

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 33/158

C01B 33/16



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98811584.0

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1204047C

[22] 申请日 1998. 11. 25 [21] 申请号 98811584.0

[30] 优先权

[32] 1997. 11. 26 [33] DE [31] 19752456.7

[86] 国际申请 PCT/EP1998/007591 1998. 11. 25

[87] 国际公布 WO1999/026880 英 1999. 6. 3

[85] 进入国家阶段日期 2000. 5. 26

[71] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 F·施沃特福格

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称 生产四氯化硅基的和有机改性的气凝胶的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备基于四氯化硅的有机改性气凝胶的方法，其中：a) 通过将四氯化硅与水直接反应而得到水凝胶，b) 将步骤 a) 中所得到的水凝胶进行表面改性，然后 c) 干燥在步骤 b) 中所得到的表面改性凝胶。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于制备有机改性气凝胶的方法，其中：
 - a) 通过将四氯化硅与水直接反应而得到水凝胶，
 - b) 将步骤 a) 中所得到的水凝胶进行表面甲硅烷基化处理，而无需事先将包含于孔中的水交换成有机溶剂或二氧化碳，然后
 - c) 干燥在步骤 b) 中所得到的表面甲硅烷基化处理的凝胶。
2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，在制备凝胶之前和/或过程中加入不透明剂。
3. 根据权利要求 2 或 3 的方法，其特征在于，在制备凝胶之前和/或过程中加入纤维。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，步骤 a) 中得到的水凝胶在步骤 b) 中进行表面甲硅烷基化处理之前要进行老化。
5. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述甲硅烷基化介质以液态和/或气体或蒸汽的形式使用。
6. 根据权利要求 1 或 5 的方法，其特征在于，使用具有结构式 $R^1_{4-n}SiCl_n$ 或 $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ 的至少一种硅烷作为甲硅烷基化介质，其中 $n=1-4$ ，且其中 R^1 和 R^2 相互独立、相同或不同、各表示氢原子或非活性有机直链、支链、环状饱和或不饱和芳族或杂芳族基团。
7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于，使用三甲基氯硅烷作为甲硅烷基化试剂。
8. 根据权利要求 1 或 5 的方法，其特征在于，使用至少一种具有结构式 I 的二硅氧烷或具有结构式 II 的二硅氮烷作为甲硅烷基化试剂：
$$R_3Si-O-SiR_3 \quad (I)$$
$$R_3Si-N(H)-SiR_3 \quad (II)$$
其中各基团相互独立、可以相同或不同、各表示氢原子或非活性有机直链、支链、环状的饱和的或不饱和的芳族或杂芳族基团。
9. 根据权利要求 8 的方法，其特征在于，使用六甲基二硅氧烷作

为甲硅烷基化试剂。

10. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，用于表面甲硅烷基化处理的试剂在表面甲硅烷基化处理之前不久和/或该过程中生成。

11. 根据权利要求10的方法，其特征在于，用于表面甲硅烷基化处理的试剂在表面甲硅烷基化处理之前不久和/或该过程中利用酸生成。

12. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，表面甲硅烷基化处理利用催化剂进行加速。

13. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，除了用于表面甲硅烷基化处理的试剂，还在步骤b)中使用至少一种载体气体或载体气流。

14. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，水凝胶孔中的部分水与用于表面甲硅烷基化处理的介质进行反应，形成水不溶性化合物。

15. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，水凝胶的外表面在表面甲硅烷基化处理之前进行干燥。

16. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，在步骤c)之前，使用质子或非质子溶剂洗涤所述表面改性凝胶。

17. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，在步骤c)之前，使用甲硅烷基化试剂洗涤所述表面改性凝胶。

18. 根据前述权利要求中任一项的方法，其特征在于，在步骤c)中，将所述表面甲硅烷基化处理的凝胶进行亚临界干燥。

19. 根据权利要求1-18中任一项的方法，其特征在于，在甲硅烷基化之前，在步骤a)中所得到的凝胶与具有结构式 $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ 的可缩合原硅酸酯的溶液反应、或与含水硅酸气凝胶溶液进行反应，其中 $n=2-4$ ，且其中 R^1 和 R^2 相互独立地为氢原子、或直链或支链 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基。

20. 根据权利要求19的方法，其特征在于，所述可缩合原硅酸酯是原硅酸烷基酯或原硅酸芳基酯。

生产四氯化硅基的和有机改性的气凝胶的方法

本发明涉及一种生产四氯化硅基有机改性气凝胶的方法。

气凝胶，尤其是孔隙率大于60%且密度低于 $0.6\text{克}/\text{cm}^3$ 的那些气凝胶具有极低的导热率，因此可用作绝热材料，如EP-A-0171722所述。

