



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112017006480-4 B1**



**(22) Data do Depósito: 02/10/2015**

**(45) Data de Concessão: 11/10/2022**

---

**(54) Título:** COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO E MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO

**(51) Int.Cl.:** C01B 33/158; C01B 33/159.

**(30) Prioridade Unionista:** 03/10/2014 US 62/059,555; 20/02/2015 US 62/118,864; 25/09/2015 US 62/232,945.

**(73) Titular(es):** ASPEN AEROGELS, INC..

**(72) Inventor(es):** OWEN EVANS; KATHRYN DEKRAFT; NICHOLAS ZAFIROPOULOS; WENTING DONG; DAVID MIHALCIK; GEORGE GOULD; IRENE MELNIKOVA.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2015053750 de 02/10/2015

**(87) Publicação PCT:** WO 2016/054524 de 07/04/2016

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 29/03/2017

**(57) Resumo:** A presente revelação provê uma composição em aerogel que é durável e fácil de manipular, que tem desempenho favorável em ambientes aquosos e que também tem combustão favorável e propriedades de autoaquecimento. Também é provido um método de preparação de uma composição em aerogel que é durável e fácil de manipular, que tem desempenho favorável em ambientes aquosos e que tem combustão favorável e propriedades de autoaquecimento. É ainda provido um método de aprimoramento da hidrofobicidade, da absorção de água líquida, do calor de combustão, ou do início de temperatura de decomposição térmica de uma composição em aerogel.

COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO E MÉTODO PARA  
PREPARAR UM COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO

REFERÊNCIAS CRUZADAS AOS PEDIDOS RELACIONADOS

[001] Este pedido reivindica o benefício de prioridade dos Pedidos de Patente Norte-Americana Provisórios Nº 62/059.555 depositado em 3 de outubro de 2014; Nº 62/118.864 depositado em 20 de fevereiro de 2015; e Nº 62/232.945 depositado em 25 de setembro de 2015; todos estão aqui incorporados por referência em sua totalidade, com qualquer definição de termos no controle do presente pedido.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Materiais em aerogel de baixa densidade são amplamente considerados como os melhores isolantes sólidos disponíveis. Aerogéis funcionam como isolantes principalmente por minimização da condução (baixa densidade estrutural resulta na passagem tortuosa para transferência de energia através da estrutura sólida), convecção (grandes volumes de poro e tamanhos de poro muito pequenos resultam na convecção mínima) e radiação (dopantes de absorção ou dispersão de IR são prontamente dispersos por toda a matriz de aerogel). Aerogéis podem ser utilizados em uma ampla gama de aplicações, incluindo: isolamento por aquecimento e resfriamento, isolamento acústico, dielétrica eletrônica, aeroespacial, armazenamento e produção de energia e filtração. Além disso, os materiais em aerogel exibem muitas outras propriedades acústicas, ópticas, mecânicas e químicas interessantes que os tornam abundantemente úteis em várias aplicações de isolamento e não isolamento.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

[003] Em um aspecto geral, a presente revelação pode prover composições em aerogel que são duráveis e fáceis de manipular, tendo desempenho favorável em ambientes aquosos, e que também têm combustão favorável e propriedades

de autoaquecimento. Em certas realizações, a presente revelação apresenta composições em aerogel que são composições em aerogel reforçadas que são flexíveis, resilientes e autossustentáveis, que têm desempenho favorável em ambientes aquosos e que também têm combustão favorável e propriedades de autoaquecimento.

[004] Em outro aspecto geral, a presente revelação pode prover composições em aerogel compreendendo uma estrutura com base em sílica e que têm as seguintes propriedades: a) uma densidade de  $0,60 \text{ g/cm}^3$  ou menos; b) uma condutividade térmica de  $50 \text{ mW/m}^*\text{K}$  ou menos; e c) uma absorção de água líquida de 40% em peso ou menos. Em certas realizações, as composições em aerogel da presente revelação têm um calor de combustão menor que  $717 \text{ cal/g}$ . Em certas realizações, as composições em aerogel da presente revelação têm um início de decomposição térmica de temperatura do material orgânico hidrofóbico entre  $300^\circ\text{C}$  e  $700^\circ\text{C}$ . Em certas realizações, as composições em aerogel da presente revelação têm uma densidade de  $0,50 \text{ g/cm}^3$  ou menos,  $0,40 \text{ g/cm}^3$  ou menos,  $0,30 \text{ g/cm}^3$  ou menos,  $0,25 \text{ g/cm}^3$  ou menos, ou  $0,20 \text{ g/cm}^3$  ou menos. Em certas realizações, as composições em aerogel da presente revelação têm uma condutividade térmica de  $45 \text{ mW/M}^*\text{K}$  ou menos,  $40 \text{ mW/M}^*\text{K}$  ou menos,  $35 \text{ mW/M}^*\text{K}$  ou menos,  $30 \text{ mW/M}^*\text{K}$  ou menos,  $25 \text{ mW/M}^*\text{K}$  ou menos,  $20 \text{ mW/M}^*\text{K}$  ou menos, ou uma condutividade térmica entre  $5 \text{ mW/M}^*\text{K}$  e  $50 \text{ mW/M}^*\text{K}$ . Em certas realizações, as composições em aerogel da presente revelação têm uma absorção de água líquida de 35% em peso ou menos, 30% em peso ou menos, 25% em peso ou menos, 20% em peso ou menos, 15% em peso ou menos, ou 10% em peso ou menos. Em certas realizações, composições em aerogel da presente revelação têm um calor de combustão de  $650 \text{ cal/g}$  ou menos,  $600 \text{ cal/g}$  ou menos,  $550 \text{ cal/g}$  ou menos,  $500 \text{ cal/g}$  ou menos,  $450 \text{ cal/g}$  ou menos,  $400 \text{ cal/g}$  ou menos, ou um calor de combustão entre 250

cal/g e 717 cal/g. Em certas realizações, composições em aerogel da presente revelação têm um início de decomposição térmica da temperatura do material orgânico hidrofóbico de 400°C ou mais alto, 450°C ou mais alto, 475°C ou mais alto, 500°C ou mais alto, 525°C ou mais alto, 550°C ou mais alto, 575°C ou mais alto, 600°C ou mais alto, ou um início de temperatura de decomposição térmica entre 400°C e 700°C. Em uma realização preferida, as composições em aerogel da presente revelação têm as seguintes propriedades: a) uma densidade de 0,40 g/cm<sup>3</sup> ou menos; b) uma condutividade térmica de 40 mW/m\*K ou menos; c) uma absorção de água líquida de 40% em peso ou menos; d) um calor de combustão entre 140 cal/g e 600 cal/g; e e) um início de temperatura de decomposição térmica entre 525°C e 700°C. Em certas realizações, as composições em aerogel da presente revelação têm uma razão de T<sup>1-2</sup>-T<sup>3</sup> de espécies de sílica entre cerca de 0,01 e 0,5, e/ou uma razão de Q<sup>2-3</sup>:Q<sup>4</sup> de espécies de sílica entre cerca de 0,1 e 1,5. Em uma certa realização, as composições em aerogel da presente revelação são composição em aerogel reforçada, composições em aerogel reforçadas em fibra, ou composições de camada em aerogel. Em certas realizações, composições em aerogel da presente revelação têm um teor orgânico hidrofóbico entre cerca de 1% em peso e cerca de 30% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 25% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 20% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 15% em peso, entre cerca de 1% em peso e cerca de 10% em peso, ou entre cerca de 1% em peso e cerca de 5% em peso.

[005] Em outro aspecto geral, a presente revelação pode prover um método de preparação de uma composição em aerogel, compreendendo: a) provisão de uma solução precursora compreendendo materiais precursores de gel de sílica, um solvente e opcionalmente um catalisador; b)

possibilidade de os materiais precursores de gel de sílica na solução precursora transformarem-se em um material ou composição em gel; c) extração de, pelo menos, uma parte do solvente do material ou da composição em gel para obter um material ou composição em aerogel; d) incorporação de, pelo menos, um silicone com ligação hidrofóbica ao material ou composição em aerogel por um ou ambos: i) inclusão na solução precursora de, pelo menos, um material precursor em gel de sílica tendo, pelo menos, um grupo hidrofóbico, ou ii) exposição da solução precursora, composição em gel, ou composição em aerogel a um agente de hidrofobização; e e) tratamento térmico do material ou da composição em aerogel por meio da exposição do material ou da composição em aerogel a uma atmosfera de oxigênio reduzido a uma temperatura acima de 300°C. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem a exposição da composição em aerogel em uma atmosfera de oxigênio reduzido em temperaturas entre 300°C e 650°C por um período entre cerca de 30 segundos e cerca de 200 minutos para obter uma composição em aerogel tratada. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem a incorporação de um material de reforço na composição em aerogel combinando o material de reforço com a solução precursora antes ou durante a transição dos materiais precursores de gel de sílica na solução precursora na composição em gel. Em uma realização preferida, o material de reforço compreende uma folha de material de reforço de fibra contínua. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem a exposição à temperatura do tratamento térmico da composição em aerogel sendo limitada a uma temperatura abaixo de 850°C. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem o período total para transformar o pelo menos um gel precursor na solução precursora em um material em gel estando dentro de um período

de 30 horas ou menos. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem a atmosfera de oxigênio reduzido compreendendo de 0,1% a 5% de oxigênio em volume. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem a etapa de incorporar, pelo menos, um silicone com ligação hidrofóbica na composição em aerogel provendo um teor orgânico hidrofóbico na composição em aerogel entre cerca de 1% em peso e cerca de 25% em peso. Em uma realização preferida, os métodos da presente revelação produzem uma composição em aerogel. Em certas realizações, os métodos da presente revelação produzem uma composição em aerogel que tem as seguintes propriedades: a) uma densidade de  $0,60 \text{ g/cm}^3$  ou menos; b) uma condutividade térmica de  $50 \text{ mW/m}^{\circ}\text{K}$  ou menos; c) uma absorção de água líquida de 40% em peso ou menos; d) um calor de combustão entre  $150 \text{ cal/g}$  e  $717 \text{ cal/g}$ ; e e) um início de decomposição térmica de temperatura do material orgânico hidrofóbico entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $700^{\circ}\text{C}$ .

[006] Em outro aspecto geral, a revelação pode prover um método de preparação de uma composição em aerogel, compreendendo: a) produção de uma primeira composição em aerogel compreendendo, pelo menos, um silicone com ligação hidrofóbica; e b) exposição da primeira composição em aerogel a uma atmosfera de oxigênio reduzido a uma temperatura acima de  $300^{\circ}\text{C}$ . Em outro aspecto geral, a revelação pode prover um método compreendendo a exposição de uma primeira composição em aerogel compreendendo, pelo menos, um silicone com ligação hidrofóbica a uma atmosfera de oxigênio reduzido a uma temperatura acima de  $300^{\circ}\text{C}$  para obter uma segunda composição em aerogel. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem exposição do material ou composição em aerogel a uma atmosfera de oxigênio reduzido a temperaturas entre  $300^{\circ}\text{C}$  e  $650^{\circ}\text{C}$  por um

período entre cerca de 30 segundos e cerca de 200 minutos para obter um material ou uma composição em aerogel tratada. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem a exposição à temperatura do tratamento térmico do material ou da composição em aerogel sendo limitada a uma temperatura abaixo de 850°C. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem composições em aerogel que são materiais em aerogel com base em sílica. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem composições em aerogel que são composições em aerogel reforçadas. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem atmosferas de oxigênio reduzido compreendendo de 0,1% a 5% de oxigênio em volume. Em certas realizações, os métodos da presente revelação incluem composições em aerogel que têm um teor orgânico hidrofóbico entre cerca de 1% em peso e cerca de 25% em peso. Em certas realizações, os métodos da presente revelação produzem composições em aerogel tratadas que têm hidrofobicidade melhorada em relação às composições em aerogel antes do método de tratamento. Em certas realizações, os métodos da presente revelação produzem composições em aerogel tratadas que têm uma absorção de água líquida inferior em relação às composições em aerogel antes do método de tratamento. Em certas realizações, os métodos da presente revelação produzem composições em aerogel tratadas que têm um calor de combustão inferior em relação às composições em aerogel antes do método de tratamento. Em certas realizações, os métodos da presente revelação produzem composições em aerogel tratadas que têm um início mais alto de temperatura de decomposição térmica em relação às composições em aerogel antes do método de tratamento.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[007] A figura 1 é um espectro NMR no Estado Sólido  $^{29}\text{Si}$  para exemplos de composições em aerogel da presente revelação.

[008] A figura 2 é um gráfico que representa a análise TGA/DSC para exemplos de composições em aerogel da presente revelação.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[009] Os aerogéis são uma classe de materiais porosos com células abertas compreendendo uma estrutura de estruturas interligadas, com uma rede de poros correspondente integrada dentro da estrutura e uma fase intersticial dentro da rede de poros que é principalmente constituída por gases, como o ar. Os aerogéis são tipicamente caracterizados por baixa densidade, alta porosidade, grande área de superfície e tamanhos de poros pequenos. Os aerogéis podem ser distinguidos de outros materiais porosos pelas suas propriedades físicas e estruturais.

[010] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "aerogel" ou "material em aerogel" se refere a um gel compreendendo uma estrutura de estruturas interligadas, com uma rede correspondente de poros interligados integrada dentro da estrutura e contendo gases, como ar, como um meio intersticial disperso; e que é caracterizado pelas seguintes propriedades físicas e estruturais (de acordo com o Teste de Porosimetria de Nitrogênio) atribuível a aerogéis: (a) um diâmetro médio do poro que varia de cerca de 2 nm a cerca de 100 nm, (b) uma porosidade de, pelo menos, 80% ou mais e (c) uma área superficial de cerca de 20 m<sup>2</sup>/g ou mais.

[011] Materiais em aerogel da presente revelação incluem, assim, quaisquer aerogéis ou outros compostos de células abertas que satisfazem os elementos de definição estabelecidos nos parágrafos anteriores; incluindo



compostos que podem ser, de outro modo, categorizados como xerogéis, criogéis, amigéis, materiais microporosos e semelhantes.

[012] Materiais em aerogel também podem ser caracterizados por propriedades físicas adicionais, incluindo: (d) um volume de poro de cerca de 2,0 mL/g ou mais, preferivelmente cerca de 3,0 mL/g ou mais; (e) uma densidade de cerca de 0,50 g/cc ou menos, preferivelmente cerca de 0,25 g/cc ou menos; e (f) pelo menos 50% do volume de poro total compreendendo poros tendo um diâmetro de poro entre 2 e 50 nm; embora a satisfação destas propriedades adicionais não seja necessária para a caracterização de um composto como um material em aerogel.

[013] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "técnicas inovadoras de processamento e extração" se refere a métodos de substituição de uma fase intersticial líquida em um material em gel úmido com um gás, como ar, em uma forma que cause baixo colapso de poro e baixo encolhimento para o enquadramento do gel. As técnicas de secagem, como evaporação de pressão ambiente, geralmente introduzem fortes pressões capilares e outras limitações de transferência de massa na interface de vapor líquido da fase intersticial sendo evaporada ou removida. As fortes forças capilares geradas por evaporação ou remoção líquida podem causar encolhimento significativo de poro e colapso da estrutura dentro do material em gel. O uso de técnicas inovadoras de processamento e extração durante a extração de uma fase intersticial líquida reduz os efeitos negativos das forças capilares nos poros e na estrutura de um gel durante a extração de fase líquida.

[014] Em certas realizações, uma técnica inovadora de processamento e extração utiliza fluidos quase críticos ou supercríticos, ou condições quase críticas ou

super-críticas, para extrair a fase intersticial líquida de um material em gel úmido. Isto pode ser realizado pela remoção da fase intersticial líquida do ponto quase gel ou acima do ponto crítico do líquido ou mistura de líquidos. Cossolventes e trocas de solvente podem ser utilizados para otimizar o processo de extração de fluido quase crítico ou super-crítico.

[015] Em certas realizações, uma técnica inovadora de processamento e extração inclui a modificação da estrutura de gel para reduzir os efeitos irreversíveis de pressões capilares e outras limitações de transferência de massa na interface de vapor líquido. Esta realização pode incluir o tratamento de uma estrutura de gel com um agente de hidrofilição, ou outros agentes de funcionalização, que possibilitam uma estrutura de gel suportar ou se recuperar de quaisquer forças de colapso durante a extração de fase líquida conduzida abaixo do ponto crítico da fase intersticial líquida. Esta realização também pode incluir a incorporação dos grupos funcionais ou elementos de estrutura que provêm um módulo de estrutura que é suficientemente alto para suportar as, ou se recuperar das, forças de colapso durante a extração de fase líquida conduzida abaixo do ponto crítico da fase intersticial líquida.

[016] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "estrutura" ou "enquadramento" se referem à rede de oligômeros interligados, polímeros ou partículas coloidais que formam a estrutura sólida de um gel ou um aerogel. Os polímeros ou as partículas que formam os enquadramentos tipicamente têm um diâmetro de cerca de 100 angstroms. Entretanto, os enquadramentos da presente revelação também podem incluir as redes de oligômeros interligados, polímeros ou partículas coloidais de todos os tamanhos de diâmetro que formam a estrutura sólida dentro de um gel ou aerogel. Além disso, os termos "aerogel com base em sílica" ou "estrutura

com base em sílica" se referem a uma estrutura de aerogel na qual a sílica compreende, pelo menos, 50% (em peso) dos oligômeros, dos polímeros ou das partículas coloidais que formam o enquadramento sólido dentro do gel ou aerogel.

