



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0132829
(43) 공개일자 2017년12월04일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/158 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C01B 33/1585 (2013.01)
C01B 33/159 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7031178</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년04월21일
심사청구일자 2017년10월27일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년10월27일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/058834</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/173912
국제공개일자 2016년11월03일</p> <p>(30) 우선권주장
10 2015 207 945.7 2015년04월29일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인
와커 헤미 아게
독일연방공화국 81737 문헨 한스-사이텔-플라츠 4</p> <p>(72) 발명자
힌데랑 콘라드
독일 80939 뮌헨 로이트키어헨 스트라세 5
안트케 도미니크
독일 85386 에칭 다이텐하우제너 스트라세 53
바이트너 리하르트
독일 84489 부르크하우젠 라이저슈트라세 12</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 15 항

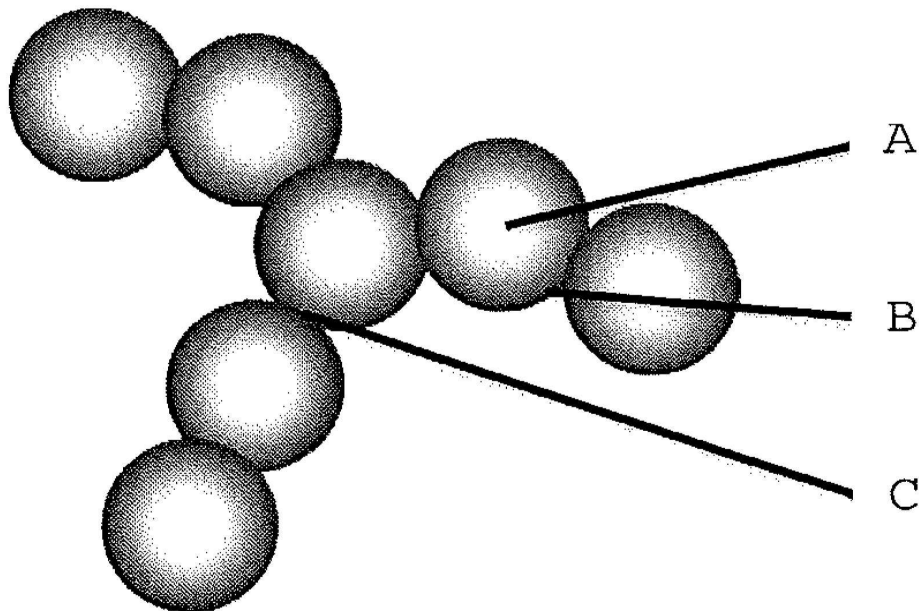
(54) 발명의 명칭 낮은 점유도의 일작용성 단위를 포함하는 소수성 에어로겔

(57) 요약

본 발명에 의해 해결하고자 하는 과제는 가능한 한 높고 영구적인 소수성을 나타내며 가연성 감소, 즉, 가능한 한 낮은 탄소 함량을 나타내는 동시에 공기 시스템보다 낮은 견고성 및 취성을 보여주는, 즉, 가연성 감소와 함께 높은 유연성 및 높은 안정성을 동시에, 즉, 높은 기계적 하중-보유 용량을 나타내는 에어로겔을 제조하는 것

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



이다. 본 발명은 산화물 단위(oxidic unit) 및 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위로부터 합성되고, 여기에서 일차 입자는 내부로부터 외부로 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 변화를 나타내며, 여기에서 x 는 동일하거나 또는 상이할 수 있고 1 또는 2이며, R 은 동일하거나 또는 상이할 수 있고 수소 또는 치환된 또는 비치환치환된 또는 비치환, 여기에서 산화물 단위는 $[SiO_{4/2}]$ 단위를 함유하는, 리오겔 또는 에어로겔 중에서 선택되는 겔, 및 이를 제조하는 방법을 제공함에 의해 상기 과제를 해결한다. 제공되는 겔은 화장품, 의료 또는 크로마토그래피 응용에서, 및 촉매 또는 촉매 지지체로서 사용될 수 있다. 겔이 에어로겔인 경우, 이는 바람직하게 단일 및/또는 방음에 사용된다.

(52) CPC특허분류

C01P 2006/10 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/90 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

산화물 단위(oxidic unit) 및 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진 일차 입자를 함유하는 리오겔 또는 에어로겔 중에서 선택되는 겔로서,

상기 일차 입자는 내부로부터 외부로 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 변화를 나타내고,

지수 x 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고,

라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼이고,

상기 산화물 단위는 $[SiO_{4/2}]$ 단위를 함유하는 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 일차 입자가 내부로부터 외부로 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 증가를 나타내는 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 일차 입자가 코어-셸 모델 형태로 구축되며, 여기에서 코어는 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위를 20 mol% 미만의 농도로 함유하고, 셸은 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위를 80 mol% 초과 농도로 함유하는 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

라디칼 R이 메틸기인 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

표면 상의 일작용성 단위에 의한 피복도가 nm^2 당 1.5 기 미만인 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 겔은 0.25 g/cm^3 미만의 밀도를 가지는 에어로겔인 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 겔은 15 중량% 미만의 탄소 함량을 가지는 에어로겔인 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 겔은 0.15 g/cm^3 미만의 밀도, nm^2 당 1 이하인 일작용성 단위에 의한 피복도, 8 중량% 이하의 탄소 함량 및 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과 BET 표면적을 가지는 에어로겔인 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 산화물 단위로서 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위 만이 존재하는 것을 특징으로 하는 겔.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 겔을 제조하는 방법으로서,

- i) 콜로이드성 입자를 함유하는 졸을 반응 용기 내에 위치시키며, 여기에서 콜로이드성 입자는 산화물 단위를 함유하는 단계,
- ii) 졸 내의 입자를 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위와 반응시키는 단계로서, 지수 x 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼인 단계, 및
- iii) 졸로부터 겔을 형성하는 단계로서, 여기에서 산화물 단위는 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 겔을 제조하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

$[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유하는 콜로이드성 입자 용액이 출발 물질로 사용되며, 상기 입자는 1 내지 8 nm 범위의 평균 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 겔을 제조하는 방법.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 겔이 표면 개질에 의해 일작용성 단위에 의해 피복되는 것을 특징으로 하는 겔을 제조하는 방법.

청구항 13

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 겔이 건조되는 것을 특징으로 하는 겔을 제조하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 겔, 또는 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 겔의 용도로서, 상기 겔은 에어로겔이며, 단열 및/또는 방음 응용에의 겔의 용도.

청구항 15

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 겔, 또는 제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 제조된 겔의 용도로서, 화장품, 의료 또는 크로마토그래피 응용에의 용도 또는 촉매 또는 촉매 지지체로서의 겔의 용도.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 산화물 단위(oxidic unit) 및 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진 일차 입자를 함유하는 리오겔 또는 에어로겔 중에서 선택되며, 여기에서 일차 입자는 내부로부터 외부로 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 변화를 나타내고, 여기에서 지수 x 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼이고, 산화물 단위는 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유하는 겔에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0001]

[0002] 본 발명은 추가로 화장품 또는 의료적 응용에 있어서, 촉매 또는 촉매 지지체로서, 크로마토그래피 응용을 위한, 또는 겔이 에어로겔인 경우 단열 및/또는 방음을 위한 본 발명에 따른 겔의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 에너지 절약을 위한 단열은 환경 친화적 개발과 에너지 비용의 증가 및 또한 늘 부족한 화석 원료에 대한 관심의 맥락에서 중요한 위치를 차지하고 있다. 단열 보호의 최적화에 대한 이들 요건은 건물, 즉, 신축 건물 또는 기존 건물에, 및 또한 물류 또는 정류(stationary) 부문에서의 단열에 동등하게 적용된다.

[0004] 낮은 열전도성 및 또한 낮은 가연성을 나타내는 내구성 단열재와 관련하여, 무기 다공성 재료에 관심이 증가하고 있다.

[0005] 다공성이 크고(> 60%) 밀도가 낮은(< 0.6 g/ml) 에어로겔은 낮은 열전도성을 나타내므로 단열재로서 광범위하게 사용된다(M. A. Aegerter *et al.* (Eds.), *Aerogels Handbook Series: Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, 1st ed. 2011, Springer publishers, New York Dordrecht Heidelberg London).

[0006] 겔, 특히 SiO₂ 겔은, 리오겔로 공지된, 졸-겔 공정에서 접촉면의 연결 및 소결 후에 액체로 충전된 안정한 네트워크를 형성하는 일차 입자로 구성된 네트워크로 되어 있다. 이들 리오겔은 용매의 제거에 의해 에어로겔로 변환될 수 있다. 따라서 에어로겔의 기공은 기공으로 충전된다. 리오겔의 경우 기공이 용매로 충전되어 있지만, 리오겔의 특이적 경우인 하이드로겔에서는 기공 액체가 적어도 50%의 물을 포함한다.

[0007] 물 흡수를 감소시키고 그 결과 단열 효과를 감소시키기 위해서는 SiO₂ 에어로겔의 매우 높은 소수성을 달성하는 것이 바람직하다. 바람직하게 개질에 의해 소수성기로 겔 네트워크의 표면을 처리함에 의해 영구적인 소수성이 얻어진다.

[0008] 또한, 가연성이 매우 낮고 이에 따라 탄소 함량(C 함량)이 매우 낮은 에어로겔을 제조하는 것이 바람직하다.

[0009] 단열에 있어서의 추가적 응용을 위해, 사용하고자 하는 단열재의 기계적 영향력 및 유연성 측면에서 매우 높은 안정성이 또한 바람직하다.

[0010] 특히 SiO₂를 기반으로 하는 무기 에어로겔이 1931년부터 공지되었다(참조, 예를 들어, Aegerter *et al.*, *Aerogels Handbook* 2011, 상기 참조). 이들은 졸-겔 공정에 의해 SiO₂ 일차 입자의 네트워크 형성에 의해 제조된다.

[0011] 제EP 0 948 395 B1호는 SiO₂를 기반으로 하는 소수성 에어로겔의 제조를 기술하고 있다. 여기에서는, 수용액에서 네트워크 형성이 일어나 하이드로겔을 얻고, 이는 추후 표면의 접근가능한 Si-OH 기의 실릴화에 의해 개질되며, 다음에 임계치 이하로 건조되어 에어로겔을 얻는다. 후-실릴화는 적어도 2.6 nm⁻²의 트리메틸실릴기(TMS, (CH₃)₃Si-)에 의한 피복도(degree of coverage)를 초래하며, 따라서 C 함량은 어떤 경우에도 6.8 중량% 미만이다(표 1 참조).

[0012] 또한, 이들 네트워크는 에어로겔에 대해 선행기술에 일반적으로 공지되어 있는 단점을 나타낸다. 즉, 이들은 단단한 SiO₂ 골격으로 구성되기 때문에 잘 부서지며 취성이다(참조, 예를 들어, introduction of A. V. Rao *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* 300, 2006, p. 279-285; 또는 Aegerter *et al.* *Aerogels Handbook* 2011, 상기 참조).

[0013] 완전히 형성된 SiO₂ 겔 네트워크(하이드로겔 또는 리오겔로서)의 표면을 다른 실란으로 피복함에 의해 단단한 SiO₂ 골격이 [R_xSiO_{(4-x)/2}](여기에서 x=1 또는 2임)의 층으로 피복되며, 이는 마찬가지로 선행기술에 공지되어 있다.

