

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 174 680**

21 Número de solicitud: 009901977

51 Int. Cl.7: **C01B 33/16**

B01J 13/00

C08F 292/00

C08J 3/075

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **03.09.1999**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2002**

Fecha de la concesión: **16.07.2004**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **16.09.2004**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
16.09.2004

73 Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Oteo Mazo, José Luis;
Rubio Alonso, Juan y
Rubio Alonso, Fausto**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Materiales termohíbridos inorgánico-orgánicos de baja densidad y su procedimiento de obtención.**

57 Resumen:

Materiales termohíbridos inorgánico-orgánicos de baja densidad y su procedimiento de obtención.

Los materiales termohíbridos de la invención se obtienen a partir del proceso sol-gel mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquidos a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos del tipo M(OR)_n (donde M= Si, Zr, Ti, Al y R son radicales orgánicos hidrolizables de tipo alquilo lineal o ramificado) y cargas inorgánicas del tipo SiO₂ de bajo tamaño de partícula. El proceso sol-gel consiste en la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos metálicos anteriormente citados. Cuando se produce la policondensación, ésta se realiza entre los grupos hidrolizados, el polímero orgánico y las cargas inorgánicas introducidas, obteniéndose al final del proceso un material monolítico. Debido a que la reacción se realiza en estado líquido no existe ningún impedimento en conformar el material final con cualquiera forma. Aplicaciones principales en el sector aeronáutico, aeroespacial y construcción.

ES 2 174 680 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Materiales termohíbridos inorgánico - orgánicos de baja densidad y su procedimiento de obtención.

5 **Sector de la técnica**

La presente patente de invención está dirigida principalmente al sector aeronáutico y aeroespacial así como al sector de la construcción (puertas, etc.) donde se requieren nuevos materiales con una gran capacidad de aislamiento térmico y baja densidad.

10 **Estado de la técnica**

La idea de incorporar en un mismo material las propiedades de los materiales orgánicos y de los inorgánicos, hace posible la elaboración de unas estructuras con propiedades complementarias, que la diferente naturaleza de los mismos por separado no pueden conjuntar. Así en un mismo material pueden convivir propiedades elastoméricas, mecánicas o propiedades térmicas muy específicas. Uno de los problemas que presentan todo tipo de materiales convencionales y sobre todo los metales es su degradación y destrucción con la temperatura. Por ejemplo, para poder mantener utilizables durante un periodo de tiempo cierto tipo de materiales en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, los metales son recubiertos generalmente por elastómeros y/o materiales compuestos de fibra de vidrio y matriz orgánica, que cuando se someten a altas sollicitaciones térmicas se descomponen perdiendo las propiedades para las que son utilizados. La síntesis de estos materiales orgánicos-inorgánicos mediante procesos convencionales de fusión del material inorgánico y posterior incorporación del material orgánico es totalmente imposible, ya que éste último se descompondría rápidamente.

25 **Descripción de la invención**

Los materiales termohíbridos a los que se refiere la presente invención se obtienen a partir del proceso sol-gel mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquidos a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos del tipo $M(OR)_n$ (donde $M=Si, Zr, Ti, Al$ y R son radicales orgánicos hidrolizables de tipo alquilo lineal o ramificado) y cargas inorgánicas del tipo SiO_2 de bajo tamaño de partícula.

El proceso sol-gel consiste en la hidrólisis y policondensación de los alcóxidos metálicos anteriormente citados. Cuando se produce la policondensación, ésta se realiza entre los grupos hidrolizados, el polímero orgánico y las cargas inorgánicas introducidas, obteniéndose al final del proceso un material monolítico. Debido a que la reacción se realiza en estado líquido no existe ningún impedimento en conformar el material final en cualquiera de las formas que se deseen.

El proceso sol-gel permite la estructuración de estos materiales a nivel nanométrico o molecular dependiendo de las condiciones de la reacción.

