



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 33/158, 33/143	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/18161 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1997 (22.05.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04820 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1996 (05.11.96) (30) Prioritätsdaten: 195 41 992.8 13. November 1995 (13.11.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHWERTFEGER, Fritz [DE/DE]; Rauenthaler Weg 32, D-60529 Frankfurt am Main (DE). ZIMMERMANN, Andreas [DE/DE]; Im Dürren Kopf 27a, D-64347 Griesheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.
(54) Title: PROCESS FOR PREPARING ORGANICALLY MODIFIED AEROGELS USING ALCOHOLS, WHEREIN THE RESULTANT SALTS ARE PRECIPITATED		
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCH MODIFIZIERTEN AEROGELN UNTER VERWENDUNG VON ALKOHOLEN, BEI DEM DIE GEBILDETEN SALZE AUSGEFÄLLT WERDEN		
(57) Abstract The invention concerns a process for preparing organically modified aerogels, in which: a) a silicic acid sol with a pH $\leq$ 4.0 is produced from an aqueous potassium silicate solution using at least one organic and/or inorganic acid; b) the resultant silicic acid sol is polycondensed by the addition of a base to form a SiO₂ gel; c) the gel produced in step b) is washed with an organic solvent until the water content of the gel is $\leq$ 5 wt %; d) the gel obtained in step c) is surface-modified with at least one C₁₋₆ alcohol; and e) the surface-modified gel obtained in step d) is dried. The process is characterized in that the at least one acid forms with the potassium silicate cations salts which are difficult to dissolve in the silicic acid sol. Before step b), the resultant salts which are difficult to dissolve are precipitated to the greatest possible extent and separated from the silicic acid sol.		
(57) Zusammenfassung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man (a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert $\leq$ 4,0 hat, (b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO₂-Gel polykondensiert, (c) das in Schritt (b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels $\leq$ 5 Gew.% ist, (d) das in Schritt (c) erhaltene Gel mit mindestens einem C₁-C₆-Alkohol oberflächenmodifiziert, und (e) das in Schritt (d) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt (b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen unter Verwendung von Alkoholen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten SiO_2 -Aerogelen unter Verwendung von Alkoholen, bei dem die gebildeten Salze ausgefällt werden.

Aerogele, insbesondere solche mit Porositäten über 60% und Dichten unter $0,6 \text{ g/cm}^3$, weisen eine äußerst geringe thermische Leitfähigkeit auf und finden deshalb Anwendung als Wärmeisulationsmaterial, wie z. B. in der EP-A-O 1 71 722 beschrieben.

Aerogele im weiteren Sinn, d.h. im Sinne von "Gel mit Luft als Dispersionsmittel", werden durch Trocknung eines geeigneten Gels hergestellt. Unter den Begriff "Aerogel" in diesem Sinne, fallen Aerogele im engeren Sinne, Xerogele und Kryogele. Dabei wird ein getrocknetes Gel als Aerogel im engeren Sinn bezeichnet, wenn die Flüssigkeit des Gels bei Temperaturen oberhalb der kritischen Temperatur und ausgehend von Drücken oberhalb des kritischen Druckes entfernt wird. Wird die Flüssigkeit des Gels dagegen unterkritisch, beispielsweise unter Bildung einer Flüssig-Dampf-Grenzphase entfernt, dann bezeichnet man das entstandene Gel als Xerogel. Es ist anzumerken, daß es sich bei den erfindungsgemäßen Gelen um Aerogele, im Sinne von Gel mit Luft als Dispersionsmittel handelt.