在广义上，即在“以空气作为分散介质的凝胶”的意义上，气凝胶通过干燥合适的凝胶而制成。在这个意义上，术语“气凝胶”包括狭义上的气凝胶、干凝胶和冷冻凝胶。如果在高于临界温度的温度下以及从超过临界压力的压力除去凝胶中的液体，那么经干燥的凝胶就称作狭义上的气凝胶。另一方面，如果在亚临界条件下除去凝胶中的液体，例如形成液体-蒸汽界面相，那么所得凝胶通常称作干凝胶。

在本申请中，术语气凝胶涉及广义上的，即在“以空气作为分散介质的凝胶”的意义上的气凝胶。

此外，按照凝胶结构的类型，气凝胶基本上可分成无机气凝胶和有机气凝胶。无机气凝胶早在1931年(S. S. Kistler, Nature(自然杂志)1931, 127, 741)就为人所知。这些早期的气凝胶是以水玻璃和酸为原料制成的。在那种情况下，水在所得湿凝胶中被交换成有机溶剂，然后将这种液凝胶进行超临界干燥。这样，可得到亲水气凝胶，如US-A-2093454所述。

目前已经制备出各种无机气凝胶。例如，可以制备出 SiO_2 -、 Al_2O_3 -、 TiO_2 -、 ZrO_2 -、 SnO_2 -、 Li_2O -、 CeO_2 -和 V_2O_5 -气凝胶及其混合物(H. D. Gesser, P. C. Goswarni, Chem. Rev. (美国化学综述)1989, 89, 765以下)。

硅酸盐基无机气凝胶一般以水玻璃或酸为原料制成。

如果起始原料为水玻璃，那么可例如借助于离子交换树脂来生产硅酸气凝胶，然后通过加入碱缩聚成 SiO_2 凝胶。在将水介质交换成合适的有机溶剂之后，进一步将所得凝胶与含氯甲硅烷基化试剂进行反应。

根据其反应性，同样优选使用甲基氯硅烷($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$, $n=1-3$)作为甲硅烷基化试剂。然后，在其表面上被甲基甲硅烷基改性的所得二氧化硅凝胶可类似通过暴露于空气而干燥除去有机溶剂。基于这种技术的制备方法详细描述于 EP-A-0658513。

在 US-A-3015645 中，水凝胶通过向水玻璃溶液中加入无机酸而得到。在形成水凝胶之后，将凝胶中的水交换成有机溶剂，然后利用甲硅烷基化试剂，优选氯烷基硅烷进行烷基化，最后进行超临界干燥。

DE-C-19502543 描述了无氯甲硅烷基化试剂的应用。为此，例如，将通过上述方法制备的硅酸盐类液凝胶与无氯甲硅烷基化试剂进行反应。在此所用的甲硅烷基化试剂优选为甲基异丙氧基硅烷($\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$ ，其中 $n=1-3$)。然后，在其表面上被甲基甲硅烷基改性的所得二氧化硅凝胶也可同样通过暴露于空气而干燥除去有机溶剂。

利用无氯甲硅烷基化试剂，的确可以解决形成 HCl 的问题，但是使用无氯甲硅烷基化试剂的成本太高。

WO 95/06617 和 DE-A-19541279 公开了生产具有憎水表面基团的硅酸气凝胶的方法。

在 WO 95/06617 中，硅酸气凝胶可通过以下步骤而得到：在 7.5-11 的 pH 值下，将水玻璃溶液与酸进行反应；通过用水或无机碱的稀水溶液进行洗涤，基本上从离子组分中游离出所得的硅酸水凝胶，其中水凝胶的 pH 值保持在 7.5-11；用醇替换水凝胶中的水相；然后将所得醇凝胶进行超临界干燥。

在 DE-A-19541279 中，硅酸气凝胶以类似于 WO 95/06617 的方式进行制备，然后进行超临界干燥。

但在这两种方法中，使用含氯甲硅烷基化试剂只能得到具有通过氯连接的憎水表面基团的气凝胶。在含水环境中，这些基团非常容易再次分离出来。结果，所述气凝胶只是暂时憎水。

但使用水玻璃作为起始原料的缺点在于，出现如 NaCl 这类的副产物而且该工艺一般十分昂贵。

如果使用硅烷作为硅酸盐化气凝胶的原料，那么由于四氯化硅非常难以从随后产物中进行处理的性质，使用四烷基硅烷作为起始原料。

例如， SiO_2 气凝胶可通过硅酸四乙基酯在乙醇中的酸水解和缩合而使用。结果，凝胶可在保持其结构的情况下，通过超临界干燥而干燥。基于这种干燥技术的制备方法例如描述在 EP-A-0396076、W092/03378 和 W095/06617。

