polimerizan o bien se condensan a través del ajuste del valor-pH o de la temperatura en el mismo intervalo que la red inorgánica.

30 Son aditivos, además de catalizadores y, en el caso de polimerización radical, iniciadores radicales, todas las sustancias que elevan la capacidad de dispersión o la solubilidad de las partículas de polímeros orgánicos a través de enlaces físicos o químicos, por ejemplo también disolventes.

35 Los alcóxidos de silicio contenidos en la mezcla de la fórmula general  $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  con  $n = 0-3$ ;  $R, R'$  = resto orgánico) impiden una desmezcla de la fase que contiene carbono y silicática o bien forman grupos de enlaces entre las partículas orgánicas y la red inorgánica.

“Pre-fases de polímeros orgánicos o sus mezclas” designa, por lo tanto, todos los componentes, que son necesarios solamente para la configuración de una red de polímero en disolventes próticos polares.

40 Para los dos procedimientos-Top-Down de acuerdo con la invención son adecuadas, en principio, todas las partículas dispersables en disolventes próticos polares (con preferencia mezclas de agua y un alcohol, aquí con preferencia etanol) o partículas solubles que se pueden eliminar por oxidación con diámetros inferiores a 1 micrómetro. Algunos ejemplos de polimerizados orgánicos, policondensados (por ejemplo, resinas de resorcina-formaldehído) o poliaductos o bien copolimerizados, cocondensados o conductos son hidrocarburos, epóxidos, aminas, poliésteres, poliimidadas, poliuretanos, pero también biopolímeros como por ejemplo polisacáridos (harina, almidón de maíz, melaza, jarabe de remolacha azucarera). Ejemplos de rellenos inorgánicos de los poros, pero que se pueden eliminar por oxidación son carbonos como negros de carbón técnicos (negro de carbón colorante, negro de carbón conductor, negro de carbón de relleno), nanotubos de carbono, fullereno y polvo de grafito.

50 Aditivos son, además de catalizadores, todas las sustancias que elevan la capacidad de dispersión o la solubilidad de las partículas de polímeros orgánicos o bien de las partículas de carbono a través de enlaces físicos o químicos, por ejemplo también disolventes.

55 Los alcóxidos de silicio contenidos en la mezcla de la fórmula general  $R_n\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}$  con  $n = 0-3$ ;  $R, R'$  = resto orgánico) impiden una desmezcla de la fase que contiene carbono y silicática o bien forman grupos de enlaces entre las partículas orgánicas y la red inorgánica.

“Polímeros orgánicos o sus mezclas” designa, por lo tanto, todos los componentes, que son necesarios para la dispersión en disolventes próticos polares.

60 En el procedimiento según la invención se hacen reaccionar compuestos de silicio, por ejemplo alcóxidos de silicio de la fórmula general  $\text{Si}(\text{OR})_4$  o silicato potásico (después de la separación de los cationes a través de un intercambiador de iones) con agua en medio ácido o básico o bien en una dispersión de nanopartículas orgánicas o bien partículas de carbono y aditivos correspondientes y los compuestos de silicio son reaccionados con agua en un medio ácido o básico, en el que se mezcla a través de gelificación interrumpida por ultrasonido con partículas orgánicas o partículas de carbono (diámetro inferior a 1 micrómetro) y a continuación se prosigue la gelificación. Al término de la gelificación se seca el gel húmedo a 1 bar y se elimina la fase orgánica a continuación a través de

tratamiento térmico por encima de 300°C.

Ejemplo de realización 1:

5 Se disolvió resorcina en etanol y con agitación se mezcló con agua, formaldehído y una solución normal 0,1 de carbonato potásico en agua a 50°C y se agitó. Después de la refrigeración a 20°C se añadió igualmente con agitación tetraetoxisilano (TEOS), etanol, agua y una solución de hidróxido de amonio molar 0,05, se agitó brevemente y se llevó la mezcla en recipientes cerrados a 30°C a gelificación. Al término de la gelificación se colocó, el monolito formado durante 7 días en etanol y a continuación se secó a 1 bar de presión ambiente y 30°C. El xerogel obtenido se pirolizó ahora bajo atmósfera de gas protector (argón) a 550°C y a continuación se calentó en atmósfera que contenía oxígeno.