[017] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "composição em aerogel" se refere a qualquer material compósito que inclui material em aerogel como um componente do compósito. Exemplos de composições em aerogel incluem, entre outros: compósitos de aerogel reforçados com fibra; compósitos em aerogel que incluem elementos aditivos como opacificantes; compósitos de espuma em aerogel; compósitos de polímero em aerogel; e materiais compósitos que incorporam as partículas em aerogel, partículas, grânulos, gotas ou pós em um material sólido ou semissólido, como ligantes, resinas, cimentos, espumas, polímeros ou materiais sólidos similares.

[018] Dentro do contexto da presente invenção, o termo "monolítico" se refere a materiais em aerogel nos quais uma maioria (em peso) do aerogel incluída no material ou na composição em aerogel está na forma de uma nanoestrutura em aerogel interligada unitária. Materiais em aerogel monolíticos incluem materiais em aerogel que são inicialmente formados para ter um gel interligado unitário ou nanoestrutura em aerogel, mas que são subsequentemente rachados, fraturados ou segmentados em nanoestruturas em aerogel não unitárias. Os materiais monolíticos em aerogel são diferenciados dos materiais em aerogel particulados. O termo "material em aerogel particulado" se refere a materiais em aerogel nos quais uma maioria (em peso) do aerogel incluído no material em aerogel está na forma de particulados, partículas, grânulos, gotas ou pós, que podem ser combinados ou comprimidos juntos, mas que não possuem uma nanoestrutura em aerogel interligada entre as partículas individuais.

[019] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "composição em aerogel reforçadas" se refere a composições em aerogel que compreendem uma fase de reforço dentro do material em aerogel que não faz parte da estrutura de aerogel. A fase de reforço pode ser qualquer material que provê maior flexibilidade, resiliência, conformabilidade ou estabilidade estrutural ao material em aerogel. Exemplos de materiais de reforço bem conhecidos incluem, entre outros: materiais de reforço de espuma de célula aberta, materiais de reforço de espuma de célula fechada, membranas de célula aberta, materiais de reforço em colmeia, materiais de reforço poliméricos e materiais de reforço de fibra, como fibras discretas, materiais de tecido, materiais de não tecido, mantos, redes, tapetes e feltros. Adicionalmente, os reforços com base em fibra podem ser combinados com um ou mais dos outros materiais de reforço e podem ser orientados continuamente de forma completa ou nas partes preferidas limitadas da composição.

[020] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "composição em aerogel reforçada de fibra" se refere a uma composição em aerogel reforçada que compreende um material de reforço de fibra como uma fase de reforço. Exemplos de materiais de reforço de fibra incluem, entre outros, fibras discretas, materiais de tecido, materiais de não tecido, mantos, redes, tapetes, feltros ou combinações destes. Materiais de reforço de fibra podem compreender uma gama de materiais, incluindo, entre outros: Poliésteres, tereftalatos de poliolefina, naftalato de polietileno, policarbonatos (exemplos Rayon, Nylon), algodão, (por exemplo, lycra fabricada pela DuPont), carbono (por exemplo, grafite), poliacrilonitrila (PAN), PAN oxidado, PANS tratados por calor não carbonizados (como os fabricados pela SGL), material com base em fibra de vidro (como vidro S, vidro 901,

vidro 902, vidro 475, vidro E) fibras com base em sílica como quartzo (por exemplo, Quartzel fabricado pela Saint-Gobain), Q-felt (fabricado pela Johns Manville), Saffil (fabricado pela Saffil), Durablanket (fabricado pela Unifrax) e outras fibras de sílica, Duraback (fabricado pela Carborundum), fibras de poliaramida como Kevlar, Nomex, Sontera (todas fabricadas pela DuPont), Conex (fabricado pela Taijin), poliolefinas como Tyvek (fabricado pela DuPont), Dyneema (fabricado pela DSM), Spectra (fabricado pela Honeywell), outras fibras de polipropileno como Typar, Xavan (ambas fabricadas pela DuPont), fluoropolímeros como PTFE com nomes comerciais como Teflon (fabricado pela DuPont), Goretex (fabricado pela W.L. GORE), fibras de carboneto de silicone como Nicalon (fabricada pela COI Ceramics), fibras de cerâmica como Nextel (fabricada pela 3M), polímeros acrílicos, fibras de lã, seda, cânhamo, couro, camurça, fibras PBO-Zylon (fabricadas pela Tyobo), material de cristal líquido como Vectan (fabricado pela Hoechst), fibra Cambrelle (fabricada pela DuPont), poliuretanos, poliamidas, fibras de madeira, boro, alumínio, ferro, fibras de aço inoxidável e outros termoplásticos como PEEK, PES, PEI, PEK, PPS.

[021] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "malha de aerogel" ou "composição de malha de aerogel" se referem a composições em aerogel reforçadas com uma folha contínua de material de reforço. As composições de malha de aerogel podem ser diferenciadas de outra composição em aerogel reforçada que é reforçada com uma fibra não contínua ou rede de espuma, como aglomerados separados ou amontoados de materiais de fibra. As composições de malha de aerogel são particularmente úteis para aplicações que exigem flexibilidade, visto que elas são altamente confortáveis e podem ser utilizadas como uma malha para cobrir as superfícies de geometria complexa ou simples, enquanto também

retêm as excelentes propriedades de isolamento térmico de aerogéis. As composições de malha de aerogel e composições em aerogel reforçadas em fibra similares são descritas no pedido de patente norte-americana publicado 2002/0094426 (parágrafos 12-16, 25-27, 38-58, 60-88), que está incorporado no presente documento por referência de acordo com as seções e parágrafos individualmente mencionados.

[022] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "gel úmido" se refere a um gel no qual a fase intersticial móvel dentro da rede de poros interligados é principalmente compreendida por uma fase líquida como um solvente convencional, gases liquefeitos como dióxido de carbono líquido, ou uma combinação destes. Aerogéis tipicamente exigem a produção inicial de um gel úmido, seguido pelo processamento e extração inovadores para substituir a fase líquida intersticial móvel no gel com ar. Exemplos de géis úmidos incluem, entre outros: álcoois-gel, hidrogéis, géis de cetona, géis de carbono e quaisquer outros géis úmidos conhecidos pelos técnicos no assunto.

[023] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "aditivo" ou "elemento aditivo" se referem a materiais que podem ser adicionados a uma composição em aerogel antes, durante ou após a produção do aerogel. Aditivos podem ser adicionados para alterar ou melhorar as propriedades desejáveis em um aerogel, ou para combater as propriedades indesejáveis em um aerogel. Aditivos são tipicamente adicionados a um material em aerogel antes ou durante a gelificação. Exemplos de aditivos incluem, entre outros: microfibras, excipientes, agentes de reforço, estabilizadores, espessantes, compostos elásticos, opacificantes, compostos de coloração ou pigmentação, compostos absorventes de radiação, compostos refletores de radiação, inibidores de corrosão, componentes termicamente

condutores, materiais de mudança de fase, reguladores de pH, reguladores redox, mitigadores HCN, mitigadores sem gás, compostos eletricamente condutores, compostos eletricamente dielétricos, compostos magnéticos, componentes de bloqueio por radar, enrijecedores, agentes antiencolhimento e outros aditivos de aerogel conhecidos pelos técnicos no assunto. Outros exemplos de aditivos incluem extintores de fumaça e extintores de incêndio. O Pedido de Patente Norte-Americana Publicado 20070272902 A1 (Parágrafos [0008] e [0010]-[0039]) inclui ensinamentos de extintores de fumaça e extintores de incêndio e está incorporado no presente documento por referência de acordo com os parágrafos individualmente mencionados.

[024] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "flexível" e "flexibilidade" se referem à capacidade de um material ou uma composição em aerogel de ser inclinado ou flexionado sem falha macroestrutural. Preferivelmente, as composições em aerogel da presente revelação são capazes de inclinarem, pelo menos, 5°, pelo menos, 25°, pelo menos, 45°, pelo menos, 65°, ou, pelo menos, 85° sem falha macroscópica; e/ou têm um raio de inclinação menor que 4 pés, menor que 2 pés, menor que 1 pé, menor que 6 polegadas, menor que 3 polegadas, menor que 2 polegadas, menor que 1 polegada, ou menor que ½ polegada sem falha macroscópica. Do mesmo modo, os termos "altamente flexível" ou "alta flexibilidade" se referem a materiais ou composições em aerogel capazes de inclinar, pelo menos, 90° e/ou têm um raio de inclinação menor que ½ polegada sem falha macroscópica. Além disso, os termos "flexível classificado" e "classificado como flexível" se referem a materiais ou composições em aerogel que podem ser classificados como flexíveis, de acordo com a norma de classificação ASTM C1101 (ASTM International, West Conshohocken, PA).

[025] Materiais ou composições em aerogel da presente revelação podem ser flexíveis, altamente flexíveis e/ou flexíveis classificados. Materiais ou composições em aerogel da presente revelação também podem ser dobráveis. Dentro do contexto da presente revelação, os termos "dobrável" e "elasticidade" se referem à capacidade de um material ou composição em aerogel ser inclinado ou flexionado a 90° ou mais com um raio de curvatura de cerca de 4 polegadas ou menos, sem falha macroscópica. Um material ou uma composição em aerogel da presente revelação é preferivelmente flexível, de modo que a composição seja não rígida e possa ser aplicada e adaptada a superfícies ou objetos tridimensionais, ou pré-formada em uma variedade de formatos e configurações para simplificar a instalação ou aplicação.

[026] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "resiliente" e "resiliência" se referem à capacidade de um material ou uma composição em aerogel de, pelo menos parcialmente, retornar a uma forma ou dimensão original seguindo a deformação através da compressão, flexão ou inclinação. A resiliência pode ser completa ou parcial e pode ser expressa em termos de retorno de porcentagem. Um material ou uma composição em aerogel da presente revelação preferivelmente tem uma resiliência maior que 25%, maior que 50%, maior que 60%, maior que 70%, maior que 75%, maior que 80%, maior que 85%, maior que 90%, ou maior que 95% de retorno a uma forma ou dimensão original seguindo uma deformação. Do mesmo modo, os termos "resiliente classificado" e "classificado como resiliente" se referem a materiais ou composições em aerogel da presente revelação que podem ser classificados como resilientes flexíveis de acordo com a norma de classificação ASTM C1101 (ASTM International, West Conshohocken, PA).



[027] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "autossustentável" se refere à capacidade de um material ou uma composição em aerogel ser flexível e/ou resiliente com base principalmente nas propriedades físicas do aerogel e qualquer fase de reforço na composição em aerogel. Materiais ou composições em aerogel autossustentáveis da presente revelação podem ser diferenciados de outros materiais em aerogel, como revestimentos, que dependem de um substrato subjacente para prover flexibilidade e/ou resiliência ao material.

[028] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "encolhimento" se refere à razão de: 1) a diferença entre a densidade final medida do material ou composição em aerogel seco e a densidade alvo calculada do conteúdo sólido na solução precursora em sol-gel, em relação a 2) a densidade alvo calculada do conteúdo sólido na solução precursora em sol-gel. O encolhimento pode ser calculado pela seguinte equação:  $\text{Encolhimento} = [\text{Densidade final (g/cm}^3\text{)} - \text{Densidade alvo (g/cm}^3\text{)}] / [\text{Densidade alvo (g/cm}^3\text{)}]$ . Preferivelmente, o encolhimento de um material em aerogel da presente revelação é preferivelmente 50% ou menos, 25% ou menos, 10% ou menos, 8% ou menos, 6% ou menos, 5% ou menos, 4% ou menos, 3% ou menos, 2% ou menos, 1% ou menos, 0,1% ou menos, cerca de 0,01% ou menos, ou em uma faixa entre quaisquer dois desses valores.

[029] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "condutividade térmica" e "TC" se referem a uma medição da capacidade de um material ou uma composição transferir calor entre as duas superfícies em qualquer lado do material ou composição, com uma diferença de temperatura entre as duas superfícies. A condutividade térmica é especificamente medida como a energia de calor transferida por unidade de tempo e por unidade de área superficial,

dividida pela diferença de temperatura. É tipicamente registrado em unidades SI como mW/m\*K (miliwatts por metro \* Kelvin). A condutividade térmica de um material pode ser determinada por métodos conhecidos na técnica, incluindo, entre outros: Método de Teste para Propriedades de Transmissão Térmica no Estado Estável por Meio do Aparelho Medidor de Fluxo de Calor (ASTM C518, ASTM International, West Conshohocken, PA); um Método de Teste para Medições de Fluxo de Calor no Estado Estável e Propriedades de Transmissão Térmica por Meios do Aparelho de Chapa Quente Protegida (ASTM C177, ASTM International, West Conshohocken, PA); um Método de Teste para Propriedades de Transferência de Calor no Estado Estável do Isolamento de Tubo (ASTM C335, ASTM International, West Conshohocken, PA); um Teste de Condutividade Térmica do Aquecedor Fino (ASTM C1114, ASTM International, West Conshohocken, PA); Determinação da resistência térmica por meios da chapa quente protegida e métodos do medidor de fluxo de calor (EN 12667, British Standards Institution, Reino Unido); ou Determinação das propriedades relacionadas e da resistência térmica no estado estável - aparelho de chapa quente protegida (ISO 8203, Organização Internacional de Normalização, Suíça). Dentro do contexto da presente revelação, as medições de condutividade térmica são adquiridas de acordo com as normas ASTM C177 em uma temperatura de cerca de 37,5°C na pressão atmosférica e uma compressão de cerca de 2 psi, a menos que declarado em contrário. Preferivelmente, materiais ou composições em aerogel da presente revelação têm uma condutividade térmica de cerca de 50 mW/mK ou menos, cerca de 40 mW/mK ou menos, cerca de 30 mW/mK ou menos, cerca de 25 mW/mK ou menos, cerca de 20 mW/mK ou menos, cerca de 18 mW/mK ou menos, cerca de 16 mW/mK ou menos, cerca de 14 mW/mK ou menos, cerca de 12 mW/mK

ou menos, cerca de 10 mW/mK ou menos, cerca de 5 mW/mK ou menos, ou em uma faixa entre dois desses valores.

[030] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "densidade" se refere a uma medição da massa por unidade de volume de um material ou composição em aerogel. O termo "densidade" geralmente se refere à verdadeira densidade de um material em aerogel, bem como à densidade volumosa de uma composição em aerogel. A densidade é tipicamente registrada como  $\text{kg/m}^3$  ou  $\text{g/cc}$ . A densidade de um material ou uma composição em aerogel pode ser determinada por métodos conhecidos na técnica, incluindo, entre outros: Método de Teste Padrão para Dimensões e Densidade de Bloco Pré-formado e Isolamento térmico do tipo placa (ASTM C303, ASTM International, West Conshohocken, PA); Métodos de Teste Padrão para Espessura e Densidade de Malha ou Mantas de Isolamentos Térmicos (ASTM C167, ASTM International, West Conshohocken, PA); ou Determinação da densidade evidente do isolamento de tubo pré-formado (ISO 18098, Organização Internacional de Normalização, Suíça). Dentro do contexto da presente revelação, as medições de densidade são adquiridas de acordo com as normas ASTM C167, a menos que declarado em contrário. Preferivelmente, materiais ou composições em aerogel da presente revelação têm uma densidade de cerca de 0,60 g/cc ou menos, cerca de 0,50 g/cc ou menos, cerca de 0,40 g/cc ou menos, cerca de 0,30 g/cc ou menos, cerca de 0,25 g/cc ou menos, cerca de 0,20 g/cc ou menos, cerca de 0,18 g/cc ou menos, cerca de 0,16 g/cc ou menos, cerca de 0,14 g/cc ou menos, cerca de 0,12 g/cc ou menos, cerca de 0,10 g/cc ou menos, cerca de 0,05 g/cc ou menos, cerca de 0,01 g/cc ou menos, ou em uma faixa entre dois desses valores.

[031] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "hidrofobicidade" se refere a uma medição da

capacidade de um material ou composição em aerogel repelir a água.