Los materiales termohíbridos se obtienen por el proceso sol-gel a partir de la mezcla de alcóxidos metálicos del tipo $x Si(OR)_4 - (100-x)M(OR)_n$ (donde R son radicales orgánicos hidrolizables del tipo alquilo lineales o ramificados, cíclicos o aromáticos, etc., donde $M=Ti, Zr, Al$, y $n=4$ para Ti y Zr y $n=3$ para Al , x variando entre 0 y 30), Polidimetilsiloxano terminado en grupos OH de pesos moleculares medios comprendidos entre 550 y 4200, alcohol propílico, tetrahydrofurano, ácido clorhídrico, agua desionizada y una carga sólida de Aerosil 130, 150, 200 ó 380. El alcohol propílico y el tetrahydrofurano se utilizan como disolventes del polímero, el ácido como catalizador de la reacción de hidrólisis y el agua desionizada como agente hidrolizante.

El método experimental es el siguiente. Se preparan dos soluciones A y B. La solución A contiene el volumen total de ellos alcóxidos metálicos, polímero orgánico y tetrahydrofurano y la mitad del volumen total del alcohol propílico. La solución B contiene el volumen restante de alcohol y los volúmenes totales de agua y ácido. Ambas soluciones se agitan suavemente a $25^\circ C$ mediante un agitador magnético en un vaso de precipitado cerrado para evitar evaporaciones. De esta forma se consigue una buena homogeneización de las soluciones de partida.

A continuación se mezclan las soluciones A y B en un matraz de 4 bocas el cual se introduce en un baño termostático a las temperaturas de reacción comprendidas entre 50 y $80^\circ C$ provisto de un agitador mecánico que se introduce por la boca central (agitador de media luna de vidrio) unido a un motor que permite controlar las revoluciones como se muestra en la figura 1. Las otras bocas se utilizan para acoplar un refrigerante de reflujo para evitar la pérdida de disolventes, toma de muestras para seguimiento de la

reacción mediante espectroscopía infrarroja y acoplamiento de un tomillo sin fin el cual se utilizará para la introducción de la carga sólida de SiO₂.

El tiempo de reacción (agitación) varía entre los 20 y 60 minutos dependiendo de las condiciones de la reacción como son la temperatura del baño termostático, la concentración de ácido utilizada, la cantidad de agua de hidrólisis y los volúmenes de disolventes utilizados (alcohol propílico y tetrahidrofurano). Hay que decir que existe una relación inversa del tiempo de reacción con la temperatura, la concentración de ácido y agua y proporcional a los volúmenes de disolventes utilizados así como al volumen total de la disolución.

Transcurridos 5 minutos de reacción (agitación) de las soluciones A y B en el matraz, comienza la adición de la carga sólida (Aerosil) mediante el tomillo sin fin (ver figura 1). Esta adición se produce lentamente y transcurre hasta 5 minutos antes de la finalización de la reacción, es decir, si el tiempo de reacción es de 45 minutos, la adición de la carga sólida comienza en el minuto 5 y finaliza en el minuto 40. De esta forma se consigue que durante los cinco primeros minutos el alcóxido metálico se hidrolice y durante los últimos cinco minutos una gran homogeneidad de la carga inorgánica dentro de la solución.

Una vez finalizado el proceso de reacción (agitación), la solución resultante se deposita sobre un molde adecuado (bote o recipiente de plástico, vidrio, etc.) provisto de una tapa para su sellado hermético. La gelificación (paso del estado líquido inicial al sólido) se produce en cuestión de minutos. El molde se mantiene sellado entre 1 y 3 semanas para la consolidación del producto resultante. Posteriormente, el recipiente se abre ligeramente para proceder a la evaporación de los disolventes lo más despacio posible y así evitar contracciones bruscas del material durante 1 semana y finalmente se introduce en una estufa a temperaturas comprendidas entre 50 y 125°C para su completo secado. De esta forma se obtienen productos que van desde láminas de 400x200x5 mm hasta monolitos de 100x100x100 mm.

Debido a que el producto de la reacción se encuentra en estado líquido, la forma del material final puede ser el que se desee.

Las aplicaciones más importantes de estos materiales son en el sector aeronáutico y aeroespacial, así como al sector de la construcción (puertas, etc.) donde se requieren nuevos materiales con una gran capacidad de aislamiento térmico y baja densidad.