作为上述干燥法的替代方法可使用二氧化硅凝胶的亚临界干燥，其中这些凝胶在干燥之前与含氯甲硅烷基化试剂进行反应。这时，二氧化硅凝胶可通过，例如通过与水的反应，在合适的有机溶剂，优选乙醇中将四烷氧基硅烷，优选四乙氧基硅烷 (TEOS) 进行酸水解而得到。一旦将溶剂交换成合适的有机溶剂，进一步用含氯甲硅烷基化试剂与所得凝胶进行反应。在此，根据其反应性，优选使用甲基氯硅烷 ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$, $n=1-3$) 作为甲硅烷基化试剂。然后，在其表面上被甲基甲硅烷基改性的所得二氧化硅凝胶可空气干燥除去有机溶剂。这样，可得到密度低于 0.4 克/cm^3 且孔隙率大于 60% 的气凝胶。基于这种干燥技术的制备方法详细描述在 W0 94/25149 中。

在包含反应所需量水的醇溶液中干燥之前，上述凝胶可进一步与四烷氧基硅烷进行混合并老化以提高凝胶结构强度，如 W0 92/20623 中所述。

但是，在上述方法中用作起始原料的四烷氧基硅烷十分昂贵。

因此，使用四氯化硅作为起始原料基本上更加有利。

此外，已有技术用于制备密度低于 300 kg/m^3 的气凝胶的所有方法的共同之处在于，在干燥之前，将水交换成有机溶剂或二氧化碳。在超临界干燥时，水凝胶孔中的水可事先交换成有机溶剂，这样水在超临界状态下就不会部分或完全溶解网状结构。如果通过亚临界干燥进行生产，那么在必要的表面改性之前，也要将水凝胶中的水交换成有机溶剂。这在本领域熟练技术人员看来是必要的，因为，例如在甲硅烷基化试剂的情况下，甲硅烷基化试剂要么不溶于水，因此不能通过凝胶颗粒通常处于其中的水相而加入凝胶中，要么该甲硅烷基化试剂在

水中可与水反应或相互反应，因此无法进行凝胶的甲硅烷基化或甲硅烷基化试剂的反应性大大降低。

在生产气凝胶时，以及在生产有机改性湿凝胶时，本领域熟练技术人员认为，必须将凝胶孔中的水交换成某些其它的溶剂。

但在任何情况下，将水交换成另一溶剂都费时、费力，而且成本高。此外，明显有安全问题。

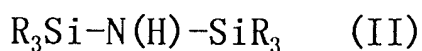
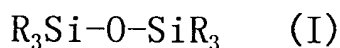
因此，本发明的目的是提供一种用于制备有机改性硅酸盐基气凝胶的方法，其中所述起始原料为四氯化硅，且使用日常介质进行表面改性，这样可避免将水中溶剂交换成另一溶剂。

该问题令人惊奇地可通过一种用于制备有机改性硅酸盐基气凝胶的方法而实现，其中：

- a) 通过将四氯化硅与水直接反应而得到水凝胶，
- b) 将步骤 a) 中所得到的水凝胶进行表面改性，然后
- c) 干燥在步骤 b) 中所得到的表面改性凝胶。

所得水凝胶优选在步骤 b) 进行表面甲硅烷基化处理。

在第一优选实施方案中，使用具有结构式 I 的二硅氧烷和/或具有结构式 II 的二硅氮烷作为甲硅烷基化试剂：



其中基团 R 相互独立、可以相同或不同、各表示氢原子或非活性有机直链、支链、环状的饱和的或不饱和的芳族或杂芳族基团。

在第二优选实施方案中，所用甲硅烷基化试剂为具有结构式 $R^1_{4-n}SiCl_n$ 或 $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ 的硅烷，其中 $n=1-4$ ，其中 R^1 和 R^2 相互独立、可以相同或不同、各表示氢原子或非活性有机直链、支链、环状的饱和的或不饱和的芳族或杂芳族基团。

在本申请中，术语“水凝胶”是指分散在至少一种溶剂中的凝胶，其中所述液相包含至少 50% 重量，优选至少 80% 重量，特别优选至少 90% 重量，尤其是至少 98% 重量的水。

在步骤 b) 中，甲硅烷基化试剂可作为反应物直接加入，无需事先将

包含孔中的水交换成有机溶剂或二氧化碳。

水凝胶的网状结构可以是碱性的硅酸盐类组成。它还可包含锆、铝、钛、钒和/或铁化合物部分。优选纯的硅酸盐基水凝胶。各种组分不必都均匀分布或形成连贯网状结构。单个组分也可整个或部分地以夹杂物、单个颗粒和/或沉积物的形式存在于网状结构中。

