

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 063**

51 Int. Cl.:

B29C 39/14 (2006.01)
B29B 15/12 (2006.01)
B29C 39/16 (2006.01)
B29C 39/18 (2006.01)
B01J 13/00 (2006.01)
F16L 59/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2004 E 14182267 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2813338**

54 Título: **Procedimientos de producción de láminas de gel**

30 Prioridad:

24.06.2003 US 482359 P

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

23.02.2017

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 2 603 063 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

Procedimientos de producción de láminas de gel

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a la preparación de láminas de gel rellenas de disolvente de manera semi-continua. Dichas láminas de gel se usan en la fabricación de mantas de aerogel, materiales compuestos de aerogel, monolitos de aerogel y otros productos basados en aerogel.

Descripción de la técnica relacionada

- 10 Los aerogeles describen una clase de material basado en su estructura, concretamente, estructuras de célula abierta de baja densidad, áreas superficiales grandes (con frecuencia de 900 m²/g o más) y tamaños de poro de escala sub-nanométrica. Las tecnologías de extracción de fluidos supercríticos y subcríticos se usan comúnmente para extraer el fluido de las células frágiles del material. Se conoce una variedad de composiciones de aerogel diferentes y pueden ser orgánicas o inorgánicas. Los aerogeles inorgánicos generalmente están basados en alcóxidos metálicos e incluyen materiales tales como sílice, carburos y alúmina. Los aerogeles orgánicos incluyen, pero sin limitarse a, aerogeles de uretano, aerogeles de formaldehído de resorcinol y aerogeles de poliimida.

- 15 Los materiales de aerogel de baja densidad (0,01-0,3 g/cc) se consideran los mejores aislantes térmicos sólidos, mejores que las mejores espumas rígidas con conductividades térmicas de 10-15 mW/m-K y por debajo a 37,8 °C (100 °F) y presión atmosférica. Los aerogeles funcionan como aislantes térmicos principalmente por medio de minimización de la conducción (baja densidad, trayectoria sinuosa para la transferencia de calor a través de la nanoestructura del sólido), convección (los tamaños de poro muy pequeños minimizan la convección) y radiación (los dopantes de dispersión o absorción de IR se dispersan fácilmente por toda la matriz de aerogel). Dependiendo de la formulación, pueden funcionar bien a temperaturas criogénicas hasta 550 °C y por encima. Los materiales de aerogel también muestran muchas otras propiedades interesantes acústicas, ópticas, mecánicas y químicas que les convierten en abundantemente útiles.

- 25 Los materiales aislantes de baja densidad se han desarrollado para solucionar un número de problemas de aislamiento térmico en aplicaciones en las cuales el aislamiento nuclear experimenta fuerzas compresivas significativas. Por ejemplo, se han sometido los materiales poliméricos a formación de compuestos con microesferas de vidrio huecas para crear espumas sintácticas, que normalmente son materiales muy resistentes a la compresión y muy tenaces. Los materiales sintácticos también se conocen como aislantes para tuberías submarinas de petróleo y gas y equipos de soporte. Los materiales sintácticos son relativamente inflexibles y presentan una elevada conductividad térmica con respecto a los materiales compuestos de aerogel flexibles (matrices de aerogel reforzadas con fibra). Los aerogeles se pueden formar a partir de precursores de gel flexibles. Se pueden combinar fácilmente varias capas flexibles, incluyendo aerogeles reforzados con fibras flexibles, y se pueden conformar para dar lugar a pre-formas que cuando se comprimen mecánicamente a lo largo de uno o más ejes, proporcionan cuerpos compresivamente fuertes a lo largo de cualesquiera de esos ejes. Los cuerpos de aerogel que se comprimen de este modo exhiben valores de aislamiento térmico mucho mejores que las espumas sintácticas. Los procedimientos para producir estos materiales facilitan de forma rápida el uso a gran escala de estos materiales en tuberías de gas y petróleo submarinas y aislamiento externo.

- 40 Los procedimientos convencionales para la producción de lámina de gel y/o lámina de gel de material compuesto reforzado con fibras formados por medio de química de sol-gel descritos en la patente y en la literatura científica implican, de manera invariable, el colado por lotes. El colado por lotes se define en la presente memoria como la catálisis de un volumen completo de sol para inducir la gelificación simultáneamente por todo ese volumen. Las técnicas de gelificación se conocen bien por los expertos en la materia: ejemplos incluyen el ajuste del pH y/o temperatura de un sol de óxido metálico diluido hasta un punto en el que tiene lugar 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).

- 50 La patente de Estados Unidos Nº. 6.068.882 (Rye) divulga un ejemplo de un material compuesto de aerogel reforzado con fibras que se puede poner en práctica con las realizaciones de la presente invención. Los materiales precursores de material compuesto de aerogel preferidos usados en la presente invención son aquellos tales como Cryogel®, Pyrogel® o Spaceloft™ comercializados por Aspen Aerogels, Incorporated. La patente de Estados Unidos Nº. 5.306.555 (Ramamurthi y col.) divulga un material compuesto de matriz de aerogel de un aerogel bruto con fibras dispersadas dentro del aerogel en bruto y un procedimiento de preparación del material compuesto de matriz de aerogel.

- 55 El documento WO 00/10789 A1 divulga un aparato para el colado de geles en continuo y un procedimiento de colado de acrilamida u otros geles en continuo para su uso en la separación de proteínas, ácidos nucleicos u otros materiales biológicos.

El documento FR 2 441 789 A2 divulga un procedimiento de fabricación de mangas protectoras para un revestimiento de aislamiento térmico y un material termoestable reforzado y pre-conformado.

Sumario de la invención

5 La presente invención describe procedimientos de colado de solgel continuos que se han mejorado en gran medida con respecto a los procedimientos de colado de sol gel por lotes convencionales para láminas de gel, láminas de gel flexibles reforzadas con fibras y rollos de materiales de gel compuestos.

Más específicamente, la invención describe procedimientos para la combinación de forma semi-continua de una solución de baja viscosidad de un sol y un agente (catalizador térmico o catalizador químico) que induce la gelificación y la formación de una lámina de gel sobre un elemento móvil tal como una cinta transportadora con bordes que definen el volumen de la lámina de gel formada dispensando un sol catalizado a una tasa predeterminada eficaz para permitir que tenga lugar la gelificación sobre el elemento móvil. El sol incluye materiales inorgánicos, orgánicos o una combinación de materiales híbridos inorgánicos/orgánicos. Los materiales inorgánicos incluyen circonia, itria, hafnia, alúmina, titania, ceria y sílice, óxido de magnesio, óxido de calcio, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio y cualquier combinación de los anteriores. Los materiales orgánicos incluyen poliacrilatos, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliimidas, poli(alcohol de furfural), alcohol fenol furfúrico, formaldehídos de melamina, formaldehídos de resorcinol, formaldehído de cresol, formaldehído de fenol, dialdehído de poli(alcohol vinílico), policianuratos, poli(acrilamidas, varios epoxis, agar, agarosa y cualesquiera combinaciones de los anteriores. Incluso más específicamente, los procedimientos describen la formación de láminas de gel monolíticas o material compuesto de gel reforzado con fibras que tienen dos partes, concretamente fibras de refuerzo y una matriz de gel, en la que las fibras de refuerzo están en forma de una estructura fibrosa elástica (es decir, napa), preferentemente basada bien en poliéster termoplástico o bien en fibras de sílice, y más preferentemente en combinación con fibras cortas individuales distribuidas de manera aleatoria (microfibras) de forma semi-continua. La napa fibrosa o el material de esterilla se introducen sobre el elemento móvil para combinación con el sol catalizado antes de la gelificación.

25 Además, cuando se refuerza una matriz de gel por medio de un material de napa elástico, en particular una napa no tejida continua formada por fibras de denier muy bajo, el material compuesto resultante cuando se seca para dar lugar a un producto de aerogel o xerogel por medio de extracción con disolvente, mantiene propiedades térmicas similares para un xerogel o aerogel monolítico de forma mucho más fuerte y duradera. El diámetro de las fibras usadas está dentro del intervalo de 0,1-10.000 micrómetros. En algunos casos, se usan nanofibras dentro del intervalo de 0,001 a 100 micrómetros en el refuerzo del gel. Además de la napa de fibras, se pueden distribuir fibras rizadas por toda la estructura de gel.

