

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum

11. August 2016 (11.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2016/123724 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 33/155 (2006.01) C04B 38/00 (2006.01)

C01B 33/158 (2006.01) C09C 1/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH2016/000024

(22) Internationales Anmeldedatum:

4. Februar 2016 (04.02.2016)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

147/15 4. Februar 2015 (04.02.2015) CH

(71) Anmelder: FLUMROC AG [CH/CH]; Industriestrasse,
8890 Flums (CH).

(72) Erfinder: HUBER, Lukas; Schalkhusenstrasse 22, 9533
Kirchberg (CH). MIJUSKOVIC, Ivo; Zürcherstrasse 11,
8730 Uznach (CH).

(74) Anwalt: HASLER, Erich; Riederer Hasler & Partner
Patentanwälte AG, Elestastrasse 8, CH-7310 Bad Ragaz
(CH).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD FOR AEROGEL PRODUCTION AND AEROGEL COMPOSITE MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR AEROGELHERSTELLUNG UND AEROGEL- VERBUNDWERKSTOFF

(57) Abstract: The present invention relates to a method for aerogel production and to a composite material produced by said method and comprising an aerogel and mineral fibers. An aerogel material produced on the basis of silicate with a coefficient of thermal conductivity of < 18 mW/mK is obtainable by rendering it hydrophobic with HMDSO in the presence of nitric acid.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aerogelherstellung und ein mittels dieses Verfahrens hergestellten Verbundwerkstoffes aus einem Aerogel und Mineralfasern. Ein auf Silikat-Basis hergestelltes Aerogelmaterial mit einem Wärmeleitfähigkeitskoeffizient von < 18 mW/mK ist erhältlich, indem dieses mit HMDSO in Gegenwart von Salpetersäure hydrophobiert wird.



WO 2016/123724 A1

Verfahren zur Aerogelherstellung und Aerogel-VerbundwerkstoffGebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aerogels gemäss

- 5 Oberbegriff des Anspruchs 1 sowie einen mittels des Verfahrens erhältlichen
Verbundwerkstoff als Hochleistungsdämmstoff.

Stand der Technik

- 10 Aerogele haben eine niedrige Dichte, grosse Porosität mit offenen Poren im Bereich $< 50\text{nm}$
und eine grosse innere Oberfläche. Daraus resultiert eine niedrige Wärmeleitfähigkeit.
Entsprechend eignen sich Aerogele auch als Wärmedämmstoffe. Die hohe Porosität führt
aber auch zu einer geringen mechanischen Stabilität des Aerogels.

- In den letzten Jahren sind deshalb Verbundwerkstoffe aus Fasermaterialien und Aerogelen
15 vorgeschlagen worden. Solche Verbundwerkstoffe können beispielsweise als Dämmstoffe
eingesetzt werden. In der WO 93/06044 ist beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung
eines Aerogelmatrixverbundwerkstoffes mit folgenden Verfahrensschritten offenbart:

- Herstellung eines Aerogel-Vorläufers
 - Mischen des Aerogel-Vorläufers mit Fasern,
 - 20 - Altern des die Fasern enthaltenen Aerogel-Vorläufers zur Herstellung eines Gels,
 - Eintauchen des Gels in ein zur superkritischen Trocknung geeignetes Lösungsmittel
und
 - Trocknen des Gels unter superkritischen Bedingungen.
- 25 Als Fasern, welche im Aerogel eingebettet sein können, eignen sich u.a. auch Glas- oder
Steinwollefasern. Das beschriebene Verfahren hat allerdings den Nachteil, dass das Gel unter
superkritischen Bedingungen getrocknet werden muss, wofür ein Autoklav erforderlich
üblicherweise mindestens ein Lösungsmittelwechsel vorgenommen wird. Dies ist ein sehr
aufwändiges und zeitraubendes Verfahren. Die Trocknung erfordert einen speziellen
30 apparativen Aufwand (Druckreaktor für das Kritisch-Punkt-Trocknen; z.B. Trocknung CO_2
bei $>74\text{bar}/>30^\circ\text{C}$). Dementsprechend ist die superkritische Trocknung von Aerogelen nur
für kleine Ansätze und im Labormassstab geeignet.