以下描述生产水凝胶的一个优选实施方案，但这不用于限定本发明。

在步骤 a) 中，通过四氯化硅(SiCl_4)与水的水解和缩聚而得到硅酸盐水凝胶。水解和缩聚可在一步或多个步骤中进行。

水解和缩聚优选在一个步骤中进行。

四氯化硅可以浓缩形式或稀释形式使用。原则上，可与四氯化硅混溶的任何液体或溶剂都适用于稀释。优选的是脂族或芳族烃类、脂族醇类、醚类、酯类或酮类、和水。特别优选的溶剂为甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、四氢呋喃、戊烷、正己烷、正庚烷、甲苯和水。尤其优选的是丙酮、戊烷、正己烷、正庚烷和水。但也可使用这些溶剂的混合物。

另外，水解-缩聚所需的水也可与混溶溶剂进行混合。合适的溶剂仍然是上述的那些。

还可向水中加入酸或碱。用于此的优选酸为硫酸、磷酸、氢氟酸、草酸、乙酸、甲酸和/或氢氯酸。特别优选的是氢氯酸和乙酸。氢氯酸是尤其优选的。但也可使用相应酸的混合物。一般使用 NH_4OH 、 NaOH 、 KOH 和/或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作为碱。苛性钠溶液是优选的。

另外，在水解/缩聚反应过程中，可部分或甚至完全将上述酸或碱加入反应混合物。

为了能够缩合，优选由上述四氯化硅制备的水凝胶还可包含锆、铝、锡和/或钛化合物。关于此，这些化合物可在水解/缩聚反应之前或之中加入上述起始化合物中，和/或它们可在形成凝胶之后加入凝胶中。

此外，为了降低辐射对导热率的作用，还可在制备凝胶之前和/或之中加入不透明剂，尤其是 IR 不透明剂作为添加剂，例如煤烟、二氧

化钛、氧化亚铁和/或氧化锆。

为了提高凝胶的机械稳定性，还可向起始原料中加入纤维。合适的纤维材料为无机纤维，如玻璃纤维或矿物纤维；有机纤维，如聚酯纤维、芳族聚酰胺纤维、尼龙纤维、或来自植物的纤维、及其混合物。这些纤维还可以是包覆态，其例子为用铝之类的金属进行金属化处理的聚酯纤维。

一般来说，水凝胶通常在反应物的凝固点至沸点之间的某个温度下制备。该温度优选为 0-50℃，尤其优选 0-30℃。如果需要，可同时进行一个成型步骤，如喷雾成形、挤出或液滴成形(drop forming)。

所得的水凝胶还可进行老化。一般来说，老化通常是在 20-100℃，优选 40-100℃ 的温度下进行的。老化时间通常最多为 48 小时，优选最多 24 小时，特别优选最多 3 小时。

老化可在可能进行的水凝胶洗涤步骤之前和/或之后进行。在这种情况下，水凝胶适合用上述溶剂进行洗涤，这样可例如改变水凝胶孔中的 pH 值。水洗是优选的。

在步骤 b) 之前，如果水凝胶孔中的水低于 50% 重量，那么通过洗涤可将孔的水含量提高到至少 50% 重量。

在步骤 b) 中，将步骤 a) 所得水凝胶进行表面改性，优选表面甲硅烷基化处理。本发明以下将参照表面甲硅烷基化步骤进行更详细的描述，但并不局限于此。

甲硅烷基化试剂原则上可以是任何聚集态的，但优选为液态和/或为气体或蒸汽形式。

如果甲硅烷基化试剂以气体和/或蒸汽进行使用，那么含水的水凝胶的温度优选为 20-100℃，特别优选 40-100℃，尤其是 60-100℃。为了避免水在凝胶毛细管中沸腾，也可在压力下采用更高的温度。

如果甲硅烷基化试剂以液态进行使用，那么含水的水凝胶的温度优选为 20-100℃。为了避免水在凝胶毛细管中沸腾，也可在压力下采用更高的温度。

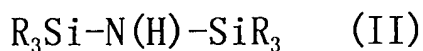
如果甲硅烷基化试剂以气体和/或蒸汽进行使用，那么它在反应过

程中可存在于气流中或静态气氛中。

甲硅烷基化试剂在气相中的温度还可利用压力或通过其它气流来提高。

在一个优选实施方案中，甲硅烷基化试剂还可存在于液相。在这种情况下，它可直接用作液相和/或通过所用气体的凝结而在水凝胶表面上形成。这时，液相的温度可以是 0℃ 至甲硅烷基化试剂沸点之间。优选的温度为 20-100℃。如果需要，还可在压力下，于更高温度下进行操作。一般来说，表面甲硅烷基化处理在高温下加速。