[032] A hidrofobicidade de um material ou uma composição em aerogel pode ser expressa em termos da absorção de água líquida. Dentro do contexto da presente revelação, o termo "absorção de água líquida" se refere a uma medição do potencial de um material ou uma composição em aerogel absorver ou, de outro modo, reter a água líquida. A absorção de água líquida pode ser expressa como uma porcentagem (em peso ou em volume) de água que é absorvida ou, de outro modo, retida por um material ou uma composição em aerogel quando exposto à água líquida sob certas condições de medição. A absorção de água líquida de um material ou uma composição em aerogel pode ser determinada por métodos conhecidos na técnica, incluindo, entre outros: Método de Teste Padrão para Determinar as Características de Retenção de Água (Repelência) do Isolamento de Vidro Fibroso (ASTM C1511, ASTM International, West Conshohocken, PA); Método de Teste Padrão para Absorção de Água por Imersão dos Materiais de Isolamento Térmico (ASTM C1763, ASTM International, West Conshohocken, PA); Produtos de isolamento térmico para aplicações de construção: Determinação de absorção de água em curto prazo por imersão parcial (EN 1609, British Standards Institution, Reino Unido). Dentro do contexto da presente revelação, as medições de absorção de água líquida são adquiridas de acordo com as normas ASTM C1511, sob pressão e temperatura ambientes, a menos que declarado em contrário. Preferivelmente, materiais ou composições em aerogel da presente revelação podem ter uma absorção de água líquida de acordo com ASTM C1511 de cerca de 100% em peso ou menos, cerca de 80% em peso ou menos, cerca de 60% em peso ou menos, cerca de 50% em peso ou menos, cerca de 40% em peso ou menos, cerca de 30% em peso ou menos, cerca de 20% em peso ou menos,

cerca de 15% em peso ou menos, cerca de 10% em peso ou menos, cerca de 8% em peso ou menos, cerca de 3% em peso ou menos, cerca de 2% em peso ou menos, cerca de 1% em peso ou menos, cerca de 0,1% em peso ou menos, ou em uma faixa entre dois desses valores. Materiais ou composições em aerogel da presente revelação podem ter uma absorção de água líquida de acordo com ASTM C1763 de cerca de 100% em peso/vol ou menos, cerca de 80% em peso ou menos, cerca de 60% em peso ou menos, cerca de 50% em peso ou menos, cerca de 40% em peso ou menos, cerca de 30% em peso ou menos, cerca de 20% em peso ou menos, cerca de 15% em peso ou menos, cerca de 10% em peso ou menos, cerca de 8% em peso ou menos, cerca de 3% em peso ou menos, cerca de 2% em peso ou menos, cerca de 1% em peso ou menos, cerca de 0,1% em peso ou menos, ou em uma faixa entre dois desses valores. Um material ou uma composição em aerogel que tem absorção de água líquida melhorada em relação a outro material ou composição em aerogel terá uma porcentagem inferior de absorção/retenção de água líquida em relação aos materiais ou às composições em aerogel de referência.

[033] A hidrofobicidade de um material ou uma composição em aerogel pode ser expressa em termos da absorção do vapor de água. Dentro do contexto da presente revelação, o termo "absorção do vapor de água" se refere a uma medição do potencial de um material ou uma composição em aerogel para absorver vapor de água. A absorção do vapor de água pode ser expressa como uma porcentagem (em peso) de água que é absorvida ou, de outro modo, retida por um material ou uma composição em aerogel quando exposta ao vapor de água sob certas condições de medição. A absorção do vapor de água de um material ou uma composição em aerogel pode ser determinada pelos métodos conhecidos na técnica, incluindo, entre outros: Método de Teste Padrão para Determinar a Sorção do Vapor de Água de Isolamento de Fibra Mineral Sem Acabamento (ASTM

C1104, ASTM International, West Conshohocken, PA). Dentro do contexto da presente revelação, as medições de absorção do vapor de água são adquiridas de acordo com as normas ASTM C1104, sob pressão e temperatura ambientes, a menos que declarado em contrário. Preferivelmente, materiais ou composições em aerogel da presente revelação podem ter uma absorção do vapor de água de cerca de 50% em peso ou menos, cerca de 40% em peso ou menos, cerca de 30% em peso ou menos, cerca de 20% em peso ou menos, cerca de 15% em peso ou menos, cerca de 10% em peso ou menos, cerca de 8% em peso ou menos, cerca de 3% em peso ou menos, cerca de 2% em peso ou menos, cerca de 1% em peso ou menos, cerca de 0,1% em peso ou menos, ou em uma faixa entre dois desses valores. Um material ou uma composição em aerogel que tem absorção melhorada do vapor de água em relação a outro material ou composição em aerogel terá uma porcentagem inferior de absorção/retenção do vapor de água em relação aos materiais ou às composições em aerogel de referência.

[034] A hidrofobicidade de um material ou uma composição em aerogel pode ser expressa pela medição do ângulo de contato de equilíbrio de uma gota de água na interface com a superfície do material. Materiais ou composições em aerogel da presente revelação podem ter um ângulo de contato de água de cerca de 90° ou mais, cerca de 120° ou mais, cerca de 130° ou mais, cerca de 140° ou mais, cerca de 150° ou mais, cerca de 160° ou mais, cerca de 170° ou mais, cerca de 175° ou mais, ou em uma faixa entre dois desses valores.

[035] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "calor de combustão" e "HOC" se referem a uma medição da quantidade de energia de calor liberada na combustão de um material ou uma composição em aerogel. O calor de combustão é tipicamente registrado em calorias de

energia de calor liberado por grama de material ou composição em aerogel (cal/g), ou como megajoules de energia de calor liberado por quilograma de material ou composição em aerogel (MJ/kg). O calor de combustão de um material ou composição pode ser determinado por métodos conhecidos na técnica, incluindo, entre outros: Reação a testes de fogo para produtos - Determinação do calor de combustão bruto (valor calorífico) (ISO 1716, Organização Internacional de Normalização, Suíça). Dentro do contexto da presente revelação, as medições do calor de combustão são adquiridas de acordo com as condições comparáveis com as normas ISO 1716, a menos que declarado em contrário. Preferivelmente, as composições em aerogel da presente revelação podem ter um calor de combustão de cerca de 750 cal/g ou menos, cerca de 717 cal/g ou menos, cerca de 700 cal/g ou menos, cerca de 650 cal/g ou menos, cerca de 600 cal/g ou menos, cerca de 575 cal/g ou menos, cerca de 550 cal/g ou menos, cerca de 500 cal/g ou menos, cerca de 450 cal/g ou menos, cerca de 400 cal/g ou menos, cerca de 350 cal/g ou menos, cerca de 300 cal/g ou menos, cerca de 250 cal/g ou menos, cerca de 200 cal/g ou menos, cerca de 150 cal/g ou menos, cerca de 100 cal/g ou menos, cerca de 50 cal/g ou menos, cerca de 25 cal/g ou menos, cerca de 10 cal/g ou menos, ou em uma faixa entre dois desses valores. Uma composição em aerogel que tem um calor de combustão melhorado em relação a outra composição em aerogel terá um valor de calor de combustão inferior, em relação às composições em aerogel de referência.

[036] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "início de decomposição térmica de material orgânico hidrofóbico", "início de decomposição térmica" e "T<sub>d</sub>" se referem a uma medição da temperatura mais baixa de calor ambiental na qual as rápidas reações exotérmicas da decomposição de material orgânico hidrofóbico aparecem dentro

de um material ou uma composição. O início de decomposição térmica de um material ou uma composição pode ser medido utilizando a análise termogravimétrica (TGA). A curva TGA de um material representa a perda de peso (% em massa) de um material, conforme é exposto a um aumento na temperatura circundante. O início de decomposição térmica de um material pode estar correlacionado com o ponto de intersecção das seguintes linhas tangentes da curva TGA: uma linha tangente para a linha base da curva TGA e uma linha tangente para a curva TGA no ponto de declive máximo durante o evento de rápida decomposição relacionado à decomposição de material orgânico hidrofóbico. Dentro do contexto da presente revelação, as medições do início de decomposição térmica de material orgânico hidrofóbico são adquiridas utilizando análise TGA, conforme provido neste parágrafo, a menos que declarado em contrário.

[037] O início de decomposição térmica de um material também pode ser medido utilizando a análise de calorimetria de varredura do diferencial (DSC, differential scanning calorimetry). A curva DSC de um material representa a energia de calor (mW/mg) liberada por um material, conforme é exposto a um aumento gradual na temperatura circundante. O início de temperatura de decomposição térmica de um material pode estar correlacionado com o ponto na curva DSC em que o  $\Delta$  mW/mg (mudança na emissão da energia de calor) aumenta maximamente, indicando, assim, a produção de calor exotérmica do material em aerogel. Dentro do contexto da presente revelação, as medições de início de decomposição térmica utilizando DSC são adquiridas utilizando uma taxa de rampa de temperatura de 20°C/min ou menos, a menos que declarado em contrário.

[038] Preferivelmente, materiais ou composições em aerogel da presente revelação têm um início de



decomposição térmica de cerca de 100°C ou mais, cerca de 150°C ou mais, cerca de 200°C ou mais, cerca de 250°C ou mais, cerca de 300°C ou mais, cerca de 350°C ou mais, cerca de 400°C ou mais, cerca de 450°C ou mais, cerca de 500°C ou mais, cerca de 550°C ou mais, cerca de 600°C ou mais, cerca de 650°C ou mais, cerca de 700°C ou mais, cerca de 750°C ou mais, cerca de 800°C ou mais, ou em uma faixa entre dois desses valores. Um material ou uma composição em aerogel que tem um início de decomposição térmica melhorado em relação a outro material ou composição em aerogel terá um início mais alto de temperatura de decomposição térmica em relação ao material ou composição em aerogel de referência.

[039] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "temperatura de autoaquecimento" se refere a uma medição da temperatura mais baixa do calor ambiental no qual as reações exotérmicas aparecem sob condições específicas de medição dentro de um sistema de isolamento, como um sistema de isolamento compreendendo um material ou uma composição em aerogel. Dentro do contexto da presente revelação, medições da temperatura de autoaquecimento de um sistema de isolamento são medidas de acordo com o seguinte procedimento, a menos que especificado em contrário: a) provisão de um sistema de isolamento que é geometricamente cúbico com uma dimensão de 20 mm em cada lado; b) colocação de um dispositivo de medição do termopar no centro do sistema de isolamento; e c) exposição do sistema de isolamento a uma série de temperaturas crescentes até um evento exotérmico de autoaquecimento ocorrer, que é indicado pela temperatura do dispositivo de medição do termopar excedendo a temperatura de exposição térmica externa da amostra por uma quantidade significativa o suficiente para indicar um evento exotérmico de autoaquecimento dentro do sistema de isolamento. Preferivelmente, materiais ou composições em aerogel da

presente revelação têm uma temperatura de autoaquecimento de cerca de 100°C ou mais, cerca de 150°C ou mais, cerca de 200°C ou mais, cerca de 250°C ou mais, cerca de 300°C ou mais, cerca de 350°C ou mais, cerca de 400°C ou mais, cerca de 450°C ou mais, cerca de 500°C ou mais, cerca de 550°C ou mais, cerca de 600°C ou mais, cerca de 650°C ou mais, cerca de 700°C ou mais, cerca de 750°C ou mais, cerca de 800°C ou mais, ou em uma faixa entre dois desses valores. Um material ou uma composição em aerogel que tem uma temperatura de autoaquecimento melhorada em relação a outro material ou composição em aerogel terá uma temperatura de autoaquecimento mais alta em relação ao material ou à composição em aerogel de referência.

[040] Aerogéis são descritos como uma estrutura de estruturas interligadas que são mais geralmente compreendidas por oligômeros interligados, polímeros ou partículas coloidais. Uma estrutura de aerogel pode ser feita de uma gama de materiais precursores, incluindo: materiais precursores inorgânicos (como precursores utilizados na produção de aerogéis com base em sílica); materiais precursores orgânicos (tais precursores utilizados na produção de aerogéis com base em carbono); materiais precursores inorgânicos/orgânicos híbridos; e combinações destes. Dentro do contexto da presente revelação, o termo "aerogel de amálgama" se refere a um aerogel produzido de uma combinação de dois ou mais diferentes precursores em gel.

[041] Aerogéis inorgânicos são geralmente formados de materiais de óxido metálico ou alcóxido de metal. Os materiais de óxido metálico ou alcóxido de metal podem ser com base nos óxidos ou alcóxidos de qualquer metal que pode formar óxidos. Tais metais incluem, entre outros: silicone, alumínio, titânio, zircônio, háfnio, ítrio, vanádio, cério e semelhantes. Aerogéis de sílica inorgânicos são

tradicionalmente feitos através da hidrólise e condensação de alcóxidos com base em sílica (como tetraetoxissilano), ou através de gelificação de ácido silícico ou vidro de água. Outros materiais precursores inorgânicos relevantes para síntese de aerogel com base em sílica incluem, entre outros: silicatos de metal como silicato de sódio ou silicato de potássio, alcóxissilanos, alcóxissilanos parcialmente hidrolisados (TEOS), TEOS parcialmente hidrolisados, polímeros condensados de TEOS, tetrametoxissilano (TMOS), TMOS parcialmente hidrolisado, polímeros condensados de TMOS, tetra-n-propoxissilano, polímeros parcialmente hidrolisados e/ou condensados de tetra-n-propoxissilano, polietilsilicatos, polietilsilicatos parcialmente hidrolisados, alquilalcóxissilanos monoméricos, bis-trialcoxialquila ou arilsilanos, silsesquioxanos poliédricos, ou combinações destes.

[042] Em certas realizações da presente revelação, TEOS pré-hidrolisados, como Silbond H-5 (SBH5, Silbond Corp), que é hidrolisado com uma razão de água/sílica de cerca de 1,9-2, pode ser utilizado como comercialmente disponível ou pode ser ainda hidrolisado antes da incorporação no processo de gelificação. TEOS ou TMOS parcialmente hidrolisados, como polietilsilicato (Silbond 40) ou polimetilsilicato, também pode ser utilizado como comercialmente disponível ou pode ser, ainda, hidrolisado antes da incorporação ao processo de gelificação.

[043] Aerogéis inorgânicos também podem incluir precursores em gel que compreendem, pelo menos, um grupo hidrofóbico, como alcóxidos de alquil-metal, alcóxidos de cicloalquil-metal e alcóxido de aril-metal, que pode transmitir ou melhorar certas propriedades no gel como estabilidade e hidrofobicidade. Aerogéis de sílica inorgânica podem especificamente incluir precursores hidrofóbicos como

alquilsilanos ou arilsilanos. Precursores em gel hidrofóbicos podem ser utilizados como materiais precursores primários para formar a estrutura de um material em gel. Entretanto, precursores hidrofóbicos em gel são mais geralmente utilizados como coprecursores em combinação com simples alcóxidos de metal na formação de aerogéis de amálgama. Materiais precursores inorgânicos hidrofóbicos para síntese de aerogel com base em sílica incluem, entre outros: trimetil metoxissilano [TMS], dimetil dimetoxissilano [DMS], metiltrimetoxissilano [MTMS], trimetil-etoxissilano, dimetil dietoxissilano [DMDS], metiltritoxissilano [MTES], etil trietoxissilano [ETES], dietil dietoxissilano, etil trietoxissilano, propil trimetoxissilano, propil-trietoxissilano, fenil-trimetoxissilano, fenil-trietoxissilano [PhTES], hexametildisilazano e hexaetildisilazano e semelhantes.

[044] Aerogéis também podem ser tratados para transmitir ou melhorar a hidrofobicidade. O tratamento hidrofóbico pode ser aplicado a uma solução sol-gel, um gel úmido antes da extração de fase líquida, ou em um aerogel subsequente à extração de fase líquida. O tratamento hidrofóbico é especialmente comum na produção de aerogéis de óxido metálico, como aerogéis de sílica. Um exemplo de um tratamento hidrofóbico de um gel é discutido abaixo em mais detalhes, especificamente no contexto de tratamento de um gel de sílica úmido. Entretanto, os exemplos e as ilustrações específicos providos no presente documento não são destinados a limitar o escopo da presente revelação a qualquer tipo específico de procedimento de tratamento hidrofóbico ou substrato de aerogel. A presente revelação pode incluir qualquer gel ou aerogel conhecido na técnica, bem como métodos de tratamento hidrofóbico associados dos aerogéis, na forma de gel úmido ou na forma de aerogel seco.

[045] O tratamento hidrofóbico é realizado pela reação de uma reação de hidroxila em um gel, como um grupo silanol (Si-OH) presente em uma estrutura de um gel de sílica, com um grupo funcional de um agente de hidrofobização. A reação resultante converte o grupo silanol e o agente de hidrofobização em um grupo hidrofóbico na estrutura do gel de sílica. O composto do agente de hidrofobização pode reagir com os grupos hidroxila no gel de acordo com a seguinte reação:  $R_NMX_{4-N}$  (agente de hidrofobização) + MOH (silanol)  $\rightarrow$  MOMR<sub>N</sub> (grupo hidrofóbico) + HX. O tratamento hidrofóbico pode ocorrer na macrossuperfície externa de um gel de sílica, bem como nas superfícies de poro interno dentro da rede porosa de um gel.

[046] Um gel pode ser imerso em uma mistura de um agente de hidrofobização e um solvente de tratamento hidrofóbico opcional no qual o agente de hidrofobização é solúvel e que também é miscível com o solvente em gel no gel úmido. Uma ampla faixa de solventes de tratamento hidrofóbico pode ser utilizada, incluindo solventes como metanol, etanol, isopropanol, xileno, tolueno, benzeno, dimetilformamida e hexano. Os agentes de hidrofobização na forma líquida ou gasosa também podem estar em contato direto com o gel para transmitir hidrofobicidade.

[047] O processo de tratamento hidrofóbico pode incluir a mistura ou a agitação para ajudar o agente de hidrofobização a permear o gel úmido. O processo de tratamento hidrofóbico também pode incluir a variação de outras condições como temperatura e pH para melhorar e otimizar mais as reações de tratamento. Após a reação estar concluída, o gel úmido é lavado para remover os compostos não reagentes e subprodutos de reação.