Incluso más específicamente, los procedimientos describen procedimientos para formar materiales compuestos de gel de manera semi-continua por medio de la introducción de una zona de disipación de energía sobre el aparato de cinta transportadora móvil. La gelificación de sol catalizado se puede mejorar por medio de un procedimiento químico o de disipación de energía. Por ejemplo, se puede introducir un flujo controlado de radiación electromagnética (ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas), acústica (ultrasonidos) o en forma de partículas, a través de la anchura de un volumen de sol móvil presente en la cinta transportadora para inducir suficiente reticulación de los polímeros presentes dentro del sol con el fin de lograr un punto de gel. El flujo, el punto y el área de radiación se pueden controlar a lo largo del aparato transportador con el fin de lograr una tasa de colado optimizada y propiedades de gel deseables en el momento en el que una sección concreta de gel alcanza el final de la cinta transportadora. De esta forma, se pueden controlar las propiedades de gel de manera nueva hasta un grado no posible con los procedimientos de colado por lotes. Además, otro elemento móvil que rota en dirección opuesta al primer elemento móvil se puede usar para proporcionar la forma de la parte superior de las láminas de gel.

45 Todavía más específicamente, se puede formar un rollo de material compuesto de gel que se co-enrolla con una capa de flujo porosa que facilita la extracción de disolvente usando procedimientos de procesado con fluidos supercríticos, dejando poca huella, usando el procedimiento de la presente invención. Esto se consigue por medio de infusión de una cantidad predeterminada de un sol catalizado en una preforma enrollada, co-enrollada con una capa espaciadora impermeable, sometiendo a gelificación el rollo sometido a infusión, seguido de des-enrollado del artículo compuesto de gel, retirando la capa impermeable, y re-enrollando el material compuesto de gel flexible de cuerpo incompletamente envejecido con una capa espaciadora porosa. El procedimiento descrito en la presente invención proporciona una gran ventaja en la mejora de la tasa de producción de los materiales compuestos de gel en un área tan reducida como resulte posible.

55 Todavía más específicamente, se describe un procedimiento para producir láminas de gel de manera continua, en el que las láminas de gel se producen por uno cualquiera de los procedimientos anteriormente mencionados y se enrollan para dar lugar a una pluralidad de capas. Esta es una forma nueva y eficaz de producir láminas de gel para operaciones de secado eficaces. En otra característica, se co-enrolla un material espaciador opcional con láminas de gel. Dicho material espaciador puede ser de naturaleza permeable o impermeable. Dependiendo de la permeabilidad del material espaciador, se puede obtener un patrón de flujo favorable en un secado posterior. El material espaciador también proporciona trayectoria de flujo para la silación posterior (envejecimiento) de los fluidos con el fin de que pasen fácilmente a través del mismo. En el secado, contribuyen además a comprobar las

trayectorias de flujo que reducen de manera eficaz el espesor de lámina de gel objeto de extracción en la dirección radial.

Estas y otras realizaciones adicionales de la presente invención se describen con más detalle a continuación. Las ventajas de los procedimientos descritos en la presente invención para el procesamiento de láminas compuestas monolíticas y reforzadas con fibras de forma semi-continua con respecto a los procedimientos anteriormente descritos son muchas. Por ejemplo, los artículos de gel se pueden conformar de manera semi-continua cuando todos los componentes se alimentan al interior del aparato a la tasa apropiada. De este modo, se pueden conformar volúmenes grandes de material en un área de producción pequeña con colado por lotes tradicional que requiere moldes que se deben llenar y dejar sedimentar para el envejecimiento, antes de la extracción de disolvente para preparar los materiales de aerogel o xerogel. Se conforman de manera sencilla láminas continuas muy largas de material de gel flexible y reforzado con fibras usando los procedimientos de la presente invención, debido a que el colado combinado y el procesamiento de enrollado permiten la re-utilización de una superficie de moldeo individual de forma continua dentro de un área de producción pequeña. Cuando se cueban por lotes los rollos de gel seguido de procesamiento rollo-a-rollo para colocar las capas de flujo porosas entre las capas de material de gel, se disminuye la huella de producción incluso más, aumentando la capacidad de producción y reduciendo potencialmente los costes de producción con respecto al colado por lotes de láminas planas.

Las realizaciones de la invención son las siguientes:

1. Un procedimiento para fabricar láminas de gel, que comprende las etapas de:

proporcionar una cantidad de material de guata fibroso;
enrollar la cantidad de material de guata fibroso en una preforma de rollo-fibra (60) que tiene una pluralidad de capas fibrosas;
infundir una cantidad de sol catalizado (62) que comprende un precursor de gel y un disolvente en el interior de la preforma de rollo-fibra (60);
someter a gelificación el sol catalizado en la preforma de rollo-fibra para formar un rollo de lámina de gel; y retirar el disolvente de la lámina de gel.

Realizaciones adicionales de la invención también son las siguientes:

2. El procedimiento de la cláusula 1 que además comprende introducir una cantidad de material impermeable (65) para separar la cantidad de material de guata fibroso antes de enrollar la cantidad de material de guata fibroso en una preforma de rollo-fibra.

3. El procedimiento de la cláusula 1, en el que el sol catalizado comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos, materiales orgánicos, y una combinación de materiales inorgánicos y materiales orgánicos.

4. El procedimiento de la cláusula 1, en el que el material de guata fibroso comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos, materiales orgánicos, y una combinación de materiales inorgánicos y materiales orgánicos.

5. El procedimiento de la cláusula 2 o 3, en el que los materiales inorgánicos están seleccionados entre el grupo que consiste en circonia, itria, hafnia, alúmina, titania, ceria y sílice, óxido de magnesio, óxido de calcio, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio y sus combinaciones.

6. El procedimiento de la cláusula 2 o 3, en el que los materiales inorgánicos están seleccionados entre el grupo que consiste en poliácridatos, poliolefinas, poliestirenos, poliácilonitrilos, poliuretanos, poliimidas, poli(alcohol de furfural), alcohol fenol furfurílico, formaldehídos de melamina, formaldehídos de resorcinol, formaldehído de cresol, formaldehído de fenol, dialdehído de poli(alcohol vinílico), policianuratos, poliácridamidas, diversos epóxidos, agar y agarosa y sus combinaciones.

7. El procedimiento de la cláusula 1, en el que los materiales de guata fibrosos incluyen fibras que tienen un diámetro dentro de un intervalo de 0,1 μm a 10.000 μm o dentro de un intervalo de 0,001 μm a 10 μm .

8. El procedimiento de la cláusula 1, que además comprende la etapa de:

distribuir fibras rizadas por todo el material de gel.

9. El procedimiento de la cláusula 1, en el que la gelificación del sol catalizado se mejora por medio de un procedimiento seleccionado entre el grupo que consiste en (a) un procedimiento químico, y (b) disipar una cantidad predeterminada de energía a partir de una fuente de energía en el interior del sol.

10. El procedimiento de la cláusula 2, en el que el material impermeable está formado por una lámina flexible.

11. Un procedimiento para preparar láminas de gel, que comprende las etapas de:

dispensar un sol catalizado sobre un elemento móvil en forma de lámina continua;
enrollar la lámina dispensada en una pluralidad de capas; someter a gelificación el sol catalizado; y retirar un disolvente de la lámina de gel.

12. El procedimiento de la cláusula 11, que además comprende la etapa de:

proporcionar una capa espaciadora entre cualesquiera dos capas predeterminadas de la lámina continua.

13. El procedimiento de la cláusula 12, en el que la capa espaciadora es permeable o impermeable.
 14. El procedimiento de la cláusula 13, en el que la capa espaciadora permeable es eficaz para proporcionar patrones de flujo radial junto con un procedimiento de secado o en el que la capa espaciadora impermeable es eficaz para proporcionar un patrón de flujo axial junto con un procedimiento de secado.
 15. El procedimiento de la cláusula 1, en el que la infusión del sol catalizado se lleva a cabo en un recipiente.
 16. El procedimiento de la cláusula 2, en el que la retirada de material impermeable se lleva a cabo por medio de desenrollado.
 17. El procedimiento de la cláusula 1 o 2, que además comprende la etapa de secado del rollo de lámina de gel.

Breve descripción de las figuras

- La Figura 1 ilustra un procedimiento para producir láminas de gel reforzadas con fibras usando una cinta transportadora contra-rotatoria.
 La Figura 2 ilustra un procedimiento para producir láminas de gel reforzadas con fibras usando una cinta transportadora rotatoria individual.
 La Figura 3 ilustra un procedimiento para producir láminas de gel reforzadas con fibras usando una cinta transportadora contra-rotatoria con corte adicional.
 La Figura 4 ilustra un procedimiento para producir láminas de gel reforzadas con fibra usando una cinta transportadora rotatoria individual con corte adicional.
 La Figura 5 ilustra el diagrama de flujo general de mezcla catalizador-sol antes del colado.
 La Figura 6 ilustra una realización adicional con suministro del sol catalizado a un rollo preconformado que incluye las capas espaciadoras.
 La Figura 7 ilustra una realización adicional para producir una lámina de gel por medio de inducción de una zona de gelificación. La Figura 8 ilustra una realización adicional para producir láminas de gel con una o más capas espaciadoras.