- Wegen der Aufwändigkeit der superkritischen Trocknung von Gelen wurde ein Verfahren
35 entwickelt, nach welchem auch eine unterkritische Trocknung des Gels unter 150°C im

Umluftstrom und bei Normaldruck möglich ist. Bei der unterkritischen Trocknung eines Gels sollen die freien Si-OH-Gruppen des entstandenen Gels für eine weitere Kondensation zunächst deaktiviert werden. Dies geschieht z.B. durch Zugabe von Trimethylchlorsilan zum Gel (siehe F. Schwertfeger, D. Frank, M. Schmidt, „Hydrophobic waterglass based
5 aerogels without solvent exchange or supercritical drying“ in Journal of Non-Crystalline Solids, 225 (1998), p. 24 – 29). Dabei reagiert das Trimethylchlorsilan unter Abspaltung von HCl mit den OH-Gruppen der Silicatoberfläche des Gels. Durch die Hydrophobierung der Silicat-Oberfläche wird das Wasser aus den Poren des Gels verdrängt. Hexamethyldisiloxan und überschüssiges Trimethylchlorsilan bilden die organische Phase und verbleiben in den
10 Poren des Gels. Die entstehende Salzsäure sättigt zunächst die Wasserphase und entweicht dann bei höheren Konzentrationen in die Gasphase.

Das beschriebene Verfahren hat allerdings den Nachteil, dass es in Verbindung mit Steinwollefasern nicht eingesetzt werden kann, da die freiwerdende Salzsäure die
15 Steinwollefasern teilweise auflöst. Steinwolle besteht zu min. 52 Gew.-proz. aus säurelöslichen Anteilen (Metalloxide wie Al_2O_3 , CaO , MgO und Fe_2O_3). Aus diesem Grund werden zur Zeit Glaswolle basierte Aerogele verwendet, welche einerseits in saurem pH genügend stabil sind, andererseits aber nur ungenügende Temperaturfestigkeit im Brandfall aufweisen.

20 Die WO 94/25149 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung eines hochporösen Xerogels, in welchem die Oberfläche des Gels mit oberflächenmodifizierenden Verbindungen hydrophobiert wird, um den Kapillardruck in den Poren des Gels vor der Trocknung zu reduzieren, damit das Gel beim abschliessenden Trocknungsschritt nicht kollabiert. Das
25 Verfahren besteht aus einer Abfolge von Alterungs-, Wasch- und Trocknungsschritten. Das beschriebene Verfahren ist sehr aufwändig, weil vor und nach der Hydrophobierung mit Trimethylchlorsilan das Gel mit aprotischen Lösungsmitteln gewaschen werden muss. Nachteilig ist auch die bei der Hydrophobierung frei werdende Salzsäure, welche beispielsweise Steinwollefasern angreifen würde.

30 Die DE-OS-196 48 798 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen durch Oberflächenmodifikation des wässrigen Gels (ohne vorherigen Lösungsmittelaustausch) und anschliessender Trocknung. Als Silylierungsmittel kommt vorzugsweise Hexamethyldisiloxan (HMDSO) zum Einsatz. Dabei kann zusätzlich auch
35 noch eine Base oder Säure als Katalysator der Hydrophobierungsreaktion vorhanden sein.

Bevorzugte Säuren sind Salz-, Schwefel-, Phosphor-, Fluss-, Oxal-, Essig- oder Ameisensäure, wobei jedoch Salzsäure bevorzugt ist. Vor der Trocknung kann das silylierte Gel gegebenenfalls mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen werden. Gemäss Lehre der DE-OS-196 48 798 wird das gebildete Gel vorzugsweise unterkritisch
5 getrocknet. Da gemäss Lehre der DE-OS-196 48 798 auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln vollständig verzichtet wird, können alle für das verwendete Silylierungsmittel erreichbaren SiOH-Gruppen mit dem Silylierungsmittel reagieren. Dadurch kann nach der DE-OS-196 48 798 ein sehr hoher Belegungsgrad der inneren Oberfläche des Hydrogels erreicht werden.

10

WO 2013/053951 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Xerogels mit einer Wärmeleitfähigkeit zwischen 5 und 25 mW/mK, bei welchem in einem ersten Verfahrensschritt ein Sol in einen Reaktor gegossen wird, in dem vorgängig ein fasriges Verstärkungsmaterial angeordnet wurde. Das Sol wird anschliessend geliert, gealtert und
15 hydrophobiert. Sodann wird das hydrophobierte Alcogel zuerst bei Temperaturen bis 80 °C vorgetrocknet und dann unter subkritischen Bedingungen und Temperaturen > 100 °C und vorzugsweise zwischen 120 °C und 140 °C fertig getrocknet, bis der Alkoholrestgehalt < 3% ist. Dabei können alle Verfahrensschritte, bis auf den letztgenannten Verfahrensschritt, im gleichen Reaktor durchgeführt werden. Von Bedeutung dabei ist, dass die Innenwände
20 einen Abstand von 70 mm oder weniger voneinander haben. Werden grössere Wandabstände gewählt, dann weisen die hergestellten, faserverstärkten Xerogele eine Wärmeleitfähigkeit > 25 mW/Km auf.

Das im zweiten Verfahrensschritt gebildete Alcogel hat einen Alkoholgehalt zwischen 15 Gew.% und 90 Gew.% relativ zum Gewicht des ursprünglichen Sols. Die Hydrophobierung
25 mit vorzugsweise HMDSO (Hexamethyldisiloxan) geschieht in Gegenwart von Salzsäure bei einem pH-Wert zwischen 1 und 3. Als Alternative für die Verwendung von Salzsäure wird Ameisensäure vorgeschlagen.