按照一个优选实施方案，使用具有结构式 I 的二硅氧烷和/或具有结构式 II 的二硅氮烷作为甲硅烷基化试剂：



其中基团 R 相互独立、可以相同或不同、各表示氢原子或非活性有机直链、支链、环状饱和或不饱和芳族或杂芳族基团，优选 C_1 - C_{18} 烷基或 C_6 - C_{14} 芳基，特别优选 C_1 - C_6 烷基、环己基或苯基，尤其是甲基或乙基。

步骤 b) 中的水凝胶优选与对称二硅氧烷进行反应，术语对称二硅氧烷是指这样一种硅氧烷，其中两个 Si 原子具有相同基团 R。

特别优选使用其中所有基团 R 相同的二硅氧烷。尤其使用六甲基二硅氧烷。

另外，可以使用熟练技术人员已知的不与水混溶的所有甲硅烷基化试剂。

如果甲硅烷基化试剂基本上或完全不溶于水，如六甲基二硅氧烷 (HMDSO)，那么它们就易于从由凝胶内外的水形成的水相中分离出来。这样可简化过量试剂的回收。因此，例如通过采用过高的浓度可缩短甲硅烷基化时间。

实际甲硅烷基化反应所需的甲硅烷基化试剂还可由其它物质，优选其它的甲硅烷基化手段生成。这可在甲硅烷基化之前不久和/或过程中进行。另外，还可刚好在水凝胶内表面上进行反应之前和/或之中才进

行。在本文中，术语甲硅烷基化试剂还包括，实际甲硅烷基化所需的或原则上相互处于化学平衡的各种物质的混合物。该混合物，例如可包含作为催化剂的酸或碱。

用于此的优选酸为硫酸、磷酸、氢氟酸、草酸、乙酸、甲酸和/或氢氯酸。特别优选的是氢氯酸和乙酸。氢氯酸是尤其优选的。但也可使用相应酸的混合物。所用的碱优选为 NH_4OH 、 NaOH 、 KOH 和/或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，特别优选苛性钠溶液。这些酸或碱可在加入甲硅烷基化试剂之前、过程中和/或之后加入。

在步骤 b) 中的表面甲硅烷基化是在水凝胶中酸或碱的存在下和/或使用至少一种甲硅烷基化试剂进行的，在此优选的仍然是上述的酸和碱。

关于此，甲硅烷基化试剂可与酸或碱一起汽化和/或在气相中合并和/或在液相中混合。甲硅烷基化试剂与酸或碱也同样可在汽化之前和/或过程中和/或在气相和/或在液相中进行反应。还可将酸或碱溶解在水凝胶的水中。

酸或碱可通过熟练技术人员已知的任何方法加入含水凝胶中。在此优选的是，用酸或碱的水溶液进行洗涤、或用气态的酸或碱进行处理。特别优选的是，酸或碱的形式为高浓度水溶液或气态，尤其是气体形式。

一般来说，在湿凝胶水中的浓度范围为 5% 重量至最大可能浓度，优选为 10% 重量至最大可能浓度。在氢氯酸的情况下，该浓度大于 5% 重量，优选大于 10% 重量，特别优选大于 15% 重量。

通常，表面改性在较高浓度的酸或碱条件下会加速。

关于此，甲硅烷基化试剂与酸或碱在水凝胶内和/或外的反应导致可能形成一种化合物，该化合物可随后与凝胶的内表面进行反应，甚至可能具有加速或自动催化的效果。

这可通过使用六甲基二硅氧烷作为一个例子进行简要解释，而非用于限定本发明。

水不溶性六甲基二硅氧烷可与湿凝胶的内表面、以及例如与存在于

水凝胶孔水中的 HCl 进行反应。通过与 HCl 的反应，可生成三甲基氯硅烷和水。然后，所得三甲基氯硅烷由于是水溶性的而能够扩散到水相中，然后与水凝胶的内表面和/或孔中的水进行反应。这提高了水相中活性分子的浓度，而且位于孔内部的表面可更迅速地被甲硅烷基化试剂所达到。