Descripción de los dibujos

Figura 1.- Esquema del reactor utilizado para la síntesis de los materiales termohíbridos.

(1) Agitador mecánico

(2) Refrigerante de reflujo

(3) Tornillo sin fin para adición de carga sólida

(4) Boca para toma de muestras.

Figura 2.- Forma de los Ormosiles sometidos a ensayos a la llama.

1.- Diámetro de la muestra.

2.- Diámetro interno.

3.- Longitud orificio.

4.- Longitud muestra (4-3 es espesor de la capa)

Figura 3.- Temperatura en función del tiempo de exposición a la llama para la muestra del Ejemplo 1.

Figura 4.- Temperatura en función del tiempo de exposición a la llama para la muestra del Ejemplo 1.

Figura 5.- Temperatura en función del tiempo de exposición a la llama para la muestra del Ejemplo 1.

ES 2 174 680 B1

Ejemplo 1

El material termohíbrido se prepara de la siguiente forma: La solución A contiene 18,79 g de tetraetilortosilicato, 37,58 g de polidimetilsiloxano de peso molecular 4200, 29,49 g de isopropanol y 33,10 g de tetrahidrofurano. La solución B contiene 29,49 g de isopropanol, 6,50 g de agua desionizada y 2,96 g. de ácido clorhídrico. Se prepara a continuación la carga de Aerosil 130 que es de 10,84 g. Se mezclan las soluciones A y B en un matraz y se introducen en un baño termostático a 80°C. El tiempo de reacción es de 25 minutos. La carga de Aerosil comienza añadirse en el minuto 5 y finaliza en el minuto 20 aproximadamente. La solución resultante se introduce en un molde de vidrio de tipo cilíndrico cuyo extremo tiene forma semicircular produciéndose la gelificación en aproximadamente 40 minutos. El tamaño del molde es de 4 cm de diámetro y 30 cm de altura. Transcurrido un mes de secado se obtiene un monolito como el que se muestra en la figura 2.

En esta muestra se determina la conductividad térmica obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA 1

TEMPERATURA (°C)	DENSIDAD (g/cm ³)	CONDUCTIVIDAD TERMICA (W/m.K.)
50	0.9	2,5 E-3
100		2,2 E-3
150		1,9 E-3
200		1,5 E-3

Esta muestra es también sometida a un ensayo a una llama para determinar la transferencia de calor que existe entre la cara expuesta a dicha llama (A) y la cara opuesta (B). Para ello, se realiza un orificio central, como se muestra en la Figura 2, de tal forma que la anchura de la capa es de 8 mm, introduciéndose un termopar tocando la cara B. De esta forma podemos determinar cual es la temperatura en dicha capa. La llama utilizada es de Oxígeno-Propano cuya temperatura es superior a 1800°C y se somete la muestra a dos tiempos de exposición. El primero de ellos de 5 segundos y el segundo de 120 segundos. Los resultados obtenidos son los siguientes:

ES 2 174 680 B1

TABLA 2

Tiempo de Exposición = 5 segundos

Espesor pared = 8 mm.

PDMS utilizado = 4200 g/mol

Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)
0	25	45	34	120	53
10	25	50	35	150	55
15	25	55	37	180	56
20	27	60	39	210	56
25	27	70	70	240	55
30	30	80	45	270	53
35	29	90	47	300	52
40	33	100	49	360	49

TABLA 3

Tiempo de Exposición=120 segundos

Espesor pared=8mm

PDMS utilizado=4200 g/mol

Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)
0	25	120	200	340	278
10	30	140	255	360	262
20	34	160	293	380	254
30	36	180	333	400	248
40	46	200	344	420	249
50	58	220	340	440	240
60	80	240	351	460	230

ES 2 174 680 B1

TABLA 3 (continuación)

	Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)
5	70	98	260	344	480	222
	80	114	280	337	500	212
10	90	136	300	300	560	180
15	100	155	320	286	600	145

Estos mismos resultados se muestran en la Figura 4 donde se representa la temperatura de la cara donde se encuentra colocado el termopar en función del tiempo. Como puede observarse, la temperatura máxima que adquiere la cara fría es de 56°C para un tiempo de exposición a la llama de 5 segundos y de 355°C cuando el tiempo de exposición a la llama es de 120 segundos.