[048] Os agentes de hidrofobização para tratamento hidrofóbico de um aerogel são geralmente compostos

da fórmula:  $R_NMX_{4-N}$ ; em que M é o metal; R é um grupo hidrofóbico como  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$ ,  $C_6H_6$ , ou meações hidrofóbicas similares de alquil, cicloalquil ou aril; e X é um halógeno, geralmente Cl. Exemplos específicos de agentes de hidrofobização incluem, entre outros: trimetilclorosilano [TMCS], trietilclorosilano [TECS], trifenilclorosilano [TPCS], dimetilclorosilano [DMCS], dimetildiclorosilano [DMDCS] e semelhantes. Agentes de hidrofobização também podem ser da fórmula:  $Y(R_3M)_2$ ; em que M é um metal; Y é o grupo de ligação como NH ou O; e R é um grupo hidrofóbico como  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$ ,  $C_6H_6$ , ou meações hidrofóbicas similares de alquil, cicloalquil ou aril. Exemplos específicos de tais agentes de hidrofobização incluem, entre outros: hexametildisilazano [HMDZ] e hexametildisiloxano [HMDSO]. Agentes de hidrofobização podem, ainda, incluir compostos da fórmula:  $R_NMV_{4-N}$ , em que V é um grupo reagente ou de partida diferente de um halógeno. Exemplos específicos de tais agentes de hidrofobização incluem, entre outros: viniltrietoxissilano e viniltrimetoxissilano.

[049] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "silicone com ligação hidrofóbica" se refere a um átomo de silicone dentro da estrutura de um gel ou aerogel que compreende, pelo menos, um grupo covalentemente hidrofóbico ligado ao átomo de silicone. Exemplos de silicone com ligação hidrofóbica incluem, entre outros, átomos de silicone em grupos de sílica dentro da estrutura de gel que são formados por precursores em gel compreendendo, pelo menos, um grupo hidrofóbico (como MTES ou DMDS). O silicone com ligação hidrofóbica também pode incluir, entre outros, átomos de silicone na estrutura de gel ou na superfície do gel que são tratados com um agente de hidrofobização (como HMDZ) para transmitir ou melhorar a hidrofobicidade pela incorporação de grupos hidrofóbicos adicionais na composição.

Os grupos hidrofóbicos da presente revelação incluem, entre outros, grupos metila, grupos etila, grupos propila, grupos isopropila, grupos butila, grupos isobutila, grupos terc-butila, grupos octila, grupos fenila, ou outros grupos orgânicos hidrofóbicos substituídos ou não substituídos conhecidos pelos técnicos no assunto. Dentro do contexto da presente revelação, os termos "grupo hidrofóbico", "material orgânico hidrofóbico" e "teor orgânico hidrofóbico" especificamente excluem os grupos alcóxi ligados por silicone orgânicos facilmente hidrolisáveis na estrutura do material em gel que são os produtos de reação entre os solventes orgânicos e os grupos silanol.

[050] Dentro do contexto da presente revelação, os termos "grupo hidrofóbico alifático", "material orgânico hidrofóbico alifático" e "teor orgânico hidrofóbico alifático" descrevem os grupos hidrofóbicos no silicone com ligação hidrofóbica que são limitados aos hidrocarbonos alifáticos, incluindo, entre outros, meações de hidrocarbono contendo átomos de carbono 1-40 que podem ser saturados ou insaturados (mas não aromáticos), que podem incluir meações cíclicas, ramificadas de cadeia reta (incluindo policíclico fundido, de ligação e espiro-fundido), ou combinações destes, como meações de alquil, alquenil, alquinil, (cicloalquil)alquil, (cicloalquenil)alquil, ou (cicloalquil)alquenil e meações heteroalifáticas (em que um ou mais átomos de carbono são independentemente substituídos por um ou mais átomos selecionados do grupo que consiste em oxigênio, enxofre, nitrogênio ou fósforo). Em certas realizações da presente revelação, pelo menos 50% do material orgânico hidrofóbico na composição em aerogel compreende grupos hidrofóbicos alifáticos.

[051] A quantidade de silicone com ligação hidrofóbica contida em um aerogel pode ser analisada

utilizando espectroscopia por NMR, como CP/MAS  $^{29}\text{Si}$  NMR no Estado Sólido. Uma análise de NMR de um aerogel possibilita a caracterização e a quantificação relativa de: silicone com ligação hidrofóbica do tipo M (sílica monofuncional, como derivados de TMS); silicone com ligação hidrofóbica do tipo D (sílica bifuncional, como derivados de DMDS); silicone com ligação hidrofóbica do tipo T (sílica trifuncional, como derivados de MTES); e silicone do tipo Q (sílica quadrifuncional, como derivados de TEOS). A análise de NMR também pode ser utilizada para analisar a química de ligação do silicone com ligação hidrofóbica contido em um aerogel permitindo a categorização de tipos específicos de silicone com ligação hidrofóbica em subtipos (como a categorização de silicone do tipo T com ligação hidrofóbica em espécies  $T^1$ , espécies  $T^2$  e espécies  $T^3$ ). Detalhes específicos relacionados à análise de NMR de materiais de sílica podem ser encontrados no artigo "Applications of Solid-State NMR to the Study of Organic/Inorganic Multicomponent Materials" por Geppi et al., especificamente nas páginas 7-9 (Appl. Spec. Rev. (2008), 44-1: 1-89), que está incorporado no presente documento por referência de acordo com as páginas especificamente citadas.

[052] A caracterização do silicone com ligação hidrofóbica em uma análise de NMR CP/MAS  $^{29}\text{Si}$  pode ser com base nos seguintes picos de mudança química:  $M^1$  (30 a 10 ppm);  $D^1$  (10 a -10 ppm),  $D^2$  (-10 a -20 ppm);  $T^1$  (-30 a -40 ppm),  $T^2$  (-40 a -50 ppm),  $T^3$  (-50 a -70 ppm);  $Q^2$  (-70 a -85 ppm),  $Q^3$  (-85 a -95 ppm),  $Q^4$  (-95 a -110 ppm). Estes picos de mudança química são aproximados e exemplares e não são destinados a serem limitados ou definitivos. Os picos de mudança química precisos atribuíveis às várias espécies de silicone dentro de um material podem depender dos componentes químicos específicos do material e podem, geralmente, ser



decifrados através da experimentação de rotina e análise pelos técnicos no assunto.

[053] Os materiais em aerogel da presente revelação podem ter uma razão de  $T^{1-2}:T^3$  entre cerca de 0,01 e cerca de 0,5, entre cerca de 0,01 e cerca de 0,3, ou entre cerca de 0,1 e cerca de 0,3. Uma razão de  $T^{1-2}:T^3$  representa uma razão de uma combinação de espécies  $T^1$  e  $T^2$  em relação a espécies  $T^3$ . A quantidade de  $T^1$ ,  $T^2$  e  $T^3$  pode ser quantificada pelo integral dos picos de mudança química individuais respectivamente associados com a espécie  $T^1$ , espécie  $T^2$  ou espécie  $T^3$  em uma análise de NMR  $^{29}\text{Si}$ , conforme previamente definido. Os materiais em aerogel da presente revelação podem ter uma razão de  $Q^{2-3}:Q^4$  entre cerca de 0,1 e 2,5, entre cerca de 0,1 e 2,0, entre cerca de 0,1 e 1,5, entre cerca de 0,1 e 1,0, ou entre cerca de 0,5 e 1,0. Uma razão de  $Q^{2-3}:Q^4$  representa uma razão de uma combinação de espécies  $Q^2$  e  $Q^3$  em relação a espécies  $Q^4$ . A quantidade de  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$  pode ser quantificada pelo integral do pico de mudança química individual respectivamente associado com a espécie  $Q^2$ , espécie  $Q^3$  ou espécie  $Q^4$  em uma análise de NMR  $^{29}\text{Si}$ , conforme previamente definido.

[054] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "teor orgânico hidrofóbico" se refere à quantidade de material orgânico hidrofóbico ligada à estrutura em um material ou uma composição em aerogel. O teor orgânico hidrofóbico de um material ou uma composição em aerogel pode ser expresso como uma porcentagem de peso da quantidade de material orgânico hidrofóbico na estrutura de aerogel em relação à quantidade de material total no material ou na composição em aerogel. O teor orgânico hidrofóbico pode ser calculado pelos técnicos no assunto com base na natureza e nas concentrações relativas de materiais utilizados na produção de material ou composição em aerogel. O teor

orgânico hidrofóbico também pode ser medido utilizando a análise termogravimétrica (TGA) em uma atmosfera inerte. Especificamente, a porcentagem de material orgânico hidrofóbico em um aerogel pode estar correlacionada com a porcentagem de perda de peso em um material ou composição em aerogel hidrofóbico quando submetido a temperaturas de calor de combustão durante uma análise TGA, com ajustes sendo feitos para a perda de umidade, perda de solvente residual e a perda de grupos alcóxi prontamente hidrolisáveis durante a análise TGA.

[055] Os materiais ou as composições em aerogel da presente revelação podem ter um teor orgânico hidrofóbico de 50% em peso ou menos, 40% em peso ou menos, 30% em peso ou menos, 25% em peso ou menos, 20% em peso ou menos, 15% em peso ou menos, 10% em peso ou menos, 8% em peso ou menos, 6% em peso ou menos, 5% em peso ou menos, 4% em peso ou menos, 3% em peso ou menos, 2% em peso ou menos, 1% em peso ou menos, ou em uma faixa entre dois desses valores.

[056] O termo "conteúdo de combustível" se refere à quantidade total de material combustível em um material ou uma composição em aerogel, que pode estar correlacionado com a porcentagem total da perda de peso em um material ou uma composição em aerogel quando submetido a temperaturas de calor de combustão durante uma análise TGA ou TG-DSC, com ajustes sendo feitos para a perda de umidade. O conteúdo de combustível de um material ou uma composição em aerogel pode incluir o teor orgânico hidrofóbico, bem como outros materiais combustíveis como solventes alcoólicos residuais, materiais excipientes, materiais de reforço e grupos alcóxi prontamente hidrolisáveis.

[057] Aerogéis orgânicos são geralmente formados por precursores poliméricos com base em carbono. Tais materiais poliméricos incluem, entre outros: resorcinol-

formaldeído (RF), poli-imida, poliacrilato, polimetilmetacrilato, oligômeros de acrilato, polioxialquileno, poliuretano, polifenol, polibutadiano, polidimetilsiloxano terminado com trialcoxisilila, poliestireno, poliacrilonitrila, polifurfural, melamina-formaldeído, cresol-formaldeído, fenol-furfural, poliéter, polioliol, poli-isocianato, poli-hidroxibenzeno, álcool polivinílico dialdeído, policianuratos, poliacrilamidas, vários epóxis, ágar, agarose, quitosana e combinações destes. Como um exemplo, aerogéis RF orgânicos são tipicamente feitos da polimerização de sol-gel de resorcinol ou melamina com formaldeído sob condições alcalinas.

[058] Aerogéis híbridos orgânicos/inorgânicos são principalmente compreendidos por aerogéis de ormosil (sílica organicamente modificada). Estes materiais de ormosil incluem componentes orgânicos que são covalentemente ligados a uma rede de sílica. Ormosils são tipicamente formados através da hidrólise e da condensação de silanos organicamente modificados,  $R-Si(OX)_3$ , com precursores tradicionais de alcóxido,  $Y(OX)_4$ . Nestas fórmulas: X pode representar, por exemplo,  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$ ; Y pode representar, por exemplo, Si, Ti, Zr ou Al; e R pode ser qualquer fragmento orgânico como metil, etil, propil, butil, isopropil, metacrilato, acrilato, vinil, epóxido e semelhantes. Os componentes orgânicos em aerogel de ormosil também podem ser dispersos completamente, ou quimicamente ligados à rede de sílica.

[059] Dentro do contexto da presente revelação, o termo "ormosil" abrange os materiais supracitados bem como outras cerâmicas organicamente modificadas, às vezes referidas como "ormocers". Ormosils são geralmente utilizados como revestimentos em que uma película de ormosil é fundida sobre um material de substrato através, por exemplo, do

processo de sol-gel. Exemplos de outros aerogéis híbridos orgânicos-inorgânicos da revelação incluem, entre outros, sílica-poliéster, sílica-PMMA, sílica-quitosana, carbonetos, nitritos e outras combinações dos compostos de formação de aerogel orgânico e inorgânico previamente mencionados. O Pedido de Patente Norte-Americana Publicado 20050192367 (Parágrafos [0022]-[0038] e [0044]-[0058]) inclui os ensinamentos de tais materiais híbridos orgânicos-inorgânicos e é, pelo presente, incorporado por referência de acordo com as seções e parágrafos individualmente mencionados.

[060] Os aerogéis da presente revelação são preferivelmente aerogéis de sílica inorgânicos formados principalmente de soluções de álcool de ésteres de silicato hidrolisados formados de alcóxidos de silicone. Entretanto, a revelação como um todo pode ser praticada com quaisquer outras composições em aerogel conhecidas pelos técnicos no assunto e não é limitada a nenhum material precursor ou mistura de amálgama dos materiais precursores.

[061] A produção de um aerogel geralmente inclui as seguintes etapas: i) formação de uma solução sol-gel; ii) formação de um gel da solução sol-gel; e iii) extração do solvente dos materiais em gel através do processamento e extração inovadores, para obter um material em aerogel seco. Este processo é discutido abaixo em mais detalhes, especificamente no contexto de formação de aerogéis inorgânicos como aerogéis de sílica. Entretanto, os exemplos e as ilustrações específicos providos no presente documento não são destinados a limitar a presente revelação a qualquer tipo específico de aerogel e/ou método de preparação. A presente revelação pode incluir qualquer aerogel formado por qualquer método de preparação associado conhecido pelos técnicos no assunto.

[062] A primeira etapa na formação de um aerogel inorgânico é geralmente a formação de uma solução sol-gel através da hidrólise e da condensação de precursores de alcóxido de metal em um solvente com base em álcool. Variáveis maiores na formação de aerogéis inorgânicos incluem o tipo de precursores de alcóxido incluídos na solução sol-gel, a natureza do solvente, a temperatura e pH de processamento da solução sol-gel (que podem ser alterados pela adição de um ácido ou uma base) e razão de precursor/solvente/água dentro da solução sol-gel. O controle destas variáveis na formação de uma solução sol-gel pode permitir o controle do crescimento e agregação da estrutura de gel durante a transição subsequente do material em gel do estado "sol" ao estado "gel". Embora as propriedades dos aerogéis resultantes sejam afetadas pelo pH da solução precursora e da razão molar dos reagentes, qualquer pH e quaisquer razões molares que permitem a formação de géis podem ser utilizados na presente revelação.

[063] Uma solução sol-gel é formada pela combinação de, pelo menos, um precursor gelificante com um solvente. Os solventes adequados para uso na formação de uma solução sol-gel incluem álcoois mais baixos com 1 a 6 átomos de carbono, preferivelmente 2 a 4, embora outros solventes possam ser utilizados como conhecido pelos técnicos no assunto. Exemplos de solventes úteis incluem, entre outros: metanol, etanol, isopropanol, acetato etílico, acetoacetato de etila, acetona, diclorometano, tetraidrofurano e semelhantes. Múltiplos solventes também podem ser combinados para atingir um nível desejado de dispersão ou para otimizar as propriedades do material em gel. A seleção de solventes ideais para as etapas de formação de sol-gel e gel depende, assim, dos precursores específicos, excipientes e aditivos sendo incorporados na solução sol-gel; bem como das condições

de processamento alvo para gelificação e extração de fase líquida e as propriedades desejadas dos materiais finais em aerogel.

[064] A água também pode estar presente na solução precursor-solvente. A água age para hidrolisar os precursores de alcóxido de metal em precursores de hidróxido metálico. A reação de hidrólise pode ser (utilizando TEOS em solvente de etanol como um exemplo):  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ . Os precursores de hidróxido metálico hidrolisado resultante permanecem suspensos na solução de solvente em um estado "sol", como moléculas individuais ou como pequenos grupos coloidais polimerizados (ou oligomerizados) de moléculas. Por exemplo, a polimerização/condensação dos precursores de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  pode ocorrer como segue:  $2 \text{Si}(\text{OH})_4 = (\text{OH})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Esta polimerização pode continuar até os grupos coloidais de moléculas polimerizadas (ou oligomerizadas) de  $\text{SiO}_2$  (sílica) serem formadas.

[065] Ácidos e bases podem ser incorporados na solução sol-gel para controlar o pH da solução e para catalisar as reações de hidrólise e condensação dos materiais precursores. Embora qualquer ácido possa ser utilizado para catalisar as reações precursoras e para obter uma solução de pH inferior, ácidos preferíveis incluem:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ácido oxálico e ácido acético. Qualquer base pode, assim, ser utilizada para catalisar as reações precursoras e para obter uma solução de pH mais alta com uma base preferível compreendendo  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

[066] A solução sol-gel pode incluir coprecursores gelificantes adicionais, bem como materiais excipientes e outros aditivos. Materiais excipientes e outros aditivos podem ser dispensados na solução sol-gel em qualquer ponto antes ou durante a formação de um gel. Materiais

excipientes e outros aditivos também podem ser incorporados ao material em gel após a gelificação através de várias técnicas conhecidas pelos técnicos no assunto. Preferivelmente, a solução sol-gel compreendendo os precursores gelificantes, solventes, catalisadores, água, materiais excipientes e outros aditivos é uma solução homogênea que é capaz de formação de gel efetiva sob condições adequadas.