按照另一优选的实施方案，使用具有结构式 $R^1_{4-n}SiCl_n$ 或 $R^1_nSi(OR^2)_n$ 的硅烷作为甲硅烷基化试剂，其中 $n=1-4$ ，优选 $n=1-3$ ，其中 R^1 和 R^2 相互独立、可以相同或不同、各表示氢原子或非活性有机直链、支链、环状饱和或不饱和芳族或杂芳族基团，优选 C_1-C_{18} 烷基或 C_6-C_{14} 芳基，特别优选 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基，尤其是甲基或乙基。优选使用三甲基氯硅烷。异丙烯氧基硅烷和硅氮烷也是合适的。

实际甲硅烷基化反应所需的甲硅烷基化试剂还可由其它物质，优选其它的甲硅烷基化试剂生成。这可在甲硅烷基化之前不久和/或其过程中进行。另外，这还可刚好在水凝胶内表面上进行反应之前和/或之中才进行。在本文中，术语甲硅烷基化试剂还包括，实际甲硅烷基化所需的或原则上相互处于化学平衡的各种物质的混合物。该混合物，例如可包含作为催化剂的碱或酸。

用于此的优选酸为硫酸、磷酸、氢氟酸、草酸、乙酸、甲酸和/或氢氯酸。特别优选的是氢氯酸和乙酸。氢氯酸是尤其优选的。另外，也可使用相应酸的混合物。所用的碱优选为 NH_4OH 、 $NaOH$ 、 KOH 和/或 $Al(OH)_3$ ，特别优选的是苛性钠溶液。这些酸或碱可在加入甲硅烷基化试剂之前、其过程中和/或之后加入。关于此，甲硅烷基化试剂可与酸或碱一起进行汽化和/或在气相中合并和/或混入液相。甲硅烷基化试剂也可在汽化之前和/或其过程中和/或在气相中和/或在液相中与酸或碱同样进行反应。但也可将这些酸或碱溶解在水凝胶的水中。

此外，可利用特定物质或催化剂，例如利用存在于含水凝胶中的至少一种酸或碱来进行加速或催化甲硅烷基化反应。在这种情况下，酸或碱同样优选为以上优选的那些。所述酸或碱可通过本领域熟练技术人员已知的任何方法而在含水凝胶中得到。在此优选的是，用酸或碱

的水溶液进行洗涤、或用气态的酸或碱进行处理。特别优选的是，酸或碱的形式为高浓度水溶液或气态，尤其是气体形式。

一般来说，在湿凝胶水中的浓度范围为 0% 重量至 100% 重量，在酸或碱的情况下，该浓度为 0% 重量至最大可能浓度。在氢氯酸的情况下，该浓度大于 1% 重量，优选大于 5% 重量。特别优选的浓度大于 10% 重量，尤其优选大于 15% 重量的浓度。

此外，甲硅烷基化试剂还可与凝胶的内表面和/或凝胶中的水反应生成一种化合物，如酸或碱，该化合物可随后加速或自动催化甲硅烷基化试剂的进一步反应。

这可通过使用三甲基氯硅烷作为一个例子进行简要解释，而非用于限定本发明。

三甲基氯硅烷可与湿凝胶的内表面、以及湿凝胶孔中的水进行反应。在与内表面反应时，副产物是 HCl。在与水反应时，形成六甲基二硅氧烷和 HCl。然后，在残余水中以离解态存在的所得 HCl 可加速与内表面的进一步反应，而且还可将所得的六甲基二硅氧烷再分裂成三甲基氯硅烷。这提高了活性分子的浓度。

如果所用甲硅烷基化试剂与凝胶内表面的反应可分裂阴离子，导致形成酸和碱，那么这会提高湿凝胶中的酸或碱的浓度。

另外，可以在实际甲硅烷基化之前干燥湿凝胶颗粒的内表面。这可通过熟练技术人员已知的任何干燥方法，优选在 -30°C 至 200°C ，特别优选在 $0-200^{\circ}\text{C}$ 的温度下，以及优选 0.001-20 巴，特别优选 0.01-5 巴，尤其是 0.1-2 巴的压力下，例如利用辐照、对流和/或接触干燥法来进行。优选利用至少一种气体进行外表面的干燥。在这种情况下，化学惰性气体是优选的。特别优选的是氮气和氩气，尤其是氩气。

此外，所述干燥步骤还可在至少一种气体，如氢氯酸或氨下进行，该气体通过吸附或与孔中的水的反应导致湿凝胶孔中的 pH 值变化。在此，优选可导致 pH 值低于 7 的气体。HCl 是特别优选的。但也可使用与化学惰性气体的混合物。