[0014] 그러나, 이 구조물은 네트워크를 보강하기 위해 알콕시실란으로 겔 네트워크를 후-개질하는 것이 다중단계와 연결되며 이에 따라 용매 교체 단계를 복잡하게 만든다는 단점을 나타낸다(A. V. Rao *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* 253, 2007, p. 6032-6040). 일차 입자는 직접적으로 결합되므로, 즉, 일차 입자들 사이의 접촉점이 이 경우에서도 제조 방법에 따른 단단한 SiO₂ 브릿지에 의해 정확히 제EP 0 948 395호에 기재된 바와 같이 형성되므로, 이 방법은 마찬가지로 취성 제품을 만들어낸다(도 1 참조). 입자간 연결이 개질 전에 형성되므로, 이

들은 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위로 이루어진다(도 1에서 옅은 색으로 도시됨).

- [0015] 대안적인 접근법, 즉, 후속의 실릴화 없이 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]$ 단위로 이루어진 에어로겔의 직접적인 구축이 간행물(A. V. Rao *et al.* (2006, 상기 참조) 및 K. Kanamori *et al.* (Adv. Mater. 19, 2007, p. 1589-1593))에 기재되어 있다. 매우 유연한 에어로겔이 산물로 얻어졌다. 그러나, 사용된 출발물질의 높은 탄소 함량으로 인하여 후속의 실릴화 생략에도 불구하고 이들은 높은 C 함량을 나타내었으며 이는 17.9 중량%로 계산되었다. 따라서, 이들 겔의 가연성은 제EP 0 948 395호의 산물(도 2 참조)과 비교하여 증가하였다. 전체 겔 네트워크 및 이에 따른 입자간 연결은 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진다(도 2에 흑색으로 도시됨). 따라서, 사용된 출발물질에 따라, 겔은 매우 높은 C 함량을 나타낸다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 따라서, 본 발명의 목적은 매우 높고 영구적인 소수성을 나타내며 가연성 감소, 즉, 매우 낮은 탄소 함량을 나타내는 동시에 공지 시스템보다 낮은 견고성 및 취성을 보여주는, 즉, 가연성 감소와 조합된 높은 유연성을 보유하는 에어로겔을 제조하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0017] 이 목적은 산화물 단위 및 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진 일차 입자를 함유하는 리오겔 또는 에어로겔 중에서 선택되며, 여기에서 일차 입자는 내부로부터 외부로 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 변화를 나타내고, 여기에서 지수 x 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼이고, 산화물 단위는 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유하는 겔을 제공하는 본 발명에 따라 달성된다.
- [0018] 리오겔 또는 에어로겔 중에서 선택되는 겔은 바람직하게 산화물 단위 및 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진 일차 입자만을 함유하며, 여기에서 일차 입자는 내부로부터 외부로 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 변화를 나타내고, 여기에서 지수 x 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼이고, 산화물 단위는 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유한다.
- [0019] 본 발명의 목적상, 겔은 적어도 2 가지의 구성요소로 구성되는 분산 시스템이다. 고체 구성요소는 그의 기공이 액체 또는 기체에 의해 충전된 스폰지-유사 3 차원 네트워크를 형성한다. 액체 또는 기체 구성요소는 이에 의해 고체 구성요소 내에 고정화된다. 기공이 용매로 충전되면, 리오겔이 존재한다. 네트워크가 매우 다공성이고 공기가 혼입 기체이면, 겔은 또한 에어로겔로 지칭된다. 본 발명에 따라, 겔은 리오겔 또는 에어로겔 중에서 선택된다.
- [0020] DIN 9277/66131 및 9277/66132에 따라 BET 방법으로 결정된 겔 표면은 바람직하게 300 내지 1000 m^2/g , 특히 바람직하게 300 내지 900 m^2/g , 특히 바람직하게 300 내지 800 m^2/g 범위이다.
- [0021] 본 발명의 목적상, 일차 입자는 졸-겔 공정의 의미에 있어서 접촉 면적에서 응집 및 소결에 의해 겔의 네트워크-형성 단위를 형성하는 나노입자이다.
- [0022] 본 발명의 목적상, 졸-겔 공정은 졸(용액에서 유래)로 알려져 있는 콜로이드성 분산액으로부터 비금속 무기 또는 하이브리드 중합체성 재료를 제조하는 공정이다.
- [0023] 본 발명의 목적상, 졸은 적어도 하나의 용매 또는 분산 매질 중 분자 및/또는 입자의 용액 및/또는 콜로이드성 분산액이다.
- [0024] 분산액은 서로에 용해되지 않거나 단지 가까스로 용해되거나, 화학적으로 서로 조합된 적어도 2 가지 물질의 이중 혼합물이다. 하나 이상의 물질(분산상)이 다른 연속적 물질(분산 매질, 동의어: 연속상)에 곁게 분산된다. 이들의 입자 크기에 따라, 전형적으로 약 1 nm 내지 1 μm 의 입자 크기를 나타내는 분산된 분산상이 콜로이드성으로 지칭된다.
- [0025] 응집(라틴: 응집하다 - 서로 뭉치다, 집적되다)은 더 작은 성분들이 더 큰 복합체를 형성하는 다소 고정화되는

집적이다.

- [0026] 본 발명의 목적상, 소결은 추가의 단량체 또는 올리고머 단위의 혼입에 의한 개별적으로 응집된 접촉 면적 사이의 접촉 면적의 강화이다.
- [0027] 본 발명에 따른 겔의 일차 입자는 또한 최적화된 일차 입자로 지칭된다. 이들 최적화된 일차 입자의 겔 네트워크 구축은 매우 견고한 취성의 산물을 유발할 수 있는 입자 사이의 순수한 산화물 입자의 직접적인 접촉을 나타내지 않음을 특징으로 한다. 그 결과, 겔은 선행기술에 공지된, 순수한 SiO₂로 구성된 견고한 소결 브릿지를 통한 일차 입자의 직접적인 연결의 단점을 나타내지 않는다. 동시에, 최적화된 일차 입자의 겔 네트워크 구축은 일작용성 단위의 피복도 및 이에 따른 C 함량이 더 낮은 특징을 갖는다. 다시 말하면, 본 발명의 겔은 고 유연성 및 동시에 고 안정성, 즉, 높은 기계적 강도와 함께 가연성 감소를 나타낸다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 겔은 산화물 단위 및 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위로 이루어진 일차 입자를 함유하며, 여기에서 산화물 단위는 [SiO_{4/2}] 단위를 함유하고, 일차 입자 내의 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위 농도는 내부로부터 외부로 변화가 있다. 본 발명의 겔에 존재하는 일차 입자의 적어도 75%, 특히 바람직하게 적어도 90% 및 특히 적어도 99%가 최적화된 일차 입자인 것이 선호된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 겔에 존재하는 모든 일차 입자는 최적화된 일차 입자이다. 바람직한 실시양태에서, [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위 농도는 최적화된 일차 입자의 내부로부터 외부로 최소점을 통과한다. 일차 입자는 특히 바람직하게 내부로부터 외부로 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위 농도의 증가를 나타낸다.
- [0029] 원소 분석에 의해 겔의 원소 조성을 결정함으로써 원소의 존재를 확인할 수 있다.
- [0030] 다양한 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위의 존재를 점검할 수 있으며, 고형체, 즉, 건조 겔에 대한 핵자기 공명 분광법에 의해 비율 산정이 이루어질 수 있다. 여기에서, [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위 내의 치환기 R을 ¹³C NMR 분광법으로 동정할 수 있으며, 치환기 개수 x(여기에서 x = 0 - 4)를 상이한 화학적 이동 범위를 기초로 하여 ²⁹Si NMR 분광법으로 결정할 수 있다. 탄소 함량은 탄소 분석기, 예를 들어, Leco 분석기를 사용하여 결정할 수 있다. TMS 기에 의한 표면 피복은 핵자기 공명 분광법의 결과와 함께 DIN 9277/66131 및 9277/66132에 따른 BET 표면적의 결정으로부터 계산할 수 있으며, 이는 탄소 함량에 의해 확인된다.
- [0031] 계산된 TMS 기에 의한 피복도를 내부로부터 외부로 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위의 농도 변화가 없는 공축합(cocondensation)에 대한 첨부 실시예, 및 또한 내부로부터 외부로 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위의 농도가 증가하는 실시예와 비교할 수 있으며, 농도 변화의 존재에 관한 결론을 이끌어낼 수 있다. TMS 기에 의한 피복도가 공축합의 경우에서보다 더 낮은 경우 내부로부터 외부로 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위의 농도 변화가 존재한다. 피복도는 이상적으로 본 발명에 따른 형성 후 1.5 nm⁻² 미만이다.
- [0032] 내부에 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위의 농도 변화를 나타내는 일차 입자의 본 발명에 따른 형성은, 예를 들어, TOF-SIMS(time of flight-secondary ion mass spectrometry; 비행시간-이차 이온 질량 분석법)에 의해 확인될 수 있으며, 이때 일차 입자의 삭마(ablation) 증가와 함께 상이한 강도의 이온 트랙을 관찰할 수 있거나, 고해상도 TEM 방법(transmission electron microscopy; 투과 전자 현미경)에 의해 일차 입자의 중심 및 외부 말단에서의 상이한 콘트라스트의 존재에 의해 관찰할 수 있다.
- [0033] 따라서, 내부에서는 최적화된 일차 입자가 [SiO_{4/2}] 단위와 다른 산화물 단위의 혼합물, 바람직하게 [SiO_{4/2}] 단위만을 함유한다. 본 발명에 따라 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위(여기에서 지수 x는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 R은 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼임)의 농도가 변화하고, 특히 바람직하게 내부로부터 외부로 증가하므로, 본 실시양태에서 일차 입자의 내부에는 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위가 전혀 존재하지 않거나 산화물 단위와 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위의 혼합물이 존재할 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따라 [R_xSiO_{(4-x)/2}] 단위(여기에서 지수 x는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 R은 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼임)의 농도가 변화하고, 특히 바람직하게 내부로부터 외부로 증가하므로, 특히 바람직한 구조에서 일차 입자의 셸(shell) 또는 외부 겔

껍질(outer husk)은 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위 만을 또는 산화물 단위와 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 혼합물을 함유할 수 있다.

[0035] 특히 바람직한 실시양태에서, 일차 입자에서 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 내부로부터 외부로의 농도 증가는 점진적인, 즉, 연속적인 형태이지 돌연한 증가가 아니며, 즉, 구배의 형태이다. 이 구조는 구배 구조로 지칭될 것이다(도 3 참조).

[0036] 일차 입자에서 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 몰비는 내부에서 바람직하게 20 mol% 미만, 특히 바람직하게 10 mol% 미만 및 특히 0 mol%이며 외부 방향으로 바람직하게 80 mol% 초과까지 증가하고, 특히 바람직하게 90 mol% 초과까지 증가하며 특히 100 mol%까지 증가한다.

[0037] 추가로, 특히 바람직한 실시양태에서, 일차 입자는 코어-셸 모델 형태의 구조를 가지며, 이때 코어는 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위를 20 mol% 미만의 농도로 함유하고 셸은 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위를 80 mol% 초과 농도로 함유한다. 일차 입자 내 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 증가가 갑작스런 증가의 형태로 존재하기 때문에 일차 입자의 구조는 코어-셸 모델로 지칭된다(명확을 기하기 위해 도 4 참조). 이 경우에 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도는 돌연하고 예리한 농도 계단의 형태로 내부로부터 외부로 증가한다. 돌연하고 예리한 농도 계단은 코어 내 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 몰비가 바람직하게 20 mol% 미만, 특히 바람직하게 10 mol% 미만 및 특히 0 mol%이고, 바람직하게 80 mol% 초과, 특히 바람직하게 90 mol% 초과, 및 특히 100 mol%까지 농도 계단으로 증가함을 의미한다.