SiO_2 -Aerogele können beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraethylorthosilikat in Ethanol hergestellt werden. Bei der Hydrolyse entsteht ein Gel, dessen Struktur unter anderem durch die Temperatur, den pH-Wert und die Dauer des Gelierprozesses bestimmt ist. Jedoch kollabiert die Gelstruktur im allgemeinen bei der Trocknung der nassen Gele, da die bei der Trocknung

auftretenden Kapillarkräfte extrem groß sind. Der Gelkollaps kann dadurch verhindert werden, daß die Trocknung oberhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes des Lösungsmittels durchgeführt wird. Da in diesem Bereich die Phasengrenze flüssig/gasförmig verschwindet, entfallen auch die Kapillarkräfte und das Gel verändert sich während der Trocknung nicht, d. h. es tritt auch kein Schrumpfen des Gels während der Trocknung auf. Auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren sind z. B. aus der EP-A-0 396 076 oder der WO 92/03378 bekannt. Diese Technik erfordert aber, beispielsweise bei der Verwendung von Ethanol, eine Temperatur von etwa 240°C und Drücke von über 60 bar. Der Austausch von Ethanol gegen CO₂ vor der Trocknung erniedrigt zwar die Trocknungstemperatur auf ca. 30°C, der benötigte Druck liegt dann aber bei über 70 bar.

Eine Alternative zu obiger Trocknung bietet ein Verfahren zur unterkritischen Trocknung von SiO₂-Gelen, wenn diese vor der Trocknung mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt werden. Das SiO₂-Gel kann dabei beispielsweise durch saure Hydrolyse von Tetraalkoxysilanen, bevorzugt Tetraethoxysilan (TEOS), in einem geeigneten organischen Lösungsmittel, bevorzugt Ethanol, mittels Wasser erhalten werden. Nach Austausch des Lösungsmittels gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität bevorzugt Methylchlorsilane (Me_{4-n}SiCl_n mit n = 1 bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO₂-Gel kann anschließend aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Damit können Aerogele mit Dichten unter 0,4 g/cm³ und Porositäten über 60% erreicht werden.

Das auf dieser Trocknungstechnik basierende Herstellungsverfahren ist ausführlich in der WO 94/25149 beschrieben.

Die oben beschriebenen Gele können darüber hinaus vor der Trocknung in der alkohol-wässrigen Lösung mit Tetraalkoxysilanen versetzt und gealtert werden, um die Gelnetzwerkstärke zu erhöhen, wie z.B. in der WO 92/20623 offenbart.

Die bei den oben beschriebenen Verfahren als Ausgangsmaterialien verwendeten Tetraalkoxysilane stellen jedoch einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar. Darüber hinaus fallen bei der Silylierung mittels chlorhaltiger Silylierungsmittel zwangsläufig in sehr großen Mengen Hydrogenchlorid (HCl) sowie eine Vielzahl damit verbundener Nebenprodukte an, die gegebenenfalls eine sehr aufwendige und kostenintensive Reinigung der silylierten SiO_2 -Gele durch mehrmaliges Waschen mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel erfordern. Die damit verbundenen, besonders korrosionsbeständigen Produktionsanlagen sind ebenfalls sehr teuer. Das mit der Entstehung sehr großer Mengen an HCl-Gas verbundene Sicherheitsrisiko bedarf noch zusätzlich einer sehr aufwendigen Technik und ist damit ebenfalls sehr kostenintensiv.

Eine erste nicht unerhebliche Kostensenkung kann durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial für die Herstellung der SiO_2 -Gele erreicht werden. Dazu kann beispielsweise aus einer wässrigen Wasserglaslösung mit Hilfe eines Ionenaustauscherharzes eine Kieselsäure hergestellt werden, die durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert. Nach Austausch des wässrigen Mediums gegen ein geeignetes organisches Lösungsmittel wird dann in einem weiteren Schritt das erhaltene Gel mit einem chlorhaltigen Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei aufgrund ihrer Reaktivität ebenfalls bevorzugt Methylchlorsilane ($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend ebenfalls aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden. Das auf dieser Technik basierende Herstellungsverfahren wird z.B. in der DE-A-43 42 548 offenbart.

