NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **315599** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 01 B 33/158, C 08 K 3/36, B 01 J 21/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19960820	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1994.08.25, PCT/EP94/02822
(22) Inng. dag	1996.02.28	(85) Videreføringsdag	1996.02.28
(24) Løpedag	1994.08.25	(30) Prioritet	1993.08.31, DE, 4329294
(41) Alm. tilgj.	1996.02.28		
(45) Meddelt dato	2003.09.29		

(71) Patenthaver BASF AG, Carl-Bosch-Strasse 36, D-67056 Ludwigshafen, DE
(72) Oppfinner Bernd Ziegler, Ludwigshafen, DE
Norbert Mronga, Dossenheim, DE
Friedhelm Teich, Mannheim, DE
Günter Herrmann, Maxdorf, DE
(74) Fullmektig Bryn Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Hydrofobe kiselsyre-aerogeler, fremgangsmåte for fremstilling derav og anvendelse**

(56) Anførte publikasjoner EP A 396076

(57) Sammendrag

Hydrofobe kiselsyre-aerogeler kan oppnås ved reaksjon av en vannglass-løsning med en syre ved en pH-verdi fra 7,5 til 11, vidtgående fjerning av ioniske bestanddeler fra den dannede kiselsyre-hydrogel ved vasking med vann eller fortynnede vandige løsninger av uorganiske baser, idet hydrogelens pH-verdi holdes i området fra 7,5 til 11, fortrengning av den vandige fase som hydrogelen inneholder med en alkohol og påfølgende overkritisk tørking av den oppnådde alkogel.

Foreliggende oppfinnelse angår nye hydrofobe kiselsyre-aerogeler som kan oppnås ved omsetning av en vannglass-løsning med en syre ved en pH-verdi fra 7,5 til 11, vidtgående fjerning av ioniske bestanddeler fra den dannede kiselsyre-hydrogel ved vasking med vann eller fortynnede vandige løsninger av uorganiske baser, idet hydrogelens pH-verdi holdes i området fra 7,5 til 11, fortrengning av den vandige fase som hydrogelen inneholder med isopropanol og påfølgende overkritisk tørking av den oppnådde alkogel.

Videre angår oppfinnelsen fremstilling av disse aerogeler og anvendelse av gelene som termisk isoleringsmateriale, som bærermateriale for katalysatorer og som tilsatsstoff i kautsjuk.

Kiselsyre-aerogeler er på grunn av den lave varmeledningsevne utmerket egnet som termisk isoleringsmateriale. Som kjent er de tilgjengelige f.eks. ved utfelling av kiselsyre fra vannglass med en syre, utvasking av de ioniske bestanddeler fra den dannede hydrogel, fortrengning av vannet med en vannløselig organisk væske som koker lettere, fremfor alt en alkohol så som metanol, oppvarming av den på denne måte oppnådde "alkogel", som inneholder alkoholen, ved overkritisk trykk på en temperatur over den kritiske temperatur for den organiske væske og fjerning av væsken ved trykkavlastnings-fordamping ved den overkritiske temperatur. Om ønsket kan den vannløselige væske før den overkritiske tørking byttes ut med en vannuløselig organisk væske eller også med flytende karbondioksyd (US-A 2 093 454, DE-A 3 429 671).

Den kiselsyre-aerogel med stort volum og store porer som oppstår ved denne tørkeprosess, kan overføres til pulverform ved hjelp av maling. En spesiell metode for fremstilling av små aerogel-partikler består ifølge DE-A 2 103 342 i at vannglass og syre sprayes fra en blandedyse, hvorved man oppnår dråpeformige partikler.

Denne fremgangsmåten benyttes også i EP-A-396 076, for å fremstille pigmentholdige kiselsyreaerogeler. Aerogelgranulatet som geleres ved en pH-verdi på 7,1 ± 0,1 blir deretter vasket med vann for å redusere natriuminnholdet, deretter blir vannet som inneholdes i aerogranulatet erstattet med f.eks. propanol, eller spesielt med metanol. Den overkritiske tørking av den metanolholdige gelen inntreffer deretter fra en metanolisk suspensjon av gelgranulatet.

De aerogeler som er fremstilt ifølge de kjente fremgangsmåter må gjennomgå en hydrofoberende etterbehandling, ettersom de ellers på grunn av et hurtig begynnende vannopptak oppviser en drastisk forrringelse av isolasjonsegenskapene. For dette formål anvendes vanligvis silisiumorganiske forbindelser, silaner og klorsilaner, ved hjelp av hvilke den tørkede gel behandles i gassfase, eller disse forbindelser kan også være til stede allerede ved fellingen eller ved den overkritiske tørking. Disse hydrofoberingsmidler er imidlertid kostbare, og ved anvendelse av klorsilaner må det hydrogenklorid som oppstår fjernes og nøytraliseres.