[0038] 겔의 최적화된 일차 입자는 바람직하게 입자 표면을 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위로 완전히 피복하기에 충분한 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진 외부 상의 층을 가진다. $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위에 의한 입자 표면의 완전한 피복은 어떤 $[SiO_{4/2}]$ 단위도 입자 표면 상에 존재하지 않음을 의미한다. 매우 적은 비율의 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위가 도포되도록 층 두께를 선택한다. 일차 입자가 코어-셸 모델에 해당하는 구조를 나타내는 경우, $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 셸의 층 두께는 바람직하게 3 nm 미만, 특히 바람직하게 2 nm 미만 및 특히 1 nm 미만이다.

[0039] 본 발명의 일차 입자는 마찬가지로 2 가지 개념을 조합할 수 있다. 따라서, 내부에서 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위 농도의 점진적인 증가가 있을 수 있으며, 이는 외부 방향으로 예리한 농도 계단으로 증가한다.

[0040] 마찬가지로, 본 발명의 일차 입자는 일차 입자 내 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도가 최소점을 통과하는 구조를 나타낼 수 있다. 이때, 이는 최소점이 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 비율에 있어서 점진적인 감소 및 후속의 증가에 기인한 것인지 또는 농도 계단에 기인한 것인지는 무관하다.

[0041] 본 발명에 따라, 겔의 일차 입자는 산화물 단위 및 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위로 구성되며, 여기에서 산화물 단위는 $[SiO_{4/2}]$ 단위를 함유한다.

[0042] 용어 산화물 단위는 금속 원자가 전적으로 산소 원자들에 결합되어 있으며 산소 원자들은 각각 추가 결합을 위한 자유 전자를 갖는 화합물을 지칭한다. 산화물 단위로서, 당업자에게 공지된 모든 가수분해-안정성 금속 산화물 또는 그의 혼합물을 동반하는 $[SiO_{4/2}]$ 단위가 존재할 수 있으며; 3가 또는 4가 단위, 특히 바람직하게 $[SiO_{4/2}]$ 단위 만이 $[SiO_{4/2}]$ 단위에 부가적인 산화물 단위로서 존재하는 것이 선호된다.

[0043] $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위에서, 지수 x는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, 1개 또는 2개의 라디칼 R은 1개 또는 2개의 산소 원자에 부가하여 규소 원자에 직접 결합된다. 모든 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위에서 1개의 라디칼 R 및 3개의 산소 원자(즉, x=1)가 규소 원자에 결합하거나, 모든 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위에서 2개의 라디칼 R 및 2개의 산소 원자(즉, x=2)가 규소 원자에 결합하는 것이 가능하다. $[RSiO_{3/2}]$ 단위와 $[R_2SiO_{2/2}]$ 단위의 혼합물도 존재할 수 있다. 여기에서도, $O_{(4-x)/2}$ (예: $O_{3/2}$, $O_{2/2}$)는 각각 추가 결합에 대한 자유 전자를 갖는 (4-x)(3, 2)개의 산소 원자를 나타낸다. 상기 정의는 R에 적용된다.

[0044] 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 각각 서로 독립적으로 수소이거나 치환기 존재 또는 부재하의 유기, 선형, 분지형, 환형, 포화 또는 불포화, 방향족 또는 헤테로방향족 라디칼이다. 이는 라디칼 R이 치환되거나 또는 비치환될 수 있음을 의미한다. 바람직한 치환기는 -CN, -NCO, -NR₂, -COOH, -COOR, -할로젠, -(메트)아크릴, -에폭시, -SH, -OH, -CONR₂, -O-R, -CO-R, -COO-R, -OCO-R 또는 -OCOO-R, -S-R, -NR-, -N=R, -N=N-

R 또는 $-P=R$ 이다. 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 포화 또는 불포화 라디칼, 특히 바람직하게 C_1-C_4 -알킬, 비닐, 3-아미노프로필, 특히 메틸 또는 에틸을 사용하는 것이 선호된다. R이 메틸기인 것이 특별히 선호된다.

[0045] 순수 $[SiO_{4/2}]$ 겔의 표면 위에서, 각각의 규소 원자는 축합성 Si-OH 기가 완전히 축합되는 경우 적어도 하나의 자유 Si-OH 기를 가진다. 겔 표면 위의 이들 자유 OH 기는 표면 개질(실릴화), 즉, 실릴화제와의 반응에 이용 가능하다.

[0046] 일차 입자로 구성된 전체 겔 네트워크(즉, 겔의 잠재적 표면 개질/실릴화 이전)에서 산화물 단위의 몰비는 바람직하게 1% 초과, 특히 바람직하게 50% 초과, 특히 80% 초과 및 특별히 바람직하게 90% 초과이다. 산화물 단위 내 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 몰비는 사용되는 해당 출발물질의 양을 통해 단순한 방식으로 제어될 수 있다.

[0047] 본 발명의 목적상, 일작용성 단위는 실리콘의 명명법으로부터 공지된 M 단위, 즉, $[R_3SiO_{1/2}]$ 단위이며, 여기에서 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있고 상기 정의가 R에 적용된다. 라디칼 R은 바람직하게 동일하고, R은 특히 바람직하게 메틸기이다. 따라서, 메틸계 일작용성 단위 $[(CH_3)_3SiO_{1/2}]$ 단위는 트리메틸실록시 단위이다. 일작용성 단위는 당업자에게 공지된 실릴화제, 예를 들어, 트리메틸클로로실란, 헥사메틸디실라잔 또는 헥사메틸디실록산을 통해 도입될 수 있다.

[0048] 전체적으로 소수성인 $[SiO_{4/2}]$ 에어로겔의 경우 TMS 기에 의한 피복도는 적어도 2.6 nm^{-2} 로 제EP 0 948 395 B1호에 제시되어 있으며, 이는 6.8 중량% 이상의 탄소 함량에 해당한다.

[0049] 한편, 전체적으로 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위(여기에서 $x=1$ 이고/이거나 2임)로 구성된 겔은 축합성 Si-OH 기가 완전히 축합되는 경우 표면에 자유 Si-OH 기를 갖지 않는다. 따라서, 겔의 C 함량은 전적으로 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위 내의 라디칼 R에 의해 결정되며, 여기에서 완전한 축합의 경우에 후속의 실릴화는 더 이상 일어날 수 없다.

[0050] 이런 이유로, 실릴화에 이용가능한 축합성 자유 OH 기의 매우 완전한 축합이 낮은 피복도의 일작용성 단위에 유리하다. 이는 후속 실릴화에 이용가능한 매우 적은 수의 자유 실릴화가능한 OH 기의 존재가 유리함을 의미한다. 본 발명에 따른 일차 입자의 구조는 정확하게 이를 달성한다: 실릴화에 이용가능한 OH 기의 개수 및 이에 따른 전반적 소수화(hydrophobicization)는 실릴화 후에 일차 입자의 관용적인 구조와 비교하여 피복도 감소가 관찰되도록 Si-R 기(또는 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위, 여기에서 $x=1$ 이고/이거나 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이하며 R은 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼임)의 혼입에 의해 크게 감소한다.

[0051] 매우 낮은 C 함량을 달성하기 위하여, $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위(여기에서 $x=1$ 이고/이거나 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이하며 R은 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼임)의 라디칼 R이 매우 적은 수의 탄소 원자를 갖는 것이 유리하다. 마찬가지로 실릴화제가 매우 적은 수의 탄소 원자를 갖는 기를 도입하는 것이 유리하다. 본 발명에 따른 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위 내의 탄소 원자 개수는 바람직하게 실릴화제 내의 탄소 원자 개수보다 작다. 개질 반응을 통해 도입되는 기는 특히 바람직하게 TMS 기이다.

[0052] 도입되는 일작용성기가 이용가능한 비축합된 OH 기 당 3개의 탄소 원자를 표면 개질 중에 도입하는 TMS인 경우, 본 발명에 상응하는 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위가 1-2개의 탄소 원자를 갖는 것이 특히 유리하다. $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 기(TMS 기)는 44.4 중량%의 탄소를 함유하지만 $[(CH_3)_2SiO_{2/2}]$ 단위는 단지 32.4 중량%의 탄소를 함유하고 $[(CH_3)SiO_{3/2}]$ 단위는 겨우 17.8 중량%의 탄소를 함유하므로, 본 발명에 따른 구조를 나타내는 겔은 TMS 기에 의해 포화된 관용적인 $[SiO_{4/2}]$ 겔과 비교하여 탄소 함량 감소를 특징으로 한다. 겔의 산화물 코어가 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위에 의해 매우 완벽하게 뒤덮이는 경우 C 함량은 특히 낮아서, 실릴화 전의 전체 겔 네트워크 내의 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위 몰비는 바람직하게 99% 이하, 특히 바람직하게 50% 이하, 더욱 바람직하게 20% 이하 및 특히 10% 이하이다. 겔이 에어로겔인 경우, 본 발명의 겔의 탄소 함량은 바람직하게 15 중량% 미만, 특히 바람직하게 10 중량% 미만 및 특히 5 중량% 미만이다.

[0053] 최적화된 일차 입자로 구성된 본 발명에 따른 네트워크는 바람직하게 nm^2 당 1.5 기 미만, 특히 바람직하게 nm^2 당 1.0 기 미만, 특히 nm^2 당 0.5 기 미만 및 특별히 바람직하게 nm^2 당 0.2 기의 일작용성 단위, 특히 바람직하게 TMS 기에 의한 피복도를 나타낸다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 겔은 임의의 일작용성 단위를 보유하지 않는다.