US Patent Nr. 5,746,992 bezieht sich auf die Herstellung eines Silizium-Aerogels. Beim Herstellungsprozess wird der Alkohol aus dem Alcogel unter subkritischen Bedingungen entfernt. Gemäss einem Ausführungsbeispiel findet die Hydrolyse von Tetraethoxysilan in
30 zwei Stufen statt: In einer ersten Stufe werden das Tetraethoxysilan, Methanol, etwas Wasser und Salpetersäure in einem Glasbehälter miteinander vermischt, der Glasbehälter verschlossen und während 24 Stunden bei 60 °C gehalten. Während dieser Zeit hydrolysiert das Tetraethoxysilan unter sauren Bedingungen teilweise. Danach wird das Gemisch durch

Zugabe einer wässrig/alkoholischen Ammoniaklösung basisch gestellt und nochmals während 24 Stunden bei 60 °C gehalten, um eine sekundäre Hydrolyse unter basischen Bedingungen zu erreichen. Unter diesen Bedingungen wird ein klares Kieselsäuregel erhalten, das nach der Trocknung in einem Ofen eine interne Partikelporosität von 74 Prozent hatte.

5 Gemäss der US 5,746,992 ist keine Hydrophobierung des Gels vorgesehen.

Die WO 2015/014813 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Aerogelmaterials, das demjenigen der WO 2013/053951 ähnlich ist. Wie in der WO 2013/053951 bereits beschrieben wird zuerst in einem alkoholischen Milieu ein Alkogel hergestellt, das man mit einem säurekatalytisch aktivierbaren Hydrophobierungsmittel, vorliegend HMDSO,
10 reagieren lässt. Das Neue gegenüber der WO 2012/053951 ist, dass das Hydrophobierungsmittel HMDSO bereits im ersten Verfahrensschritt dem Siliziumoxid-Sol zugegeben wird. Der Volumenanteil des Hydrophobierungsmittels im Sol beträgt dabei 3 bis 80%. Dieses wird erst nach Bildung des Gels, das optional auch gealtert sein kann, durch Freisetzung oder Zugabe mindestens eines mit dem Hydrophobierungsmittel
15 zusammenwirkenden Hydrophobierungskatalysators aktiviert.

Die WO 2015/014813 beschreibt ein Ausführungsbeispiel zur Herstellung eines Granulats, das dadurch gekennzeichnet ist, dass das gebildete und gealterte Gel mechanisch zerkleinert, dann in einen geschlossenen Druckbehälter transferiert und mittels HCl in Gegenwart von HMDSO hydrophobiert, und anschliessend auf einem Förderband bei 50 °C
20 zuerst vorgetrocknet und danach bei 150 °C fertig getrocknet wird.

In einem weiteren Beispiel wird eine Aerogel-Dämmstoffplatte hergestellt, indem eine alkoholische Lösung mit einem Polyethoxydisiloxan Sol mit 22% SiO₂ Gehalt und HMDSO mit einem mit 10% HCl dotierten Slow-Release Agens versetzt wird. Nach Zugabe einer Ammoniaklösung wird das durchmischte Sol in eine Passform gegeben, die zuvor mit einer
25 Polyestervlies-Fasermatte ausgelegt wurde. Nach einer 5-stündigen Alterung wird die Gelplatte aus der Passform gehoben und in einem geschlossenen Gefäss während 24h bei 65 °C gelagert und hydrophobiert. Bei dieser Temperatur tritt HCl aus der Mikroverkapselung aus und aktiviert das anwesende HMDSO. Das Gefäss wird dann geöffnet und die Gelplatte zunächst bei 50 °C und dann bei 130 °C getrocknet.

30

Aufgabe der Erfindung

Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Aerogelherstellung vorzuschlagen, das möglichst kostengünstig durchführbar ist. Daneben soll das Verfahren