如果湿凝胶在该过程中受热，那么有可能在孔中出现沸腾。如果需

要，这可通过合适的方法，如冷却或高压法来避免。

例如，在使用 HCl 气体时，湿凝胶可收缩 0-40% 体积，优选 0-30% 体积，特别优选 5-20% 体积。相对起始量来说，降低了在甲硅烷基化之前和/或之中和/或之后、和/或随后干燥步骤之前的孔中水或有机物质的量，导致降低了在甲硅烷基化之前和/或之中和/或之后使用的物质的量，因此在随后的干燥步骤中减少了要从孔中蒸发出去的溶剂的量，这明显降低了在装置大小和能量等方面的费用需求。

另外，湿凝胶颗粒的外表面还可通过用基本上水不溶性甲硅烷基化试剂，如六甲基二硅氧烷(HMDSO)交换水来进行干燥。

除了甲硅烷基化试剂，还可使用至少一种载体气体或载体气流。使用实际惰性的气体。特别优选的是氮气和氩气，尤其是氮气。载体气体的温度一般为 20-400℃。

甲硅烷基化可继续进行直到水凝胶内表面达到所需的覆盖度。但最多只能改性所有的化学法可达到的表面基团。

此外，通过选择参数如凝胶内部和周围的温度、甲硅烷基化试剂的温度、浓度和性质、以及载体气体流速和(如果可能)温度，可以在甲硅烷基化过程中调节孔中的水被交换成甲硅烷基化试剂的程度以及干燥程度。

利用较长的甲硅烷基化作用，可将凝胶孔中的水完全或部分交换成甲硅烷基化试剂。

例如，在甲硅烷基化过程中，如果水凝胶孔中的某些水与所用甲硅烷基化试剂(如，三甲基氯硅烷)反应形成水不溶性化合物(如，六甲基二硅氧烷)，那么如果需要，至少一些水会由孔被所得化合物的分子体积所替换。

在网状结构内表面的甲硅烷基化过程中，这可导致水凝胶孔中的液体部分或全部被交换成水不溶介质。这些水不溶介质易于在由凝胶内外的水形成的水相之前分离出来。这简化了过量试剂的回收。因此，例如通过采用过高的浓度可以缩短甲硅烷基化时间。

如果需要，通过水凝胶中的水与甲硅烷基化试剂的反应形成的各种

物质容易回收得到一种或多种甲硅烷基化试剂。这将通过使用 TMCS 作为甲硅烷基化试剂例子来简要解释。

TMCS 与水凝胶中的水反应形成 HMDSO 和 HCl。在合适的条件下分离之后，HMDSO 和 HCl 可再次反应形成 TMCS 和水。

其优点在于降低了本发明方法中的残余物量。

在步骤 c) 之前，可根据需要用质子溶剂或非质子溶剂洗涤甲硅烷基化凝胶，直到基本上去除了未反应的甲硅烷基化试剂(残余物含量 $\leq 0.1\%$ 重量)且凝胶的水含量优选 $< 5\%$ 重量，特别优选 $< 3\%$ 重量，尤其是 $< 1\%$ 重量。一般来说，所用的溶剂为脂族醇类、醚类、酯类或酮类、以及脂族或芳族烃类。优选的溶剂为甲醇、乙醇、丙酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、二噁烷、戊烷、正己烷、正庚烷和甲苯。但也可使用这些溶剂的混合物。

此外，凝胶可用所用的甲硅烷基化试剂进行洗涤。在此优选的是三甲基氯硅烷、三甲基硅氧烷、六甲基二硅氮烷和六甲基二硅氧烷。六甲基二硅氧烷是特别优选的。但也可使用这些甲硅烷基化试剂的混合物。

对于随后的优选亚临界干燥步骤，原则上合适的是，凝胶的孔完全或部分包含表面张力低的溶剂或溶剂混合物。六甲基二硅氧烷是优选的。

在步骤 c) 中，已甲硅烷基化的且(如果需要)洗过的凝胶优选进行亚临界干燥，优选在 -13°C 至 200°C ，特别优选在 $0-150^{\circ}\text{C}$ 的温度下，以及优选 $0.001-20$ 巴，特别优选 $0.01-5$ 巴，尤其是 $0.1-2$ 巴的压力下，例如利用辐照、对流和/或接触干燥法来进行。干燥进行到该凝胶的残余溶剂含量低于 0.1% 重量。通过干燥得到的气凝胶完全或部分憎水，这取决于改性的程度。这种憎水性是永久的。

另外，在步骤 b) 中得到的凝胶可进行超临界干燥。因此，这要求相应溶剂的温度高于 200°C 和/或压力高于 20 巴。这容易达到但增加了成本。

在另一实施方案中，根据用途，步骤 b) 中的凝胶另外进行网状结构

的增强处理。这种增强处理可通过将所得凝胶与具有结构式 $R^1_4-nSi(OR^2)_n$ 的可缩合原硅酸酯，优选原硅酸烷基酯或原硅酸芳基酯的溶液、或与硅酸的水溶液反应来进行，其中 $n=2-4$ ，且其中 R^1 和 R^2 相互独立地为氢原子、直链或支链 C_1-C_6 烷基、环己基或苯基。