- [0054] 비교 실시예 1이 보여주는 바와 같이, 2.70 nm^{-2} 의 TMS 기에 의한 피복도를 나타내는 겔은 실릴화 후 물유리로부터 소수성 SiO_2 에어로겔의 고전적인 합성에 의해 제조되었다. 한편, 순수 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]$ 에어로겔(비교 실시예 3 참조)은 실릴화 후 0.22 nm^{-2} 의 TMS 기에 의한 피복도를 나타내었다. 이들 두 실험을 비교하면, $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 겔의 경우에서와 같이 자유 Si-OH 기의 비율이 낮으면 실릴화 후 TMS 기에 의한 피복이 상당히 낮아짐을 명백히 보여준다.
- [0055] 최적화된 일차 입자로부터의 네트워크 구축은 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 브릿지를 통한 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 입자 사이의 제조 방법에 따른 직접적인 견고한 접촉을 예방한다. $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위(여기에서 $x=1$ 이고/이거나 2임)로 구성된 접촉점을 갖는 네트워크가 유연한 구조를 제공한다는 것이 문헌으로부터 당업자에게 알려져 있다(Rao *et al.*, 2006, 상기 참조, 및 K. Kanamori *et al.*, 2007 상기 참조).
- [0056] 본 발명에 따른 겔 네트워크는 기재되어 있는 최적화된 일차 입자를 함유한다. 본 발명의 겔은 바람직하게 최적화된 일차 입자 만을 함유한다. 일차 입자들 사이의 접촉은 소결목에 의해 안정화되며, 이들은 일차 입자의 외측 셀에 필적하는 고 비율의 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위를 가지며 바람직하게 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로만 구성된다. 따라서, 본 발명에 따른 구조 및 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위를 통한 일차 입자의 연결은 유연한 에어로겔을 이용할 수 있다. 유연성 및 저 탄소 함량의 조합은 본 발명에 따른 구조의 실질적인 구조적 이점이다.
- [0057] 기공이 액체로 충전된 본 발명의 리오겔 및 리오겔을 건조시켜 얻어지며 기공이 공기로 충전된 본 발명의 에어로겔은 이런 방식으로 구축된다.
- [0058] 겔이 에어로겔인 경우, 겔 밀도는 바람직하게 0.25 g/cm^3 미만, 특히 바람직하게 0.15 g/cm^3 미만 및 특히 0.1 g/cm^3 미만이다.
- [0059] 따라서, 에어로겔이며, 0.15 g/cm^3 미만의 밀도를 나타내고, nm^2 당 1 이하의 일작용성 단위에 의한 피복도, 8 중량% 이하의 탄소 함량 및 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 초과 BET 표면적을 나타내는 겔이 본 발명의 바람직한 대상이다.
- [0060] 비교 실시예 2는 물유리와 포타슘 메틸실리코네이트의 공축합을 예시하며, 1.57 nm^{-2} 의 TMS 기에 의한 피복도가 실릴화 후에 달성되었다. 본 발명에 따른 실시예 1은 물유리와 포타슘 메틸실리코네이트의 순차적인 축합에 의해 구배 모델에 따른 겔을 형성하는 것을 예시한다. 실릴화 후에, 0.71 nm^{-2} 의 TMS 기에 의한 피복도가 달성되었다. 순수 SiO_2 겔(비교 실시예 1) 및 공축합에서 얻어진 본 발명이 아닌 겔(비교 실시예 2)과 비교하여 상당히 더 낮은 TMS 기에 의한 피복도는 내부로부터 외부로 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 단위 농도의 증가를 입증한다. 이러한 본 발명에 따른 구조는 TMS 기에 의한 피복의 상당한 감소를 유발하였다.
- [0061] 실시예 2는 코어-셸 모델 형태의 구조를 나타내는 겔을 제공한다. 콜로이드성 SiO_2 입자를 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위로 사용하여, 이들은 포타슘 메틸실리코네이트로부터의 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 단위에 의해 코팅되고 결합하여 겔 네트워크를 형성하였다. 0.11 nm^{-2} 의 TMS 기에 의한 피복도가 실릴화 후에 달성된다. 실시예 2는 코어-셸 입자로서 일차 입자를 구축하고 이들을 소결하여 네트워크를 형성함에 의해 순수 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 겔(비교 실시예 3 참조)과 같은 정도의 TMS 기에 의한 피복도가 달성될 수 있음을 보여준다. 동시에, 이는 입자의 순수 SiO_2 로 구성된 코어가 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 단위에 의해 완전히 피복되고 일차 입자는 또한 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 소결 브릿지를 통해 결합됨을 입증한다. 순수 SiO_2 단위로 이루어진 표면 위에서 발생하는 바와 같이, 비축합된 Si-OH 기가 존재하는 경우에 TMS 기에 의한 피복도 증가가 관찰될 것이다.
- [0062] 본 발명은 추가로, i) 콜로이드성 입자를 함유하는 졸을 반응 용기 내에 위치시키며, 여기에서 콜로이드성 입자는 산화물 단위를 함유하는 단계, ii) 졸 내의 입자를 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위(여기에서, 지수 x 는 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 1 또는 2이고, 라디칼 R은 동일하거나 또는 상이할 수 있으며 각각 수소 또는 치환된 또는 비치환된 유기 라디칼임)와 반응시키는 단계, 및 iii) 입자로부터 겔을 형성하는 단계에 의해(여기에서 산화물 단위는 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유함) 본 발명의 겔을 제조하는 방법을 제공한다.
- [0063] 본 발명에 따라, 콜로이드성 입자를 함유하는 졸이 먼저 반응 용기 내에 위치하며, 여기에서 콜로이드성 입자는

산화물 단위를 함유하고 산화물 단위는 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유한다. 이는 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 함유하는 졸이 방법의 제1 단계에서 제조됨을 의미한다.

[0064] 본 발명의 목적상, 졸의 제조는 콜로이드성 입자 또는 이들을 위한 출발 물질을 적어도 하나의 용매 또는 분산 매질 및 임의로 추가의 첨가제와 함께 혼합하는 단계를 포함한다. 출발 물질의 반응은 또한 혼합 중 및/또는 혼합 후에 이루어질 수 있다. 예를 들어, 알콕시실란 유래의 졸이 상응하는 알콜을 유리시키며 가수분해에 의해 제조된다. 가수분해는 산을 첨가하고/하거나 온도를 높임에 의해 가속화될 수 있다. 예를 들어, 물유리 및/또는 실리코네이트 유래의 졸은 강염기성 알칼리금속 실리케이트 또는 알킬 실리코네이트를 중화시켜 제조된다. 이는, 예를 들어, 제EP 0 948 395 B호에 기재된 바와 같은, 당업자에게 공지된 방법을 이용하여 무기산으로 중화시키고 산성 이온교환 수지를 사용함에 의해 실행될 수 있다.

[0065] 산화물 단위로서, 당업자에게 공지된 모든 가수분해-안정성 금속 산화물 또는 그의 혼합물과 함께 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 사용할 수 있으며; $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위에 추가하여 산화물 단위로서 3가 또는 4가 단위를 바람직하게 사용하고, 특히 바람직하게는 실리케이트-함유 단위 만을 사용한다.

[0066] 산화물 단위를 형성하기 위한 출발 물질로서, 당업자에게 공지된 모든 축합성 금속 알콕사이드, 알칼리금속염, 할라이드염 또는 추가의 유기 또는 무기 출발 물질을 사용할 수 있다. 마찬가지로, 각각의 금속 산화물 또는 그의 혼합물을 기반으로 하는 콜로이드성 입자를 사용할 수 있다.

[0067] $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 형성하기 위한 출발 물질($[\text{SiO}_{4/2}]$ 출발 물질)로서, 당업자에게 공지된 축합성 4작용성(tetrafunctional) 또는 고-작용성(higher-functional) 실란, 알콕시실란, 알킬 실리케이트, 알칼리금속 실리케이트 또는 콜로이드성 실리카 입자 또는 용액을 사용할 수 있다. $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 위한 출발 물질로서 유형 $\text{Si}(\text{OR})_4$, $[\text{SiO}_{4/2}]_w[\text{SiO}_{3/2}(\text{OR})]_x[\text{SiO}_{2/2}(\text{OR})_2]_y[\text{SiO}_{1/2}(\text{OR})_3]_z$ (여기에서 w, x, y, z는 음이 아닌 정수임), SiCl_4 , 물유리 또는 콜로이드성 실리카 용액을 사용하는 것이 선호된다. 상기 언급된 정의는 R에 적용된다.

[0068] 소듐 물유리 및/또는 콜로이드성 실리카 용액을 사용하는 것이 특히 선호된다. 실리카 입자의 평균 입경이 바람직하게 8 nm 미만, 특히 바람직하게 6 nm 미만, 특히 1 내지 5 nm 범위인 콜로이드성 실리카 용액을 사용하는 것이 특별히 선호된다. 입자는 바람직하게 1 내지 8 nm 범위의 평균 직경을 나타낸다. 언급된 출발 물질의 혼합물 또는 가수분해 산물, 특히 물 및/또는 알콜을 사용한 이들의 가수분해 산물을 사용하는 것도 가능하다.

[0069] 용어 물유리는 그의 용융물 또는 수용액으로부터 고형화된 유리질, 비정질, 수용성 소듐, 포타슘 및 리튬 실리케이트를 지칭한다. 염의 중화 및 가수분해는 체인-유사 Si-O-Si 화합물로부터 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위를 형성한다.

[0070] 본 발명에 따라, 그 후, 졸 내의 입자가 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위와 반응한다. 본 발명의 목적상, 반응됨/반응함은 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 형성을 위한 출발 물질이 혼합을 동반하면서 졸에 첨가됨으로써 화학 반응이 일어남을 의미한다.

[0071] $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 형성을 위한 출발 물질($[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 출발 물질)로서, 당업자에게 공지된 축합성 2작용성, 3작용성 또는 고-작용성 실란, 알콕시실란 또는 실리코네이트를 사용할 수 있다. 일작용성 실란, 알콕시실란 또는 실리코네이트도 임의로 사용될 수 있다.

[0072] 유형 $\text{RSi}(\text{OR})_3$, RSiCl_3 , $[\text{RSi}(\text{OH})_{3-m}(\text{OM})_m]$ (여기에서 n은 0 내지 3 범위의 음이 아닌 정수이고, M = Li, Na, K 임) 및 그의 가수분해 및/또는 축합 산물, $[[\text{RSiO}_{3/2}]_x[\text{RSiO}_{2/2}(\text{OR})]_y[\text{RSiO}_{1/2}(\text{OR})_2]_z]$ (여기에서 x, y, z는 음이 아닌 정수임), $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR})_2$, R_2SiCl_2 , $[\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_{2-m}(\text{OM})_m]$ (여기에서 m은 0 내지 2 범위의 음이 아닌 정수이고, M = Li, Na, K 임) 및 그의 가수분해 및/또는 축합 산물, $[\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}]_y[\text{R}_2\text{SiO}_{1/2}(\text{OR})]_z$ (여기에서 y, z는 음이 아닌 정수임), R_3SiCl , R_3SiOR , $\text{R}_3\text{Si-O-SiR}_3$, $\text{R}_3\text{Si-NH-SiR}_3$, R_3SiOH , R_3SiOM (여기에서 M = Li, Na, K 임)의 화합물을 사용하는 것이 선호된다.

[0073] 메틸트리알콕시실란, 비닐트리알콕시실란, 디메틸디알콕시실란, OH-, OR-, H- 또는 Cl-말단 폴리디메틸실록산, 알칼리금속 메틸실리코네이트를 사용하는 것이 특히 선호된다.

[0074] $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위를 위한 출발 물질로서 메틸트리에톡시실란(MTES), 메틸트리메톡시실란, 포타슘 메틸실리코네

이트 또는 소듐 메틸실리코네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 언급된 출발 물질의 혼합물, 가수분해 산물 및/또는 축합 산물, 특히 물 및/또는 알콜을 사용한 이들의 가수분해 산물을 사용하는 것도 가능하다.

[0075] $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 적어도 하나의 라디칼 R이 사실상 유기 라디칼, 즉, 적어도 하나의 Si-C 결합이 존재하는 것이 선호되며; 적어도 하나의 라디칼 R이 메틸기인 것이 특히 선호되고, $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 모든 라디칼 R이 메틸기인 것이 특별히 선호된다.

[0076] 본 발명의 겔은 상기-기재한 최적화된 일차 입자를 함유한다. 따라서, 본 발명의 겔의 제조는 최적화된 일차 입자 및 추가 입자, 예를 들어 $[SiO_{4/2}]$ 단위 또는 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위를 기반으로 하는 입자 또는 그의 균질한 혼합물의 동시 첨가에 의해 수행될 수도 있다. 본 발명의 겔은 바람직하게 최적화된 일차 입자 만으로 구성되며, 따라서 입자 혼합물을 반응시켜 겔을 형성하지 않고 그 대신에 방법에 의해 최적화된 일차 입자 만을 제공하는 것이 유리하다.