[067] Uma vez que uma solução sol-gel foi formada e otimizada, os componentes formadores de gel no sol-gel podem ser transformados em um material em gel. O processo de transformar os componentes formadores de gel em um material em gel compreende uma etapa de formação de gel inicial em que o gel solidifica até o ponto do gel do material em gel. O ponto de gel de um material em gel pode ser visualizado como o ponto onde a solução gelificante exibe resistência ao fluxo e/ou forma uma estrutura polimérica substancialmente contínua por todo o seu volume. Uma gama de técnicas de formação de gel é conhecida pelos técnicos no assunto. Exemplos incluem, entre outros: manutenção da mistura em um estado de repouso para um período suficiente; ajuste do pH da solução; ajuste da temperatura da solução; direcionamento de uma forma de energia na mistura (ultravioleta, visível, infravermelha, micro-onda, ultrassom, radiação de partícula, eletromagnética); ou uma combinação destes.

[068] O processo de transformação de componentes formadores de gel em um material em gel também pode incluir uma etapa de envelhecimento (também referida como tratamento) antes da extração da fase líquida. O envelhecimento de um material em gel após atingir seu ponto de gel pode, ainda, fortificar a estrutura de gel aumentando o número de reticulações dentro da rede. A duração do

envelhecimento do gel pode ser ajustada para controlar as várias propriedades dentro do material em aerogel resultante. Este procedimento de envelhecimento pode ser útil na prevenção da perda potencial de volume e encolhimento durante a extração de fase líquida. O envelhecimento pode envolver: manutenção do gel (antes da extração) em um estado de repouso por um período estendido; manutenção do gel em temperaturas elevadas; adição de compostos promotores de reticulação; ou qualquer combinação destes. As temperaturas preferidas para envelhecimento são geralmente entre cerca de 10°C e cerca de 100°C. O envelhecimento de um material em gel tipicamente continua até a extração de fase líquida do material em gel úmido.

[069] O período para transformar materiais formadores de gel em um material em gel inclui a duração da formação de gel inicial (da iniciação de gelificação até o ponto de gel), bem como a duração de qualquer tratamento e envelhecimento subsequente do material em gel antes da extração de fase líquida (do ponto de gel até a iniciação de extração de fase líquida). O período total para transformar os materiais formadores de gel em um material em gel é tipicamente entre cerca de 1 minuto e vários dias, preferivelmente cerca de 30 horas ou menos, cerca de 24 horas ou menos, cerca de 15 horas ou menos, cerca de 10 horas ou menos, cerca de 6 horas ou menos, cerca de 4 horas ou menos, cerca de 2 horas ou menos, cerca de 1 hora ou menos, cerca de 30 minutos ou menos, ou cerca de 15 minutos ou menos.

[070] O material em gel resultante pode ser lavado em um solvente secundário adequado para substituir o solvente de reação primária presente no gel úmido. Tais solventes secundários podem ser álcoois mono-hídricos lineares com 1 ou mais átomos de carbono alifáticos, álcoois di-hídricos com 2 ou mais átomos de carbono, álcoois



ramificados, álcoois cíclicos, álcoois alicíclicos, álcoois aromáticos, álcoois poli-hídricos, éteres, cetonas, éteres cíclicos ou seus derivados.

[071] Uma vez que um material em gel foi formado e processado, a fase líquida do gel pode então ser, pelo menos parcialmente, extraída do gel úmido utilizando os métodos de extração, incluindo técnicas inovadoras de processamento e extração, para formar um material em aerogel. A extração de fase líquida, entre outros fatores, desempenha uma função importante na engenharia das características de aerogéis, como porosidade e densidade, bem como propriedades relacionadas como condutividade térmica. De modo geral, aerogéis são obtidos quando uma fase líquida é extraída de um gel de forma que cause o baixo encolhimento para a rede porosa e a estrutura do gel úmido.

[072] Aerogéis são geralmente formados pela remoção da fase móvel líquida do material em gel em uma temperatura e pressão perto ou acima do ponto crítico da fase móvel líquida. Uma vez que o ponto crítico é atingido (quase crítico) ou ultrapassado (supercrítico) (ou seja, a pressão e a temperatura do sistema estão no mesmo nível ou acima da pressão crítica e da temperatura crítica, respectivamente), uma nova fase supercrítica aparece no fluído que é distinto da fase líquida ou de vapor. O solvente pode, então, ser removido sem introduzir uma interface de líquido-vapor, pressão capilar ou quaisquer limitações de transferência de massa associada tipicamente associadas com os limites de líquido-vapor. Adicionalmente, a fase supercrítica é mais miscível com os solventes orgânicos no geral, assim tendo a capacidade para melhor extração. As trocas de cossolventes e solvente são geralmente utilizadas para otimizar o processo de secagem de fluido supercrítico.

[073] Se a evaporação ou extração ocorrer abaixo do ponto supercrítico, as forças capilares geradas pela evaporação de líquido podem causar encolhimento e colapso de poro dentro do material em gel. A manutenção da fase móvel perto ou acima da pressão e temperatura críticas durante o processo de extração de solvente reduz os efeitos negativos destas forças capilares. Em certas realizações da presente revelação, o uso de condições quase críticas logo abaixo do ponto crítico do sistema de solvente pode permitir a produção de materiais ou composições em aerogel com encolhimento suficientemente baixo, produzindo, assim, um produto final comercialmente viável.

[074] Várias técnicas de extração de aerogel adicionais são conhecidas na técnica, incluindo uma gama de diferentes abordagens no uso de fluidos supercríticos na secagem dos aerogéis. Por exemplo, Kistler (J. Phys. Chem. (1932) 36: 52-64) descreve um simples processo de extração supercrítico no qual o solvente em gel é mantido acima de suas pressão e temperatura críticas, assim reduzindo forças capilares evaporativas e mantendo a integridade estrutural da rede de gel. A Patente Norte-Americana Nº 4.610.863 descreve um processo de extração no qual o solvente em gel é trocado com dióxido de carbono líquido e, subsequentemente, extraído nas condições em que dióxido de carbono está em um estado supercrítico. A Patente Norte-Americana Nº 6670402 ensina a extração de uma fase líquida de um gel através de uma rápida troca de solvente injetando o dióxido de carbono supercrítico (em vez de líquido) em um extrator que foi preaquecido e pré-pressurizado para as condições substancialmente supercríticas ou acima delas, produzindo, assim, aerogéis. A Patente Norte-Americana Nº 5962539 descreve um processo para obter um aerogel de um material polimérico que está na forma de um sol-gel em um solvente orgânico, por meio da troca de

solvente orgânico para um fluido tendo uma temperatura crítica abaixo de uma temperatura de decomposição do polímero e supercriticamente extrair o fluido/sol-gel. A Patente Norte-Americana Nº 6315971 revela um processo para produção de composições em gel compreendendo: secagem de um gel úmido compreendendo sólidos em gel e um agente de secagem para remover o agente de secagem sob condições de secagem suficientes para reduzir o encolhimento do gel durante a secagem. A Patente Norte-Americana Nº 5420168 descreve um processo pelo qual aerogéis de Resorcinol/Formaldeído podem ser fabricados utilizando um simples procedimento de secagem a ar. A Patente Norte-Americana Nº 5565142 descreve técnicas de secagem nas quais a superfície do gel é modificada para ser mais forte e mais hidrofóbica, de modo que a estrutura de gel e os poros possam resistir ao colapso durante a secagem ambiente ou extração subcrítica. Outros exemplos de extração de uma fase líquida dos materiais em aerogel podem ser encontrados na Patente Norte-Americana Nºs. 5275796 e 5395805.

[075] Uma realização preferida de extração de uma fase líquida do gel úmido utiliza as condições supercríticas de dióxido de carbono, incluindo, por exemplo: primeiro, substancialmente trocar o solvente primário presente na rede de poro do gel com dióxido de carbono líquido; e, então, aquecer o gel úmido (tipicamente em uma autoclave) além da temperatura crítica de dióxido de carbono (cerca de 31,06°C) e aumentar a pressão do sistema a uma pressão maior que a pressão crítica de dióxido de carbono (cerca de 1070 psig). A pressão ao redor do material em gel pode ser levemente flutuada para facilitar a remoção do fluido de dióxido de carbono supercrítico do gel. Dióxido de carbono pode ser recirculado através do sistema de extração para facilitar a remoção contínua do solvente primário do gel

úmido. Finalmente, a temperatura e a pressão são lentamente retornadas às condições ambientes para produzir um material em aerogel seco. Dióxido de carbono também pode ser pré-processado em um estado supercrítico antes de ser injetado em uma câmara de extração.

[076] Um exemplo de um método alternativo para formação de um aerogel inclui a acidificação de precursores de óxido metálico básico (como silicato de sódio) em água para fazer um hidrogel. Os subprodutos de sal podem ser removidos do precursor de ácido silícico por troca de íon e/ou por lavagem dos géis subsequentemente formados com água. A remoção da água dos poros do gel pode ser realizada através da troca com solvente orgânico polar como etanol, metanol ou acetona. A fase líquida no gel é, então, pelo menos parcialmente, extraída utilizando técnicas inovadoras de processamento e extração.

[077] Outro exemplo de um método alternativo para formação de aerogéis inclui a redução das forças de pressão capilares danificadoras na interface do solvente/poro pela modificação química dos materiais de matriz em seu estado de gel úmido através da conversão dos grupos hidroxila de superfície em trimetilsilileteres hidrofóbicos, permitindo, assim, a extração de fase líquida dos materiais em gel em temperaturas e pressões abaixo do ponto crítico do solvente.

[078] A produção em grande escala de materiais ou composições em aerogel pode ser complicada pelas dificuldades relacionadas à formação contínua de materiais em gel em uma grande escala; bem como as dificuldades relacionadas à extração de fase líquida dos materiais em gel em grandes volumes utilizando técnicas inovadoras de processamento e extração. Materiais ou composições em aerogel da presente revelação são preferivelmente acomodados à

produção em uma grande escala. Em certas realizações, materiais em gel da presente revelação podem ser produzidos em grande escala através de um processo de fundição e gelificação contínua. Em certas realizações, materiais ou composições em aerogel da presente revelação são produzidos em uma grande escala, o que requer o uso de vasos de extração de grande escala. Vasos de extração de grande escala da presente revelação podem incluir vasos de extração que têm um volume de cerca de 0,1 m<sup>3</sup> ou mais, cerca de 0,25 m<sup>3</sup> ou mais, cerca de 0,5 m<sup>3</sup> ou mais, ou cerca de 0,75 m<sup>3</sup> ou mais.

[079] Composições em aerogel da presente revelação podem ter uma espessura de 15 mm ou menos, 10 mm ou menos, 5 mm ou menos, 3 mm ou menos, 2 mm ou menos, ou 1 mm ou menos.

[080] O material seco ou a composição seca em aerogel pode ser, ainda, processado(a) para otimizar as propriedades alvo do material ou da composição em aerogel. Em certas realizações, as composições em aerogel secas podem ser submetidas a um ou mais tratamentos térmicos, como pirólise, para produzir uma composição de calor em aerogel tratada. O tratamento térmico cuidadosamente controlado pode ser utilizado para reduzir ou estabilizar o conteúdo de combustível de hidrocarboneto de um material ou uma composição em aerogel, o que pode melhorar as propriedades de HOC e T<sub>d</sub> correspondentes do material ou da composição em aerogel. Em certas realizações, o tratamento térmico de uma composição em aerogel seca pode ocorrer sob uma gama de temperaturas, pressões, durações e condições atmosféricas.

[081] Em certas realizações da presente revelação, uma composição em aerogel seca pode ser submetida a uma temperatura de tratamento de 200°C ou acima, 250°C ou acima, 300°C ou acima, 350°C ou acima, 400°C ou acima, 450°C ou acima, 500°C ou acima, 550°C ou acima, 600°C ou acima,

650°C ou acima, 700°C ou acima, 750°C ou acima, 800°C ou acima, ou em uma faixa entre dois desses valores.

[082] Em certas realizações da presente revelação, uma composição em aerogel seca pode ser submetida a um ou mais tratamentos térmicos para uma duração de 3 horas ou mais, entre 10 segundos e 3 horas, entre 10 segundos e 2 horas, entre 10 segundos e 1 hora, entre 10 segundos e 45 minutos, entre 10 segundos e 30 minutos, entre 10 segundos e 15 minutos, entre 10 segundos e 5 minutos, entre 10 segundos e 1 minuto, entre 1 minuto e 3 horas, entre 1 minuto e 1 hora, entre 1 minuto e 45 minutos, entre 1 minuto e 30 minutos, entre 1 minuto e 15 minutos, entre 1 minuto e 5 minutos, entre 10 minutos e 3 horas, entre 10 minutos e 1 hora, entre 10 minutos e 45 minutos, entre 10 minutos e 30 minutos, entre 10 minutos e 15 minutos, entre 30 minutos e 3 horas, entre 30 minutos e 1 hora, entre 30 minutos e 45 minutos, entre 45 minutos e 3 horas, entre 45 minutos e 90 minutos, entre 45 minutos e 60 minutos, entre 1 hora e 3 horas, entre 1 hora e 2 horas, entre 1 hora e 90 minutos, ou em uma faixa entre dois desses valores.

[083] Em certas realizações da presente revelação, uma composição em aerogel seca pode ser submetida a uma temperatura de tratamento entre 200°C e 750°C para uma duração entre 10 segundos e 3 horas.

[084] O tratamento térmico do material ou da composição em aerogel pode ocorrer em um ambiente de oxigênio reduzido. Dentro do contexto da presente revelação, o termo "ambiente de oxigênio reduzido" se refere a uma atmosfera que compreende uma concentração em volume de 10% em volume de oxigênio ou menos (que está abaixo da quantidade de oxigênio em ar ambiente nas condições padrões). Um ambiente de oxigênio reduzido pode compreender atmosferas pressurizadas positivas que têm concentrações elevadas de gases inertes,

incluindo (entre outros) nitrogênio, argônio, hélio, neônio, argônio e xenônio. Um ambiente de oxigênio reduzido também pode compreender atmosferas de vácuo que têm concentrações reduzidas de oxigênio, incluindo vácuos e vácuos parciais. Um ambiente de oxigênio reduzido pode incluir, ainda, atmosferas contidas em um recipiente vedado no qual a combustão limitada consumiu uma parte do teor de oxigênio na atmosfera vedada. Um ambiente de oxigênio reduzido pode compreender 10% em volume de oxigênio ou menos, 8% em volume de oxigênio ou menos, 6% em volume de oxigênio ou menos, 5% em volume de oxigênio ou menos, 4% em volume de oxigênio ou menos, 3% em volume de oxigênio ou menos, 2% em volume de oxigênio ou menos, ou 1% em volume de oxigênio ou menos. Um ambiente de oxigênio reduzido pode compreender entre 0,1 a 10% em volume de oxigênio, entre 0,1 a 5% em volume de oxigênio, entre 0,1 a 3% em volume de oxigênio, entre 0,1 a 2% em volume de oxigênio, ou entre 0,1 a 1% em volume de oxigênio. Em uma realização da presente revelação, um material ou uma composição em aerogel hidrofóbico é tratado por calor em uma atmosfera de oxigênio reduzido compreendendo entre cerca de 85% a cerca de 99,9% de gás inerte (como nitrogênio). Em uma realização preferida da presente revelação, uma composição em aerogel hidrofóbica seca é tratada por calor em uma atmosfera de oxigênio reduzido compreendendo entre cerca de 95% a cerca de 99,9% de gás inerte (como nitrogênio) em uma temperatura entre cerca de 200°C e cerca de 800°C para uma duração entre cerca de 1 minuto e cerca de 3 horas.

[085] O tratamento térmico de um material ou uma composição em aerogel pode ser altamente detrimental a várias propriedades de certos materiais em aerogel. Por exemplo: Rao et al (J. Sol-Gel Sci. Tech., 2004, 30:141-147) ensina um material em aerogel feito de precursores de TEOS com uma variedade de reagentes hidrofóbicos (incluindo MTMS,

MTES, TMES, PhTES, ETES, DMCS, TMCS e HMDZ) adicionados através de cogelificação e derivação da superfície para prover hidrofobicidade, mas que perdem toda a hidrofobicidade quando expostos a temperaturas acima de 310°C (exceto o cogel DMCS, que é estável até 390°C e o cogel PhTES, que é estável até 520°C); Liu et al. (J. Sol-Gel Sci. Tech., 2012, 62:126-133) ensina um material em aerogel feito de precursores de silicato de sódio que é tratado com HMDZ para prover a hidrofobicidade, mas que perde sua hidrofobicidade quando exposta a temperaturas acima de 430°C em atmosfera padrão; Zhou et al. (Inorg. Mat., 2008, 44-9:976-979) ensina um material em aerogel feito de precursores de TEOS que é tratado com TMCS para prover hidrofobicidade, mas que perde sua hidrofobicidade quando exposto a temperaturas acima de 500°C na atmosfera padrão. Em uma realização, o tratamento térmico do material ou da composição em aerogel da presente revelação é limitado à exposição a temperaturas abaixo de 950°C, abaixo de 900°C, abaixo de 850°C, abaixo de 800°C, abaixo de 750°C, abaixo de 700°C, abaixo de 650°C, ou abaixo de 600°C.