Ejemplo de realización 2:

15 Se mezcló tetraetoxisilano (TEOS) con etanol, agua y una solución de hidróxido de amonio al 0,05 molar y se llevó a reacción a 20°C. Tan pronto como la solución se volvió viscosa (comienzo de la gelificación), se expuso la solución de reacción a ultrasonido (alta intensidad) y mientras tanto se mezcló con una suspensión de negro de hollín técnico. Una vez realizada la dispersión de las partículas sobre la mezcla de reacción se prosiguió la gelificación a 30°C sin agitación en un recipiente cerrado. Al término de la gelificación se colocó el monolito formado durante 7 días en etanol y a continuación se secó a 1 bar de presión ambiente y 30°C. El xerogel obtenido se pirolizó ahora bajo atmósfera de gas protector (argón) a 550°C y a continuación a 550°C y se calentó en atmósfera que contenía oxígeno.

Ejemplo de realización 3:

25 Se hizo reaccionar neopentilglicol-diglicidiléter en etano bajo agitación con dietilentriamina a 50°C. A continuación se añadió 3-glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GLYMO) y se agitó la mezcla de reacción a 50°C. A la mezcla de reacción se añadieron después de la refrigeración agua y una solución de hidróxido de amonio 0,05 molar y se agitó a 30°C. Luego se añadió tetraetoxisilano (TEOS), se agitó todavía un poco y se llevó la mezcla en recipiente cerrado a 30°C a gelificación. Al término de la gelificación se colocó el monolito formado durante 7 días en etanol y a continuación se secó a 1 bar de presión ambiente y 30°C. El xerogel obtenido se pirolizó ahora bajo atmósfera de gas protector (argón) a 550°C y a continuación a 550°C y se calentó en atmósfera que contenía oxígeno.

Ejemplo de realización 4:

35 A una solución de hidroxipropilcelulosa en una mezcla de etanol/agua se añadieron tetraetoxisilano (TEOS) y una solución de hidróxido de amonio 0,05 molar y se llevó a reacción a 30°C, se agitó brevemente y se llevó la mezcla en recipiente cerrado a 30°C a gelificación. Al término de la gelificación se colocó el monolito formado durante 7 días en etanol y a continuación se secó a 1 bar de presión ambiente y 30°C. El xerogel obtenido se pirolizó ahora bajo atmósfera de gas protector a 550°C y a continuación a 550°C y se calentó en atmósfera que contenía oxígeno.

#### Lista de signos de referencia

- 45 1 Estructura de SiO<sub>2</sub>  
2 Componente orgánico o componente de carbono  
3 Proceso de combustión de los componentes orgánicos  
4 Poros o huecos remanentes obtenidos  
5 Componente remanente que contiene carbono

#### Literatura

- 50 [WO001998005591A1]  
 [EP0690023A2]  
 [DE3346180C2]  
 [WO2005068361]

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Xerogel de SiO<sub>2</sub> poroso, **caracterizado** porque presenta poros mayores que 50 nm, pero menores que 1000 nm, en particular menores que 500 nm, especialmente menores que 300 nm, en particular menores que 100 nm, tiene una densidad menor que 400 kg/m<sup>3</sup>, en particular menor que 290 kg/m<sup>3</sup>, especialmente menor que 200 kg/m<sup>3</sup>, la porción de carbono es inferior al 10 %, especialmente inferior al 5 % y la conductividad térmica a 900°C está por debajo de 0,060 W/m\*K, a 400°C está por debajo de 0,040 W/m\*K, a 200°C está por debajo de 0,030 W/m\*K.
- 5
- 2.- Xerogel de SiO<sub>2</sub> de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque presenta un módulo de elasticidad de al menos 5 MPa.
- 10
- 3.- Xerogel de SiO<sub>2</sub> de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque es térmicamente estable a largo plazo a temperaturas hasta 560°C (en atmósfera que contiene oxígeno).
- 4.- Xerogel de SiO<sub>2</sub> de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, **caracterizado** porque es un cuerpo sólido monolítico, un granulado o un polvo.
- 15
- 5.- Xerogel de SiO<sub>2</sub> de acuerdo con una de las reivindicaciones 1, 2, 3 ó 4, **caracterizado** porque la porción de fibras es inferior a 5 % en peso.
- 20
- 6.- Utilización de un xerogel de SiO<sub>2</sub> de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 como aislamiento térmico no combustible o no inflamable, transparente o traslúcido u opaco, como aislamiento térmico portante mecánicamente, soporte de catalizador, filtro, absorbedor, elemento de construcción ligera no combustible o no inflamable, transparente o traslúcido u opaco, dieléctrico para componentes electrónicos, como sistema de liberación controlada o rápida de fármaco, como capa para la protección de procesos de termodifusión, como molde de fundición, como soporte para moléculas de sensor en la instalación de detección, para el aislamiento acústico, para la regulación de la humedad o como material de la matriz para materiales compuestos.