[0077] 최적화된 일차 입자의 형성은 산화물 단위 및 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 순차적인 축합, 즉, 경시 축합 오프셋에 의해 수행될 수 있다.

[0078] 구배 구조를 나타내는 바람직하고 최적화된 일차 입자의 형성은 이로부터 매우 낮은 비율의 잔류 단량체 및/또는 올리고머를 갖는 입자-함유 졸이 형성되는 산화물 단위와 이로부터 주로 일차 입자의 쉘과 소결 브릿지가 형성되는 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 순차적인 축합, 즉, 경시 축합 오프셋에 의해 달성될 수 있다. 여기에서는 초기 충전되는 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위가 적은 코어용 출발 물질이 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ -풍부 쉘용 출발 물질의 첨가 전에 졸을 형성하기 위해 주로 반응하는 것이 유리하다. $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 출발 물질의 경시 첨가 오프셋은 바깥 방향으로 상기 구배 형태의 농축을 초래한다(도 3 참조). 그러나, 혼합물로 또는 다른 순서로 출발 물질을 반응시켜 졸을 형성함으로써 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도가 최소점을 통과할 수 있게 하거나, 그렇지 않으면 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위 및 산화물 단위의 혼합물이 이미 일차 입자 내에 존재하도록 하는 것도 가능하다.

[0079] 코어-셸 모델에 따른, 마찬가지로 바람직하고 최적화된 일차 입자의 형성은 용액 내 단량체 또는 올리고머 단위의 부재하에 단리된 산화물 나노입자의 초기 충전 이후 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 출발 물질의 첨가에 의해 수행될 수 있다. 본 실시양태에서, 예를 들어, 다양한 금속 산화물의 혼합물을 기반으로 하는 나노입자의 콜로이드성 현탁액을 사용할 수 있으며; $[SiO_{4/2}]$ 입자의 사용이 선호된다. 이 방법은 코어-셸 구조의 형태에서 바깥 방향으로 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도 증가를 가능케하며, 여기에서는 산화물 단위, 바람직하게 $[SiO_{4/2}]$ 단위만이 일차 입자의 내부에 존재하고 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위만이 외부의 소결목에 존재한다(도 4 참조).

[0080] 용어 콜로이드성 입자는 분산 매질(고체, 기체 또는 액체) 중에 곱게 분산된 입자 또는 소적을 지칭한다. 개개 입자의 크기는 전형적으로 나노미터 또는 마이크로 범위이다. 본 발명에 따라, 콜로이드성 입자는 다른 금속 산화물과의 혼합물로 또는 순수 SiO_2 로서 $[SiO_{4/2}]$ 단위를 함유한다. 입자의 평균 직경은 바람직하게 1 내지 8 nm 범위, 특히 바람직하게 1 내지 6 nm 범위 및 특히 1 내지 5 nm 범위이다.

[0081] 구배-유사 구조 또는 코어-셸 구조를 나타내는 본 발명에 따른 일차 입자와 기재된 구조를 나타내는 콜로이드 모양으로 용해된 일차 입자를 함유하는 졸을 제조하기 위하여, 적어도 일부의 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 출발 물질의 경시 첨가 오프셋, 즉, 후 첨가를 수행한다. 이와 같이, 정지한 액체 졸에 대한 적어도 일부의 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 출발 물질의 경시 첨가 오프셋은 졸 입자의 표면에 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 단위를 농축시키며 이에 따라 구배-유사 또는 코어-셸-유사 구조의 일차 입자를 초래한다.

[0082] 이때, $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 에 대한 출발 물질의 첨가 전에 초기 충전된 출발 물질을 대부분 졸로 변환시키는 것이 유리하다. 온도 및/또는 대기 시간을 증가시켜 완전한 반응을 달성할 수 있다. 본 발명의 목적상, 정지한 액체 졸에 대한 적어도 일부의 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 출발 물질의 경시 후 첨가 오프셋은 나머지 $[R_xSiO_{(4-x)/2}]$ 에 대한 출발 물질이 첨가되기 전 제1 출발 물질의 첨가 후에 추가의 교반과 함께 바람직하게 5 분 내지 10 시간, 특히 바람직하게 30 분 내지 5 시간, 특히 30 분 내지 2 시간 동안 인큐베이션을 수행함을 의미한다. 이때, 액체 졸은 5 내지 100 °C, 특히 바람직하게 10 내지 80 °C, 특히 15 내지 40 °C 범위의 온도에서 바람직하게 유지된다. 산화물 출발 물질로서 $[SiO_{4/2}]$ 단위를 함유하는 금속 산화물을 기반으로 하는 콜로이드성 나노입자를 사용하는 것이

특히 선호된다. 순수 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 나노입자를 사용하는 것이 선호된다. 콜로이드성 나노입자를 사용하면 산화물 출발 물질이 이미 완전히 반응하여 콜로이드성 졸을 형성하는 것을 보장할 수 있으므로 특히 유리하다.

[0083] 방법의 바람직한 실시양태는 적어도 1 중량%, 더욱 바람직하게 적어도 25 중량%, 특히 바람직하게 적어도 50 중량% 및 특히 적어도 80 중량%의 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 출발 물질을 나중에서야 졸 제조 단계(단계 i)에 이미 초기 충전된 출발 물질에 첨가하는 단계를 포함한다. 특히 바람직한 실시양태에서, $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 출발 물질의 총량을 나중에서야 졸에 첨가한다. 콜로이드성 나노입자는 바람직하게 콜로이드성 용액으로 사용된다.

[0084] $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 비율(산화물 단위와 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 합계를 기초로 함)은 1 내지 99 mol%, 바람직하게 1 내지 50 mol%, 특히 바람직하게 1 내지 20 mol% 및 특히 1 내지 10 mol% 범위이다. 일반적으로, 졸 내의 고체 함량, 즉, 산화물 단위와 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 함량은 3 내지 30 중량%, 바람직하게 5 내지 20 중량%, 특히 바람직하게 8 내지 15 중량% 범위이다.

[0085] 특히 바람직한 실시양태에서, $[\text{SiO}_{4/2}]$ 입자 및 산을 반응 용기 내에 위치시키고 포타슘 메틸실리코네이트 용액과 반응시키며, 그 결과 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 입자가 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 겔에 의해 피복된다. 여기에서 알칼리성 포타슘 메틸실리코네이트 용액은 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위에 대한 출발 물질로서 및 또한 겔 형성을 개시하기 위한 염기로서 양자 모두 작용한다. 그러나, $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위에 대해 상기-기재한 모든 출발 물질을 사용하는 것이 일반적으로 가능하다. 졸 제조 중에 반응 혼합물을 임의로 냉각시킬 수 있다. pH를 높이고/높이거나 온도를 올리는 것과 같이 당업자에게 공지된 방법으로 겔 형성을 수행한다.

[0086] 또한, 열전도성을 감소시키기 위해 당업자에게 공지된 첨가제, 예컨대 IR 유백제를 졸에 첨가할 수 있다. 마찬가지로, 기계적 안정성을 증가시키기 위해 코팅되고/되거나 코팅되지 않은 섬유를 첨가할 수 있다. 섬유 물질로서, 무기 섬유, 예를 들어, 유리 섬유 또는 광섬유, 유기 섬유, 예를 들어, 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유, 나일론 섬유 또는 식물성 섬유, 및 또한 그의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0087] 방법의 추가 특징은 졸로부터 겔이 형성된다는 것이다. 겔 형성은 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 형성을 위한 출발 물질을 졸에 첨가하는 중 또는 첨가 후에 일어날 수 있다. 즉, 항목 ii 및 iii이 필수적으로 연속적인 단계일 필요는 없고; iii은 또한 ii 중에도 수행될 수 있다.

[0088] pH 4 내지 10, 특히 바람직하게 5 내지 9, 특히 6 내지 8이 겔 형성을 위해 바람직하게 설정된다. 이 목적을 위해, 일반적으로 당업자에게 공지된 모든 염기, 예를 들어, NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, 실리케이트 또는 실리코네이트를 사용할 수 있으며, NH_4OH (암모니아), 물유리 또는 알칼리금속 메틸실리코네이트를 사용하는 것이 선호된다. 특히 바람직한 실시양태에서, 포타슘 메틸실리코네이트를 염기로 사용한다. 겔 형성의 가속화가 또한 온도 증가에 의해 달성될 수 있다. 일반적으로 겔 형성은 0 °C 내지 존재하는 용매의 비등점 범위, 바람직하게 15 내지 80 °C 범위의 온도에서 수행된다. 바람직한 실시양태에서, 졸은 단계 ii), 즉, $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 피복되는 중에 겔로 변환된다. 대안적인 바람직한 실시양태에서, 졸은 단계 ii)에 뒤따르는 단계, 즉, $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 피복된 후에 겔로 변환된다.

[0089] 겔 형성 후, 마찬가지로 pH 조절 및 가열과 같은 공지 방법에 의해 가속화될 수 있는 숙성을 수행할 수 있다. 본 발명의 목적상, 숙성은 5 내지 100 °C 범위, 바람직하게 50 내지 80 °C 범위 및 특히 60 °C의 온도, 및 4-11, 바람직하게 7-10 및 특히 8-9의 pH에서 정해진 시간(숙성 시간)동안 겔을 인큐베이션함을 의미한다. 숙성 시간은 실릴화를 위해 이용가능한 표면 상의 축합성 OH 기의 매우 완전한 축합에 대해 임계적이다. 여기에는 여러 날이 필요할 수 있다. 숙성 시간은 바람직하게 30 분 내지 1 주, 특히 바람직하게 1 시간 내지 3 일, 특히 3 내지 48 시간 범위이다. 예를 들어, 전해질을 제거하거나 기공 액체를 교체하기 위하여, 형성된 리오겔을 임의의 숙성이 수행되기 전, 중 또는 후에 물, 극성 또는 비극성 유기 용매 또는 그의 혼합물로 세척할 수 있다. 리오겔은 또한 용매 또는 활성 화합물 용액에 의해 로딩될 수 있으며 이는 용매 교환 단계를 통한 리오겔의 추가 이용에 유리하다. 예를 들어, 이는 리오겔을 화장품 응용에 이용하는 것과 관련이 있다.

[0090] 겔은 이후에 임의로 표면-개질된다. 바람직한 표면 개질은 실릴화이다. 실릴화제로서, 당업자에게 공지된 모든 실릴화제, 예를 들어, 실란, 클로로실란, 알콕시실란, 실록산, 실라놀, 실라잔 및 언급된 실릴화제의 혼합물 또는 가수분해 또는 해리 산물을 사용할 수 있다. 일작용성 단위의 형성으로 이어지는 실릴화제를 사용하는 것이 특히 선호된다. 이는 본 바람직한 실시양태에서 겔이 표면 개질에 의해 일작용성 단위로 피복됨을

의미한다. 상기 언급된 정의는 일작용성 단위에 적용된다. 유형 R_3SiCl , R_3SiOH , R_3SiOR , R_3SiH , $R_3Si-O-SiR_3$, $R_3Si-NH-SiR_3$ (여기에서 R은 상기 정의된 바와 같음) 화합물을 사용하는 것이 선호된다. 트리메틸클로로실란 및/또는 헥사메틸디실록산을 사용하는 것이 특히 선호된다. 개시제, 예컨대 무기산, 바람직하게 염산이 또한 실릴화 반응의 초기에 임의로 첨가된다. 표면 개질 공정 시간은 바람직하게 12 시간 미만, 더욱 바람직하게 15 분 내지 3 시간, 특히 15 분 내지 2 시간 및 특히 바람직하게 15 내지 60 분 범위이다. 반응은 바람직하게 50 내지 90 °C, 특히 바람직하게 60 내지 80 °C 범위로 수행한다. 또한, 보조제, 예컨대 상 혼화제가 표면 개질 중에 임의로 존재할 수 있다.