[086] Em certas realizações, a presente revelação provê materiais em aerogel, composições e métodos de processamento que possibilitam o tratamento térmico controlado para reduzir ou estabilizar o teor de hidrocarboneto de combustível do material em aerogel (melhorando, assim, as propriedades correspondentes do material em aerogel como HOC e  $T_d$ ); e que também possibilitam que o material em aerogel mantenha níveis funcionais de hidrofobicidade em altas temperaturas, incluindo exposições a temperaturas de cerca de 550°C ou mais e exposições a temperaturas de cerca de 650°C ou mais.

[087] As realizações da presente revelação podem ser praticadas utilizando quaisquer das técnicas de



processamento, extração e tratamento discutidas aqui, bem como outras técnicas de processamento, extração e tratamento conhecidas pelos técnicos no assunto para produção de aerogéis, materiais do tipo aerogel e composições em aerogel, conforme definido no presente documento.

[088] Composições em aerogel podem ser reforçadas por fibra com vários materiais de reforço de fibra para atingir um produto compósito mais flexível, resiliente e confortável. Os materiais de reforço de fibra podem ser adicionados aos géis em qualquer ponto no processo de gelificação para produzir uma composição em gel úmida e fibrosa. A composição em gel úmida pode, então, ser seca para produzir uma composição em aerogel reforçada de fibra. Materiais de reforço de fibra podem estar na forma de fibras discretas, materiais de tecido, materiais de não tecido, mantos, redes, tapetes e feltros. Reforços em fibra podem ser feitos de materiais orgânicos fibrosos, materiais inorgânicos fibrosos, ou combinações destes.

[089] Em uma realização preferida, materiais de reforço de fibra de não tecido são incorporados na composição em aerogel como folha contínua de materiais de reforço de fibra entrelaçados ou interligados. O processo inicialmente compreende a produção de uma folha contínua de gel reforçado em fibra por fundição ou impregnação de uma solução precursora de gel em uma folha contínua de materiais de reforço de fibra entrelaçados ou interligados. A fase líquida pode então ser, pelo menos parcialmente, extraída das folhas em gel reforçadas por fibra para produzir uma composição em aerogel reforçada em fibra do tipo folha.

[090] A composição em aerogel também pode incluir um opacificante para reduzir o componente radioativo de transferência de calor. Em qualquer ponto antes da formação de gel, os compostos opacificantes ou precursores

destes podem ser dispersos na mistura compreendendo precursores em gel. Exemplos de compostos opacificantes incluem, entre outros: Carboneto de Boro [B<sub>4</sub>C], Diatomito, Ferrita de manganês, MnO, NiO, SnO, Ag<sub>2</sub>O, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, negro de fumo, óxido de titânio, óxido de titânio de ferro, óxido de alumínio, silicato de zircônio, óxido de zircônio, óxido de ferro (II), óxido de ferro (III), dióxido de manganês, óxido de titânio de ferro (ilmenita), óxido de cromo, carbonetos (como SiC, TiC ou WC), ou misturas destes. Exemplos de precursores compostos opacificantes incluem, entre outros: TiOSO<sub>4</sub> ou TiOCl<sub>2</sub>.

[091] Os materiais e as composições em aerogel da presente revelação mostraram ser altamente eficazes como materiais de isolamento. Entretanto, as aplicações dos métodos e dos materiais da presente revelação não são destinadas a serem limitadas às aplicações relacionadas ao isolamento. Os métodos e os materiais da presente revelação podem ser aplicados a qualquer sistema ou aplicação que se beneficiaria da combinação única de propriedades ou procedimentos providos pelos materiais e métodos da presente revelação.

[092] Os seguintes exemplos provêm várias realizações não limitadoras e propriedades da presente revelação.

#### EXEMPLO 1

[093] Silicato de sódio grau K foi utilizado como um precursor, que compreendeu uma razão SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 2,88 em peso e conteve 31,7% em peso de SiO<sub>2</sub> e 11% em peso de Na<sub>2</sub>O. Metil siliconato de sódio estava disponível como 30% de NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> em água. Silicato de sódio e metil siliconato de sódio foram combinados de modo que 31,4% da massa de aerogel resultante originasse de metil siliconato de sódio (SiO<sub>1,5</sub>CH<sub>3</sub> de NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), com um teor orgânico hidrofóbico esperado de

7,0% em peso dentro do material em aerogel.

[094] Esta combinação foi diluída com água antes de adicioná-la a 32% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de modo que houve 9,68% em peso de sólidos de sílica (6,64% em peso de  $\text{SiO}_2$  e 3,04% em peso de  $\text{SiO}_{1,5}\text{CH}_3$ ) na solução acidificada. Ambos o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e o  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foram resfriados a  $10^\circ\text{C}$  em um banho de gelo.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  foi adicionado lentamente a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com rápido agito. Esta adição exotérmica foi feita em uma taxa, de modo que a temperatura nunca estivesse acima de  $12^\circ\text{C}$  para evitar gelificação. A solução foi resfriada a  $4^\circ\text{C}$  para estimular a precipitação de algum  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . A temperatura da solução foi mantida a  $4^\circ\text{C}$ . Para precipitar, ainda, o sulfato de sódio, o etanol foi adicionado em uma quantidade equivalente a 68,7% do volume da solução aquosa, de modo que a razão molar dos componentes na solução fosse 1:0,409:2,34:6,97:0,156 de Si (de vidro de água):Si (de metil siliconato):EtOH:H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi imediatamente removido por filtração a vácuo.

[095] Géis foram fundidos em densidade alvo do aerogel de 0,07-0,08 g/cc por adição de hidróxido de amônia diluído (10% em volume de 28% de  $\text{NH}_4\text{OH}$  em água) como catalisador. Fluxo de 85% em volume de solução, 5% em volume de EtOH e 10% em volume de catalisador foi adicionado (adicionado por alguns segundos). Após a adição do catalisador, a solução foi agitada em 300 rpm por 30 s, então fundida em uma fase de reforço de fibra e permitida gelificar. Após o tratamento por cerca de 1 h, os materiais em aerogel foram colocados em um banho de EtOH com uma razão de volume de EtOH:gel de 3:1 por 6 h para reduzir o teor de água antes do envelhecimento. Eles foram, então, envelhecidos por 14 h a  $68^\circ\text{C}$  em fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,8% em peso/volume de  $\text{NH}_3$  em uma razão de fluido:gel de 3:1. Os cupons foram submetidos à extração de

solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

[096] A fase de reforço em fibra foi um manto de PD de sílica com fibras de diâmetro de 9 microns, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante teve cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperado de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 2

[097] Soluções foram feitas por co-hidrolisação de TEOS e MTES em EtOH e H<sub>2</sub>O com catalisador ácido. A razão molar dos materiais de solução foi ajustada para obter aerogéis com cerca de 7,0% em peso de teor orgânico dentro do material em aerogel. A solução foi agitada por 4 h a 60°C, então resfriada em temperatura ambiente. Houve cerca de 3% de perda de volume da solução durante a hidrólise e EtOH foi adicionado para retornar a solução para seu volume original.

[098] 0,5 M de NH<sub>4</sub>OH foi adicionado à solução combinada, com uma densidade alvo do aerogel de 0,07-0,08 g/cc. A solução foi fundida em uma fase de reforço em fibra e possibilitada gelificar. Após o tratamento por cerca de 1 h, os materiais em aerogel foram envelhecidos por cerca de 16 h a 68°C em fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,8% em peso/volume de NH<sub>3</sub> em uma razão de fluido:gel de 3:1. Os cupons foram submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

[099] A fase de reforço em fibra foi um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante teve cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc

(dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 3

[0100] Soluções são feitas por co-hidrolisação de TEOS e MTES em EtOH e H<sub>2</sub>O com catalisador ácido. A razão molar de materiais de solução é ajustada para obter aerogéis com cerca de 7,0% em peso de teor orgânico dentro do material em aerogel. A solução é agitada por 4 h a 60°C, então resfriada em temperatura ambiente. Carboneto de Boro [B<sub>4</sub>C], negro de fumo, dióxido de manganês, óxido de titânio, ou silicato de zircônio são incorporados em lotes separados da solução combinada, que é, então, agitada por menos de 1 h.

[0101] 0,5 M de NH<sub>4</sub>OH é adicionado à solução combinada, com uma densidade alvo do aerogel de 0,07-0,08 g/cc. A solução é fundida em uma fase de reforço em fibra e permitida gelificar. Após o tratamento por cerca de 1 h, os materiais em aerogel são envelhecidos por cerca de 16 h a 68°C em fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,8% em peso/volume de NH<sub>3</sub> em uma razão de fluido:gel de 3:1. Os cupons são submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

[0102] A fase de reforço em fibra é um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante tem cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 4

[0103] A solução de polietilsilicato foi produzida por hidrolisação de TEOS em EtOH e H<sub>2</sub>O com catalisador ácido e, então, agitada em temperatura ambiente por menos de 6 h. A solução de polimetilsilsesquioxano foi produzida por hidrolisação de MTES em EtOH e H<sub>2</sub>O com

catalisador ácido e, então, agitada em temperatura ambiente por menos de 6 h. As soluções de polietilsilicato (TEOS) e polimetilsilsesquioxano (MTES) foram combinadas a fim de obter aerogéis com cerca de 10-11% em peso de teor orgânico. Pó de carboneto de silicone (F1200 Grit) ou pó de dióxido de titânio foram incorporados em lotes separados da solução combinada, com uma razão de peso de solução:pó de cerca de 15:1. A solução combinada foi agitada por menos de 1 h.

[0104] 0,5 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi adicionado à solução combinada, com uma densidade alvo dos aerogéis finais de 0,07-0,08 g/cc. A solução foi fundida em uma fase de reforço em fibra de vidro, não tecido e permitida gelificar. Os materiais em aerogel foram envelhecidos por menos de 10 h no fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,5% em peso/volume de  $\text{NH}_3$ . Os cupons foram submetidos à extração de solvente com  $\text{CO}_2$  supercrítico e, então, secos em calor convencional em cerca de 180°C.

[0105] O material em aerogel resultante teve cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 5

[0106] A solução de polietilsilicato é produzida por hidrolisação de TEOS em EtOH e  $\text{H}_2\text{O}$  com catalisador ácido e é, então, agitada em temperatura ambiente por menos de 6 h. Uma solução de polimetilsilsesquioxano é produzida por hidrolisação de MTES em EtOH e  $\text{H}_2\text{O}$  com catalisador ácido e é, então, agitada em temperatura ambiente por menos de 6 h. As soluções de polietilsilicato (TEOS) e polimetilsilsesquioxano (MTES) são combinadas a fim de obter aerogéis com cerca de 10-11% em peso de teor orgânico. Ferro óxido, titânio carboneto, diatomito, ferrita de manganês ou óxido de titânio

de ferro são incorporados em lotes separados da solução combinada. A solução combinada é agitada por menos de 1 h.

[0107] 0,5 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  é adicionado à solução combinada, com uma densidade alvo de aerogéis finais de 0,07-0,08 g/cc. A solução é fundida em uma fase de reforço em fibra de vidro, não tecido e permitida gelificar. Os materiais em aerogel são envelhecidos por menos de 10 h no fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,5% em peso/volume de  $\text{NH}_3$ . Os cupons são submetidos à extração de solvente com  $\text{CO}_2$  supercrítico e, então, secos em calor convencional a cerca de  $180^\circ\text{C}$ .

[0108] O material em aerogel resultante tem cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 6

[0109] Soluções foram feitas por co-hidrolisação de TEOS e um organosilano hidrófobo, em EtOH e 1 mM de ácido oxálico aquoso. Os coprecursores de organosilano hidrófobo poderiam ser escolhidos dos seguintes: metil trimetoxisilano (MTMS), metil trietoxisilano (MTES), trimetil etoxisilano (TMES), etil trietoxisilano (ETES) e fenil-trietoxisilano (PhTES). Neste exemplo, PhTES foi utilizado como o organosilano hidrófobo. A razão molar de EtOH:H<sub>2</sub>O:ácido oxálico foi mantida constante a  $5:7:1,26 \times 10^{-4}$ , com o ácido oxálico introduzido com a água como 1 mM de ácido oxálico. Uma razão molar de TEOS e PhTES foi provida a fim de obter aerogéis com 8,0 e 9,0% em peso de teor orgânico hidrofóbico em cada caso e a densidade alvo foi 0,07-0,08 g/cc. As razões molares dos componentes de solução para estas duas formulações foram  $0,0719:1:8,98:12,57:2,26 \times 10^{-4}$  e  $0,0825:1:9,18:12,85:2,31 \times 10^{-4}$  PhTES:TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O: ácido

oxálico, respectivamente.

[0110] As soluções foram agitadas por 15 min, então, fundidas em uma fase de reforço em fibra e permitidas gelificar em um forno a 60°C. Após o tratamento por 21-33 h a 60°C, os materiais em aerogel foram envelhecidos por 22 h a 68°C em fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,8% em peso/volume de NH<sub>3</sub> em uma razão de fluido:gel de 3:1. Os cupons foram submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

[0111] A fase de reforço em fibra foi um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante teve cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 7

[0112] As soluções foram feitas por co-hidrolisação de TEOS e PhTES em MeOH com 1 mM de catalisador ácido oxálico aquoso. A razão molar de MeOH:H<sub>2</sub>O:ácido oxálico foi mantida constante a 66:7:1,26x10<sup>-4</sup>, com o ácido oxálico introduzido com a água como 1 mM de ácido oxálico. A densidade alvo foi 0,07-0,08 g/cc para todas as formulações. O teor de PhTES foi variado para atingir os aerogéis com 7,0, 11,0, ou 19,0% em peso de teor orgânico alvo. As razões molares de componentes de solução para estas formulações foram

$$1:0,062:16,57:1,76:3,16 \times 10^{-5},$$
$$1:0,105:18,15:1,93:3,47 \times 10^{-5} \quad \text{e} \quad 1:0,217:22,18:2,35:4,24 \times 10^{-5}$$

TEOS:PhTES:MeOH:H<sub>2</sub>O:ácido oxálico, respectivamente. As soluções foram agitadas por 24 h a 28°C.

[0113] Para gelificar as soluções hidrolisadas, 1 M de NH<sub>4</sub>OH foi adicionado em uma quantidade que adiciona um 1 mol adicional de H<sub>2</sub>O para cada mol de H<sub>2</sub>O na etapa



anterior. Isto contribui 0,0316, 0,0347, ou 0,0424 mol de  $\text{NH}_4\text{OH}$  por mol de TEOS para 7,0, 11,0 e 19,0% em peso de formulações orgânicas, respectivamente. As soluções foram agitadas por 3 min, então, fundidas em uma fase de reforço em fibra e permitidas gelificar a  $28^\circ\text{C}$ . Os géis foram tratados em temperatura ambiente por 2 dias, então mergulhados em um banho de etanol por 4 dias com etanol fresco a cada 24 h. Os cupons foram submetidos à extração de solvente com  $\text{CO}_2$  supercrítico e, então, secos por 2 h a  $110^\circ\text{C}$ .

[0114] A fase de reforço em fibra foi um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante teve cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 8

[0115] As soluções foram feitas por co-hidrolisação de tetraetilortosilicato (TMOS) e PhTES em MeOH com 86 mM de catalisador  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A razão molar entre os solventes e o catalisador foi mantida constante a  $11:5:3,7 \times 10^{-3}$  MeOH:H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH, com o  $\text{NH}_4\text{OH}$  introduzido com a água como 86 mM  $\text{NH}_4\text{OH}$ . A densidade alvo foi 0,07-0,08 g/cc para todas as formulações. O teor de PhTES foi variado para atingir os aerogéis com 7,0, 11,0, ou 19,0% em peso de teor orgânico alvo. As razões molares de componentes de solução para estas formulações foram  $1:0,062:16,61:7,55:5,59 \times 10^{-3}$ ,  $1:0,105:18,04:8,20:6,07 \times 10^{-3}$  e  $1:0,217:21,78:9,90:7,33 \times 10^{-3}$  TMOS:PhTES:MeOH:H<sub>2</sub>O:NH<sub>4</sub>OH, respectivamente.

[0116] As soluções foram agitadas por 15 min, então, fundidas em uma fase de reforço em fibra e permitidas gelificar. Os géis foram tratados em temperatura ambiente por 3 dias, então, mergulhados em um banho de etanol por 4 dias

com etanol fresco a cada 24 h. Os cupons foram submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

[0117] A fase de reforço em fibra foi um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante teve cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 9

[0118] As soluções foram feitas por co-hidrolisação de TEOS e 1,2-bis(trietoxisilil)etano (BTESE) em EtOH e H<sub>2</sub>O com 1 M catalisador HCl. Aerogéis com 7,0, 8,0, ou 9,0% em peso de teor orgânico foram obtidos utilizando as razões molares TEOS:BTESE:EtOH:H<sub>2</sub>O:HCl de 1:0,223:13,84:3,46:2,42x10<sup>-3</sup>, 1:0,275:15,04:3,76:2,63x10<sup>-3</sup> e 1:0,334:16,24:4,06:2,84x10<sup>-3</sup>, respectivamente. Em cada caso, a razão entre os solventes e o catalisador foi mantida constante a 8:2:1,4x10<sup>-3</sup> EtOH:H<sub>2</sub>O:HCl enquanto o teor de BTESE foi variado. A solução foi agitada por 4 h a 60°C, então, resfriada a temperatura ambiente. Houve cerca de 3% de perda de volume da solução durante a hidrólise e EtOH foi adicionado para retornar a solução para seu volume original.