Die weiter oben beschriebenen, mit der Verwendung von chlorhaltigen

Silylierungsmitteln verbundenen Probleme der außerordentlich hohen Verfahrenskosten sind jedoch durch die Verwendung von Wasserglas als Ausgangsmaterial nicht gelöst.

In der deutschen Patentanmeldung P 19502453.2 wird die Verwendung eines chlorfreien Silylierungsmittels beschrieben. Dazu wird das in den oben beschriebenen Verfahren, auf unterschiedlichen Wegen erhaltene silikatische Lyogel vorgelegt und mit einem chlorfreien Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden dabei vorzugsweise Methylisopropenoxysilane $(\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$ mit $n = 1$ bis 3) eingesetzt. Das dabei entstehende, auf der Oberfläche mit Methylsilylgruppen modifizierte SiO_2 -Gel kann anschließend wiederum aus einem organischen Lösungsmittel heraus an der Luft getrocknet werden.

Durch die Verwendung der chlorfreien Silylierungsmittel wird zwar das Problem der Bildung von HCl gelöst, jedoch stellen die verwendeten, chlorfreien Silylierungsmittel ebenfalls einen außerordentlich hohen Kostenfaktor dar.

In der WO 95/06617 werden hydrophobe Kieselsäureaerogele offenbart, die durch Umsetzung einer Wasserglaslösung mit einer Säure bei einem pH-Wert von 7,5 bis 11, weitgehende Befreiung des gebildeten Kieselsäurehydrogels von ionischen Bestandteilen durch Waschen mit Wasser oder verdünnten wässrigen Lösungen anorganischer Basen, wobei der pH-Wert des Hydrogels im Bereich von 7,5 bis 11 gehalten wird, Verdrängung der in dem Hydrogel enthaltenen wässrigen Phase durch einen Alkohol und anschließende überkritische Trocknung des erhaltenen Alkogels, erhältlich sind.

Als Alkohole eignen sich dabei für den Wasseraustausch C_1 - C_5 -Alkohole, vorzugsweise C_3 - C_5 -Alkohole, insbesondere Isopropanol.

Es ist bekannt, daß es bei Verwendung der oben genannten Alkohole unter

überkritischen Bedingungen (WO 95/06617) zu einer Veresterung des verwendeten Alkohols mit den Oberflächen-OH-Gruppen des Lyogels kommt. Dadurch können Alkoxy-modifizierte Aerogele, wie z.B. Isopropoxy-modifizierte Aerogele erhalten werden, die hydrophobe Oberflächengruppen aufweisen.

Nachteilig bei dem in der WO 95/06617 offenbarten Herstellungsverfahren ist jedoch, daß überkritische Bedingungen für die Trocknung benötigt werden, die z.B. für Isopropanol bei einer Temperatur im Bereich von 240 bis 280°C und bei einem Druck von etwa 55 bis 90 bar liegen.

Ein weiteres ungelöstes Problem stellen die bei der Herstellung von Aerogelen aus Wasserglas anfallenden wäßrigen Salzlösungen dar. Um eine Wasserglaslösung in ein zur Kondensation befähigtes Kieselsäuresol zu überführen, müssen die Kationen (meist Natrium- und/oder Kaliumionen) in der Wasserglaslösung gegen Protonen ausgetauscht werden. Dazu können organische und/oder anorganische Säuren verwendet werden. Die dabei zwangsläufig ebenfalls in gelöster Form entstehenden Salze der oben genannten Kationen (z.B. NaCl oder Na₂SO₄) müssen vor, während oder nach der Gelalterung aus dem Gel gewaschen werden. Diese stark verdünnten, wäßrigen Salzlösungen stellen heutzutage ein großes Entsorgungsproblem dar, da sie in größeren Mengen nicht mehr ohne weiteres in Flüsse und Seen eingeleitet werden dürfen. Eine den gängigen Vorschriften entsprechende Endlagerung dieser Lösungen stellt einen extrem hohen Kostenfaktor dar.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelen mit hydrophoben Oberflächengruppen bereitzustellen, das keines der oben beschriebenen und damit aus dem Stand der Technik bekannten Probleme aufweist. Insbesondere soll das erfindungsgemäße Verfahren kostengünstig sowie verfahrenstechnisch einfach durchzuführen sein.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur

Herstellung von organisch modifizierten SiO_2 -Aerogelen bereitzustellen, bei dem keine verdünnten wäßrigen Salzlösungen anfallen.