[0091] 본 특허 출원의 목적상, 상 혼화제는 물-풍부 상 및 유기상 양자 모두에서 주목할만한 용해도를 나타내므로 2 가지 실질적으로 비혼화성의 상 사이에 물질 전달을 가속화하는 극성 화합물 또는 이런 유형의 다양한 화합물의 혼합물이다.

[0092] 적합한 상 혼화제는 극성 유기 화합물 또는 그의 혼합물이며, 예를 들어, 다음과 같다:

[0093] - 특히 화학식 $R-OH$ 의 알콜(여기에서 R은 라디칼 R에 대해 상기 정의된 바와 같음)(예: 메탄올, 에탄올, 이소프로판올)

[0094] - 특히 화학식 $R^1R^2C=O$ 의 케톤(여기에서 R^1 및 R^2 는 동일하거나 또는 상이하며 라디칼 R에 대해 상기 정의된 바와 같음)(예: 아세톤 ($CH_3)_2C=O$)

[0095] - 특히 화학식 R^1OR^2 의 에테르(여기에서 R^1 및 R^2 는 동일하거나 또는 상이하며 라디칼 R에 대해 상기 정의된 바와 같음)(예: 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란, 디메톡시에탄)

[0096] - 특히 화학식 R^1COOR^2 의 에스테르(여기에서 R^1 및 R^2 는 동일하거나 또는 상이하며 라디칼 R에 대해 상기 정의된 바와 같음)(예: 에틸 아세테이트), 및

[0097] - 계면-활성 물질, 예컨대 계면활성제.

[0098] 본 발명의 목적상, 계면-활성 물질은 그들의 구조 때문에 계면 장력(=표면 장력)을 감소시킴으로써, 예를 들어, 젖어드는걸 가능케하는 방식으로 2개 상 사이의 계면에 배열하는 유기 화합물을 지칭한다. 표면 장력을 감소시킴으로써 이들은 유화액의 형성을 통해 2개 상의 혼합을 증진시킬 수 있다. 이들의 화학적 조성 및 용도에 따라, 계면-활성 물질은 습윤제, 세제(계면활성제, 비누) 또는 유화제로서 지칭된다.

[0099] 일반적으로 물질은 물을 강하게 끌어당기는 친수성("호수성(water-loving)")기와 물 분자를 약하게만 끌어당기는 친유성("호유성(fat-loving)") (소수성) 탄화수소기를 각각 함유한다.

[0100] 이어서, 겔은 임의로 세척될 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 제조되는 겔을 건조시키는 것이 선호된다. 일반적으로 건조는 초임계(supercritical) 범위 또는 미임계(subcritical) 범위에서 수행될 수 있다. 건조는 임계점 미만, 바람직하게 -30 내지 200 °C, 특히 바람직하게 0 내지 150 °C의 온도, 및 바람직하게 0.001 내지 20 bar, 특히 바람직하게 0.01 내지 5 bar, 특히 0.01 내지 2 bar의 압력에서 바람직하게 이루어진다. 건조는 방열, 대류 및/또는 접촉 건조에 의해 수행될 수 있다. 건조는 바람직하게 겔이 0.1 중량% 미만의 잔류 용매 함량을 나타낼 때까지 수행된다.

[0101] 본 발명의 겔은 화장품, 의료 또는 크로마토그래피 응용에 있어서, 또는 촉매 또는 촉매 지지체로서 바람직하게 사용된다. 겔이 에어로겔인 경우, 이들은 바람직하게 단열 및/또는 방음에서의 응용에 사용된다.

[0102] 본 발명의 겔이 에어로겔인 경우, 본 발명의 겔은 당업자에게 공지된 단열 사용형으로, 예를 들어, 무기 회반죽 및 렌더 시스템에서의 구성요소로서, 임의로 적합한 유기 및/또는 무기 결합제 시스템과 조합하여, 단열재로서 직접 사용될 수 있거나 중공형 빌딩 블록을 위한 충전제, 또는 즉시사용형 매트로서 사용될 수 있는 보드의 형태로 추가 가공 후 바람직하게 사용된다.

[0103] 본 발명의 겔이 에어로겔인 경우, 이들은 또한 방음재로서, 액체 및 기체 크로마토그래피에서의 고정상으로서, 화장품 응용을 위한 첨가제로서, 촉매 또는 촉매 지지체로서, 또는 매우 효과적인 흡착제 또는 흡수제로서, 또는 예를 들어 의료 부문에서의 활성 성분 지지체로서 사용될 수 있다. 본 발명의 에어로겔, 바람직하게 기능화된 표면(예: 비닐, 에폭시, 아미노프로필)을 갖는 것들도, 예를 들어, 중합체, 특히 고무, 탄성중합체의 기계적 특성을 설정하기 위한 첨가제로서 사용될 수 있다.

- [0104] 본 발명의 겔이 리오겔인 경우, 이들은 그중에서도 특히 화장품 응용, 연마재, 세정제 및 광택제 조성물용 분산액, 유화액, 페이스트 및 다른 제형에 채용될 수 있다.
- [0105] 도면은 이를 제한함이 없이 실시예에 의해 본 발명을 예시한다.
- [0106] 도 1: $[\text{SiO}_{4/2}]$ 단위(A=코어, 얇은색 중심)와 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위(B=셸, 흑색 외부 영역)로 구성된 입자간 연결(소결 브릿지)을 갖는 기존의 $[\text{SiO}_{4/2}]$ 겔 네트워크의 후속 개질의 도식적 묘사. 입자간 연결(C)이 개질 전에 형성되었기 때문에, 이들은 얇은 색으로 나타내었다.
- [0107] 도 2: $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진 겔 네트워크의 도식적 묘사. 전체적인 겔 네트워크, 즉, 코어(A), 셸 또는 외부 영역(B) 및 입자간 연결(C)은 모두 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위로 이루어진다.
- [0108] 도 3: $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 농도가 외부 및 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ -풍부 입자간 연결(소결 브릿지, C)를 향해 증가하는 일차 입자의 구배 구조의 도식적 묘사이며, 여기에서 얇은색 중심은 코어(A) 내에서 최대 농도를 나타내는 산화물 단위를 반영하고 내부에서 외부로 점점 짙어지는 채색은 내부에서는 낮고 외부로 갈수록 증가하는 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 단위의 농도를 반영한다. 소결 브릿지(C)는 일차 입자(B)의 외측 셸과 동일한 조성을 갖는다.
- [0109] 도 4: 개개 일차 입자의 산화물 코어(A, 얇은색 중심) 및 $[\text{R}_x\text{SiO}_{(4-x)/2}]$ 셸(B, 흑색 외측 영역) 및 입자간 연결(C, 소결 브릿지)을 갖는 개개 일차 입자의 코어-셸 구조의 도식적 묘사. 소결 브릿지는 셸과 동일한 조성을 가지므로, 이들은 흑색으로 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0110] **실시예**
- [0111] 실시예는 본 발명의 범위를 제한함이 없이 이를 더욱 구체적으로 예시한다.
- [0112] **분석법:**
- [0113] 밀도 결정
- [0114] 비중측정법에 의해 에어로겔 조각의 밀도를 결정하였다. 이 목적을 위해, 에어로겔 조각을 분석 저울에서 칭량하고(m_1), 부피를 결정하기 위해 실온에서 25 ml 비중계(pycnometer)(Blaubrand로부터의 DIN ISO 3507에 따른 게이-뤼삭(Gay-Lussac) 유리 비중계)에서 물의 배수량을 측정하였다. 이 목적을 위해, 분석 저울에서 하기 질량을 결정하였다:
- [0115] m_2 : 증류수로 채운 비중계의 질량
- [0116] m_3 : 에어로겔 조각 및 증류수로 채운 비중계의 질량
- [0117] 에어로겔 조각의 부피(V_1)는 배수된 물의 부피(V_2)에 상응한다. 에어로겔 조각의 부피와 밀도를 하기 식에 따라 계산하였다:
- [0118] $V_1 = V_2 = \rho_w * (m_2 - (m_3 - m_1))$
- [0119] $\rho_{\text{에어로겔}} = m_1 / V_1$
- [0120] 여기에서 ρ_w 는 실온에서 물의 밀도(0.998 g/cm³)이다.
- [0121] 비중계를 에어로겔 조각과 물로 채우는 경우, 공기 거품이 포함되지 않도록 주의하였다. 에어로겔 시료의 고소수성으로 인해, 시료 기공 내로 물이 침투하는 것이 배제되었다. 대조군으로서, 측정 후 칭량을 재개하여 에어로겔 조각의 무게를 확인하였다.
- [0122] BET 표면적의 결정
- [0123] 에어로겔의 비표면적을 BET 법에 의해 DIN 9277/66131 및 9277/66132에 따라 결정하였다.
- [0124] 탄소 함량의 결정

- [0125] 시료의 탄소 함량(C 함량)을 Leco CS 230 분석기에서 결정하였다. 산소 스트림에서 시료의 고주파 연소에 의해 분석을 수행하였다. 비분산 적외선 검출기에 의해 검출하였다.
- [0126] pH의 결정
- [0127] pH 측정기(Mettler Toledo, Seven Multi; electrode: In Lab Science)를 사용하여 pH를 결정하였다.
- [0128] TMS 기에 의한 피복도의 계산
- [0129] 표면 개질 후 TMS 기에 의한 피복을 하기 식을 이용하여 제EP 0 948 395 B1호와 유사한 방법으로 계산하였다:
- [0130]
$$\text{피복도} = ([C_{\text{TMS 존제}}] - [C_{\text{TMS 부제}}]) / (\text{BET}) * K; \text{단위: } [\text{nm}^{-2}]$$
- [0131]
$$K = 6.022 * 1023 / 100 * 12 * 3 * 1018 = 167.28; \text{단위: } [\text{g}^{-1}]$$
- [0132] $[C_{\text{TMS 존제}}]$: 표면 개질 후 C 함량, 중량%
- [0133] $[C_{\text{TMS 부제}}]$: 표면 개질 전 C 함량, 중량%
- [0134] $[\text{BET}]$: BET 표면적; 단위: $[\text{m}^2/\text{g}]$
- [0135] $\Delta C [\text{중량}\%] = C_{\text{TMS 존제}} [\text{중량}\%] - C_{\text{TMS 부제}} [\text{중량}\%]$
- [0136] **실시예:**
- [0137] **원료:**
- [0138] 물유리(시그마-알드리치(Sigma-Aldrich): SiO₂ 함량: 26.5 중량%, Na₂O 함량: 10.6 중량%)
- [0139] 포타슘 메틸실리코네이트(와커 케미 아게(Wacker Chemie AG)로부터의 SILRES® BS 16: 34 중량%의 활성 화합물과 20 중량%의 K₂O를 함유하는 수용액)
- [0140] SiO₂ 나노졸(악조 노벨(Akzo Nobel)로부터의 Bindzil 17/750: SiO₂ 함량: 15 중량%, 제조자에 따른 평균 입경: 4 nm, pH 10.5)
- [0141] 헥사메틸디실록산(와커 케미 아게로부터의 AK 0.65)
- [0142] 트리메틸클로로실란(와커 케미 아게로부터의 SILAN M3)
- [0143] 메틸트리메톡시실란(시그마-알드리치, 등급: 98%)
- [0144] 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(시그마-알드리치)
- [0145] 별도로 표시되어 있지 않으면, 추가의 모든 실험실 시약들은 시그마-알드리치로부터 구입하였다.
- [0146] **실시예 1: 물유리 및 포타슘 메틸실리코네이트로부터 에어로겔의 제조(포타슘 메틸실리코네이트의 순차적인 첨가)**
- [0147] 유리 비이커에서, 55.5 g의 물과 55.5 g의 물유리를 혼합하고 얼음조에서 10 °C로 냉각시켰다. 두 번째 유리 비이커에서, 55.5 g의 물과 55.5 g의 포타슘 메틸실리코네이트를 혼합하고 얼음조에서 10 °C로 냉각시켰다. 200 g의 염산(7.5 중량%)을 스크류 캡 병 안에 위치시키고, 얼음조에서 10 °C 미만으로 냉각시키고, 자석 교반기를 이용하여 500 rpm으로 교반하였다.
- [0148] 냉각된 물유리 용액을 적하 깔때기를 통해 교반하면서 염산 용액에 서서히 첨가하였다. 도입 중에, 적하 속도를 느리게 하여 온도가 10 °C를 초과하여 상승하지 않도록 주의하였다. 첨가 후, 반응 혼합물을 추가로 2 시간 동안 실온에서 교반하고 제2 구성요소를 첨가하기 전에 얼음조에서 10 °C 미만으로 다시 냉각시켰다. 계속하여 마찬가지로 얼음조에서 10 °C 미만으로 냉각시킨 포타슘 메틸실리코네이트 용액을 교반하면서 적하 깔때기를 통해 서서히 첨가하면서, 도입 중의 온도가 10 °C를 초과하여 상승하지 않도록 하였다. 그 후, 교반을 중단하고 졸을 실온으로 가온하였으며, 그 결과 리오겔을 형성하기 위한 겔 형성이 일어났다.
- [0149] 숙성을 위해, 얻어진 리오겔을 건조로 내의 폐쇄 용기에서 60 °C에서 3 시간 동안 인큐베이션하였다. 그 후, 5