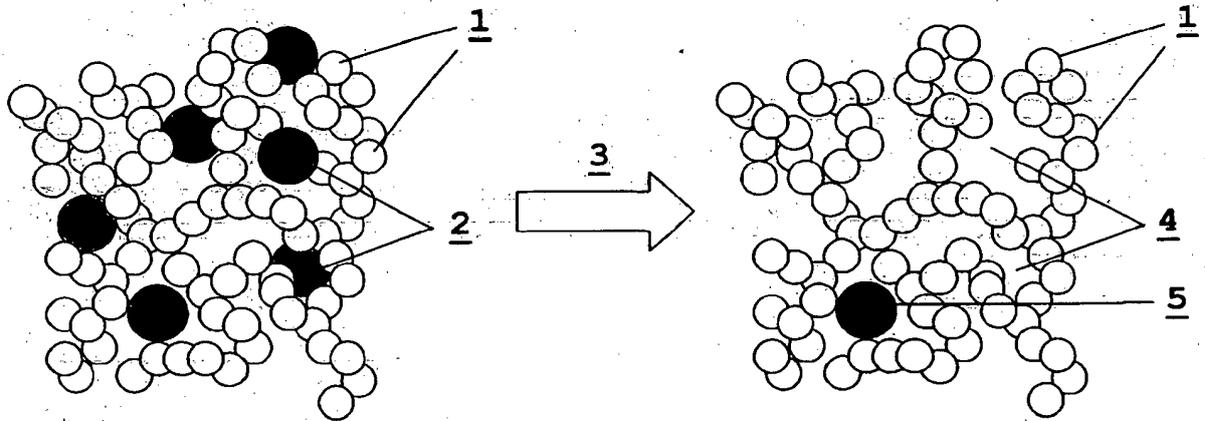


Figura 1

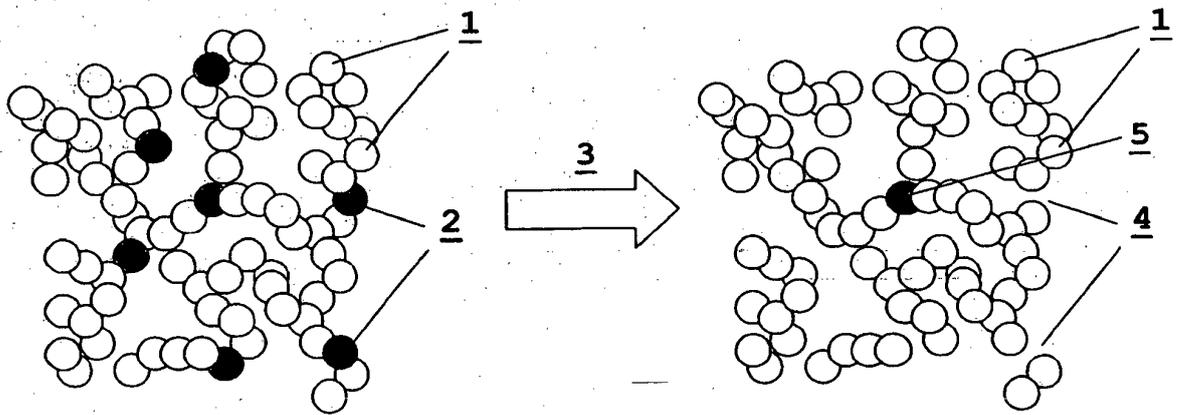


Figura 2