Descripción detallada de la invención

- Las invenciones descritas en la presente memoria están destinadas a producir un monolito de gel nanoestructurado relleno con disolvente y materiales de lámina compuesta de manta flexible. Estos materiales proporcionan cuerpos de aerogel nanoporosos una vez que se han extraído todos los disolventes de fase móvil usando extracción con disolvente hipercrítica (secado con fluidos supercríticos). Por ejemplo, los procedimientos descritos en la presente invención ofrecen capacidades de producción significativamente mejores para formar láminas de gel monolíticas o artículos compuestos de gel enrollados en un factor de forma que facilita la retirada de disolvente en un procedimiento posterior de extracción con fluidos supercríticos. El primer procedimiento destaca un sistema basado en cinta transportadora que utiliza el suministro de una mezcla de sol catalizada y de baja viscosidad en un extremo y un sistema para cortar y transportar las láminas monolíticas formadas (definido únicamente en la presente memoria como matriz sólida polimérica o cerámica, sin fibras añadidas) de material de gel relleno de disolvente al interior de un sistema para el tratamiento químico posterior. El segundo procedimiento describe un sistema basado en cinta transportadora que utiliza un suministro de una mezcla de sol catalizada de baja viscosidad en un extremo y un sistema para cortar y transportar las láminas compuestas de gel reforzado con fibras rellenas de disolvente al interior de un sistema de enrollado (con y sin capa de flujo separadora porosa) para producir un factor de forma listo para el tratamiento posterior antes de la extracción con fluidos supercríticos. El tercer procedimiento describe un procedimiento directo de transferencia rollo-a-rollo entre dos recipientes en el cual el primero alberga una reacción directa de "gel en un rollo" seguido de des-enrollado y re-enrollado del gel con una capa de flujo separadora porosa para preparar un factor de forma para el tratamiento posterior antes de la extracción supercrítica. Se pueden usar los tres procedimientos junto con procedimientos de suministro de energía controlados para facilitar el tiempo de gelificación y la resistencia de los cuerpos verdes formados. Se puede usar energía en forma de ultrasonidos, calor y varias formas de radiación, para inducir la gelificación a partir de una mezcla de sol preparada además de los procedimientos clásicos de catálisis química (tales como un cambio de pH desde un pH estable de sol hasta otro que facilite la gelificación).

- Los materiales de matriz descritos en la presente invención, del mejor modo posible, proceden del procesado de sol-gel, preferentemente formados por polímeros (inorgánicos, orgánicos y/o híbridos inorgánicos/orgánicos) que definen una estructura con poros muy pequeños (del orden de mil millonésima parte de metro). Los materiales fibrosos añadidos al punto de gelificación polimérico refuerzan los materiales de matriz descritos en la presente invención. Preferentemente, el refuerzo de fibras preferido es una estructura fibrosa elástica (napa o red), pero también puede incluir microfibras cortas orientadas de forma aleatoria individuales, y fibras tejidas y no tejidas. Más particularmente, los refuerzos de fibras preferidas están basados en fibras orgánicas (por ejemplo, poliéster termoplástico, carbono de alta resistencia, aramida, polietileno orientado de alta resistencia), fibras inorgánicas de baja temperatura (varios vidrios de óxido metálico tal como vidrio-E) o fibras refractarias (por ejemplo, sílice, alúmina, fosfato de aluminio, aluminosilicato, etc.). El espesor o diámetro de la fibra usada en las realizaciones de la presente invención está dentro del intervalo de 0,1 a 10.000 micrómetros, y preferentemente dentro del intervalo de 0,1 a 100 micrómetros. En otra realización preferida, se usan fibras de nanoestructura de realización preferida tan pequeñas como 0,001 micrómetros, para reforzar el gel. Ejemplos típicos incluyen nanofibras de carbono y nanotubos de carbono con diámetros tan pequeños como 0,001 micrómetros. Las láminas de gel rellenas de disolvente que combinan un sólido cerámico (por ejemplo, sílice) y una fase de disolvente móvil (por ejemplo, etanol) se pueden

formar sobre una cinta transportadora por medio de inyección continua de una fase de catalizador en una fase de sol y dispersando la mezcla catalizada sobre una cinta transportadora móvil. Dichos materiales encuentran uso en el aislamiento de ventanas, tales como ventanas de doble vidrio en edificios. Debido a que normalmente estos materiales de gel son tenaces e inflexibles, están formados por un material de matriz polimérica reticulada o cerámica con disolvente intercalado (disolvente de gel) en ausencia de refuerzo de fibras, es necesario manipularlos tal y como se moldean, si se cuelan de forma continua. Si la cinta transportada tiene bordes moldeados que conservan el volumen, entonces se puede colar directamente el gel sobre la superficie de la cinta transportadora. Si la cinta transportadora tiene moldes colocados sobre ella, entonces los volúmenes del molde se pueden llenar de forma continua con sol recién catalizado.

Materiales apropiados para la conformación de aerogeles inorgánicos son óxidos de la mayoría de metales que pueden formar óxidos, tales como silicio, aluminio, titanio, circonio, hafnio, itrio, vanadio y similares. Se prefieren particularmente los geles formados principalmente a partir de disoluciones de alcohol de ésteres de silicato hidrolizados debido a su sencilla disponibilidad y bajo coste (alcogel). Los aerogeles orgánicos se pueden preparar a partir de poliácridatos, poliestirenos, poliácridonitrilos, poliuretanos, poliimidas, poli(alcohol de furfural), alcohol fenol furfúrico, formaldehídos de melamina, formaldehído de resorcinol, formaldehído de cresol, formaldehído de fenol, dialdehído de poli(alcohol vinílico), policianuratos, poliácridamidas, epoxis varios, agar, agarosa y similares (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 procedimientos de la presente invención, se utiliza la disipación de energía a través de una parte del volumen de sol en una ubicación específica de un aparato de cinta transportadora utilizado para el colado del gel. Por medio del control del área de sol catalizado que queda expuesta al calor o al flujo específico de radiación (por ejemplo, ultrasonidos, rayo-X, haz de electrones, ultravioleta, visible, infrarrojo, microondas, rayos gamma), se puede inducir un fenómeno de gelificación en un punto dado de un aparato de cinta transportadora. Resulta ventajoso controlar el tiempo de punto de gelificación con respecto a la velocidad de la cinta transportadora, de manera que el material tenga un tiempo apropiado para el envejecimiento y el fortalecimiento antes de cualquier manipulación mecánica al final del aparato de cinta transportadora. Aunque la difusión de las cadenas poliméricas y el posterior crecimiento de la red sólida se ralentizan de forma significativa dentro de la estructura viscosa del gel tras el punto de gelificación, el mantenimiento del líquido de gel original (licor madre) durante un período de tiempo después de la gelificación resulta esencial para obtener un aerogel que tenga las mejores propiedades térmicas y mecánicas. Este período de tiempo en el que el gel experimenta "envejecimiento" sin alteración se denomina "sinéresis". Las condiciones de sinéresis (tiempo, temperatura, pH, concentración de sólidos) son importantes para la calidad del producto de aerogel.

Los geles son una clase de materiales formados por medio de arrastre de una fase móvil de disolvente intersticial dentro de los poros de la estructura sólida. Las estructuras sólidas pueden estar formadas por materiales poliméricos inorgánicos, orgánicos o híbridos inorgánicos/orgánicos que desarrollan una morfología de poro en relación directa con el procedimiento de gelificación, interacciones de disolvente-polímero, tasa de polimerización y reticulación, contenido de sólidos, contenido de catalizador, temperatura y número de otros factores. Es preferible que los materiales de gel estén formados a partir de materiales de precursor, incluyendo diversos materiales de refuerzo de fibras que confieren flexibilidad al material compuesto formado, de forma semi-continua, en forma de láminas o rollos de láminas tales que sea posible retirar la fase de disolvente intersticial de forma sencilla por medio de extracción con fluidos supercríticos para preparar un material de aerogel. Manteniendo la fase de disolvente por encima de la temperatura y presión críticas durante todo, o como mínimo al final de, el procedimiento de extracción de disolvente, no se aprecian las fuerzas capilares fuertes generadas por medio de evaporación de líquidos a partir de los poros muy pequeños que provocan la contracción y el colapso de los mismos. Normalmente, los aerogeles tienen densidades aparentes bajas (de 0,15 g/cm³ o menos, preferentemente de alrededor de 0,03 a 0,3 g/cm³), áreas superficiales muy elevadas (generalmente de 300 a 1.000 m²/g y más, preferentemente de 700 a 1000 m²/g), porosidad elevada (90 % y más, preferentemente más de un 95 %) y volumen de poro relativamente grande (3 ml/g, preferentemente de 3,5 ml/g y más). La combinación de estas propiedades en una estructura amorfa proporciona los valores más bajos de conductividad térmica (de 9 a 16 mW/m-K a 37 °C y 101 kPa (1 atmósfera) de presión) para cualquier contenido de material sólido.