mm 보다 작은 조각을 얻기 위해 5 mm의 메쉬 개구를 갖는 체를 통해 겔을 압박하였다.

[0150] 염을 제거하기 위해, 60 °C의 온도를 나타내는 약 알칼리수에서 겔 조각을 각 경우에 24 시간 동안 5 회 인큐베이션하였다(겔 100 g 당 물 300 ml). 약 알칼리성은 NaOH를 사용하여 물을 pH 8.5로 맞추었음을 의미한다. 각각 24 시간 후에 경사분리에 의해 물을 분리한 다음 신선한 약 알칼리수로 교체하였다.

[0151] 표면 개질 전의 C 함량을 결정하기 위하여, 얻어진 수분 리오겔 10 g의 시료를 건조로에서 일정한 무게가 되도록 180 °C에서 건조시켰으며, 이어서 상기 기재한 바와 같이 분석하였다.

[0152] 동시에, 표면 개질 전에 얻어진 수분 겔 100 g을 에탄올/물 혼합물 200 ml(에탄올 50 중량%)로 피복하고 폐쇄 용기 내에서 16 시간 동안 실온에서 인큐베이션하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Buechner funnel; Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔을 분리하였다. 표면 개질을 위해, 얻어진 겔 조각을 폐쇄된 스크류-캡 병 내에서 200 ml의 헥사메틸디실록산 및 10.0 g의 트리메틸클로로실란과 혼합하고, 건조로에서 16 시간 동안 60 °C에서 인큐베이션하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔 조각을 분리하고, 진공 건조로(10 mbar, 120 °C)에서 감압하에 일정한 무게가 되도록 건조시켜 에어로겔을 얻은 다음 이를 상기-기재한 방법에 의해 분석하였다.

[0153] 첫 번째 실시예의 특정 분석 데이터:

[0154] 밀도: 0.10 g/cm³

[0155] BET: 587 m²/g

[0156] 표면 개질 전 C 함량: 9.2 중량%

[0157] 표면 개질 후 C 함량: 11.7 중량%

[0158] TMS 기에 의한 피복: 0.71 nm⁻²

[0159] **실시예 2: 빈드질(Bindzil) 17/750 및 포타슘 메틸실리코네이트로부터 에어로겔의 제조**

[0160] 폐쇄성 유리병에서, 4.8 g의 HCl 용액(32 중량%)과 34 g의 물로 구성되고 0 °C로 냉각시킨 용액에 56.6 g의 SiO₂ 나노졸을 교반하면서 가하였다. 이어서, 7.6 g의 포타슘 메틸실리코네이트를 10 분 동안 가하면서 0 °C로 냉각시켜 pH 8이 되도록 하였다. 이어서 시료를 실온으로 가온한 결과 겔 형성이 시작되었고, 이는 45 분 이내에 완결되었다. 얻어진 리오겔(이는 이 경우에 하이드로겔임)을 60 °C에서 48 시간 동안 인큐베이션하여 숙성시키고, 이어서 실시예 1에 기재된 바와 같이 5 mm 보다 작은 조각으로 부수고, 전체 겔 조각을 2 부분으로 나누었다.

[0161] 표면 개질 전의 C 함량을 결정하기 위하여, 겔 조각의 첫 번째 부분(약 50 g)을 물로 세척하고, 120 °C 및 10 mbar에서 일정한 무게가 되도록 고체를 건조시키고, 이어서 상기 기재한 바와 같이 분석하였다.

[0162] 겔 조각의 두 번째 부분(약 50 g)을 100 ml의 헥사메틸디실록산으로 피복하였다. 10 g의 HCl(32%)과 10 g의 에탄올을 상 혼화제로 첨가하여 80 °C에서 16 시간 동안 하이드로겔을 실릴화하고, 수성 상을 기공으로부터 배수하였다. 수성 상을 분리하고 얻어진 소수성 리오겔을 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하고 120 °C, 10 mbar에서 일정한 무게가 되도록 건조시켜 에어로겔을 얻은 다음 이를 상기-기재한 방법을 이용하여 분석하였다.

[0163] 두 번째 실시예의 특정 분석 데이터:

[0164] 밀도: 0.11 g/cm³

[0165] BET: 300 m²/g

[0166] 표면 개질 전 C 함량: 3.6 중량%

[0167] 표면 개질 후 C 함량: 3.8 중량%

[0168] TMS 기에 의한 피복: 0.11 nm⁻²

[0169] **비교 실시예 1: 순수 SiO₂로부터의 겔 형성**

- [0170] (제EP 0 948 395 B1호에 기초한 방법)
- [0171] 유리 비이커에서, 150 g의 물과 150 g의 물유리를 혼합하고 얼음조에서 10 °C로 냉각시켰다. 200 g의 염산(7.5 중량%)을 스크류 캡 병 안에 위치시키고, 얼음조에서 10 °C 미만으로 냉각시키고, 자석 교반기를 이용하여 500 rpm으로 교반하였다.
- [0172] 냉각된 물유리 용액을 적하 깔때기를 통해 교반하면서 염산 용액에 서서히 첨가하였다. 도입 중에, 온도가 10 °C를 초과하여 상승하지 않도록 주의하였다. pH 5.2에서, 첨가를 중단하고 반응 혼합물을 실온으로 가온한 결과 겔 형성이 일어났다. 숙성을 위해, 얻어진 리오겔을 건조로 내의 폐쇄 용기에서 60 °C에서 3 시간 동안 인큐베이션하였다. 그 후, 5 mm 보다 작은 조각을 얻기 위해 5 mm의 메쉬 개구를 갖는 체를 통해 겔을 압박하였다. 염을 제거하기 위해, 60 °C의 온도를 나타내는 약 알칼리수에서 겔 조각을 각 경우에 24 시간 동안 5 회 인큐베이션하였다(겔 100 g 당 물 300 mL). 이 목적을 위해 NaOH를 사용하여 물의 pH를 8.5로 맞추었다. 각각 24 시간 후에 경사분리에 의해 물을 분리한 다음 신선한 약 알칼리수로 교체하였다.
- [0173] 표면 개질 전의 C 함량을 결정하기 위하여, 얻어진 수분 겔 10 g을 건조로에서 일정한 무게가 되도록 180 °C에서 건조시켰으며, 이어서 상기 기재한 바와 같이 분석하였다.
- [0174] 표면 개질 전에, 얻어진 수분 겔 100 g을 에탄올/물 혼합물 200 mL(에탄올 50 중량%)로 피복하고 폐쇄 용기 내에서 16 시간 동안 실온에서 인큐베이션하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔을 분리하였다. 표면 개질을 위해, 얻어진 겔 조각을 폐쇄된 스크류-캡 병 내에서 200 mL의 헥사메틸디실록산 및 10.0 g의 트리메틸클로로실란과 혼합하고, 진탕하고, 건조로에서 16 시간 동안 60 °C에서 인큐베이션하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔 조각을 분리하고, 진공 건조로(10 mbar, 120 °C)에서 감압하에 일정한 무게가 되도록 건조시켜 에어로겔을 얻은 다음 이를 표시된 방법에 의해 분석하였다.
- [0175] 첫 번째 비교 실시예의 특정 분석 데이터:
- [0176] 밀도: 0.20 g/cm³
- [0177] BET: 521 m²/g
- [0178] 표면 개질 전 C 함량: < 0.1 중량%
- [0179] 표면 개질 후 C 함량: 8.4 중량%
- [0180] TMS 기에 의한 피복: 2.70 nm⁻²
- [0181] **비교 실시예 2: 물유리 및 포타슘 메틸실리코네이트로부터의 겔 형성(공축합에 의한)**
- [0182] 유리 비이커에서, 150.0 g의 물, 75.0 g의 물유리 및 75.0 g의 포타슘 메틸실리코네이트를 혼합하고 얼음조에서 10 °C로 냉각시켰다. 200 g의 염산(7.5 중량%)을 스크류 캡 병 안에 위치시키고, 얼음조에서 10 °C 미만으로 냉각시키고, 자석 교반기를 이용하여 500 rpm으로 교반하였다.
- [0183] 냉각된 물유리-포타슘 메틸실리코네이트 용액을 적하 깔때기를 통해 교반하면서 염산 용액에 서서히 첨가하였다. 도입 중에, 온도가 10 °C를 초과하여 상승하지 않도록 주의하였다. pH 5.3에서, 첨가를 중단하고 반응 혼합물을 실온으로 가온한 결과 겔 형성이 일어났다. 숙성을 위해, 얻어진 겔을 건조로 내의 폐쇄 용기에서 60 °C에서 3 시간 동안 인큐베이션하였다. 그 후, 5 mm 보다 작은 조각을 얻기 위해 5 mm의 메쉬 개구를 갖는 체를 통해 겔을 압박하였다. 염을 제거하기 위해, 60 °C의 온도를 나타내는 약 알칼리수에서 겔 조각을 각 경우에 24 시간 동안 5 회 인큐베이션하였다(겔 100 g 당 물 300 mL). 이 목적을 위해 NaOH를 사용하여 물의 pH를 8.5로 맞추었다. 각각 24 시간 후에 경사분리에 의해 물을 분리한 다음 신선한 약 알칼리수로 교체하였다.
- [0184] 표면 개질 전의 C 함량을 결정하기 위하여, 얻어진 수분 겔 10 g을 건조로에서 일정한 무게가 되도록 180 °C에서 건조시켰으며, 이어서 상기 기재한 바와 같이 분석하였다.
- [0185] 표면 개질 전에, 얻어진 수분 겔 100 g을 에탄올/물 혼합물 200 mL(에탄올 50 중량%)로 피복하고 폐쇄 용기 내에서 16 시간 동안 실온에서 인큐베이션하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔을 분리하였다. 표면 개질을 위해, 얻어진 겔 조각을 폐쇄된 스크류-캡 병 내에서 200 mL의 헥사메틸디실록산 및 10.0 g의 트리메틸클로로실란과 혼합하고, 진탕하고, 건조로에서 16 시간 동안 60 °C에서 인

큐베이션하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔 조각을 분리하고, 진공 건조로(10 mbar, 120 °C)에서 감압하에 일정한 무게가 되도록 건조시켜 에어로겔을 얻은 다음 이를 표시된 방법을 이용하여 분석하였다.