die möglichst umweltfreundliche Herstellung eines Aerogelmaterials im industriellen Massstab erlauben. Das Aerogelmaterial (ohne Fasermatrix) soll eine Porosität von $> 80\%$, vorzugsweise $> 90\%$ und besonders bevorzugt $> 92\%$, und eine Dichte $< 0,2 \text{ g/ml}$ und vorzugsweise $0,15 \text{ g/ml}$ und besonders bevorzugt $< 0,12 \text{ g/ml}$ aufweisen. Noch ein Ziel ist es, dass bei der Herstellung auf eine überkritische Trocknung des Aerogelmaterials verzichtet werden kann. Ein weiteres Ziel ist es, ein Aerogel-Verbundwerkstoff bereitzustellen, welcher auch säureempfindliche Fasern, wie beispielsweise Steinwollefasern, enthalten kann. Ziel ist es, einen Faser-Aerogel-Verbundwerkstoff mit einer Wärmeleitfähigkeit $\lambda < 20 \text{ mW/mK}$ und vorzugsweise $< 18 \text{ mW/mK}$ zur Verfügung zu stellen, der in einem industriellen Massstab hergestellt werden kann.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aerogels, bei welchem zuerst ein silikatisches Sol hergestellt, indem eine Organosilanverbindung, z.B. Tetraethoxysilan (TEOS), unter sauren oder basischen Bedingungen hydrolysiert wird, anschliessend ein Gel erzeugt wird, indem eine Base zum Sol gegeben wird, und das entstandene Gel sodann gealtert wird. Nach dem Altern erfolgt die Hydrophobierung des Gels mit einem Silylierungsmittel in Gegenwart einer Säure als Katalysator, und danach das Trocknen des Gels vorzugsweise durch unterkritisches Trocknen. Für die Herstellung des Aero- resp. Xerogels können im Wesentlichen die gleichen Verfahren und Parameter verwendet werden, wie sie in der WO 2013/053951 oder der WO 2015/014813 beschrieben sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung soll unter Aerogele hochporöse Festkörper, insbesondere solche auf Silikatbasis, unabhängig von der Trocknungsmethode verstanden werden. In diesem Sinne wird vorliegend unter dem Begriff „Aerogel“ ein hochporöses Material mit Luft als Dispersionsmittel verstanden.

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe durch ein Verfahren gemäss Oberbegriff von Anspruch 1 gelöst, indem als Hydrophobierungsmittel Hexamethyldisiloxan und als Säure Salpetersäure (HNO_3) eingesetzt wird. Das erfindungsgemässe Verfahren hat den grossen und überraschenden Vorteil, dass die Hydrophobierung in Gegenwart von Salpetersäure hochporöse, stabile Aerogele erzeugt mit hervorragend tiefen Wärmeleitfähigkeiten. Insbesondere können mit dem erfindungsgemässen Verfahren Aerogele mit einer Porosität $< 90\%$ und vorzugsweise $> 92\%$ und einer Wärmeleitfähigkeit $< 18 \text{ mW/mK}$ in industriellen Massstab hergestellt werden.

Vorteilhaft wird das silikatische Sol durch Hydrolyse von Alkoxysilanen oder Hydroxyalkoxysilanen, vorzugsweise aus Tetraethoxysilan (TEOS) oder Trimethylchlorsilan, hergestellt. Die Verwendung von TEOS hat den Vorteil, dass dieses in Alkohol, z.B. EtOH, lösbar ist. Entsprechend kann die Herstellung des Sols in Alkohol, einem alkoholischen oder
5 einem alkoholhaltigen Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden, was für den Prozess von Vorteil ist, da weniger Wasser in den Poren des später gebildeten Gels vorliegt. Unter einem alkoholischen Lösungsmittelgemisch soll ein Gemisch verstanden werden, in dem Alkohol der Hauptbestandteil ist und vorzugsweise einen Volumenanteil von >90 Vol-% und besonders bevorzugt >95 Vol-% aufweist. Demgegenüber soll unter einem
10 alkoholhaltigen Lösungsmittelgemisch ein solches verstanden werden, in dem der prozentuale Volumenanteil des oder der Alkohole < 50 Vol-% und vorzugsweise < 40 Vol-% ist.

Vorteilhaft erfolgt die Herstellung des Sols vorzugsweise in einem sauren Milieu durch Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS), das in einem Lösungsmittel, vorzugsweise EtOH,
15 vorgelegt wird. Für die Hydrolyse wird vorzugsweise Salzsäure oder Ameisensäure verwendet. Gemäss einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante wird ein vorhydrolysiertes Sol eingesetzt. Dadurch lässt sich der Prozess der Gelherstellung wesentlich verkürzen. Vorhydrolysierte Sole sind stabil und lagerfähig, und sind kommerziell erhältlich. Vorzugsweise werden vorhydrolysierte Sole eingesetzt, die in einer
20 Menge zwischen 5% und 30 % (m/m) SiO₂ und vorzugsweise zwischen 10% und 25% (m/m) SiO₂ in Alkohol, vorzugsweise EtOH, vorliegen.

Vorteilhaft wird der pH bei der Hydrophobierung auf einen Wert zwischen 1 und 7, vorzugsweise zwischen 2 und 5 eingestellt. Im sauren Bereich bei ca. pH 2 reagiert HMDSO rasch mit den noch freien Si-OH-Gruppen.