Diese Aufgaben werden gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

- a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert $\leq 4,0$ hat,
 - b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,
 - d) das in Schritt c) erhaltene Gel mit mindestens einem C_1 - C_6 -Alkohol oberflächenmodifiziert, und
 - e) das in Schritt d) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt b) die gebildeten, schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.
- Als Wasserglaslösung wird in Schritt a) im allgemeinen eine 6 bis 25 Gew.%ige (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet. Bevorzugt ist eine 17 bis 20 Gew.%ige Wasserglaslösung. Ferner kann die Wasserglaslösung auch bezogen auf SiO_2 bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthalten.

Als Säuren werden allgemein 15 bis 50 Gew.%ige Säuren verwendet, die mit Natrium- und/oder Kaliumionen schwerlösliche Salze bilden. Es können auch Mischungen entsprechender Säuren eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Schwefel-, Phosphor-, Fluß- und Oxalsäure. Besonders bevorzugt ist Schwefelsäure.

Um eine möglichst vollständige Ausfällung und eine gute Abtrennung der im Schritt a) gebildeten schwerlöslichen Salze zu erreichen, sollte das Kieselsäuresol eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C aufweisen. Dies kann dadurch erreicht werden, daß man die Wasserglaslösung, die Säure und/oder das Kieselsäuresol auf eine Temperatur zwischen 0 und 30°C, vorzugsweise zwischen 0 und 15°C und besonders bevorzugt zwischen 0 und 5°C bringt. Sollte sich dabei eine übersättigte Salzlösung bilden, so kann durch geeignetes Animpfen mit entsprechenden Impfkristallen das Salz zur Ausfällung gebracht werden. Die Abtrennung der gefällten Salze erfolgt mit dem Fachmann bekannten Vorrichtungen, wie z.B. Filter, Fritten, Nutschen, Membranen oder Kristallisationsgefäßen. Bevorzugt sind halbkontinuierliche oder kontinuierliche Verfahren.

Nach der Abtrennung der Salze wird das Kieselsäuresol mit Wasser auf eine Konzentration zwischen 5 und 12 Gew.% (bezogen auf den SiO_2 -Gehalt) eingestellt. Besonders bevorzugt ist eine 6 bis 9 Gew.%ige Kieselsäurelösung.

Die Polykondensation des nach Schritt a) erhaltenen, im wesentlichen salzfreien Kieselsäuresols zu einem SiO_2 -Gel erfolgt in Schritt b) durch Zugabe einer Base in einem pH-Wert-Bereich zwischen 3,0 und 7,0, vorzugsweise 4,0 und 6,0. Als Base wird im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, kolloidale Kieselsäure und/oder eine alkalische Wasserglaslösung eingesetzt. Bevorzugt sind NH_4OH , NaOH und KOH , besonders bevorzugt ist NaOH . Es können aber auch Mischungen der selben verwendet werden.

Der Schritt b) wird im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 100°C durchgeführt. Dabei kann gegebenenfalls gleichzeitig ein Formgebungsschritt, wie z.B. Spray-forming, Extrusion oder Tropfenbildung durchgeführt werden.

Vor Schritt c) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 40 bis 100°C, vorzugsweise bei 80 bis 100°C, und einem pH-Wert von 4 bis 11, vorzugsweise 5 bis 7. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 12 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 5 Stunden.

Das gealterte Hydrogel kann gegebenenfalls noch mit Wasser elektrolytfrei gewaschen werden.