Los procedimientos de colado del material de gel compuesto y monolítico descritos en la presente invención comprenden tres fases distintas. La primera es la mezcla de todos los componentes constitutivos (precursor sólido, dopantes, aditivos) en un sol de baja viscosidad que se puede dispensar de forma continua. La segunda implica dispensar el sol mezclado sobre un molde de cinta transportadora móvil que también puede tener una cinta transportadora superior contra-rotatoria sincronizada para formar una superficie superior moldeada. La segunda fase puede incluir también la introducción de calor o radiación al sol que todavía no ha formado gel dentro de un área definida del aparato móvil de cinta transportadora bien para inducir la gelificación o bien para modificar las propiedades del gel tal como módulo de gel, resistencia de tracción o densidad. La tercera fase del procedimiento de la invención implica cortar el gel y transportar las láminas de gel monolíticas hasta un área de pos-procesado o co-enrollar un material compuesto de gel reforzado con fibras flexibles con una capa de flujo poroso y flexible para generar un factor de forma del material particularmente preferido. Los rollos formados de material compuesto de gel y capa de flujo se someten particularmente a retirada de disolvente intersticial usando procedimientos de procesamiento supercrítico. Un ejemplo de procedimiento preferido de colado de gel se muestra en la Figura 1, que utiliza un procedimiento de sol-gel catalizado por vía química en combinación con un aparato móvil de cinta transportadora

con capacidad de moldeo con rotación en sentido contrario. Se puede enrollar mecánicamente el material compuesto de gel nanoporoso reforzado con fibras, con o sin una capa de flujo porosa, como se muestra en la Figura 1. La Figura 2 muestra el mismo procedimiento que utiliza una cinta transportadora móvil con únicamente una superficie de moldeo individual (una cinta transportadora inferior que rota de manera continua con lados moldeados). La Figura 3 muestra la manera de formar láminas de gel monolíticas, formadas a partir de un sol polimérico (sin estructuras de refuerzo de fibras añadidas), de forma continua por medio de deposición de una solución de sol catalizada sobre una cinta transportadora móvil, y el Ejemplo 4 ilustra el mismo procedimiento excepto que se muestra una estrategia de moldeo de cinta transportadora contra-rotatoria. Los soles utilizados en la presente invención se mezclan y se preparan, con frecuencia por medio de co-mezcla con un catalizador químico, antes de la deposición sobre una cinta transportadora móvil como se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 5. Una realización relacionada pero alternativa del procedimiento de la presente invención se muestra en la Figura 6, en el que se infiltran una fibra y un rollo de preforma de capa separadora con un sol, y posteriormente tiene lugar la gelificación inicial, se desenrolla para separar el material compuesto de gel de la capa impermeable y posteriormente se vuelve a enrollar con una capa permeable para preparar el procesado químico posterior.

La matriz de gel de los materiales precursores preferidos para la presente invención puede ser orgánicos, inorgánicos o una de sus mezclas. Se pueden catalizar los soles para inducir gelificación por medio de procedimientos conocidos por los expertos en la materia: ejemplos incluyen el ajuste de pH y/o temperatura de un sol de óxido metálico diluido hasta un punto en el que tenga lugar 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 apropiados 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 similares. Se prefieren particularmente los geles formados principalmente a partir de disoluciones de alcohol de ésteres de silicato hidrolizados debido a su fácil disponibilidad y bajo coste (alcogel).

Los expertos en la materia también conocen que los aerogeles orgánicos se pueden preparar a partir de materiales poliméricos orgánicos que incluyen poliácridatos, poliestirenos, poliácilonitrilos, poliuretanos, poliamidas, EDPD y/o disoluciones de caucho de polibutadieno, poliimidas, poli(alcohol de furfural), alcohol fenol furfúrico, formaldehídos de melamina, formaldehídos de resorcinol, formaldehído de cresol, formaldehído de fenol, dialdehído de poli(alcohol vinílico), policianuratos, poliácridamidas, varios epoxis, agar, agarosa y similares (véase por ejemplo, C. S. Ashley, C. J. Brinker y D. M. Smith, *Journal of Non-Crystalline Solids*, volumen 285, 2001).

Se pueden usar varias formas de fuentes de radiación electromagnética, acústica o de partículas para inducir la gelificación de materiales de precursor de sol sobre el aparato móvil de cinta transportadora. La literatura contiene un número de ejemplos en los cuales se puede exponer un material de sol a calor, energía de ultrasonidos, luz ultravioleta, radiación gamma, radiación de haz de electrones y similares para inducir la gelificación. El uso de la disipación de energía (calor, acústica, radiación) en una zona fija del aparato de cinta transportadora, de forma que una combinación móvil de sol interaccione con un flujo de energía controlada durante un período de tiempo, resulta ventajoso para controlar las propiedades del gel así como el material de aerogel o xerogel seco. Este procedimiento se ilustra en la Figura 7.

En general, la ruta sintética principal para la formación de un aerogel inorgánico es la hidrólisis y condensación de un alcóxido de metal apropiado. La mayoría de los alcóxidos de metal apropiados son los que tienen aproximadamente de 1 a 6 átomos de carbono, de 1-4 átomos de carbono, en cada grupo alquilo. Ejemplos específicos de dichos compuestos incluyen tetraetoxisilano (TEOS), tetrametoxisilano (TMOS), tetra-n-propoxisilano, isopropóxido de aluminio, sec-butoxido de aluminio, isopropóxido de cerio, terc-butoxido de hafnio, isopropóxidos de aluminio y magnesio, isopropóxido de itrio, isopropóxido de titanio, isopropóxido de circonio y similares. En el caso de los precursores de sílice, estos materiales se pueden hidrolizar parcialmente y estabilizar a un pH en forma de polímeros de ésteres de poli(ácido silícico) tal como polidietoxisiloxano. Estos materiales se encuentran disponibles comercialmente en solución de alcohol. Los precursores de sílice pre-polimerizados son especialmente preferidos para el procesado de materiales de gel descritos en la presente invención. La inducción de la gelificación de soles de óxidos metálicos en disoluciones de alcohol se denomina el procedimiento de alcogel en la presente divulgación.

Los expertos en la materia comprenderán que los materiales de gel formados usando el procedimiento de sol-gel pueden proceder de una amplia variedad de especies que forman óxidos metálicos u otros polímeros. También se sabe que los soles se pueden impurificar con sólidos (agentes de opacidad de IR, retardadores de sinterización, microfibras) que influyen en las propiedades físicas y mecánicas del producto de gel. En general, las cantidades apropiadas de dichos dopantes varían de un 1 a un 40 % en peso del material compuesto terminado, preferentemente de un 2 a un 30 % usando los procedimientos de colado de la presente invención.

Las variables principales del procedimiento de formación de aerogel inorgánico incluyen el tipo de alcóxido, pH de solución, y proporción de alcóxido/alcohol/agua. El control de las variables puede permitir el control del crecimiento y agregación de las especies de la matriz durante toda la transición desde el estado de "sol" hasta el estado de "gel". Aunque las propiedades de los aerogeles resultantes se ven fuertemente afectadas por el pH de la solución de precursor y la proporción molar de los reaccionantes, se puede usar cualquier proporción molar que permita la gelificaciones en la presente invención.

En general, el disolvente puede ser un alcohol inferior, es decir, un alcohol que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente de 2 a 4, aunque se pueden usar otros líquidos como se sabe en la técnica. Ejemplos de otros líquidos útiles incluyen, pero no de forma limitativa: acetato de etilo, acetoacetato de etilo, acetona, diclorometano y similares.

- 5 Por motivos de conveniencia, se usan la ruta de alcogel que forma los geles de sílice inorgánicos y los materiales compuestos a continuación para ilustrar el modo de creación de los precursores utilizados por la invención, aunque no se pretende que limite la presente invención a ningún tipo específico de gel. La invención es aplicable a otras composiciones de gel.

10 Alternativamente, se pueden utilizar otros procedimientos de inducción de gel y preparación de soles para preparar un objeto de gel de precursor usando los procedimientos de procesamiento de la presente invención, pero se prefieren los enfoques químicos que permitan la obtención de los mejores artículos térmicamente aislantes y/o con densidad más baja. Por ejemplo, se puede neutralizar un precursor de óxido metálico básico, soluble en agua, por medio de un ácido acuoso de forma continua, depositado sobre una cinta transportadora móvil tal como las Figuras 1 y 2, y se puede inducir la preparación de un hidrogel sobre la cinta transportadora. Se ha usado ampliamente silicato de sodio como precursor de hidrogel. Se pueden retirar los sub-productos de sal del precursor de ácido silícico por medio de intercambio iónico y/o lavando los geles posteriormente formados con agua tras la formación y la manipulación mecánica del gel.