25 Vorteilhaft wird der pH bei der Hydrophobierung auf einen Wert zwischen 0,2 und 5, vorzugsweise zwischen 0,5 und 3 und besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 2 eingestellt. Der pH-Wert wird dabei in der wässrigen Phase gemessen. Überraschenderweise ist ein solcher pH-Wert verträglich mit Steinwollefasern, wenn Salpetersäure als Hydrophobierungskatalystor eingesetzt wird.

30 Zweckmässigerweise erfolgt die Gelierung in einem Temperaturintervall zwischen 30°C und 80°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 75°C, und besonders bevorzugt zwischen 60°C und 70°C. Zur Gelierung des Sols wird dem Gemisch eine Base, z.B. Ammoniak, zugegeben,

die als wässrige Ammoniaklösung vorliegt.

Vorteilhaft wird die Hydrolyse, Gelierung und die Hydrophobierung in einem im Wesentlichen alkoholischen Lösungsmittel, vorzugsweise EtOH, durchgeführt, wobei zweckmässigerweise der Wasseranteil kleiner als 20 Vol. %, vorzugsweise kleiner als 10 Vol. % und besonders bevorzugt kleiner 5 Vol. % ist. Es wurde festgestellt, dass ein geringer

5 Wasseranteil einen positiven Einfluss auf die Qualität des hergestellten Aerogels hat.

Für die Herstellung eines Faser-Verbundwerkstoffes können vor und/oder während der Gelherstellung Fasern zugesetzt werden. Vorzugsweise werden die Fasern vor der eigentlichen Gelierung (Kondensation) zugegeben, d.h. die Fasern und das Sol werden

10 vorzugsweise zwischen den Schritten a) und b) miteinander gemischt. Besonders vorteilhaft werden als Mineralfasern Steinwollefasern eingesetzt. Diese haben den grossen Vorteil, dass sie praktisch nicht brennbar sind.

Durch Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte ist es überraschenderweise möglich, die Hydrophobierung ohne vorherigen Lösungsmittelaustausch durchzuführen. Dies hat

15 den grossen Vorteil, dass einerseits das Verfahren rascher abläuft und andererseits geringere Lösungsmittelmengen verbraucht werden.

Grundsätzlich denkbar ist, das Silylierungsmittel bereits bei Verfahrensschritt a) zuzugeben. Dies ist dann möglich, wenn ein beispielsweise im Alkalischen stabiles Silylierungsmittel eingesetzt wird und die Solherstellung und Gelierung im Alkalischen erfolgt. Ein geeignetes,

20 im Alkalischen stabiles Silylierungsmittel ist beispielsweise HMDSO.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Aerogel, insbesondere Xerogel, erhältlich durch

- a) Herstellen eines Sols,
 - b) Erzeugen und gegebenenfalls Altern des Gels
 - 25 c) Hydrophobieren des Gels mit einem Silylierungsmittel in Gegenwart einer Säure als Katalysator, und
 - d) Trocknen des Gels
- dadurch gekennzeichnet, dass**
- e) dass als Hydrophobierungsmittel Hexamethyldisiloxan und als Säure
 - 30 Salpetersäure (HNO₃) eingesetzt wird.

Weitere vorteilhafte Eigenschaften des Gels wurden bereits bei der Diskussion des Herstellverfahrens erläutert.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Aerogel-Faser-Verbundwerkstoff erhältlich dadurch, dass das gemäss dem beschriebenen Verfahren hergestellte Sol mit Mineralfasern, insbesondere Steinwollefasern, gemischt wird. Der Aerogel-Faser-Verbundwerkstoff hat eine Porosität von $> 90\%$ und eine Wärmeleitfähigkeit $< 18 \text{ mW/mK}$. Überraschenderweise werden die Mineralfasern während der Herstellung nicht merklich angelöst. Insbesondere konnte aufgrund der bekannten Säureempfindlichkeit der Steinwollefasern nicht erwartet werden, dass die Hydrophobierung unter sauren Bedingungen erfolgreich durchgeführt werden kann.

Obwohl grundsätzlich auch Glaswollefasern für die Herstellung des Verbundwerkstoffes eingesetzt werden können, werden vorzugsweise Steinwollefasern verwendet. Steinwollefasern haben gegenüber Glaswollefasern den Vorteil, dass deren Feuerbeständigkeit wesentlich besser ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist im Weiteren ein Verbundwerkstoff in Gestalt einer Dämmplatte, die aus dem erfindungsgemässen Aerogel und Mineralfasern besteht.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Herstellung eines Aerogels