[0119] Para gelificar a solução hidrolisada, NH<sub>4</sub>OH diluído foi adicionado, de modo que a solução fundida final conteve 8,0% em volume de 0,5 M NH<sub>4</sub>OH e a densidade alvo dos aerogéis finais foi 0,07-0,08 g/cc. A solução foi fundida em uma fase de reforço em fibra e permitida gelificar. Após o tratamento por cerca de 1 h, os materiais em aerogel foram envelhecidos por cerca de 16 h a 68°C em fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,8% em peso/volume de NH<sub>3</sub> em uma razão de fluido:gel de 3:1. Os

cupons foram submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

[0120] A fase de reforço em fibra foi um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante teve cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 10

[0121] Silicato de sódio de grau K é utilizado como um precursor, que compreende uma razão de SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O de 2,88 em peso e contém 31,7% em peso de SiO<sub>2</sub> e 11% em peso de Na<sub>2</sub>O. O precursor de silicato de sódio é primeiro diluído com água, então, adicionado a 32% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A solução resultante compreende 10,34% em peso de SiO<sub>2</sub>, 1,34 M de Na<sup>+</sup> e 1,50 M de H<sup>+</sup> na solução acidificada. Ambos o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> são resfriados a 10°C em um banho de gelo, então, o Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> é adicionado lentamente à solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com rápido agito. Esta adição exotérmica é feita em uma taxa, de modo que a temperatura nunca esteja acima de 12°C para evitar gelificação. A solução é resfriada a 4°C para estimular a precipitação de algum Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O. A temperatura da solução é mantida a 4°C.

[0122] THF é adicionado em uma quantidade até 6,72% em peso de SiO<sub>2</sub> estar na solução final, assim precipitando ainda Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> precipitado é imediatamente removido por filtração a vácuo e NaCl é adicionado à solução filtrada até a solução ser saturada. O NaCl induz a separação de uma fase aquosa e orgânica. 95% de H<sub>2</sub>O são removidos da fase orgânica e 100% de SiO<sub>2</sub> são divididos na fase orgânica. A fase orgânica é isolada, com um teor sólido esperado de cerca de 0,18 g de SiO<sub>2</sub>/mL. Etanol é

adicionado em uma quantidade equivalente a 104% do volume da camada de THF, de modo que a razão molar de componentes na solução seja 1(Si):6,256(EtOH):0,975(H<sub>2</sub>O):4,115(THF).

[0123] Uma solução precursora de MTES é preparada, compreendendo: 69,4% em peso de MTES com 2,7 H<sub>2</sub>O:Si (razão molar) e 70 mM de ácido acético (99,7%) diluído com EtOH, que provê um teor de sólido esperado de 26% em peso [SiO<sub>1,5</sub>(CH<sub>3</sub>)]. A razão molar de MTES:EtOH:H<sub>2</sub>O:HOAc é 1:0,624:2,703:0,0199. A solução é agitada por 5 h em um termo, então, irrigada por resfriamento.

[0124] A solução de 85,9% em volume de ácido silícico (1a) e a solução de 14,1% em volume de MTES (1b) são combinadas e agitadas por 2 h, com 31,4% em peso esperado da massa de aerogel final que se origina do componente hidrofóbico (SiO<sub>1,5</sub>CH<sub>3</sub> de MTES) e um teor orgânico hidrofóbico esperado de 7,0% em peso.

[0125] Géis são fundidos em uma densidade alvo do aerogel de 0,07-0,08 g/cc por adição de EtOH e hidróxido de amônia diluído (2,5% em volume de 28% NH<sub>4</sub>OH em água) como catalisador. O fluxo da solução de 67% em volume, 21% em volume de EtOH e 12% em volume de catalisador é utilizado (adicionado por alguns segundos). Após a adição do catalisador, a solução é agitada em 300 rpm por 30 s, então, fundida em uma fase de reforço em fibra e permitida gelificar. Após o tratamento por cerca de 1 h, os materiais em aerogel são envelhecidos por cerca de 16 h a 68°C no fluido de envelhecimento de etanol contendo 0,8% em peso/volume de NH<sub>3</sub> em uma razão de fluido:gel de 3:1. Os cupons são submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

[0126] A fase de reforço em fibra é um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés

quadrados. O material em aerogel resultante tem cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc).

#### EXEMPLO 11

[0127] Silicato de sódio de grau K é utilizado, tendo 2,88 de  $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$  em peso, contém 31,7% em peso de  $\text{SiO}_2$  e 11% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  e tem uma densidade de 1,48 g/mL. É primeiro diluído com água, de modo que a solução diluída contém 22,1% em peso de vidro de água original (7,0% em peso de  $\text{SiO}_2$ ). O silicato de sódio diluído é íon trocado passando-o através da resina  $\text{Na}^+$  amberlite. O ácido silícico resultante é, então, gelificado por adição de  $\text{H}_2\text{O}$  e 1 M catalisador  $\text{NH}_4\text{OH}$ , de modo que o  $\text{H}_2\text{O}$  diluente e o fluxo do catalisador constituam 6,9% em volume e 0,4% em volume, respectivamente, do hidrosol final. A solução é agitada a 300 rpm por 30 segundos antes de fundir em uma fase de reforço em fibra e gelificação. A razão molar de  $\text{Si}:\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_3$  é 1:47,8:0,0016 e a densidade do aerogel de sílica alvo é 0,07-0,08 g/cc. Os géis são envelhecidos a 50°C por 3 h. A troca de solvente com etanol é realizada três vezes em 36 h, então, o etanol é trocado com hexano três vezes em 36 h.

[0128] A fase de reforço em fibra é um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante tem cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08, não incluindo o tratamento hidrofóbico).

[0129] O tratamento hidrofóbico do gel úmido é feito com um dos seguintes agentes hidrofóbicos de sililação: metiltrimetoxisilano (MTMS), metiltriétoxisilano (MTES),

viniltrimetoxissilano (VTMS), feniltrimetoxissilano (PhTMS), feniltriétoxisilano (PhTES), ou dimetildimetoxissilano (DMDMS). A silanização dos géis é realizada em um banho de hexano contendo 20% em volume de hidrófobo a 50°C por 24 h utilizando uma razão de fluido:gel de 4:1. A razão molar do hidrófobo no fluido para Si no gel varia de 2,8 - 5,0 dependendo de qual hidrófobo é utilizado. Os géis são lavados com hexano duas vezes em 24 h, então, submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

#### EXEMPLO 12

[0130] O gel de sílica é preparado pela hidrólise e condensação de TEOS, diluído em EtOH, na presença de catalisador ácido oxálico. A razão molar de TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O:ácido oxálico é 1:7,60:10,64:1,92x10<sup>-4</sup>, com o ácido oxálico introduzido com a água como 1 mM de ácido oxálico. A densidade do aerogel de sílica alvo é de 0,07-0,08 g/cc. A solução é agitada por 15 min, então, fundida em uma fase de reforço em fibra e permitida gelificar em um forno a 60°C.

[0131] A fase de reforço em fibra é um manto PD de sílica com fibras de 9 microns de diâmetro, cerca de 10 mm de espessura com uma densidade de cerca de 3,8 oz/pés quadrados. O material em aerogel resultante tem cerca de 45% em peso de aerogel e 55% em peso de fibra, resultando em uma densidade de material esperada de cerca de 0,16-0,20 g/cc (dada uma densidade de aerogel de 0,07-0,08 g/cc, não incluindo o tratamento hidrofóbico).

[0132] O gel é transferido a um banho contendo 20% em volume de um reagente hidrofóbico em metanol e aquecido a 45°C por 24 h utilizando na razão de fluido:gel 4:1. O reagente hidrofóbico é um dos seguintes: metiltrimetoxissilano (MTMS), metiltriétoxisilano (MTES),

etiltriétoxisilano (ETES), ou feniltriétoxisilano (PhTES). A razão molar do hidrófobo no fluido para Si no gel varia de 2,8 - 4,8 dependendo de qual hidrófobo é utilizado. Os géis são, então, lavados com EtOH três vezes, 6 h por vez, a 45°C, então, submetidos à extração de solvente com CO<sub>2</sub> supercrítico e, então, secos por 2 h a 110°C.

#### EXEMPLO 13

[0133] Os exemplos 1, 2, 6, 7, 8 e 9 produziram composições em aerogel com cerca de 7,0-9,0% em peso de teor orgânico hidrofóbico no material em aerogel (3,0-5,0% em peso do compósito) esperado em cada exemplo. O exemplo 4 produziu composições em aerogel com cerca de 9,0-11,0% em peso de teor orgânico hidrofóbico no material em aerogel (4,0-6,0% em peso do compósito). Os exemplos 7 e 8 também produziram composições em aerogel com cerca de 11,0% em peso e 19,0% em peso de teor orgânico hidrofóbico de PhTES no material em aerogel (6,0-9,0% em peso do compósito). Os exemplos 3 e 5 podem produzir composições em aerogel com cerca de 9,0-11,0% em peso de teor orgânico hidrofóbico no material em aerogel sob condições de produção ajustadas (quantidade de material hidrofóbico, tempo, temperatura, etc.). Os exemplos 10-12 podem produzir as composições em aerogel com cerca de 7,0-9,0% em peso de teor orgânico hidrofóbico no material em aerogel sob condições de produção ajustada (quantidade de material hidrofóbico, tempo, temperatura, etc.).

[0134] As amostras produzidas nos Exemplos 1, 2, 6, 7, 8 e 9, bem como as amostras produzidas no Exemplo 4 que compreendem pó de carboneto de silicone, foram submetidas ao tratamento térmico em um forno de tubo sob N<sub>2</sub>, com uma taxa de rampa de temperatura de 10°C/min até que uma seleção de temperatura de tratamentos que varia entre 200°C e 700°C foi atingida. Após um período de duração de tratamento ser concluído, o forno foi permitido resfriar em uma rampa de

resfriamento de 5°C/min e as amostras foram removidas.

[0135] As amostras tratadas incluíram: 7% de amostras de MTES do Exemplo 2; 7% de amostras de NaSiO<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> do Exemplo 1; 7%, 8% e 9% de amostras de BTESE do Exemplo 9; 8% e 9% de amostras de PhTES do Exemplo 6; 7%, 11% e 19% de amostras de PhTES do Exemplo 7; e 7%, 11% e 19% de amostras de PhTES do Exemplo 8. As amostras foram submetidas ao tratamento térmico sob várias temperaturas que variam entre 200°C e 700°C, para durações de tempo que variam entre 10 segundos e 1 hora. As amostras tratadas em 475°C por 10 minutos e 525°C por 10 minutos foram selecionadas para teste adicional.

[0136] As amostras produzidas no Exemplo 4 que compreendem pó de dióxido de titânio foram submetidas ao tratamento térmico pela vedação de cupons de amostra de cada lote em sacolas de aço inoxidável e inserção das sacolas em um forno inerte preaquecido em várias temperaturas entre 450°C e 800°C por um período não maior que 60 minutos.

[0137] As amostras tratadas do Exemplo 4 (pó de dióxido de titânio ou pó de carboneto de silicone) são identificadas na presente revelação pelo material em pó (S = carboneto de silicone; T = dióxido de titânio), pela temperatura de tratamento térmico (450-800) e pelo período de tratamento (0-60).

[0138] O tratamento térmico das amostras de 7%, 8% e 9% de BTESE mostrou sinais de decomposição começando em cerca de 475°C. Todos os tratamentos térmicos de amostras de PhTES todos mostraram sinais de espécies de fenil instáveis em altas temperaturas acima de 400°C.

#### EXEMPLO 14

[0139] A tabela 1 apresenta medições de densidade para amostras de compósito de aerogel tratadas do Exemplo 13. As medições da densidade foram concluídas de



acordo com ASTM C167. Todas as amostras em aerogel de compósito tiveram as densidades medidas abaixo de 0,216 g/cc.

#### EXEMPLO 15

[0140] A tabela 1 apresenta as medições de condutividade térmica (TC) para amostras de compósito de aerogel tratadas do Exemplo 13. As medições de TC foram concluídas de acordo com ASTM C177 em uma temperatura de cerca de 37,5°C e uma compressão de 2 psi (amostras 8x8) ou 8 psi (amostras 4x4).

[0141] Todas as amostras de compósito de aerogel tratadas tiveram as medições de condutividade térmica em, ou abaixo de, 31,6 mW/mK.

#### EXEMPLO 16

[0142] Espera-se que uma composição em aerogel com cerca de 7,0-8,0% em peso de teor orgânico hidrofóbico seja tipicamente hidrofílica conforme produzida, com um valor de absorção de água esperado C1511 (sob submersão de 15 minutos em condições ambientes) de cerca de 350% em peso ou mais alto.

[0143] A tabela 1 apresenta as medições de absorção de água líquida para as amostras de compósito de aerogel tratadas do Exemplo 13, ambas antes e após o tratamento térmico de oxigênio reduzido. Todas as medições foram feitas de acordo com ASTM C1511 (sob submersão de 15 minutos em condições ambientes).

[0144] As amostras de pré-tratamento para 7% de MTES e 7% de  $\text{NaSiO}_3\text{CH}_3$  tiveram medições de absorção de água líquida acima de 400% em peso de absorção de água. Todas as amostras de pré-tratamento para 7%, 8% e 9% de BTESE tiveram medições de absorção de água líquida acima de 340% em peso de absorção de água. Todas as amostras de pré-tratamento para materiais de PhTES tiveram as medições de absorção de água líquida acima de 280%.

[0145] As amostras de pós-tratamento para 7% de MTES tiveram as medições de absorção de água líquida de cerca de 0,0% em peso de absorção de água, o que é mais baixo que as amostras de pré-tratamento para 7% de MTES. As amostras de pós-tratamento para 7% de  $\text{NaSiO}_3\text{CH}_3$  tiveram medições de absorção de água líquida de cerca de 81% em peso de absorção de água (para amostras tratadas com calor a 475°C por 10 min). Todas as amostras de pós-tratamento para BTESE tiveram medições de absorção de água líquida acima de 290% em peso de absorção de água. Todas as amostras de pós-tratamento para PhTES tiveram medições de absorção de água líquida acima de 275% em peso absorção de água.

#### EXEMPLO 17

[0146] A tabela 1 apresenta as medições de calor de combustão (HOC) para as amostras de compósito de aerogel tratadas do Exemplo 13, ambas antes e após o tratamento térmico de oxigênio reduzido. As medições de HOC foram concluídas de acordo com as condições comparáveis com as normas de medição de ISO 1716.

[0147] As amostras de pré-tratamento para 7% de MTES tiveram medições de HOC de cerca de 600 cal/g; as amostras de pós-tratamento (tratadas com calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de HOC de cerca de 425 cal/g. As amostras de pré-tratamento para 7% de  $\text{NaSiO}_3\text{CH}_3$  tiveram medições de HOC de cerca de 415 cal/g; as amostras de pós-tratamento (tratadas com calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de HOC de cerca de 140 cal/g. As amostras de pré-tratamento para 9% de BTESE tiveram medições de HOC de cerca de 780 cal/g; as amostras de pós-tratamento para 9% de BTESE (tratadas com calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de HOC de cerca de 285 cal/g. As amostras de pré-tratamento para 9% de PhTES (do Exemplo 3-1) tiveram medições de HOC de cerca de 437 cal/g; as amostras de pós-tratamento (tratadas com

calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de HOC de cerca de 144 cal/g. As amostras de pré-tratamento para 7% de PhTES (do Exemplo 3-3) tiveram medições de HOC de cerca de 351 cal/g; as amostras de pós-tratamento (tratadas com calor a 400°C por 10 min) tiveram medições de HOC de cerca de 120 cal/g. As amostras de pré-tratamento para 11% de PhTES (do Exemplo 3-3) tiveram medições de HOC de cerca de 403 cal/g; as amostras de pós-tratamento (tratadas com calor a 400°C por 10 min) tiveram medições de HOC de cerca de 110 cal/g.

#### EXEMPLO 18

[0148] A figura 1 mostra a análise de NMR de CP/MAS  $^{29}\text{Si}$  no estado sólido para amostras para 7% de MTES do Exemplo 13, ambas antes e após o tratamento térmico de oxigênio reduzido a 525°C por 10 minutos.

[0149] As amostras de pré-tratamento para 7% de MTES mostraram as razões  $T^{1-2}:T^3$  de cerca de 0,463 e as razões  $Q^{2-3}:Q^4$  de cerca de 1,961. As amostras de pós-tratamento para 7% de MTES mostraram razões  $T^{1-2}:T^3$  de cerca de 0,272 e razões  $Q^{2-3}:Q^4$  de cerca de 0,842. Os picos de sobreposição foram descomplicados integrados individualmente para obter as razões.