[0186] 두 번째 비교 실시예의 특정 분석 데이터:

[0187] 밀도: 0.11 g/cm³

[0188] BET: 644 m²/g

[0189] 표면 개질 전 C 함량: 8.7 중량%

[0190] 표면 개질 후 C 함량: 14.8 중량%

[0191] TMS 기에 의한 피복: 1.57 nm⁻²

[0192] **비교 실시예 3: [(CH₃)SiO_{3/2}]로부터의 겔 형성**

[0193] (문헌[Shan Yun et. al., RSC Adv., 2014, 4, 4535-4542]의 방법을 기초로 함)

[0194] 315 g의 물과 3.0 g의 세틸트리메틸암모늄 브로마이드(시그마-알드리치)를 스크류-캡 병 내에 위치시키고, 교반하면서(자석 교반기, 500 rpm) 81.8 g의 메틸트리메톡시실란과 혼합하고 실온에서 20 분간 교반하였다. 이어서 3.0 ml의 암모니아 용액(1.0 M)을 교반하면서 가하고, 혼합물을 추가로 1 분간 교반하고, 교반기를 제거하면 겔 형성이 시작되었다. 숙성을 위해, 얻어진 겔을 건조로 내의 폐쇄 용기에서 16 시간 동안 60 °C에서 인큐베이션하였다.

[0195] 그 후, 5 mm 보다 작은 조각을 얻기 위해 5 mm의 메쉬 개구를 갖는 체를 통해 겔을 압박하였다. 사용된 세틸트리메틸암모늄 브로마이드와 기공 내의 물을 제거하기 위해, 폐쇄 용기 내의 50 °C로 가열된 에탄올에서 먼저 겔 조각을 각 경우에 50 °C에서 24 시간 동안 3 회 인큐베이션하였다(겔 100 g 당 에탄올 300 ml). 각각 24 시간 후에 경사분리에 의해 에탄올을 분리한 다음 50 °C로 가열된 신선한 에탄올에 의해 교체하였다. 이어서 폐쇄 용기 내의 50 °C로 가열된 n-헥산에서 겔 조각을 각 경우에 24 시간 동안 3회 인큐베이션하였다(겔 100 g 당 n-헥산 300 ml). 각각 24 시간 후에 경사분리에 의해 n-헥산을 분리한 다음 50 °C로 가열된 신선한 n-헥산에 의해 교체하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔 조각을 분리하였다.

[0196] 표면 개질 전의 C 함량을 결정하기 위하여, 얻어진 겔 10 g을 진공 건조로(10 mbar, 120 °C)에서 감압하에 일정한 무게가 되도록 건조시킨 후, 상기 기재한 바와 같이 분석하였다.

[0197] 표면 개질을 위해, 얻어진 겔 조각 50.0 g을 폐쇄된 스크류-캡 병 내에서 250 ml의 n-헥산 및 5.0 g의 트리메틸클로로실란과 혼합하고, 진탕하고, 건조로에서 24 시간 동안 50 °C에서 인큐베이션하였다. 이어서 부흐너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하여 겔 조각을 분리하고, 각 경우에 250 ml의 n-헥산으로 2회 세척하고, 진공 건조로(10 mbar, 120 °C)에서 감압하에 일정한 무게가 되도록 건조시켜 에어로겔을 얻은 다음 이를 표시된 방법을 이용하여 분석하였다.

[0198] 세 번째 비교 실시예의 특정 분석 데이터:

[0199] 밀도: 0.25 g/cm³

[0200] BET: 615 m²/g

[0201] 표면 개질 전 C 함량: 18.0 중량%

[0202] 표면 개질 후 C 함량: 18.8 중량%

[0203] TMS 기에 의한 피복: 0.22 nm⁻²

[0204] **실시예 3: 빈드겔 17/750, 메틸트리에톡시실란 및 디메틸디에톡시실란으로부터 에어로겔의 제조**

[0205] 폐쇄성 유리병에서, 3.2 g의 HCl 용액(32 중량%)과 22.6 g의 물로 구성되고 0 °C로 냉각시킨 용액에 120 g의 SiO₂ 나노졸을 교반하면서 가하고, pH 2.5로 맞추었다. 이어서, 15.2 g의 메틸트리에톡시실란과 6.3 g의 디메틸디에톡시실란의 혼합물을 10 분 동안 가하면서 0 °C로 냉각시키고 혼합물을 약 30 분간 교반하였다. 이어서

암모니아 용액(1 M)을 이용하여 pH 8로 맞추었다. 이어서 시료를 실온으로 가온한 결과 겔 형성이 시작되었고, 이는 45 분 이내에 완결되었다. 얻어진 리오겔을 60 ℃에서 48 시간 동안 인큐베이션하여 숙성시키고, 이어서 실시예 1에 기재된 바와 같이 5 mm 보다 작은 조각으로 부수고, 전체 겔 조각을 2 부분으로 나누었다.

[0206] 표면 개질 전의 C 함량을 결정하기 위하여, 겔 조각의 첫 번째 부분(약 50 g)을 물로 세척하고, 120 ℃ 및 10 mbar에서 일정한 무게가 되도록 고체를 건조시키고, 이어서 상기 기재한 바와 같이 분석하였다.

[0207] 겔 조각의 두 번째 부분(약 50 g)을 100 ml의 헥사메틸디실록산으로 피복하였다. 10 g의 HCl(32%)과 10 g의 에탄올을 상 혼화제로 첨가하여 70 ℃에서 16 시간 동안 하이드로겔을 실릴화하고, 수성 상을 기공으로부터 배수하였다. 수성 상을 분리하고 얻어진 소수성 리오겔을 부호너 깔때기(Whatman® 필터, 125 mm, 등급 40)로 여과하고 120 ℃, 10 mbar에서 일정한 무게가 되도록 건조시켜 에어로겔을 얻은 다음 이를 상기-기재한 방법을 이용하여 분석하였다.

[0208] 세 번째 실시예의 특정 분석 데이터:

[0209] 밀도: 0.16 g/cm³

[0210] BET: 360 m²/g

[0211] 표면 개질 전 C 함량: 7.7 중량%

[0212] 표면 개질 후 C 함량: 9.2 중량%

[0213] TMS 기에 의한 피복: 0.69 nm⁻²

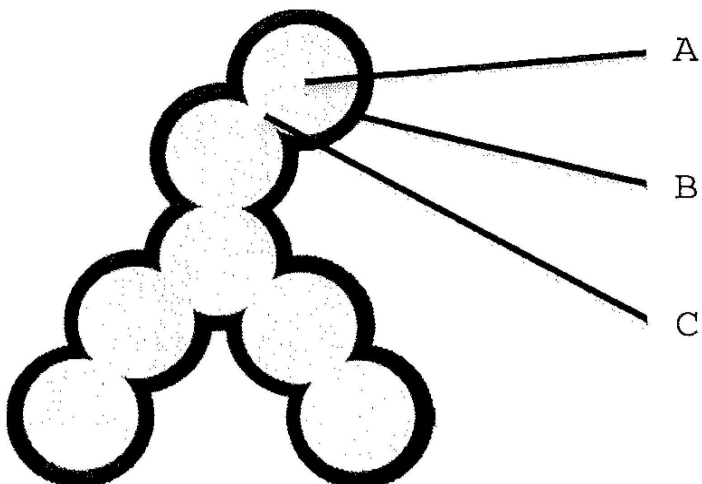
표 1

[0214] 모든 실시예의 특정 분석 데이터의 개요

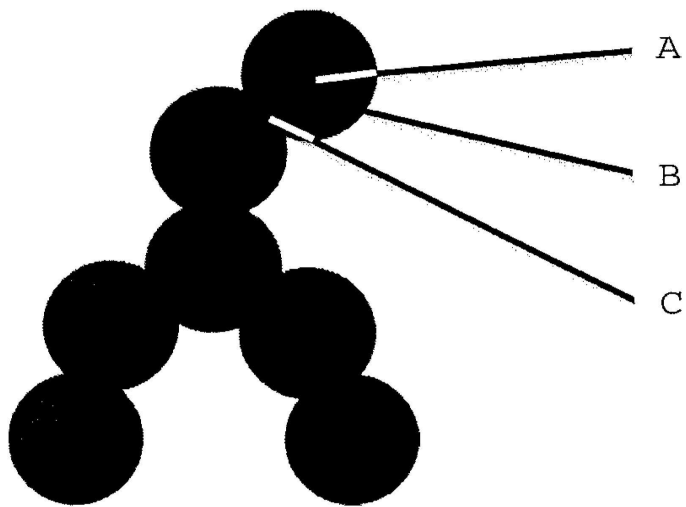
실시예	밀도 [g/cm ³]	C _{TMS} 부재 [중량%]	C _{TMS} 존재 [중량%]	△C [중량%]	BET [m ² /g]	TMS 기에 의한 피 복도[nm ⁻²]
실시예 1	0.10	9.2	11.7	2.5	587	0.71
실시예 2	0.11	3.6	3.8	0.2	300	0.11
실시예 3	0.16	7.7	9.2	1.5	360	0.69
비교 실시예 1	0.20	< 0.1	8.4	8.4	521	2.70
비교 실시예 2	0.11	8.7	14.8	6.1	644	1.57
비교 실시예 3	0.25	18.0	18.8	0.8	615	0.22

도면

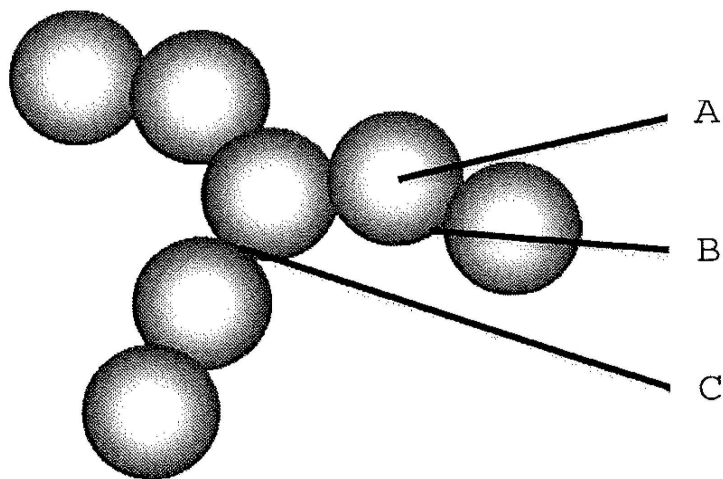
도면1



도면2



도면3



도면4