在另一实施方案中，在成型缩聚和/或任何随后的工艺步骤之后，该凝胶可通过熟练技术人员已知的各种技术，如研磨法来降低尺寸。

按照本发明上述方法制成的气凝胶是完全或部分憎水的，这取决于改性的程度。这种憎水性是永久的。通过该方法所得气凝胶的内表面只有 $Si-R$ 和/或 $Si-OH$ 基团，而没有 $Si-OR$ 基团。

按照所用方法，上述水凝胶在其表面上具有 $Si-OH$ 基团。按照本发明，通过用三烷基氯硅烷和/或六烷基二硅氧烷进行特别优选的有机改性，内表面上的 $Si-OH$ 基团可完全或部分反应生成 $Si-O-Si(R)_3$ 基团。与已有技术相比，由于湿凝胶在整个过程中不会与活性溶剂，如醇类（甲醇、乙醇、异丙醇等）、酮类（丙酮等）、醚类（二甲氧基乙烷等）或四氢呋喃接触，因此不可能在凝胶内表面上形成 $Si-OR$ 基团。

在实际甲硅烷基化过程中，有机溶剂的存在会导致有机溶剂在凝胶的活性 OH 基团上的沉积。这可防止 OH 基团可能完全与相应甲硅烷基化试剂进行反应。

正如在本发明中，如果完全无需使用有机溶剂，那么空间上可被所用甲硅烷基化试剂达到的 $Si-OH$ 基团能够与甲硅烷基化试剂进行反应。因此，内表面可达到非常高的覆盖度，这接近理论上可能达到的覆盖度。这还可通过以下事实来支持：与已有技术相比，本文所描述的甲硅烷基化方法可使大量过量的反应性甲硅烷基化试剂进入水凝胶的孔中。这样，甲硅烷基化反应的平衡就完全转向改性表面的那边。

以下将根据实施方案的实施例来更详细描述用于制备气凝胶的本发明方法，而非局限于此。

实施例 1

向冷却至 $70^\circ C$ 的 641 克 (35.6 摩尔) 水中，慢慢滴加 135 克 (0.8 摩尔，91.2 毫升) 四氯化硅 ($SiCl_4$) (冷却至 $7^\circ C$)。在该方法中形成且伴

随放热的湿凝胶的二氧化硅浓度计算值为 6.1% 重量。

在 50℃ 下，将实验 1、2 和 3 中的凝胶老化 30 分钟，而在实验 4 中老化 2 小时。

对于甲硅烷基化，将 100 克水凝胶悬浮在 100 毫升六甲基二硅氧烷 (HMDSO) 中，然后加入 52.5 克 (0.5 摩尔，70 毫升) 三甲基氯硅烷。在几分钟内，水相在 HMDSO 相下形成。在 30 分钟之后，去除该憎水的 HMDSO 湿凝胶中的 HMDSO 相，然后干燥。在热氮气流 (1500 升/小时，200℃) 下干燥 1 小时。

结果:

	实验 1	实验 2	实验 3	实验 4
密度 [kg/m ³]	152	130	288	152
C 含量 [% 重量]	11.7	11.0	11.7	11.0
BET 表面积 [米 ² /克]	684	606	695	630
导热率 [mW/mK]	-	-	-	13.2

BET 测量值是按照 DIN 66131 的多点 BET 测量技术，利用来自 Messrs. Micromeritics 的 BET 测量设备 ASAP 2010 测定的。所用的试样量为约 0.2 克气凝胶。为了制备试样，将该气凝胶在真空 (10^{-2} - 10^{-3} 毫巴) 下，在 110℃ 下脱挥发分至少 17 小时。测量是在 77K (液氮温度) 下进行的。比表面积是在吸附等温线的相对压力 (P/P_0) 0.05-0.25 的范围内，由 5 个测量点测定的。这时，氮气分子的所需空间假设为 0.162 纳米³。当平衡压力的压力偏差不得超过 $\pm 2\%$ 时，在 0.05、0.1、0.15、0.2 和 0.25 的相对压力下记录各测量点。

导热率是通过使用热线法 (参见，例如 B.O. Nielsson, G. Rueschenpoehler, J. Gorb, J. Fricke, High Temperature-High Pressure (高温-高压), 21 卷, 267-274 (1989)) 进行测定的。