In Schritt c) wäscht man das aus Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.%, vorzugsweise ≤ 2 Gew.-% und besonders bevorzugt ≤ 1 Gew.-%, ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet.

Bevorzugte Lösungsmittel sind C₁-C₅-Alkohole, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan und Toluol. Besonders bevorzugt als Lösungsmittel sind Isopropanol, Isobutanol, tert.-Butanol und Aceton. Man kann aber auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Ferner kann auch zuerst das Wasser mit einem wassermischbaren Alkohol ausgewaschen und dann dieser mit einem Kohlenwasserstoff ausgewaschen werden.

Darüber hinaus kann das in Schritt c) erhaltene Gel zusätzlich noch einem Lösungsmitteltausch unterworfen werden. Beim Lösungsmitteltausch können dabei prinzipiell die gleichen Lösungsmittel verwendet werden, wie beim Waschen in Schritt c). Die beim Waschen bevorzugten Lösungsmittel sind auch

beim Lösungsmitteltausch bevorzugt.

Unter Lösungsmitteltausch ist dabei nicht nur der einmalige Tausch des Lösungsmittels zu verstehen, sondern gegebenenfalls auch das mehrmalige Wiederholen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Man kann auch das in Schritt c) erhaltene Lyogel einer weiteren Alterung unterziehen. Dies geschieht im allgemeinen zwischen 20°C und dem Siedepunkt des organischen Lösungsmittels. Gegebenenfalls kann auch unter Druck bei höheren Temperaturen gealtert werden. Die Zeit beträgt im allgemeinen 1 Sekunde bis 48 Stunden, vorzugsweise 1 Sekunde bis 24 Stunden. Nach einer solchen Alterung kann sich gegebenenfalls ein weiterer Lösungsmitteltausch zu einem gleichen oder anderen Lösungsmittel anschließen. Dieser zusätzliche Alterungsschritt kann gegebenenfalls auch nochmals wiederholt werden.

In Schritt d) wird das aus Schritt c) erhaltene Gel mit mindestens einem C₁-C₆-Alkohol oberflächenmodifiziert, in dem es in einem Druckbehälter oder Autoklaven unter Druck und erhöhter Temperatur gehalten wird.

Vorzugsweise werden C₃-C₅-Alkohole verwendet, wie z.B. Isopropanol, Isobutanol, tert.-Butanol, sek.-Pentanol und tert.-Pentanol. Besonders bevorzugt sind Isopropanol, Isobutanol und tert.-Butanol.

Der Alkohol wird dabei im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittel eingesetzt.

Die Alkohole können allein, in Gemischen oder mit anderen nichtreaktiven organischen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen, wie z.B. Aceton, Tetrahydrofuran, Dioxan, n-Hexan oder Toluol, verwendet werden.

Die Temperaturen und Drücke zur Oberflächenmodifizierung hängen vom jeweils verwendeten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch ab. Sie liegen jedoch deutlich unterhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes der verwendeten Alkohole.

Bevorzugt ist eine Temperatur zwischen 25°C und 220°C, besonders bevorzugt zwischen 150 und 220°C.

Der Druck liegt bevorzugt zwischen 1 und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen 20 und 50 bar.

Die Zeiten, bei dem das Lyogel unter diesen Bedingungen gehalten wird, liegen vorzugsweise zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, besonders bevorzugt sind Zeiten zwischen 30 Minuten und 10 Stunden.

Gegebenenfalls können zusätzlich auch noch geringe Mengen eines Silylierungsmittels zugesetzt werden. Als Silylierungsmittel eignen sich im allgemeinen Silane der Formeln $R^1_{4-n}SiCl_n$ oder $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ mit $n = 1$ bis 3, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 - C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Isopropenoxysilane sowie Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Trimethylchlorsilan. Darüber hinaus können alle dem Fachmann bekannten Silylierungsmittel eingesetzt werden, beispielsweise auch solche, wie in der DE-A-44 30 669 offenbart.