Ejemplo 2

El material termohíbrido se prepara de la siguiente forma: La solución A contiene 10 g de tetraetilortosilicato, 20 g de polidimetilsiloxano de peso molecular 1750, 15,7 g de isopropanol y 80,87 g de tetrahidrofurano. La solución B contiene 15,7 g de isopropanol, 10,38 g de agua desionizada y 4,73 g. de ácido clorhídrico. Se prepara a continuación la carga de Aerosil 130 que es de 5,77 g. Se mezclan las soluciones A y B en un matraz y se introducen en un baño termostático a 80°C. El tiempo de reacción es de 30 minutos. La carga de Aerosil comienza a añadirse en el minuto 5 y finaliza en el minuto 25 aproximadamente. La solución resultante se introduce en un molde de vidrio de tipo cilíndrico cuyo extremo tiene forma semicircular produciéndose la gelificación en 10 minutos. El tamaño del molde es de 3 cm de diámetro y 20 cm de altura. Transcurrido un mes de secado se obtiene un monolito similar al que se muestra en la figura 2.

En esta muestra se determina la conductividad térmica obteniéndose los siguientes resultados:

TABLA 3

	TEMPERATURA (°C)	DENSIDAD (g/cm ³)	CONDUCTIVIDAD TERMICA (W/m.K.)
40	50	0.8	7,5 E-4
45	100		6,7 E-4
	150		6,1 E-4
50	200		5,5 E-4

Esta muestra es también sometida a un ensayo a una llama para determinar la transferencia de calor que existe entre la cara expuesta a dicha llama (A) y la cara opuesta (B). Es el mismo procedimiento que el expuesto en el ejemplo anterior donde la anchura de la capa es de 4 mm. La llama utilizada es igualmente de Oxígeno-Propano cuya temperatura es superior a 1800°C y se somete a la muestra a un único tiempo de exposición que es de 5 segundos. Los resultados obtenidos son los siguientes:

60

ES 2 174 680 B1

TABLA 4

4 Tiempo de Exposición = 5 segundos

Espesor de la pared = 4 mm

PDMS utilizado = 1700 g/mol

Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)	Tiempo (s)	T ^a (°C)
0	25	45	109	85	106
10	45	50	111	90	104
15	53	55	113	95	102
20	65	60	113	100	100
25	80	65	113	120	93
30	90	70	111	160	78
35	99	75	110	200	67
40	105	80	108	250	55

Estos mismos resultados se muestran en la Figura 5 donde se representa la temperatura de la cara donde se encuentra colocado el termopar en función del tiempo. Como puede observarse, la temperatura máxima que adquiere la cara fría es de 111°C para un espesor de la capa de 4 mm y un tiempo de exposición a la llama de 5 segundos.

REIVINDICACIONES

1. Materiales termohíbridos inorgánicos-orgánicos de baja densidad **caracterizados** porque incorporan en su estructura polímeros y diversos compuestos orgánicos de baja estabilidad térmica dentro de una red inorgánica.

2. Procedimiento de obtención de materiales termohíbrido según reivindicación 1 **caracterizado** porque se obtienen a partir del proceso sol-gel mediante la mezcla de polímeros orgánicos tipo polidimetilsiloxano líquidos a temperatura ambiente y alcóxidos metálicos del tipo $M(OR)_n$ (donde $M=Si, Zr, Ti, Al$ y R son radicales orgánicos hidrolizables de tipo alquilo lineal o ramificado) y cargas inorgánicas del tipo SiO_2 de bajo tamaño de partícula.

3. Procedimiento de obtención según reivindicación 2 **caracterizado** porque los materiales termohíbridos se obtienen por el proceso sol-gel a partir de la mezcla de alcóxidos metálicos del tipo $xSi(OR)_4(100-x)M(OR)_n$ (donde R son radicales orgánicos hidrolizables del tipo alquilo lineales o ramificados, cíclicos o aromáticos, etc., donde $M=Ti, Zr, Al$, y $n=4$ para Ti y Zr y $n=3$ para Al , x variando entre 0 y 30), Polidimetilsiloxano terminado en grupos OH de pesos moleculares medios comprendidos entre 550 y 4200, alcohol propílico, tetrahydrofurano, ácido clorhídrico, agua desionizada y una carga sólida de Aerosil 130, 150, 200 ó 380, utilizando el alcohol propílico y el tetrahydrofurano como disolventes del polímero, el ácido como catalizador de la reacción de hidrólisis y el agua desionizada como agente hidrolizante.