20 Tras la identificación del material de gel a preparar usando los procedimientos de la presente invención, se prepara una solución apropiada de alcohol-alcóxido metálico. La preparación de las disoluciones de formación de aerogel se conoce bien en la técnica. Véase, por ejemplo, S. J. Teichner y col., *Inorganic Oxide Aerogel*, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 5, 1976, pp 245-273, y L.D. LeMay, y col., *Low-Density Microcellular Materials*, *MRS Bulletin*, Vol. 15, 1990, p. 19. Para producir monolitos de gel de sílice y materiales compuestos de gel de sílice que contienen refuerzo de fibras útiles en la fabricación de materiales de aerogel de sílice, normalmente los ingredientes preferidos son tetraetoxisilano (TEOS), agua y etanol (EtOH). La proporción preferida de TEOS con respecto a agua es de 0,2-0,5:1, la proporción preferida de TEOS con respecto a EtOH es de 0,02-0,5:1 y el pH preferido es de 2 a 9. El pH natural de una solución de los ingredientes es de aproximadamente 5. Aunque se puede usar cualquier ácido para obtener una solución de pH bajo, en realidad HCl, H₂SO₄ o HF son los ácidos preferidos. Para generar un pH elevado, NH₄OH es la base preferida.

30 Para los fines de la presente patente, se define una napa elástica como un material fibroso que muestra las propiedades de volumen y cierta resiliencia (con o sin la recuperación completa de volumen). La forma preferida es una red suave de este material. El uso de un material de refuerzo de napa elástica minimiza el volumen de aerogel no soportado al tiempo que evita la degradación sustancial del rendimiento térmico del aerogel. Preferentemente, napa se refiere a capas o láminas de un material fibroso, comúnmente usado para el revestimiento de edredones o para relleno o envasado o como manta de aislamiento térmico.

35 Los materiales de napa que tienen cierta resistencia a la tracción son ventajosos para la introducción en el sistema de colado de cinta transportadora, pero no son necesarios. Se pueden utilizar mecanismos de transferencia de carga en el procedimiento para introducir materiales de napa delicados en la región de la cinta transportadora antes de la infiltración con el flujo de sol preparado.

40 Los materiales fibrosos apropiados para la formación por un lado de napa elástica y por otro, de capas de fortalecimiento de tracción con orientación x-y, incluyen cualquier material de formación de fibras. Materiales particularmente apropiados incluyen: fibra de vidrio, cuarzo, poliéster (PET), polietileno, polipropileno, polibencimidazol (PBI), polifenilbenzo-bisoxazol (PBO), poliétereter cetona (PEKK), poliarilato, poliácido, politetrafluoroetileno (PTFE), poli-metafenileno diamina (Nomex), poliparafeñileno tereftalamida (Kevlar), polietileno de peso molecular ultra elevado (UH-MWPE), por ejemplo Spectra TM, resinas de novoloide (Kynol), poliácridonitrilo (PAN), PAN/carbono, y fibras de carbono.

50 La Figura 1 ilustra un procedimiento que produce láminas de gel reforzadas con fibras de manera continua o semicontinua que utiliza un sistema de mezcla de catalizador y dispensado de sol y un aparato de moldeo de cinta transportadora contra-rotatoria. Se pueden producir las láminas compuestas de gel en forma enrollada si se enrolla mecánicamente al final de la cinta transportadora. Los números de la figura interna corresponden a lo siguiente: 11 es una solución estable de precursor de sol, 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 del sistema de mezcla de fluido en el que se ha mezclado el sol de manera homogénea con el catalizador, 16 es un dispositivo raspador/lubricación (opcional), 17 es un material fibroso de napa (puede venir en láminas discretas o rollos que se alimentan en el conjunto), 18 indica dos conjuntos de cinta transportadora que rotan en sentido contrario que forman superficies de moldeo a lo largo de la longitud en la cual tiene lugar la gelificación antes del conjunto de enrollado indicado por 19.

La Figura 2 ilustra un procedimiento que produce láminas de gel reforzadas de manera continua o semicontinua que utiliza un sistema de mezcla de catalizador y dispensado de sol y un aparato de moldeo de cinta transportadora individual. Se pueden producir las láminas compuestas de gel en forma enrollada si se enrolla mecánicamente al

final de la cinta transportadora. Los números de figura internos corresponden a los siguientes: 21 es una solución estable de precursor de sol, 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 del sistema de mezcla de fluidos en el que se ha mezclado el sol de manera homogénea con el catalizador, 26 es un dispositivo raspador/lubricante (opcional), 27 es un material de napa fibroso (puede venir en láminas discretas o rollos que se alimentan al interior del conjunto), 28 indica un conjunto de cinta transportadora que forma una superficie de moldeo a lo largo de la longitud cuya gelificación tiene lugar antes del conjunto de enrollado indicado por 29.

La Figura 3 ilustra un procedimiento que produce láminas de gel de manera continua o semi-continua utilizando un sistema de mezcla de catalizador y dispensado de sol y un aparato de moldeo de cinta transportadora contrarrotatoria. Los números internos de la figura corresponden a los siguientes: 30 es una solución estable de precursor de sol, 31 es un catalizador para inducir la formación del gel del sol cuando se añade en una cantidad apropiada en condiciones controladas, 32 indica las posiciones de control de flujo, 33 es un mezclador estático, 34 y 35 son dos conjuntos de cinta transportadora que rotan en sentido contrario que forman superficies de moldeo a lo largo de la longitud en la cual tiene lugar la gelificación antes del conjunto de corte de las láminas de gel indicado por medio de 36. Posteriormente, las láminas de gel discretas (37) se encuentran listas para el procesamiento posterior.

La Figura 4 ilustra un procedimiento que produce láminas de gel de forma continua o semi-continua que utiliza un sistema de mezcla de catalizador y dispensado de sol y un aparato de moldeo de cinta transportadora. Los números internos de la figura son los siguientes: 40 es una solución estable de precursor de sol, 41 es un catalizador para inducir la gelificación del sol cuando se añade en 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 conjunto de corte de la lámina de gel indicado por 45. Posteriormente, las láminas de gel discretas (46) se encuentran listas para el procesamiento.

La Figura 5 ilustra el diagrama de flujo general para la mezcla de un sol y un catalizador en una zona de mezcla antes del colado (deposición) a una velocidad controlada sobre un aparato de cinta transportadora de manera continua.

La Figura 6 ilustra un procedimiento de colado alternativo que implica un rollo (60) de pre-forma de capa separadora y fibra en un recipiente (61) que se infiltra con un sol (62), y una vez que tiene lugar la gelificación inicial (63), se desenrolla (64) para separar el material compuesto de gel de la capa impermeable (65) y posteriormente se re-enrolla con una capa permeable (66) para formar un rollo (67) de material compuesto de gel/capa de flujo con el fin de preparar para el procesamiento químico posterior. Alternativamente, el rollo de pre-forma infiltrado con gel se puede secar directamente con la capa separada presente en el mismo y se puede desenrollar.

La Figura 7 ilustra un procedimiento que produce láminas de gel reforzadas con fibras de manera continua o semi-continua utilizando un sistema de dispensado de sol y un aparato individual de moldeo y cinta transportadora. Se induce la gelificación en una zona diseñada del aparato de cinta transportadora por medio de la exposición del sol a calor o radiación. Los números internos de la figura corresponden a los siguientes: 70 es una solución estable de precursor de sol, 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 del sistema de mezcla de fluidos en el que se ha mezclado el sol de manera homogénea con el catalizador, 75 es un material fibroso de napa (puede venir en láminas discretas o rollos que se alimentan al conjunto), 76 es un dispositivo que disipa energía en el sol o gel con el fin de modificar sus propiedades (por ejemplo, inducir la reticulación), 77 indica un conjunto de cinta transportadora que forma una superficie de moldeo a lo largo de cuya longitud tiene lugar la gelificación antes del conjunto de enrollado indicado por 78.

La Figura 8 ilustra otra realización de la presente invención, en la que se dispensa el sol sobre una cinta transportadora y se deja que el gel sobre la cinta transportadora se desplace una distancia específica (que corresponde a un tiempo de residencia especificado) y se enrolla sobre un mandril. Mientras se enrolla la lámina de gel, se co-enrolla una capa permeable espaciadora con la lámina de gel de manera que cualquiera de las dos capas de láminas de gel se encuentren separadas por la capa espaciadora. Opcionalmente, este espaciador podría ser impermeable. El conjunto de lámina de gel enrollada se seca posteriormente en un dispositivo de secado supercrítico. La capa espaciadora proporciona trayectorias de flujo eficaces durante la extracción supercrítica/secado. Si se usa la capa espaciadora impermeable, conduce el flujo de fluido de extracción en la dirección axial. Si se usa la capa espaciadora permeable, también se obtiene un patrón de flujo radial adicional. Dependiendo de los requisitos que surgen de la composición de la lámina de gel, se usa una capa espaciadora impermeable o permeable para proporcionar los patrones de flujo necesarios en el extractor supercrítico/dispositivo de secado.