Det var derfor oppfinnelsens oppgave å stille til disposisjon hydrofobe kiselsyre-aerogeler som lar seg fremstille på enkel og økonomisk måte.

I henhold til dette ble det funnet hydrofobe kiselsyre-aerogeler som kan oppnås ved vidtgående omsetning av en vannglass-løsning med en syre ved en pH-verdi fra 7,5 til 11, omfattende fjerning av ioniske bestanddeler fra den dannede kiselsyre-hydrogel ved vasking med vann eller fortynnede vandige løsninger av uorganiske baser, idet hydrogelens pH-verdi holdes i området fra 7,5 til 11, fortrengning av den vandige fase som hydrogelen inneholder med isopropanol, og påfølgende overkritisk tørking av den oppnådde alkogel.

Dessuten ble den derved definerte fremgangsmåte for fremstilling av disse aerogeler funnet. Fremgangsmåten for fremstilling av disse aerogeler er kjennetegnet ved at man reagerer en vannglassløsning med en syre med en pH-verdi på 7,5 til 11, den dannede kiselsyrehydrogel blir, ved hjelp av vasking med vann eller fortynnede vandige løsninger av uorganiske baser, vidtgående befridd for ioniske bestanddeler, idet hydrogelens pH-verdi holdes i området fra 7,5 til 11, den vandige fasen som hydrogelen inneholder fortrenges med isopropanol og den oppnådde alkogel blir deretter tørket under overkritiske betingelser.

I tillegg ble anvendelsen av disse aerogeler som termisk isoleringsmateriale, som bærermateriale for katalysatorer, samt som tilsetningsstoff for kautsjuk funnet.

De hydrogeler som anvendes som utgangsstoffer for kiselsyre-aerogelene kan med fordel fremstilles fra alkalimetall-vannglass, spesielt natron-vannglass. Derved blir en vanligvis 10-30, fortrinnsvis 12-20 vekt% vannglass-løsning homogent blandet med en fortynnet syre, spesielt en mineralsyre, fortrinnsvis svovel-

syre, slik at det i blandingsproduktet stiller seg inn en pH-verdi på vanligvis 7,5-11, spesielt 8-11, spesielt foretrukket 8,5-10, og helt spesielt foretrukket 8,5-9,5. Spesielt gunstig er det for dette formål, som beskrevet i DE-A 2 103 243, å anvende en blandedyse som solen sprayes gjennom, og denne sol stivner i bevegelsesfasen gjennom luften til små dråper av hydrogel.

Selvsagt er det f.eks. også mulig å fremstille hydrogel-formlegemer ved at man forener vannglass og syre på egnet måte og deretter lar det finne sted en gelering. Videre kan hydrogelene også - slik det beskrives i DE-A 3 914 850 - være pigmentholdige, idet spesielt slike pigmenter er egnet som sprer, absorberer eller reflekterer infrarød-stråling med bølgelengder fra 3 til 10 µm.

Den oppstående gel vaskes fortrinnsvis deretter saltfri med vann, hvorved hydrogelens pH-verdi omtrent ikke endrer seg og omtrent tilsvarer den verdi som er innstilt i blandingsproduktet. Til vaskevannet kan det imidlertid være tilsatt uorganiske baser, så som natronlut eller ammoniakk. Det må da passes på at hydrogelen også etter vaskingen oppviser en pH-verdi innenfor det ovenfor nevnte område fra 7,5 til 11, fortrinnsvis 8,5-10, spesielt foretrukket 9-10. Syretilsetninger til vaskevannet er derfor vanligvis ikke egnet.

Det er hensiktsmessig å gjennomføre vaskingen så lenge ledningsevnen for det avløpende vaskevann oppviser ca. 20-300, fortrinnsvis 50-150 µS/cm. Dette tilsvarer et alkalimetall-(natrium)-innhold i hydrogelen på vanligvis 0,1 til 1,7, fortrinnsvis 0,4-1,3 vekt%, bestemt på en prøve som er tørket ved 80°C i vannstråle-vakuum.

Den vandige fase som hydrogelen inneholder fortrenges nesten fullstendig av isopropanolen, dvs. inntil et vanninnhold i den utstrømmende organiske fase på vanligvis <0,2, fortrinnsvis <0,1 volum%. Med fordel finner denne væskeutbytting sted i et gjennomstrømningsapparat. Det er også mulig å gjennomføre utbyttingen under trykk. Vanligvis gjennomføres utbyttingen ved romtemperatur, men man kan imidlertid også varme opp blandingen av hydrogel og isopropanol inntil 50°C.

Den påfølgende overkritiske tørking kan gjennomføres på vanlig måte, idet man i en trykkbeholder anbringer alkoholen sammen med et overskudd av isopropanol ved betingelser som er overkritiske for isopropanol (dvs. på en temperatur fra ca. 240 til 280°C og ved et trykk på ca. 50 til 90 bar), dvs. at man varmer opp trykkbeholderen på en overkritisk temperatur under begrensning av trykket.