Die Mengen liegen im allgemeinen zwischen 0 und 1 Gew.-% (bezogen auf das Lyogel), bevorzugt sind Konzentrationen zwischen 0 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0 und 0,2 Gew.-%.

Zur Beschleunigung des oberflächenmodifizierenden Prozesses kann sich ferner Wasser im System befinden. Bevorzugt sind dabei Konzentrationen zwischen 0 und 10 Gew.-% (bezogen auf das Lyogel). Darüber hinaus können sich auch dem Fachmann bekannte Katalysatoren, wie z.B. Säuren, Basen oder metallorganische Verbindungen zur Beschleunigung des Prozesses im System befinden.

Gegebenenfalls wird das im Schritt d) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt e) noch einem Lösungsmitteltausch unterzogen. Als Lösungsmittel werden dazu im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone sowie aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Man kann auch Gemische der oben genannten Lösungsmittel verwenden. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, i-Propanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und Toluol. Besonders bevorzugt wird i-Propanol als Lösungsmittel verwendet.

In Schritt e) wird das oberflächenmodifizierte, und vorzugsweise danach gewaschene Gel vorzugsweise unterkritisch, besonders bevorzugt bei Temperaturen von -30 bis 200°C, und insbesondere von 0 bis 100°C, getrocknet. Die bei der Trocknung angewandten Drücke liegen vorzugsweise bei 0,001 bis 20 bar, besonders bevorzugt bei 0,01 bis 5 bar.

Das in Schritt d) erhaltene Gel kann auch überkritisch getrocknet werden. Dies erfordert entsprechend dem jeweiligen Lösungsmittel höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar. Dies ist ohne weiteres möglich, aber es ist mit erhöhtem Aufwand verbunden und bringt keine wesentlichen Vorteile mit sich.

Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% aufweist.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel nach der formgebenden Polykondensation in Schritt b) und/oder jedem nachfolgenden Verfahrensschritt nach den dem Fachmann bekannten Techniken, wie z.B. Mahlen, zerkleinert werden.

Des weiteren können dem Sol vor der Gelherstellung zur Reduktion des Strahlungsbeitrags zur Wärmeleitfähigkeit IR-Trübungsmittel, wie z.B. Ruß,

Titandioxid, Eisenoxide und/oder Zirkondioxid zugesetzt werden.

Ebenfalls vor der Gelherstellung können dem Sol zur Erhöhung der mechanischen Stabilität Fasern zugesetzt werden. Als Fasermaterialien können anorganische Fasern, wie Glasfasern oder Mineralfasern, organische Fasern, wie Polyesterfasern, Aramidfasern, Nylonfasern oder Fasern pflanzlichen Ursprungs, sowie Gemische derselben verwendet werden. Die Fasern können auch beschichtet sein, z.B. Polyesterfasern, die mit einem Metall wie Aluminium metallisiert sind.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Gel je nach Anwendung vor der Oberflächenmodifizierung noch einer Netzwerkverstärkung unterworfen werden. Dies geschieht, indem man das erhaltene Gel mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R^1 und R^2 unabhängig voneinander lineare oder verzweigte C_1 - C_6 -Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wässrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt. Diese Netzwerkverstärkung kann vor und/oder nach jedem durchgeführten Alterungsschritt bzw. Lösungsmitteltausch durchgeführt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform weist das Gel vor der Trocknung einen E-Modul auf der größer als 3 MPa beträgt, eine Oberfläche nach BET auf, die größer als $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ist und eine Porenradienverteilung auf, die im Bereich von 2 bis 20 nm, vorzugsweise im Bereich von 5 bis 10 nm, liegt, damit die nach der unterkritischen Trocknung erhaltenen Aerogele vorzugsweise eine Dichte von $\leq 200 \text{ kg/m}^3$, besonders bevorzugt von $\leq 150 \text{ kg/m}^3$ aufweisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand von einem Ausführungsbeispiel näher beschrieben, ohne dadurch beschränkt zu werden.