Se pueden encontrar detalles adicionales y explicación de la presente invención en los siguientes ejemplos específicos, que describen la fabricación de los materiales compuestos de aerogel mecánicamente densificados de acuerdo con la presente invención y los resultados de ensayo generados a partir de los mismos. Todas las partes y porcentajes están en peso, a menos que se especifique lo contrario.

Ejemplo 1

Se introducen 75,7 l (veinte galones) de sol de sílice producido por medio de hidrólisis de una solución de TEOS de 20 % en etanol (a pH 2 a temperatura ambiente durante 24 horas) en un recipiente de acero inoxidable equipado con un drenaje de parte inferior conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Se llena un recipiente separado equipado con un drenaje de parte inferior, bomba y medidor de flujo con un exceso de etanol tratado con amoníaco (1 %). Se combinan los dos fluidos separados a una proporción fija usando los medidores de flujo a través de un mezclador estático y se depositan a través de un cabezal dispensador sobre una superficie de cinta transportadora móvil plana. La cinta transportadora tiene bordes flexibles unidos a la superficie (se usa una separación de 38" (96,5 cm) en este ejemplo, pero puede ser cualquier anchura práctica), de manera que el sol dispensado se encuentre presente en volumen. Un rodillo de constricción que está en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil evita la retro difusión del sol de baja viscosidad. Se ajusta el espacio de la cinta transportadora de manera que el frente de gelificación dentro del sol mezclado (definido como la posición fija a lo largo de la mesa transportadora en la cual el sol ya no fluye libremente, tomando una calidad de material de caucho) aparezca a la mitad de la longitud de la mesa. Se prefiere, una proporción de tiempo de gelificación con respecto a tiempo de sinéresis de 1:1, pero puede variar entre 2:1 y 1:5 sin problemas. A medida que el sol gelificado alcanza el final de la mesa, se corta cada placa de gel de sílice hasta su tamaño a través de la longitud y se transfiere a una mesa portante de carga al interior de un baño de alcohol para su procesamiento posterior.

Ejemplo 2

Se introducen 75,7 l (veinte galones) de sol de sílice producido por medio de hidrólisis de una solución de TEOS de 20 % en etanol (a pH 2 a temperatura ambiente durante 24 horas) en un recipiente de acero inoxidable equipado con un drenaje de parte inferior conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Se llena un recipiente separado equipado con un drenaje de parte inferior, bomba y medidor de flujo con un exceso de etanol tratado con amoníaco (1 %). Se combinan los dos fluidos separados a una proporción fija usando los medidores de flujo a través de un mezclador estático y se depositan a través de un cabezal dispensador sobre una superficie de cinta transportadora móvil plana (bordes flexibles de anchura 38" (96,5 cm)). Se alimenta un rollo de napa de poliéster (38 pulgadas de ancho (96,5 cm)) de aproximadamente 0,5" (1,27 cm) de espesor en un sistema de cinta transportadora a la misma velocidad lineal que la cinta. Un rodillo de constricción que está en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil evita la retro difusión del sol de baja viscosidad, y otro rodillo de constricción enfrente del punto de deposición de sol se utiliza para contribuir a la infiltración del sol en el material de napa. Se ajusta la velocidad de la cinta transportadora de manera que el frontal de gelificación dentro del sol mezclado (definido como la posición fija a lo largo de la mesa transportadora en la cual el sol ya no fluye más libremente, tomando una calidad de material de caucho) aparezca a la mitad de la longitud de la tabla. Se prefiere, una proporción de tiempo de gelificación con respecto a tiempo de sinéresis de 1:1 para los materiales de gelificación, pero puede variar sin problemas de 2:1 a 1:2. A medida que el sol gelificado alcanza el final de la mesa, se enrolla el material compuesto de gel flexible sobre un mandril cilíndrico. Se usa una malla de polietileno perforado para mantener la tensión del rollo a medida que se forma. Posteriormente, el rollo se encuentra listo para el procesamiento químico posterior y se puede transferir usando el mandril como instrumento portante de carga.

Ejemplo 3

Se introducen 75,7 l (veinte galones) de sol de sílice producido por medio de hidrólisis de una solución de TEOS de 20 % en etanol (a pH 2 a temperatura ambiente durante 24 horas) en un recipiente de acero inoxidable equipado con un drenaje de parte inferior conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Se bombea sol de sílice a una tasa fija a través de un cabezal dispensador sobre una superficie de cinta transportadora móvil (anchura de 38" (96,5 cm) entre los bordes flexibles). Se alimenta un rollo de napa de poliéster (38 pulgadas (96,5 cm) de ancho) de aproximadamente 0,5" (1,27 cm) de espesor en un sistema de cinta transportadora a la misma velocidad lineal que la cinta, antes del punto de deposición de sol. Un rodillo de constricción que está en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil evita la retro difusión del sol de baja viscosidad, y otro rodillo de constricción enfrente del punto de deposición de sol se utiliza para contribuir a la infiltración del sol en el material de napa. Se disponen series de transductores de ultrasonidos acoplados a la parte inferior de la cinta a través de un gel lubricante en el punto medio del aparato de cinta transportadora. Se ajustan la velocidad de la cinta transportadora y la potencia de ultrasonidos y la frecuencia de manera que el frontal de gelificación dentro del sol mixto aparezca a aproximadamente la mitad de la longitud de la tabla. A medida que el sol gelificado alcanza el final de la mesa, se enrolla el material compuesto de gel flexible en un mandril cilíndrico. Se usa una malla de polietileno perforado para mantener la tensión del rollo a medida que se forma. Posteriormente, el rollo se encuentra listo para el procesamiento químico posterior y se puede transferir usando el mandril como instrumento portante de carga.

Ejemplo 4

Se introducen 75,7 l (veinte galones) de sol de sílice producido por medio de hidrólisis de una solución de tetrametilortosilicato (TMOS) de 20 % en metanol (a pH 2 a temperatura ambiente durante 4 horas) en un recipiente de acero inoxidable equipado con un drenaje de parte inferior conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Se llena un recipiente separado, también equipado con un drenaje de parte inferior, bomba y medidor de flujo con un exceso de metanol tratado con amoníaco (1 %). Se combinan los dos fluidos separados a una proporción fija

usando medidores de flujo a través de un mezclador estático y se depositan a través de un cabezal dispensador sobre una superficie de cinta transportadora móvil plana. Se bombea sol de sílice a una tasa fija a través de un cabezal dispensador sobre una superficie de cinta transportadora móvil (anchura de 38" (96,5 cm) entre los bordes flexibles). Un rodillo de constricción que está en contacto con la superficie frontal de la cinta transportadora móvil evita la retro difusión del sol de baja viscosidad. Se ajustan la velocidad de la cinta transportadora y el caudal de deposición de sol de manera que el frontal de gelificación para la lámina de gel de sílice (monolítico) tenga lugar a aproximadamente la mitad de la longitud de la cinta transportadora. Se mantiene constante la velocidad de la cinta transportadora durante el procedimiento para garantizar que la proporción de tiempo de sinéresis y tiempo de gel sea de aproximadamente 1:1. A medida que la lámina de gel de sílice envejecida alcanza una longitud preferida más allá del final de la cinta transportadora (sobre una superficie de soporte para evitar la fisuración de la estructura de gel delicada), se engrana un aparato de corte para separar la pieza individual del gel que se mueve de forma continua. Se mueve la nueva lámina de gel sobre una placa portante de carga y se retira a otro área para el tratamiento posterior. Esta acción se repite hasta que todo el sol se ha depositado sobre la mesa. Este procedimiento se puede operar de forma continua con tal de que se renueve el sol formulado de manera apropiada en el interior del aparato de deposición.