Es werden 122 L Ethanol (abs. und denaturiert mit 2% Methylethylketon ((MEK) vorgelegt und dann 47 L TEOS (98%) zugegeben. Das Gemisch wird sodann auf ca. 50°C aufgeheizt. Danach wird 14 L Oxalsäurelösung ($2,44\text{g} = 0.0193 \text{ mol}$) unter Rühren zugegeben. Für die Hydrolyse wird die Lösung bei 50°C während ca. 24 h gerührt. Danach lässt man die Mischung auf 45°C abkühlen und gibt 36.5 ml NH_4OH -Lösung (28 – 30%ig) in 8 L Wasser (= 0.07 M) zu. Danach lässt man die Mischung während ca. 24 h stehen (ohne Rühren). In dieser Zeit bildet sich das Gel aus. Danach wird das Gel gegebenenfalls ein- oder zweimal mit Heptan dynamisch gewaschen und danach hydrophobiert werden (siehe unten). Die anschliessende Hydrophobierung geschieht ebenfalls dynamisch, indem das Silylierungsmittel im Kreislauf geführt wird (ca. 15 h bei ca. 60°C). Sobald die Hydrophobierung abgeschlossen ist, wird das Lösungsmittel-/Hydrophobierungsmittel-Gemisch abgelassen, aufgearbeitet und später in einem nächsten Herstellungsprozess wieder verwendet.

Hydrophobierung eines Lyogels mit Trimethylsilylchlorid:

Umsetzung des Lyogels unter sauren Bedingungen, welche zur Zersetzung von Steinwolle führt: 1.6g Lyogel (aus 7% SiO₂ Tetraethylorthosilikat mit Steinwolle) wurden mit 10ml Trimethylsilylchlorid zusammengegeben. Steinwolle zerfällt über Nacht zu einer gelblichen, faserigen und mechanisch instabilen Substanz. So hergestellte Verbundwerkstoffe sind hydrophob, hoch porös und schwimmen auf Wasser.

Hydrophobierungsversuche mit HMDSO mit diversen organischen und anorganischen Säuren als Katalysatoren

Als Hydrophobierungskatalysatoren wurden verschiedene organische und anorganische Säuren, wie z.B. Schwefelsäure (H₂SO₄), Salzsäure (HCl), Phosphorsäure (H₃PO₄), Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure, eingesetzt. Bei all diesen Versuchen hatte der erhaltene Aerogel-Steinwollfaser-Verbundwerkstoff eine „glasige“ (transparente) Ansicht und mehrere bis viele Risse. Bei einigen Proben wurde auch eine deutliche Schrumpfung nach dem Trocknen festgestellt. Die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten bewegten sich durchwegs oberhalb von 20 mW/mK und waren daher im Lichte der Anforderungen an einen Hochleistungsdämmstoff unbefriedigend.

Nach den auf einer Vielzahl von Versuchen basierenden Erfahrungen der Erfinder haben Proben (Steinwollfasermatrix und Aerogel), die sich glasig ansehen und/oder beim Trocknen eine Schrumpfung untergehen, deutlich höhere Wärmeleitfähigkeiten als solche, die eher „translucent“ oder „milchig“ aussehen, praktisch keine Risse aufweisen und beim Trocknen nicht schrumpfen. Proben mit Leitfähigkeitswerten zwischen 16 und 18 mW/mK haben einen Blaustich und praktisch keine Risse.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde gemäss der Norm EN 12667 (standard hot plate method) bei 20 °C und Normaldruck bestimmt.

Herstellung des Aerogel-Faserverbundwerkstoffs

55 L eines vorhydrolysierten Sols (zu 75% vorhydrolysiert; 20% (m/m) SiO₂-Gehalt) in EtOH (abs.) wird mit etwas mehr als der doppelten Menge Ethanol (130 L) versetzt und unter Rühren homogenisiert. Gleichzeitig wird das Gemisch auf ungefähr 45 °C aufgeheizt. Sobald sich die Temperatur eingestellt hat und das Gemisch homogenisiert ist, wird eine wässrige NH₄OH-Lösung (ca. 6 L; 0,55 M) zum Sol gegeben, kurz homogenisiert und danach in einen mit einem Temperaturfühler ausgestatteten Behälter transferiert, in welchem eine

Fasermatrix bereits eingebracht ist. Danach wird der Inhalt des Behälters auf ca. 65 °C erwärmt, und die Mischung zum Altern stehen gelassen. Die Alterung des Gels erfolgt zwischen 24 und 120 h, vorzugsweise zwischen 48 und 96 Stunden und besonders bevorzugt während ungefähr 72 Stunden.

- 5 Nach der Gelierung wird das Gel im gleichen Behälter durch Zugabe eines Überschusses HMDSO (vorliegend von ca. 270 L einer 20 bis 98% (m/m) HMDSO - Lösung) und ca. 5 L einer im Wesentlichen alkoholischen HNO₃-Lösung (ca. 4 bis 7% m/m) während 24 h bei 75 °C dynamisch, d.h. durch Umwälzen der flüssigen Phase, hydrophobiert.

- Nach dem Abkühlen wird die teilweise verbrauchte Hydrophobierlösung in einen
10 Mixer/Settler transferiert, und der hergestellte Aerogel-Faser-Verbundwerkstoff in einem Umluftofen während 2 bis 5 h bei ca. 150 °C getrocknet.