Beispiel 1

236 g einer auf 0°C gekühlten 25%igen H_2SO_4 werden unter ständigem Kühlen auf 0°C tropfenweise mit 707 g einer auf 7°C gekühlten Natriumwasserglaslösung (mit einem Gehalt von 17 Gew.-% SiO_2 und einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ Verhältnis von 1:3,3) versetzt. Dabei stellt sich ein pH-Wert von 1,6 ein. Das ausfallende $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ wird bei 0°C mit Hilfe einer Nutsche vom Kieselsäuresol abgetrennt und das Kieselsäuresol mit 280 ml H_2O verdünnt.

Das so erhaltene Kieselsäuresol wird bei einer Temperatur von 5°C unter Rühren mit 26 ml einer 1n NaOH-Lösung versetzt, um einen pH-Wert von 4,7 einzustellen. Danach wird das entstandene Hydrogel 2,5 Stunden bei 85°C gealtert.

Das Elastizitätsmodul des gealterten Hydrogels beträgt 15,5 MPa. Es wird mit 2 l warmem Wasser gewaschen und anschließend mit Isopropanol extrahiert, bis der Wassergehalt im Gel unter 2,0 Gew.-% liegt. Anschließend wird das isopropanolhaltige Lyogel in Isopropanol in einem Autoklaven auf 220°C und einen Druck von 40 bar erhitzt und 3 Stunden unter diesen Bedingungen gehalten. Die Trocknung des Gels erfolgt an Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente Aerogel hat eine Dichte von 0,15 g/cm³. Die spezifische Oberfläche nach BET liegt bei 500 m²/g. Der λ -Wert liegt bei 0,018 W/mK.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mit einer Heizdrahtmethode (s. z.B. O. Nielsson, G. Rüschepöhler, J. Groß, J. Fricke, High Temperatures - High Pressures, Vol. 21, 267-274 (1989)) gemessen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organisch modifizierten Aerogelen, bei dem man

a) aus einer wäßrigen Wasserglaslösung mit Hilfe mindestens einer organischen und/oder anorganischen Säure ein Kieselsäuresol herstellt, das einen pH-Wert $\leq 4,0$ hat,

b) das dabei entstandene Kieselsäuresol durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polykondensiert,

c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.% ist,

d) das in Schritt c) erhaltene Gel mit mindestens einem C_1 - C_6 -Alkohol oberflächenmodifiziert, und

e) das in Schritt d) erhaltene oberflächenmodifizierte Gel trocknet, dadurch gekennzeichnet, daß die mindestens eine Säure mit den Kationen des Wasserglases im Kieselsäuresol schwerlösliche Salze bildet, und man vor Schritt

b) die gebildeten schwerlöslichen Salze weitestgehend ausfällt und vom Kieselsäuresol abtrennt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wasserglaslösung in Schritt a) eine 6 bis 25 Gew.-%ige Natrium- und/oder Kaliumwasserglaslösung verwendet.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Wasserglaslösung, bezogen auf SiO_2 bis 90 Gew.-% zur Kondensation befähigte Zirkonium-, Aluminium- und/oder Titan-Verbindungen enthält.

4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Säure 15 bis 50 Gew-%ige Schwefelsäure verwendet.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Kieselsäuresol eine Temperatur im Bereich von 0 bis 30°C aufweist.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base in Schritt b) NaOH, NH₄OH, KOH, Al(OH)₃, kolloidale Kieselsäure und/oder eine alkalische Wasserglaslösung verwendet.
7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel vor Schritt c) bei 40 bis 100°C, einem pH-Wert von 4 bis 11 zwischen 1 Sekunde und 12 Stunden altert.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt c) als organisches Lösungsmittel einen C₁-C₅-Alkohol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, n-Heptan und/oder Toluol einsetzt.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Schritt b) erhaltene Gel vor der Oberflächenmodifizierung mit einer Lösung eines zur Kondensation befähigten Alkyl- und/oder Arylorthosilikates der Formel $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$, wobei $n = 2$ bis 4 ist und R¹ und R² unabhängig voneinander lineare oder verzweigte C₁-C₆-Alkyl-Reste, Cyclohexyl-Reste oder Phenyl-Reste sind, oder mit einer wässrigen Kieselsäure-Lösung umsetzt.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) mindestens einen C₃-C₅-Alkohol einsetzt.

11. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man in Schritt d) Isopropanol, Isobutanol oder tert.-Butanol einsetzt.

12. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man den Alkohol in einer Menge von 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittel einsetzt.

13. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächenmodifikation bei einer Temperatur im Bereich von 25°C bis 220°C, einem Druck von 1 bis 50 bar zwischen 30 Minuten und 20 Stunden durchführt.

14. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächenmodifikation in Gegenwart geringer Mengen eines Silylierungsmittels durchführt.

15. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberflächenmodifikation in Gegenwart eines Katalysators durchführt.

16. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man das oberflächenmodifizierte Gel vor dem Schritt e) noch einem Lösungsmitteltausch unterwirft.

17. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gel in Schritt e) unterkritisch trocknet.

18. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Sol vor der Gelherstellung IR-Trübungsmittel und/oder Fasern zusetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP 96/04820

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B33/158 C01B33/143

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)
IPC 6 C01B

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 285 477 A (WHITE JOHN F.) 9 November 1940 see claims 1,4,12 see column 1, line 53 - column 2, line 2 see column 2, line 22 - line 29 see column 2, line 47 - column 3, line 21 see example 1 see column 5, line 48 - line 53 ---	1
A	EP 0 658 513 A (HOECHST AG.) 21 June 1995 see the whole document & DE 43 42 548 A cited in the application ---	1,2,4-9, 17
A	WO 95 006 617 A (BASF AG.) 9 March 1995 cited in the application see the whole document ---	1
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 document 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

17 February 1997

Date of mailing of the international search report

12.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/04820

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 46 180 A (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 29 August 1985 see claims 1,7 see page 14, line 5 - line 22 -----	1,18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 96/04820

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-2285477		NONE	
EP-A-658513	21-06-95	DE-A- 4342548 JP-A- 7257918	22-06-95 09-10-95
WO-A-95006617		NONE	
DE-A-3346180	29-08-85	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

International: \ktenzeichen
PCT/EP 96/04820

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B33/158 C01B33/143

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2 285 477 A (WHITE JOHN F.) 9. November 1940 siehe Ansprüche 1,4,12 siehe Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 2, Zeile 2 siehe Spalte 2, Zeile 22 - Zeile 29 siehe Spalte 2, Zeile 47 - Spalte 3, Zeile 21 siehe Beispiel 1 siehe Spalte 5, Zeile 48 - Zeile 53 ---	1
A	EP 0 658 513 A (HOECHST AG.) 21. Juni 1995 siehe das ganze Dokument & DE 43 42 548 A in der Anmeldung erwähnt ---	1,2,4-9, 17
	-/-	

☒ 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" älteres Dokument, 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 erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
 - * "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen 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 17. Februar 1997	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 12.03.97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Rigondaud, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation. Aktenzeichen

PCT/EP 96/04820

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 95 006 617 A (BASF AG.) 9.März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	DE 33 46 180 A (GRUENZWEIG HARTMANN GLASFASER) 29.August 1985 siehe Ansprüche 1,7 siehe Seite 14, Zeile 5 - Zeile 22 -----	1,18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internation Aktenzeichen

PCT/EP 96/04820

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-2285477		KEINE	
EP-A-658513	21-06-95	DE-A- 4342548 JP-A- 7257918	22-06-95 09-10-95
WO-A-95006617		KEINE	
DE-A-3346180	29-08-85	KEINE	