Ejemplo 5

Se introducen 75,7 l (veinte galones) de sol de sílice producido por medio de hidrólisis de una solución de TEOS de 20 % en etanol (a pH 2 a temperatura ambiente durante 24 horas) en un recipiente de acero inoxidable equipado con un drenaje de parte inferior conectado a una bomba de fluido y un medidor de flujo. Se añade etanol tratado con amoníaco (1 %) con agitación a una tasa que mantiene una temperatura casi constante hasta que el pH del sol alcanza un valor entre 4 y 7. Se deposita el sol ("catalizado") con el pH ajustado en un recipiente a través de un rollo de napa de poliéster (38 pulgadas (96,5 cm) de anchura) de aproximadamente 0,5" de espesor (1,27 cm) que se ha enrollado en un mandril de acero inoxidable con una capa separadora de polietileno. La deposición se lleva a cabo de manera que se evite la formación excesiva de burbujas dentro del volumen de fibras, y se puede beneficiar del uso de técnicas de moldeo por transferencia de resina o técnicas de infiltración a vacío conocidas por los expertos en la materia. Una vez que ha tenido lugar la gelificación, se desenrolla el rollo de gel antes de tenga lugar una formación excesiva de rigidez (se prefiere una proporción de tiempo de gelificación con respecto a tiempo de sinéresis mayor de 1:1) en la que se retira la capa impermeable plástica y se re-enrolla el gel flexible con una capa de flujo permeable con tensión apropiada en el interior de un recipiente separado (Figura 6). Posteriormente, el rollo gelificado se encuentra listo para el envejecimiento posterior y el procesamiento químico antes del secado supercrítico.

En la descripción de las realizaciones de la invención, se usa terminología específica por motivos de claridad. Con fines de descripción, se pretende que cada término específico al menos incluya los equivalentes técnicos y funcionales que operan de forma similar para lograr una finalidad similar. Adicionalmente, algunos ejemplos en los cuales una realización particular de la invención incluye una pluralidad de elementos de sistema o etapas de procedimiento, esos elementos o etapas se pueden sustituir por un elemento o etapa individual; de igual forma, un elemento o etapa individual se puede sustituir por una pluralidad de elementos o etapas que sirven para la misma finalidad. Además, mientras se ha mostrado la presente invención y se ha descrito con referencias a sus realizaciones particulares, los expertos en la técnica comprenderán que se puede realizar diversos cambios y detalles sin apartarse del alcance de la invención de acuerdo con las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento que comprende las etapas de:

proporcionar una lámina de material de refuerzo;
introducir una cantidad de un material separador (65) para separar la lámina de material de refuerzo y enrollar la
lámina de material de refuerzo y el material separador en un rollo de preforma (60) que tiene una pluralidad de
capas de material de refuerzo;
infundir una cantidad de solución de sol (62) que comprende un precursor de gel y un disolvente en el rollo de
preforma (60);
gelificar la solución de sol en el rollo de preforma para formar un rollo de lámina gelificado, y
retirar el disolvente de la lámina gelificada.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la solución de sol comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos, materiales orgánicos y una combinación de materiales inorgánicos y materiales orgánicos.

3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de refuerzo comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos, materiales orgánicos y una combinación de materiales inorgánicos y materiales orgánicos.

4. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que los materiales inorgánicos están seleccionados entre el grupo que consiste en circonia, itria, hafnia, alúmina, titania, ceria y sílice, óxido de magnesio, óxido de calcio, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio y sus combinaciones.

5. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que los materiales están seleccionados entre el grupo que consiste en poliácridatos, poliolefinas, poliestirenos, poliácronitrilos, poliuretanos, poliimidas, poli(alcohol de furfural), alcohol fenol furfúrico, formaldehídos de melamina, formaldehídos de resorcinol, formiladehído de cresol, formaldehído de fenol, dialdehído de poli(alcohol vinílico), policianuratos, poliácridamidas, diversos epoxis, agar y agarosa, y sus combinaciones.

6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de refuerzo incluye fibras que tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,1 μm a 10.000 μm .

7. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende la etapa de: distribuir fibras rizadas por todo el material de gel.

8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la gelificación de la solución de sol se mejora por medio de un procedimiento seleccionado entre el grupo que consiste en (a) un procedimiento químico, y (b) disipar una cantidad predeterminada de energía de una fuente de energía dentro del sol.

9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el material de separador está formado por una lámina flexible.

10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la infusión de la solución de sol se lleva a cabo en un recipiente.

11. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la retirada del material de separador se lleva a cabo por medio de desenrollado.

12. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el disolvente se retira de la lámina gelificada usando un fluido supercrítico.

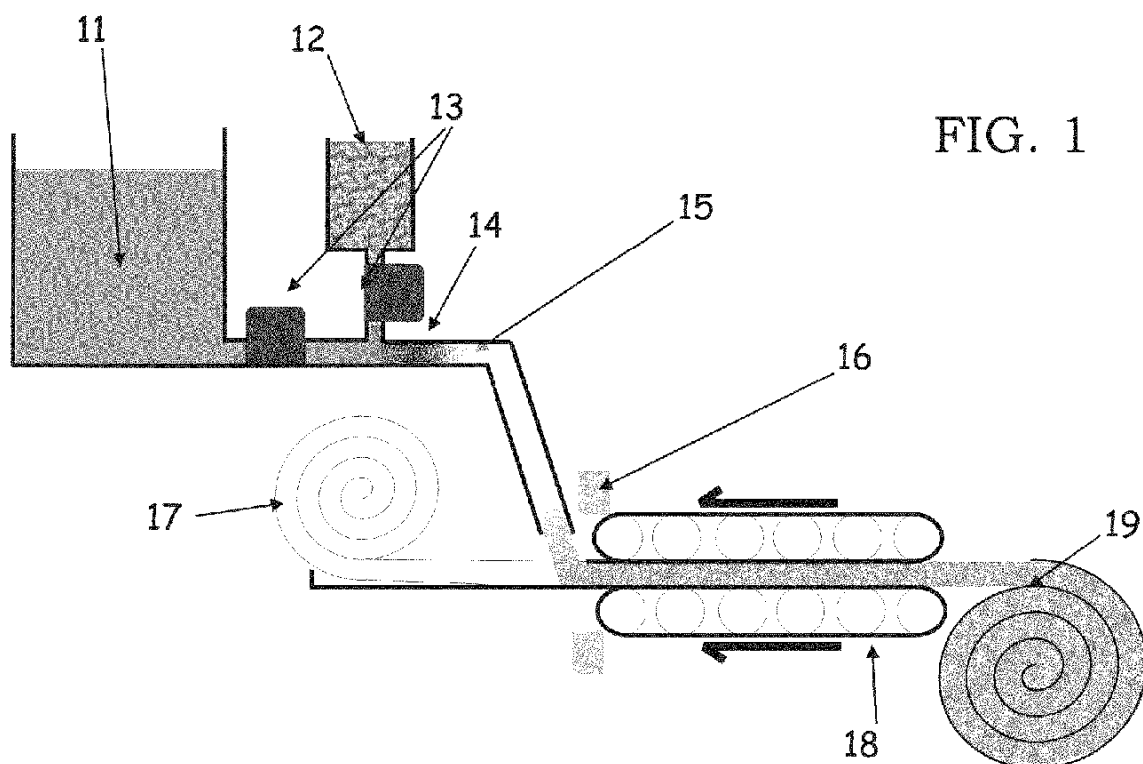
13. El procedimiento de la reivindicación 1 o la reivindicación 12, que además comprende la etapa de: envejecer la lámina gelificada antes de retirar el disolvente de la lámina gelificada.

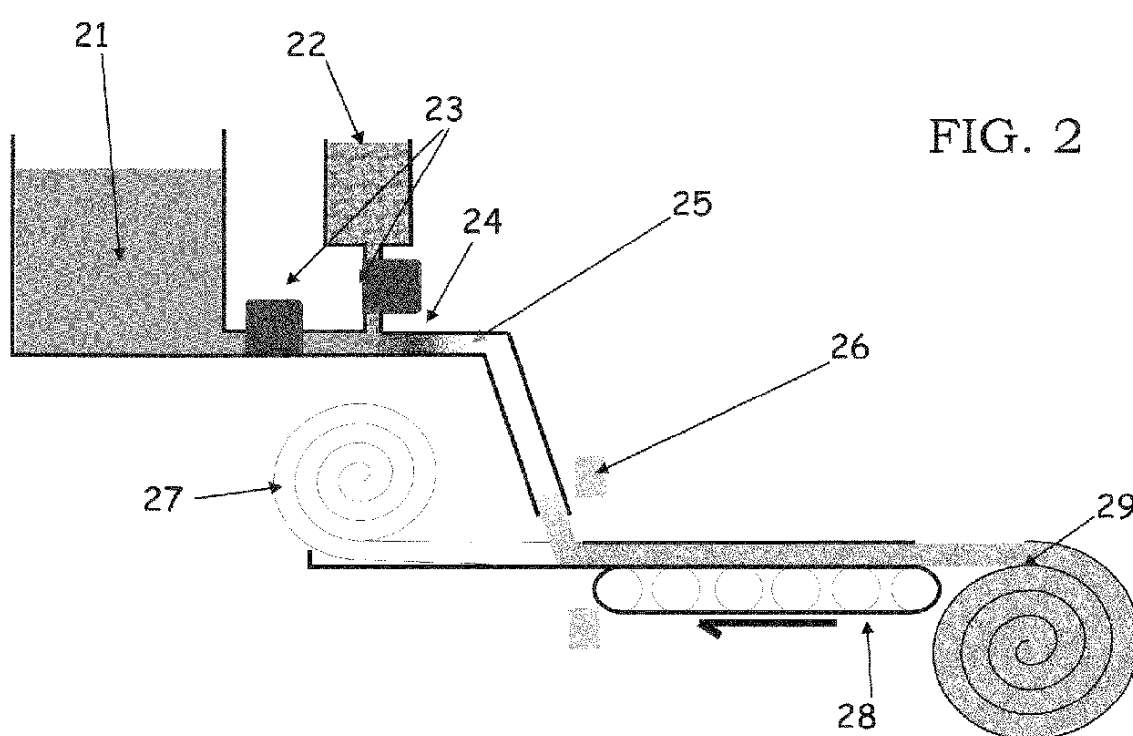
14. Un procedimiento que comprende las etapas de:

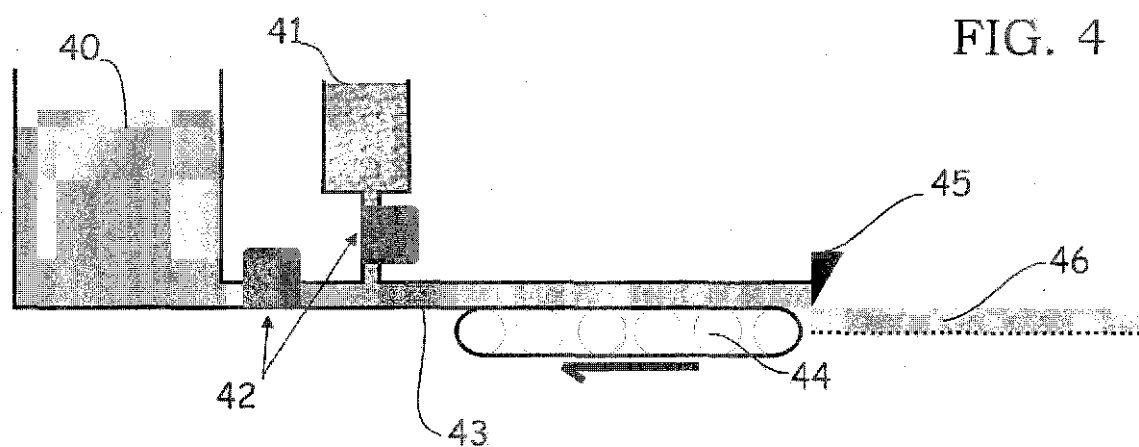
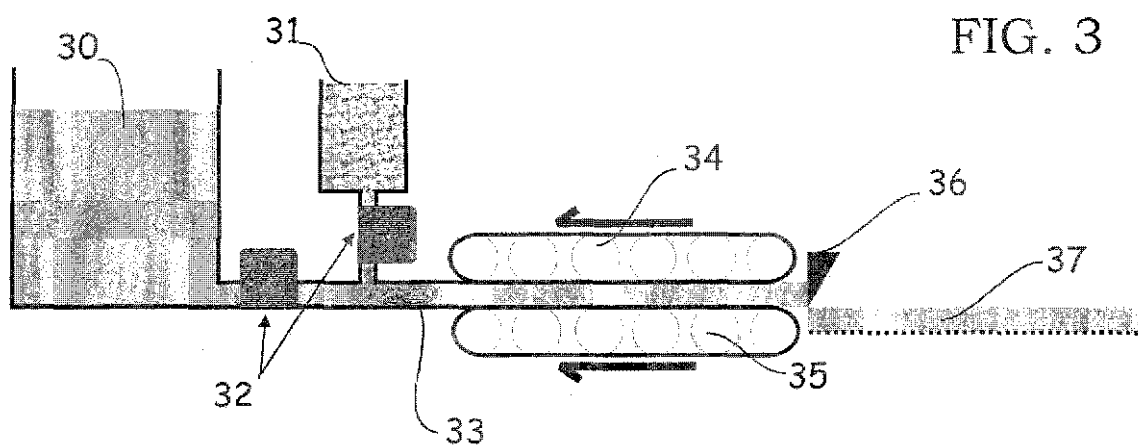
dispensar una solución de sol (25) que comprende un precursor de gel y un disolvente sobre un elemento móvil como una lámina (27);
gelificar un sol para formar una lámina gelificada;
enrollar la lámina gelificada en una pluralidad de capas;
y
retirar el disolvente de la lámina gelificada.

15. El procedimiento de la reivindicación 14, en el que la solución de sol se infunde en un material de refuerzo sobre el elemento móvil en forma de lámina continua.

16. El procedimiento de la reivindicación 14 o 15, que además comprende la etapa de: envejecer la lámina gelificada antes de retirar el disolvente de la lámina gelificada.
17. El procedimiento de la reivindicación 14, 15 o 16, en el que el elemento móvil es una cinta transportadora con únicamente una superficie de moldeo individual.
- 5 18. El procedimiento de la reivindicación 15, que además comprende la etapa de: proporcionar una capa espaciadora (20) entre cualesquiera dos capas de la lámina continua.
19. El procedimiento de la reivindicación 18, en el que la capa espaciadora es permeable o impermeable.
20. El procedimiento de la reivindicación 19, en el que la capa espaciadora permeable es eficaz para proporcionar patrones de flujo radial junto con un procedimiento de secado o en el que la capa espaciadora impermeable es eficaz para proporcionar un patrón de flujo axial junto con un procedimiento de secado.
- 10 21. El procedimiento de la reivindicación 14 o 15, en el que la solución de sol comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos, materiales orgánicos y una combinación de materiales inorgánicos y materiales orgánicos.
22. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que los materiales inorgánicos están seleccionados entre el grupo que consiste en circonia, itria, hafnia, alúmina, titania, ceria y sílice, óxido de magnesio, óxido de calcio, fluoruro de magnesio, fluoruro de calcio y sus combinaciones.
- 15 23. El procedimiento de la reivindicación 21, en el que los materiales orgánicos están seleccionados entre el grupo que consiste en poliacrilatos, poliolefinas, poliestirenos, poliacrilonitrilos, poliuretanos, poliimidas, poli(alcohol de furfural), alcohol fenol furfurílico, formiladehído de melamina, formaldehídos de resorcinol, formaldehído de cresol, formaldehído de fenol, dialdehído de poli(alcohol vinílico), policianuratos, poliacrilamidas, diversos epoxis, agar y agarosa y sus combinaciones.
- 20 24. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el material de refuerzo comprende un material seleccionado entre el grupo que consiste en materiales inorgánicos, materiales orgánicos y una combinación de materiales inorgánicos y materiales orgánicos.
- 25 25. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el material de refuerzo incluye fibras que tienen un diámetro dentro del intervalo de 0,1 μm a 10.000 μm .
26. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 14-17, en el que el disolvente se retira de la lámina gelificada usando fluido supercrítico.
27. El procedimiento de la reivindicación 15, en el que el material de refuerzo es un material de guata fibroso.
- 30 28. Un producto que comprende una lámina gelificada producido por medio del procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1-27.







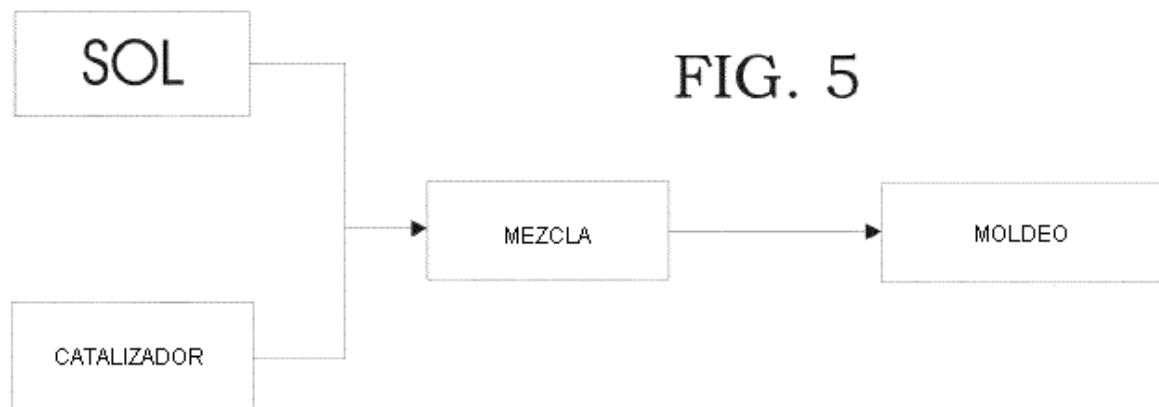


FIG. 6