- Im Mixer/Settler wird der teilweise verbrauchten Hydrophobierungslösung Wasser zugesetzt (ca. 10% des vorhandenen Volumens der Hydrophobierlösung) und das Gemisch während 10 bis 30 Minuten intensiv gerührt. Danach lässt man das Gemisch über Nacht
15 stehen, wobei sich eine wässrige Phase am Boden absetzt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und entsorgt. Die alkoholische Hydrophobierlösung kann sodann, gegebenenfalls nachdem sie mit HMDSO aufkonzentriert wurde, in einem nächsten Batch wieder eingesetzt werden.

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aerogelherstellung und ein mittels
20 dieses Verfahrens hergestellten Verbundwerkstoffes aus einem Aerogel und Mineralfasern. Ein auf Silikat-Basis hergestelltes Aerogelmaterial mit einem Wärmeleitfähigkeitskoeffizient von < 18 mW/mK ist erhältlich, indem dieses mit HMDSO in Gegenwart von Salpetersäure hydrophobiert wird.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Aerogels mittels folgender Verfahrensschritte:
 - 5 a) Herstellen eines silikatischen Sols
 - b) Erzeugen und gegebenenfalls Altern des Gels
 - c) Hydrophobieren des Gels mit einem Silylierungsmittel in Gegenwart einer Säure als Katalysator, und
 - d) Trocknen des Gels durch unterkritisches Trocknen
- 10 **dadurch gekennzeichnet,**
 - e) dass als Hydrophobierungsmittel Hexamethyldisiloxan und als Säure Salpetersäure (HNO_3) eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das silikatische Sol durch Hydrolyse von Alkoxysilanen oder Hydroxyalkoxysilanen, vorzugsweise aus
- 15 Tetraethoxysilan (TEOS) oder Trimethylchlorsilan, hergestellt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Herstellung des Sols in Alkohol, vorzugsweise Ethanol, oder einem alkoholhaltigen Lösungsmittelgemisch durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt
- 20 a) ein vorhydrolysiertes Sol eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der pH bei der Hydrophobierung auf einen Wert zwischen 0,2 und 6, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 und besonders bevorzugt zwischen 0,8 und 3 eingestellt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein Sol
- 25 durch Hydrolyse von Tetraethoxysilan (TEOS) mit einem Massenanteil zwischen 5 und 30 Gewichtsprozenten SiO_2 und vorzugsweise mit einem Massenanteil zwischen 10 und 25 Gewichtsprozenten SiO_2 hergestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelierung in einem Temperaturintervall zwischen 30°C und 80°C , vorzugsweise
- 30 zwischen 50°C und 75°C , und besonders bevorzugt zwischen 60°C und 70°C erfolgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass

wenigstens die Verfahrensschritte a) bis c) in ein und demselben Reaktor durchgeführt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Schritten a) und b) das Sol mit Mineralfasern gemischt wird.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Mineralfasern Steinwollefasern eingesetzt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrophobierung ohne vorherigen Lösungsmittelaustausch, d.h. in situ, durchgeführt wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Silylierungsmittel bereits bei Verfahrensschritt a) zugegeben wird.
13. Aerogel erhältlich durch
 - a) Herstellen eines Sols,
 - b) Erzeugen und gegebenenfalls Altern des Gels
 - 15 c) Hydrophobieren des Gels mit einem Silylierungsmittel in Gegenwart einer Säure als Katalysator, und
 - d) Trocknen des Gels**dadurch gekennzeichnet, dass**
 - e) dass als Hydrophobierungsmittel Hexamethyldisiloxan und als Säure
 - 20 Salpetersäure (HNO₃) eingesetzt wird.
14. Aerogel erhältlich nach Anspruch 14 und einem der Ansprüche 2 bis 10.
15. Verbundwerkstoff aus einem Aerogel und Mineralfasern erhältlich durch
 - a) Herstellen eines Sols,
 - b) Mischen des Sols mit Mineralwollefasern zur Herstellung einer Sol-
 - 25 Mineralfasermischung,
 - c) Erzeugen und gegebenenfalls Altern des Gels
 - d) Hydrophobieren des Gels mit einem Silylierungsmittel in Gegenwart einer Säure als Katalysator, und
 - e) Trocknen des Gels
 - 30 **dadurch gekennzeichnet, dass**
 - f) dass als Hydrophobierungsmittel Hexamethyldisiloxan und als Säure Salpetersäure

(HNO₃) eingesetzt wird.