4. Procedimiento de obtención según reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque se realiza con los siguientes pasos:

- Se preparan dos soluciones A y B. La solución A contiene el volumen total de el/los alcóxidos metálicos, polímero orgánico y tetrahydrofurano y la mitad del volumen total del alcohol propílico. La solución B contiene el volumen restante de alcohol y los volúmenes totales de agua y ácido.

- Ambas soluciones se agitan suavemente a $25^{\circ}C$ mediante un agitador magnético en un vaso de precipitado cerrado para evitar evaporaciones. De esta forma se consigue una buena homogeneización de las soluciones de partida.

- A continuación se mezclan las soluciones A y B en un matraz de 4 bocas el cual se introduce en un baño termostático a las temperaturas de reacción comprendidas entre 50 y $80^{\circ}C$ provisto de un agitador mecánico que se introduce por la boca central (agitador de media luna de vidrio) unido a un motor que permite controlar las revoluciones. Las otras bocas se utilizan para acoplar un refrigerante de reflujo para evitar la pérdida de disolventes, toma de muestras para seguimiento de la reacción mediante espectroscopía infrarroja y acoplamiento de un tomillo sin fin el cual se utilizará para la introducción de la carga sólida de SiO_2 .

- Se produce la reacción de la mezcla. El tiempo de reacción (agitación) varía entre los 20 y 60 minutos dependiendo de las condiciones de la reacción como son la temperatura del baño termostático, la concentración de ácido utilizada, la cantidad de agua de hidrólisis y los volúmenes de disolventes utilizados (alcohol propílico y tetrahydrofurano).

- Transcurridos 5 minutos de reacción (agitación) de las soluciones A y B en el matraz, se adiciona la carga sólida (Aerosil) mediante un tomillo sin fin. Esta adición se produce lentamente y transcurre hasta 5 minutos antes de la finalización de la reacción. De esta forma se consigue que durante los cinco primeros minutos el alcóxido metálico se hidrolice y durante los últimos cinco minutos se consigue la homogeneidad de la carga inorgánica dentro de la solución.

- Una vez finalizado el proceso de reacción (agitación), la solución resultante se deposita sobre un molde adecuado (bote o recipiente de plástico, vidrio, etc.,) provisto de una tapa para su sellado hermético. La gelificación (paso del estado líquido inicial al sólido) se produce en unos minutos. El molde se mantiene sellado entre 1 y 3 semanas para la consolidación del producto resultante.

- Posteriormente, el recipiente se abre ligeramente para proceder a la evaporación de los disolventes lo más despacio posible y así evitar contracciones bruscas del material durante 1 semana.

ES 2 174 680 B1

- Finalmente se introduce en una estufa a temperaturas comprendidas entre 50 y 125°C para su completo secado. De esta forma se obtienen productos que van desde láminas de 400x200x5 mm hasta monolitos de 100x100x100 mm.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