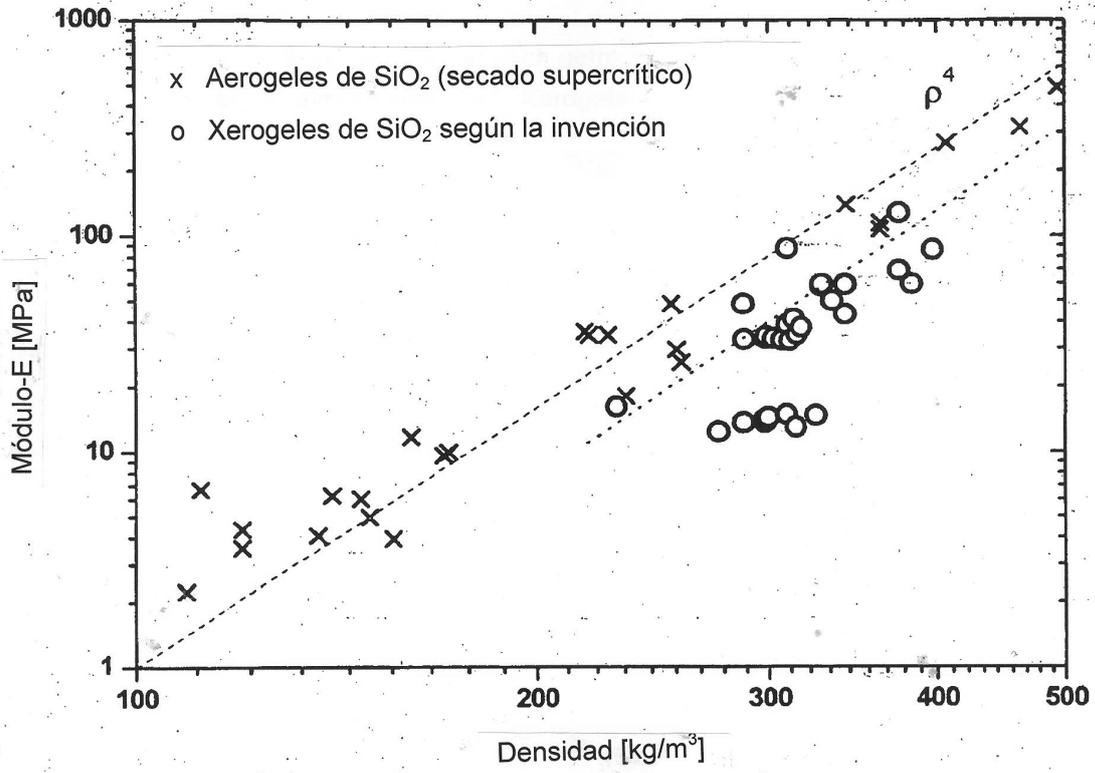


Figura 3

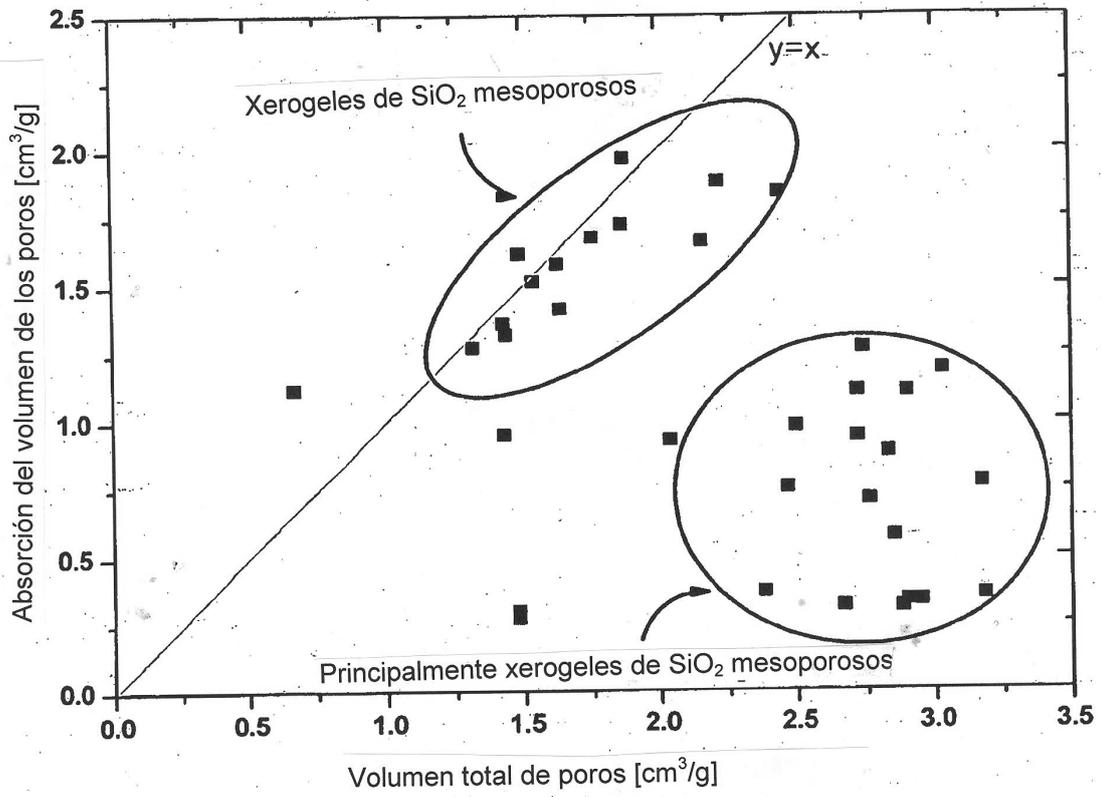


Figura 4