16. Verbundwerkstoff erhältlich nach Anspruch 15 und einem der Ansprüche 2 bis 12.
17. Verbundwerkstoff nach Anspruch 15 oder 16 in Gestalt einer Dämmplatte.
18. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass
5 die Mineralwollefasern Steinwollefasern sind.
19. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 15 bis 18 mit einer Wärmeleitfähigkeit von < 20 mW/mK und vorzugsweise < 18 mW/mK.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/CH2016/000024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/155 C01B33/158 C04B38/00 C09C1/30
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B C04B C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X,P | EP 2 832 690 A1 (EMPA EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS UND FORSCHUNGSANSTALT [CH]) 4 February 2015 (2015-02-04) paragraph [0039]; claims 1-15 ----- | 13,14 |
| X,P | DE 10 2014 101709 A1 (INTERBRAN SYSTEMS AG [DE]) 16 July 2015 (2015-07-16) paragraphs [0076], [0080]; claims 1-10 ----- | 13 |
| X | WO 2013/053951 A1 (ENERSENS [FR]) 18 April 2013 (2013-04-18) | 2-19 |
| Y | page 1, line 31 - page 2, line 8; claims 1,3,5,6; examples 1,2,5,6 page 7, line 3 - page 8, line 13 page 10, line 11 - line 26 page 11, line 10 - line 24 ----- -/- | 1 |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 May 2016

Date of mailing of the international search report

18/05/2016

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/CH2016/000024

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | US 5 746 992 A (YOLDAS BULENT E [US] ET AL) 5 May 1998 (1998-05-05) example 15 ----- | 1 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/CH2016/000024

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|-----------------------------|
| EP 2832690 | A1 | 04-02-2015 | AU 2014298538 A1 25-02-2016 |
| | | | CN 105555710 A 04-05-2016 |
| | | | EP 2832690 A1 04-02-2015 |
| | | | WO 2015014813 A1 05-02-2015 |
| ----- | | | |
| DE 102014101709 | A1 | 16-07-2015 | NONE |
| ----- | | | |
| WO 2013053951 | A1 | 18-04-2013 | CN 104024178 A 03-09-2014 |
| | | | EP 2766321 A1 20-08-2014 |
| | | | FR 2981341 A1 19-04-2013 |
| | | | JP 2014532031 A 04-12-2014 |
| | | | KR 20140098746 A 08-08-2014 |
| | | | US 2014252263 A1 11-09-2014 |
| | | | WO 2013053951 A1 18-04-2013 |
| ----- | | | |
| US 5746992 | A | 05-05-1998 | US 5746992 A 05-05-1998 |
| | | | US 5911658 A 15-06-1999 |
| | | | WO 9517347 A1 29-06-1995 |
| ----- | | | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B33/155 C01B33/158 C04B38/00 C09C1/30
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B C04B C09C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X,P | EP 2 832 690 A1 (EMPA EIDGENÖSSISCHE MATERIALPRÜFUNGS UND FORSCHUNGSANSTALT [CH]) 4. Februar 2015 (2015-02-04) Absatz [0039]; Ansprüche 1-15 ----- | 13,14 |
| X,P | DE 10 2014 101709 A1 (INTERBRAN SYSTEMS AG [DE]) 16. Juli 2015 (2015-07-16) Absätze [0076], [0080]; Ansprüche 1-10 ----- | 13 |
| X | WO 2013/053951 A1 (ENERSENS [FR]) 18. April 2013 (2013-04-18) | 2-19 |
| Y | Seite 1, Zeile 31 - Seite 2, Zeile 8; Ansprüche 1,3,5,6; Beispiele 1,2,5,6 Seite 7, Zeile 3 - Seite 8, Zeile 13 Seite 10, Zeile 11 - Zeile 26 Seite 11, Zeile 10 - Zeile 24 ----- -/- | 1 |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Mai 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, Eric

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | US 5 746 992 A (YOLDAS BULENT E [US] ET AL) 5. Mai 1998 (1998-05-05) Beispiel 15 ----- | 1 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH2016/000024

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 2832690 | A1 | 04-02-2015 | AU 2014298538 A1 25-02-2016 |
| | | | CN 105555710 A 04-05-2016 |
| | | | EP 2832690 A1 04-02-2015 |
| | | | WO 2015014813 A1 05-02-2015 |
| ----- | | | |
| DE 102014101709 | A1 | 16-07-2015 | KEINE |
| ----- | | | |
| WO 2013053951 | A1 | 18-04-2013 | CN 104024178 A 03-09-2014 |
| | | | EP 2766321 A1 20-08-2014 |
| | | | FR 2981341 A1 19-04-2013 |
| | | | JP 2014532031 A 04-12-2014 |
| | | | KR 20140098746 A 08-08-2014 |
| | | | US 2014252263 A1 11-09-2014 |
| | | | WO 2013053951 A1 18-04-2013 |
| ----- | | | |
| US 5746992 | A | 05-05-1998 | US 5746992 A 05-05-1998 |
| | | | US 5911658 A 15-06-1999 |
| | | | WO 9517347 A1 29-06-1995 |
| ----- | | | |