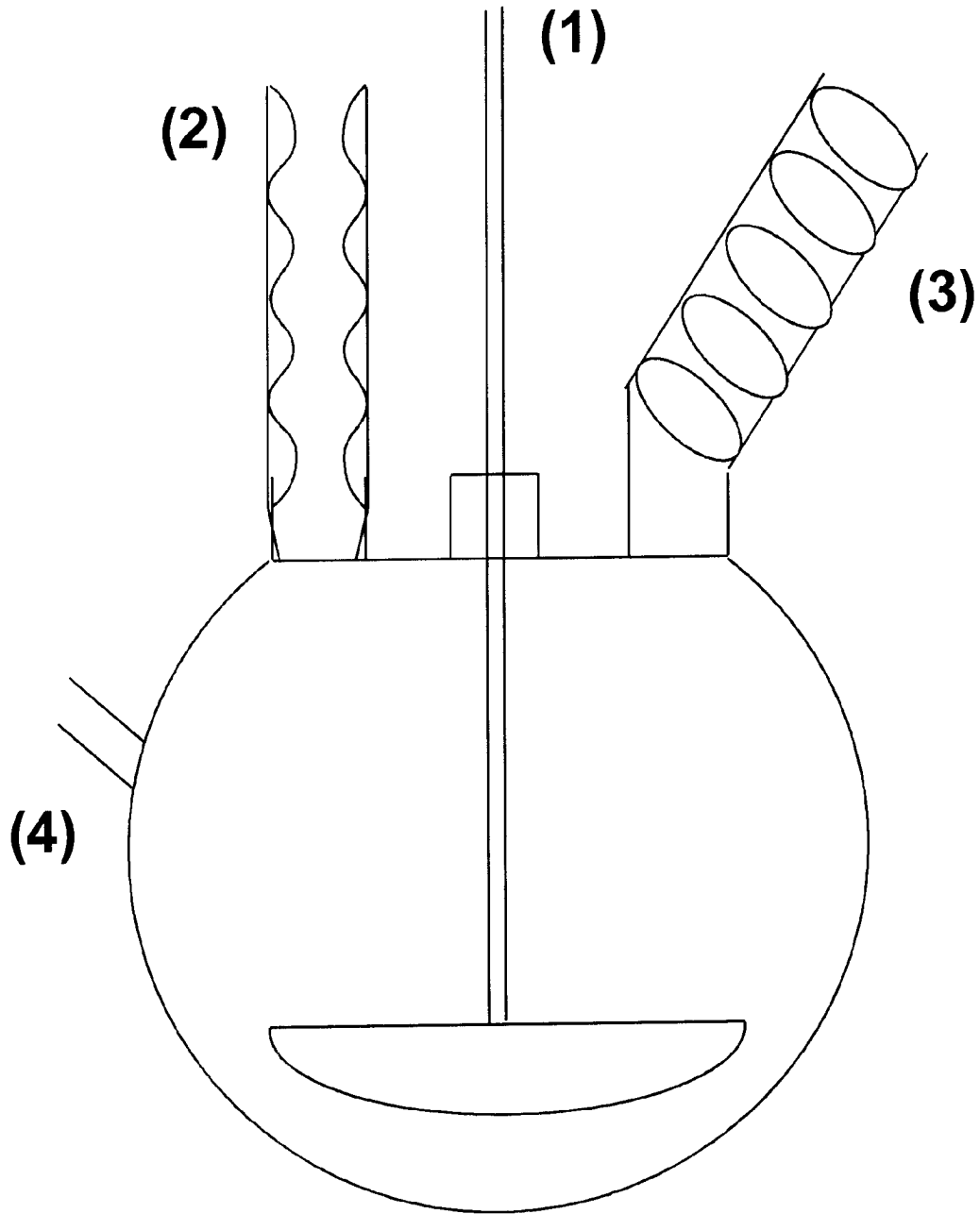


Figura 1

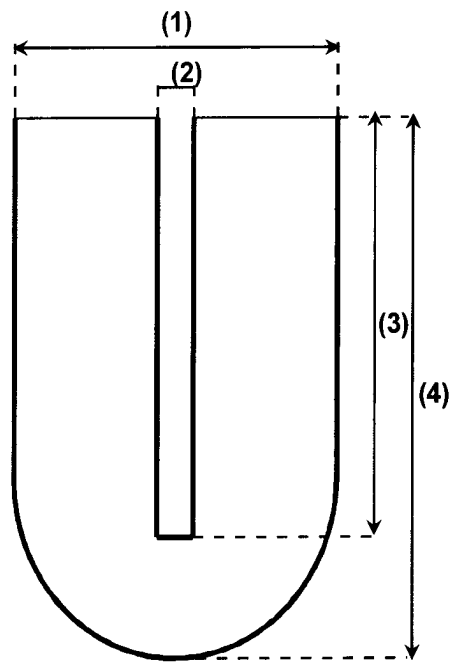


Figura 2

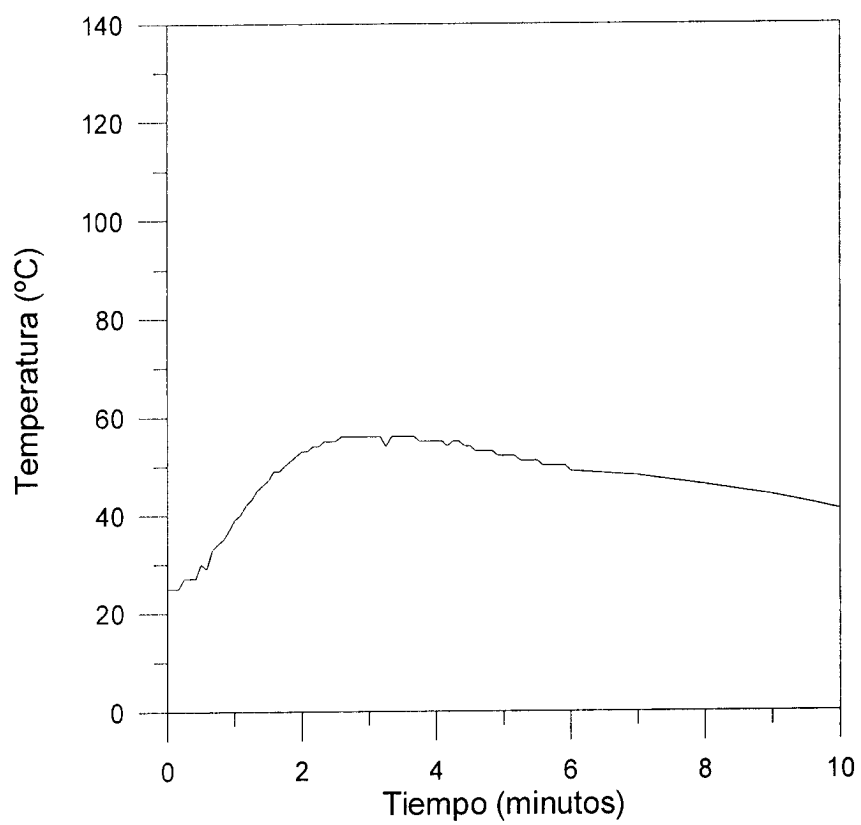


Figura 3

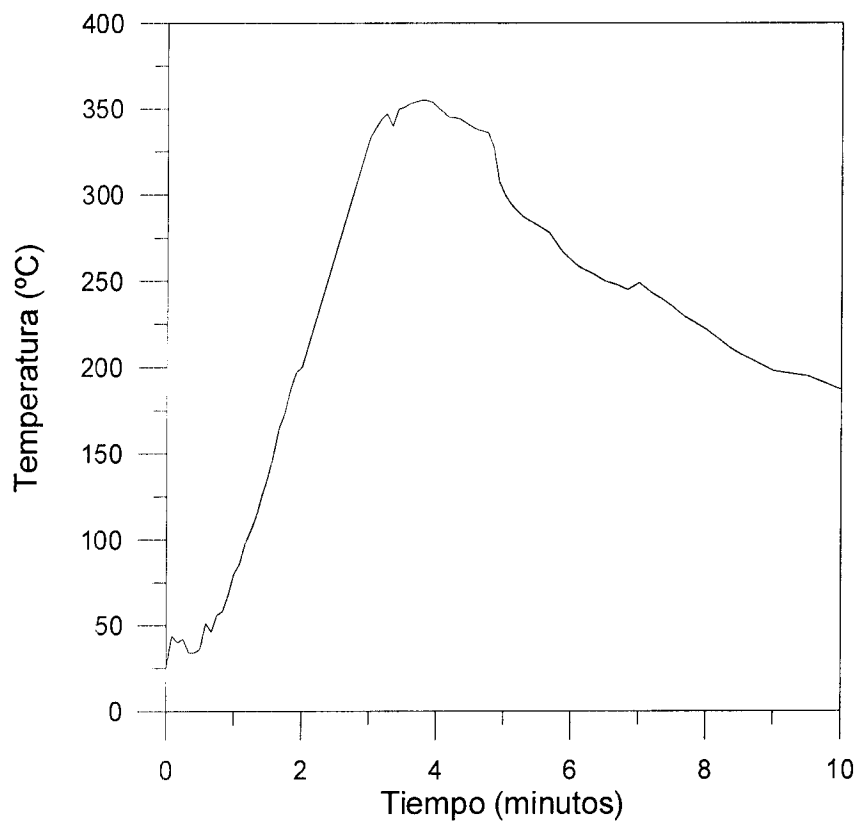


Figura 4

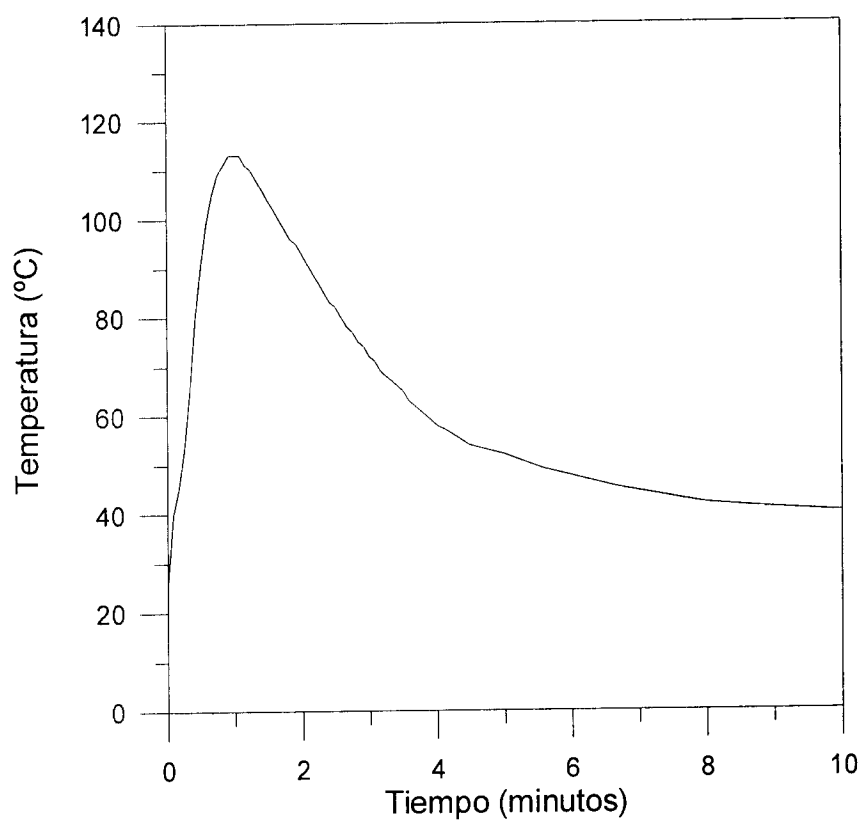


Figura 5



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 174 680

② Nº de solicitud: 009901977

③ Fecha de presentación de la solicitud: 03.09.1999

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.7: C01B 33/16, B01J 13/00, C08F 292/00, C08J 3/075

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	J.D. MACKENZIE et al. "Mechanical Properties of Ormosils", J. Sol-Gel Science and Technology, 1996, Vol. 7, páginas 151-161.	1-4
X	US 5525643 A (M.A. MACIP-BOULIS et al.) 11.06.1996, columna 1, línea 47 - columna 2, línea 36; columna 4, líneas 46-64.	1,2
A	WO 9220623 A (SINVENT) 26.11.1992, páginas 4-5.	1-4
A	Y. HU; J.D. MACKENZIE, Rubber-like Elasticity of Organically Modified Silicates", J. Materials Sci., 1992, Vol. 27, páginas 4415-4420.	1-4
A	J.D. MACKENZIE et al. Rubbery Ormosils and their applications", J. Non-Crystalline Solids, 1992, Vol. 147 & 148, páginas 271-279.	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 24.09.2002	Examinador E. Dávila Muro	Página 1/1
---	-------------------------------------	----------------------