Isopropanolen fjernes så ved trykkavlastning, fortrinnsvis isoterm trykkavlastning, fortrinnsvis litt etter litt ved svak åpning av trykkventilen.

Kiselsyre-aerogelene ifølge oppfinnelsen utmerker seg ved fordelaktige egenskaper. Spesielt oppviser de i tillegg til gode varmeisoleringsegenskaper bare svært liten tilbøyelighet til vannopptak.

De kan fremstilles på enkel måte ved hjelp av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, idet det ikke er nødvendig å anvende kostbare hydrofoberingsreagenser.

De er derfor spesielt egnet for varmeisolering, både såvel som eneste isoleringsstoff, men også som basismateriale for varmeisolerende kompositttmaterialer og som bærermateriale, f.eks. for katalysatorer.

De kan anvendes såvel i form av granulat (vanlige partikkelstørrelser fra 1 til 8 mm) som også etter forutgående maling som pulver (partikkelstørrelser <1 mm).

Spesielt dersom de foreligger som pulver er kiselsyre-aerogelene i henhold til oppfinnelsen med fordel egnet som erstatningsstoff for pyrogene eller høydisperse kiselsyrer, som fremstilles på komplisert måte ved nedbryting av tetraklorsilan i en knallgass-flamme. Som egnede anvendelsesområder skal det f.eks. nevnes plast, spesielt også naturlige og kunstige kautsjuk-typer (f.eks. for bildekk), klebestoffer, maling, lakk, farmasi, kosmetikk, papir-, tekstil-, mineralolje- og fiberindustri, samt glass-, pyro- og støperiteknikk, hvor aerogelene oppviser mangesidig virkning som dispergeringsmidler, forsterkere, strømningshjelpemidler, svevemidler, fyllmidler, skumdempende midler og/eller absorberingsmidler. Dersom det dreier seg om vandige anvendelsesområder, kan aerogelene etter en termisk etterbehandling for hydrofilering selvsagt også anvendes for disse formål, og står således også her til disposisjon som gunstige produkter.

A)Fremstilling og testing av en hydrofob kiselsyre-aerogel

Eksempel 1

I en blandedyse, slik den er beskrevet i DE-A 2 103 243, ble det ved 20°C og 2,5 bar ført sammen 45,7 l/time 13 vekt% vannglass-løsning (fremstilt ved fortynning av en teknisk vannglass-løsning med 27 vekt% SiO_2 og 8 vekt% Na_2O med vann) og 6 l/time 23 vekt% svovelsyre. Den ubestandige hydrosol som dannet seg ved fremskridende nøytralisering av vannglass-løsning i blandekammeret,

hadde en pH-verdi på 8,1 ± 0,1, og ble sprayet gjennom dysemunnstykket (2 mm diameter) etter en oppholdstid på 0,1 sek. Væskestrålen ble brutt i stykker til enkeltdråper mens den fløy gjennom luften, og disse dråper stivnet før de kom ned i vannbeholderen til transparente, mekanisk stabile hydrogel-kuler.

Hydrogelen ble vasket så lenge med avsaltet vann at vaskevæsken som fløt ut, oppviste en elektrisk ledningsevne på ≤110 µS/cm og en pH-verdi på 9,8 ± 0,1. Natriuminnholdet i en prøve av hydrogelen som var tørket ved 80°C i vannstråle-vakuum, var 1,1 vekt%.

Deretter ble det vann som hydrogelen inneholdt byttet ut med isopropanol. For dette formål ble 2000 g hydrogel anbrakt i en 5-liters beholder, som ble fylt fullstendig med isopropanol. Ved 25°C ble isopropanol pumpet gjennom beholderen inntil vanninnholdet i den avstrømmende isopropanol var mindre enn 0,1 volum%. For dette formål var det nødvendig med i alt 8 liter isopropanol.

For overkritisk tørking ble den oppnådde alkogel sammen med 10 liter isopropanol anbrakt i en trykkbeholder med et volum på 20 liter, og løpet av 5 timer oppvarmet på 270°C, idet trykket ble begrenset til 90 bar. Deretter ble det i løpet av 60 minutter foretatt en isoterm trykkavlastning.

Det avkjølte produkt ble tatt ut og ettertørket i ca. 2 timer ved 200 mbar og 80°C.

Den oppnådde kiselsyre-aerogel forelå i form av et granulat med en partikkelstørrelsesfordeling fra 1 til 8 mm. Halvdelen ble overført til et pulver ved at det ble malt i 5 timer med glasskuler.