#### EXEMPLO 19

[0150] A figura 2 mostra a análise TGA/DSC para amostras para 7% de MTES, amostras para 7% de  $\text{NaSiO}_3\text{CH}_3$ , amostras para 9% de BTESE e amostras para 9% de PhTES (Exemplo 3-1) do Exemplo 13, ambas antes e após o tratamento térmico de oxigênio reduzido em 525°C por 10 minutos. A análise TGA/DSC foi concluída para temperaturas que variam de temperatura ambiente até 1000°C, com uma taxa de rampa de 20°C/min.

[0151] A tabela 1 apresenta o início de temperaturas de decomposição térmica (°C) para as amostras de pós-tratamento, com base nas plotagens de análise TGA/DSC

mostradas na figura 2.

[0152] As amostras de pós-tratamento para 7% de MTES (tratadas com calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de  $T_d$  de cerca de 545°C. As amostras de pós-tratamento para 7%  $\text{NaSiO}_3\text{CH}_3$  (tratadas com calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de  $T_d$  de cerca de 600°C. As amostras de pós-tratamento para 9% de BTESE (tratadas com calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de  $T_d$  de cerca de 460°C. As amostras de pós-tratamento para 9% de PhTES (tratadas com calor a 525°C por 10 min) tiveram medições de  $T_d$  de cerca de 595°C.

[0153] Tabela 1

Exemplo	Densidade Do Compósito (g/cc)	Condutividade térmica** (mW/M-K)	Absorção de água líquida* (% em peso)	Absorção de água líquida** (% em peso)	HOC* (cal/g)	HOC** (cal/g)	$T_d$ ** (°C)
1	0,173	30,5	~450	81,0	416	142	600
2	0,159	25,1	~425	0,0	601	426	544
4-T-5-600	0,206	15,9	-	5,8	-	269	636
4-T-10-600	~0,200	-	-	0,9	-	-	626
4-T-5-625	0,187	15,8	-	4,5	-	317	624
4-T-10-625	~0,185	-	-	1,7	-	-	625
4-T-5-650	0,203	16,85	-	1,5	-	265	636
4-T-20-650	~0,200	-	-	1,5	-	-	625
4-S-10-525	0,202	16,0	-	2,5	-	355	609
4-S-10-550	0,216	18,0	-	0,0	-	316	610
4-S-10-575	0,212	-	-	0,0	-	343	625
6-8%	0,142	-	475	401,0	252	-	-
6-9%	0,148	21,0	480	432,0	437	144	594
7-7%	0,185	20,3	450	360,0	715	146	-
7-11%	0,182	24,9	371	311,0	868	352	-
7-19%	0,199	31,2	283	277,0	1076	571	-
8-7%	0,180	17,9	403	354,0	351	132	-
8-11%	0,177	17,5	412	413,0	403	157	-
8-19%	0,175	18,7	461	404,0	531	303	-
9-7%	0,182	-	~400	343,0	612	-	-
9-8%	0,180	-	~355	328,0	-	-	-
9-9%	0,183	31,6	~345	297,0	780	287	459
*	Antes do tratamento térmico de oxigênio reduzido						
**	Após o tratamento térmico de oxigênio reduzido em 475°C -525°C por 10 min, a menos que indicado de outro modo						
-	Nenhuma medição tomada						

[0154] Conforme aqui utilizado, a conjunção "e" é destinada a ser inclusiva e a conjunção "ou" não se destina a ser exclusiva, a menos que indicado em contrário. Por

exemplo, a expressão "ou, alternativamente" destina-se a ser exclusiva.

[0155] O uso dos termos "um", "uma", "o" e "a", ou referentes semelhantes no contexto de descrever a revelação (especialmente no contexto das reivindicações) deve ser interpretado para cobrir tanto o singular como o plural, a menos que indicado em contrário ou claramente contradito pelo contexto.

[0156] Os termos "compreendendo", "tendo", "incluindo" e "contendo" devem ser interpretados como termos abertos (ou seja, significando "incluindo, entre outros",) a menos que observado em contrário.

[0157] Conforme aqui utilizado, o termo "cerca de" se refere a um grau de desvio típico para uma propriedade particular, composição, quantidade, valor ou parâmetro, conforme identificado; como desvios com base em erros experimentais, erros de medição, erros de aproximação, erros de cálculo, desvios padrão de um valor médio, pequenos ajustes de rotina e assim por diante.

[0158] A recitação de faixas de valores neste documento destina-se meramente a servir como um método abreviado de se referir individualmente a cada valor separado que cai dentro da faixa, a menos que aqui indicado de outro modo, e cada valor separado é incorporado no relatório descritivo como se fosse individualmente descrito aqui.

REIVINDICAÇÕES

1. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, caracterizado por compreender:

um material de reforço que inclui um material de fibra ou um material de espuma;

uma estrutura com base em sílica integral com o material de reforço; e

materiais orgânicos hidrofóbicos na estrutura com base em sílica;

em que a estrutura com base em sílica compreende materiais em aerogel monolítico e,

o compósito em aerogel reforçado tem as seguintes propriedades:

i) absorção de água líquida de 40% em peso ou menos; e

ii) início de decomposição térmica dos materiais orgânicos hidrofóbicos em 500°C ou mais.

2. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo compósito em aerogel reforçado ter a seguinte propriedade: iii) calor de combustão de 717 cal/g ou menos.

3. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por compreender uma folha de material de reforço de fibra.

4. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por ter as seguintes propriedades: i) absorção de água líquida de 40% em peso ou menos; ii) início de decomposição térmica de materiais orgânicos hidrofóbicos entre 500°C e 635°C; iii)

calor de combustão entre 265 cal/g e 717 cal/g; e iv) condutividade térmica entre 15 mW/M\*K e 40 mW/M\*K.

5. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ter uma ou mais das seguintes propriedades: ii) início de decomposição térmica de materiais orgânicos hidrofóbicos entre 525°C e 635°C; ou iii) calor de combustão entre 265 cal/g e 600 cal/g.

6. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ter uma ou mais das seguintes propriedades: ii) início de decomposição térmica de materiais orgânicos hidrofóbicos entre 550°C e 635°C; ou iii) calor de combustão entre 265 cal/g e 550 cal/g.

7. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado por ter uma ou mais das seguintes propriedades: ii) início de decomposição térmica de materiais orgânicos hidrofóbicos entre 575°C e 635°C; ou iii) calor de combustão entre 265 cal/g e 500 cal/g.

8. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo teor orgânico hidrofóbico no compósito em aerogel reforçado estar entre 2% em peso e 15% em peso.

9. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelos materiais precursores de sílica gel serem selecionados a partir de trimetil metoxissilano [TMS], dimetil dimetoxissilano [DMS], metiltrimetoxissilano [MTMS], trimetiletoxissilano, dimetil dietoxissilano [DMDS],

metiltritoxissilano [MTES], etil trietoxissilano [ETES], dietil dietoxissilano, etil trietoxissilano, propil trimetoxissilano, propil-trietoxissilano, fenil-trimetoxissilano, fenil-trietoxissilano [PhTES], hexametildisilazano e hexaetildisilazano.

10. COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por compreender adicionalmente aditivos.

11. MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por compreender:

a) provisão de uma solução precursora compreendendo materiais precursores de gel de sílica e um solvente;

b) combinação da solução precursora com uma espuma ou material de reforço de fibra;

c) possibilidade de os materiais precursores de gel de sílica na solução precursora fazerem a transição em uma composição em gel para formar um compósito de gel com base em sílica reforçado;

d) extração de, pelo menos, uma parte de um solvente a partir do compósito em gel com base em sílica reforçado para obter um primeiro compósito em aerogel com base em sílica reforçado incluindo materiais em aerogel; e

e) exposição do primeiro compósito em aerogel com base em sílica reforçado a um ou mais tratamentos por calor em uma atmosfera de oxigênio reduzido em uma temperatura entre 500 °C e 700 °C para obter um segundo compósito em aerogel com base em sílica reforçado;

em que o método compreende, ainda, a incorporação de, pelo menos, um silicone com ligação hidrofóbica no



primeiro compósito em aerogel com base em sílica reforçado antes da etapa e),

em que o segundo compósito em aerogel com base em sílica reforçado tem uma absorção de água líquida de 40% em peso ou menos.

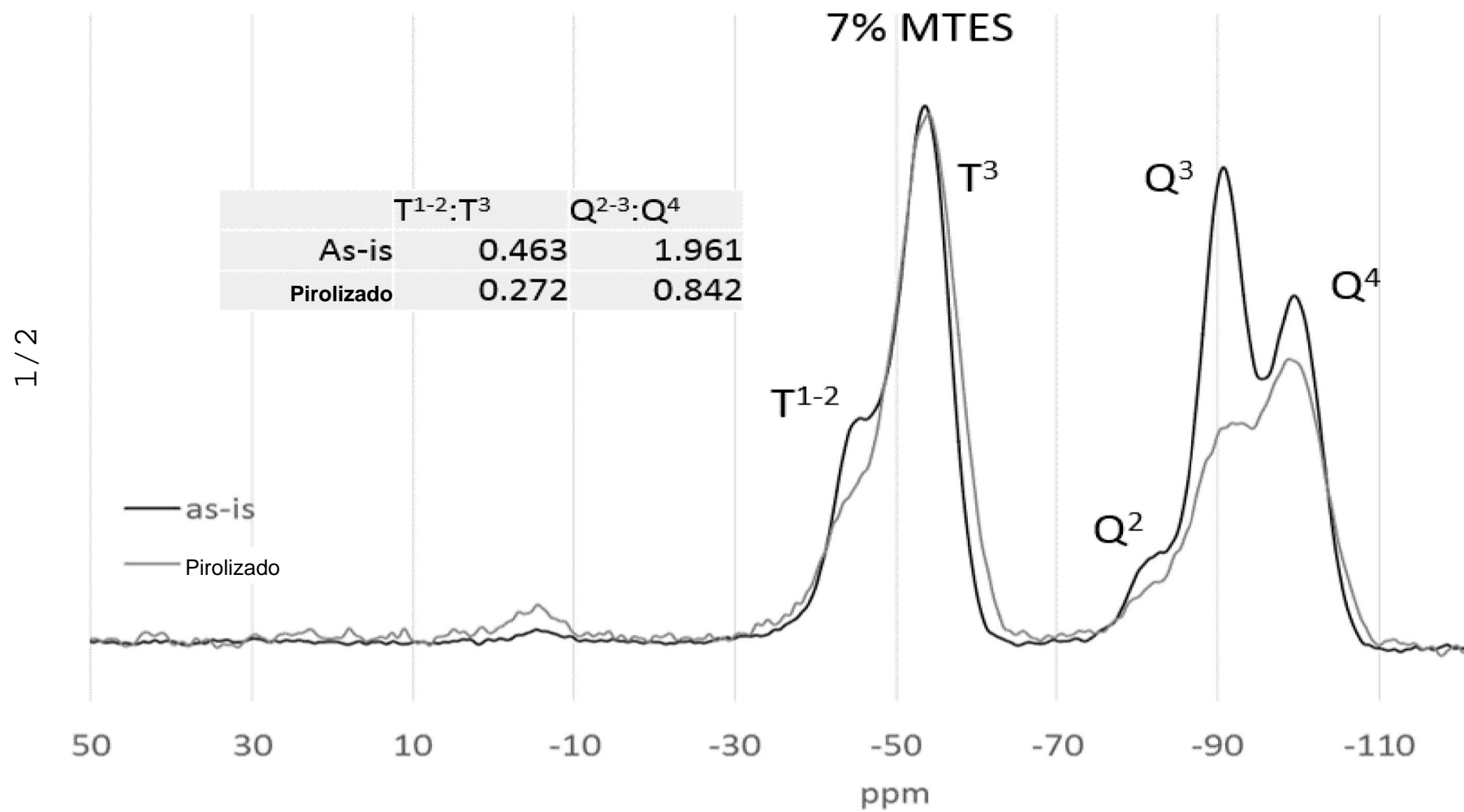
12. MÉTODO PARA PREPARAR UM COMPÓSITO EM AEROGEL REFORÇADO conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado por compreender a exposição a um primeiro compósito em aerogel com base em sílica reforçado com espuma ou fibra, compreendendo, pelo menos, um silicone com ligação hidrofóbica a um ou mais tratamentos por calor em uma atmosfera de oxigênio reduzido a uma temperatura entre 500°C e 700 °C para obter um segundo compósito em aerogel com base em sílica reforçado; em que o segundo compósito em aerogel com base em sílica reforçado tem as seguintes propriedades: i) absorção de água líquida de 40% em peso ou menos, e ii) um início de decomposição térmica de materiais orgânicos hidrofóbicos de 500°C ou mais.

13. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelos materiais precursores de gel de sílica serem selecionados a partir de trimetil metoxissilano [TMS], dimetil dimetoxissilano [DMS], metiltrimetoxissilano [MTMS], trimetil-etoxissilano, dimetil dietoxissilano [DMDS], metiltritoxissilano [MTES], etil trietoxissilano [ETES], dietil dietoxissilano, etil trietoxissilano, propil trimetoxissilano, propil-trietoxissilano, fenil-trimetoxissilano, fenil-trietoxissilano [PhTES], hexametildisilazano e hexaetildisilazano.

14. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 ou 12, caracterizado pelo segundo compósito em aerogel reforçado à base de sílica incluir aditivos.

15. MÉTODO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 12, caracterizado pelo tratamento térmico na atmosfera de oxigênio reduzido não incluir a exposição a uma temperatura acima de 700°C por mais de 1 minuto.

# $^{29}\text{Si}$ SS-NMR



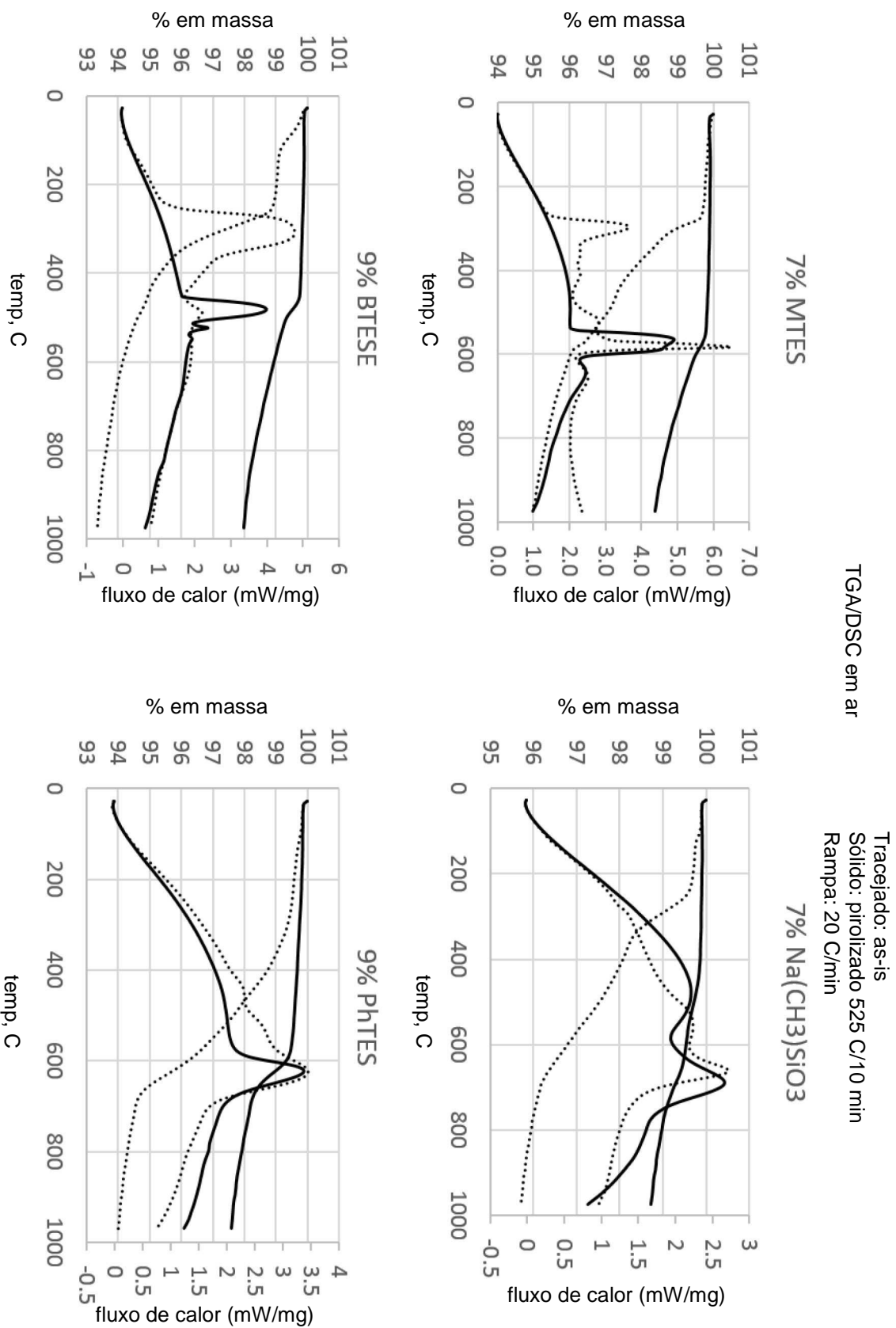


Figura 2