De karakteristiske verdier, romdensitet ρ (kg/cm^3) (i tilknytning til ISO 3944), spesifikk overflate (m^2/g) ifølge BET, varmeledningsevne λ_{10} (W/m K) ifølge DIN 52 616 og vannopptak (vekt%) etter 30 dagers lagring i en eksikator ved 25°C og en relativ fuktighet på 95°C, er oppført i tabell 1 for granulatet og pulveret.

Sammenligningseksempel 1

For sammenligning ble det analogt med eksempel 1 i DE-A 3 914 850 fremstilt en kiselsyre-aerogel hvor hydrogel-dannelsen fant sted ved en pH-verdi på 7,1 ± 0,1.

De karakteristiske verdier for denne aerogel er likeledes oppført i tabell 1.

TABELL 1

	ρ (kg/m^3)	Spesifikk overflate (m^2/g)	λ_{10} (W/m·K)	Vannopptak (vekt%)
Granulat	110	365	0,023	1,6
Pulver	110	380	0,028	1,4
Sammenligning	140	436	0,024	38,6

B)Anvendelse i naturkautsjuk

Eksempel 2

Den ifølge eksempel 1 fremstilte kiselsyre-aerogel ble etter maling (midlere partikkelstørrelse 60 µm, partikkelstørrelsesfordeling 1-400 µm) innarbeidet i naturkautsjuk på et tovalse-anlegg ved 60°C.

Blandingen hadde følgende sammensetning:

100 vektdelernaturkautsjuk (Ribbed Smoked Sheets-kvalitet 1 fra Weber + Schaer, Hamburg)

1,5 vektdelerpolyetylenglykol (Pluriol® E 9000, BASF)

2 vektdelerPE-lysbeskyttelsesvoks (Antilux® 500, Rheinchemie)

2 vektdelerfenol aldringsbeskyttelse (Vulkanox® BKF, Bayer)

5 vektdelersinkoksyd som aktivator

1,5 vektdelerstearinsyre som aktivator

2,5 vektdelersvovel (5% belagt; Struktol® SU 95, Schill + Sailacher)

1,25 vektdelerakselerator merkaptobenzotiazol (Vulkacit® DM/C, Bayer)

0,5 vektdelerakselerator difenylguanidin (Vulkacit D)

30 vektdeleraerogel-pulver

De karakteristiske verdier for blandingen reaksjonstid/vulkametri (min.) ifølge DIN 53 529, temperatur etter bearbeiding (°C), samt strekkfasthet (N/mm^2)

ifølge DIN 53 504, Shore-hardhet A ifølge DIN 53 505 og viskositet (Mooney Units, MU) ifølge DIN 53 523 er oppført i tabell 2.

Sammenligningseksempel 2

Analogt til eksempel 2 ble det fremstilt en kautsjukblanding under anvendelse av vanlig pyrogen kiselsyre med BET-overflate 200 m^2/g.

De karakteristiske verdier for denne blanding er likeledes oppført i tabell 2.

TABELL 2

	Eksempel 2	Sml.eksempel 2
Reaksjonstid (min.)	17,4	42,8
Temp. etter bearbeiding (°C)	80	>100
Strekkfasthet (N/mm^2)	20,3	15,0
Shore-hardhet A (...)	57,4	59,7
Viskositet (MU)	89,9	76,1

Patentkrav

1. Hydrofobe kiselsyre-aerogeler,
karakterisert ved at de kan oppnås ved omsetning av en vannglass-
5 løsning med en syre ved en pH-verdi fra 7,5 til 11, vidtgående fjerning av ioniske bestanddeler fra den dannede kiselsyre-hydrogel ved vasking med vann eller fortynnede vandige løsninger av uorganiske baser, idet hydrogelens pH-verdi holdes i området fra 7,5 til 11, fortrengning av den vandige fase som hydrogelen inneholder med isopropanol og påfølgende overkritisk tørking av den oppnådde
10 alkogel.

2. Fremgangsmåte for fremstilling av hydrofobe kiselsyre-aerogeler,
karakterisert ved at man reagerer en vannglassløsning med en syre med en pH-verdi på 7,5 til 11, den dannede kiselsyrehydrogel blir, ved hjelp av
15 vasking med vann eller fortynnede vandige løsninger av uorganiske baser, vidtgående befridd for ioniske bestanddeler, idet hydrogelens pH-verdi holdes i området fra 7,5 til 11, den vandige fasen som hydrogelen inneholder fortrenges med isopropanol og den oppnådde alkogel blir deretter tørket under overkritiske betingelser.
20

3. Anvendelse av kiselsyre-aerogeler ifølge krav 1 som termisk isoleringsmateriale.

4. Anvendelse av kiselsyre-aerogeler ifølge krav 1 som bærermateriale for
25 katalysatorer.

5. Anvendelse av kiselsyre-aerogeler ifølge krav 1 i kautsjuk.