

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4643823号
(P4643823)

(45) 発行日 平成23年3月2日(2011.3.2)

(24) 登録日 平成22年12月10日(2010.12.10)

(51) Int. Cl. F I
CO 1 B 33/16 (2006.01) CO 1 B 33/16
CO 1 B 33/159 (2006.01) CO 1 B 33/159

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2000-522045 (P2000-522045)	(73) 特許権者	391010758
(86) (22) 出願日	平成10年11月25日 (1998.11.25)		キャボット コーポレイション
(65) 公表番号	特表2001-524439 (P2001-524439A)		CABOT CORPORATION
(43) 公表日	平成13年12月4日 (2001.12.4)		アメリカ合衆国, マサチューセッツ 02
(86) 国際出願番号	PCT/EP1998/007591		210-2019, ボストン, トゥー シ
(87) 国際公開番号	W01999/026880		ーポート レーン, スイート 1300
(87) 国際公開日	平成11年6月3日 (1999.6.3)	(74) 代理人	100112335
審査請求日	平成17年11月25日 (2005.11.25)		弁理士 藤本 英介
(31) 優先権主張番号	197 52 456.7	(72) 発明者	シュワルツフェーゲル フリッツ
(32) 優先日	平成9年11月26日 (1997.11.26)		ドイツ国 フランクフルト D-6052
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		9 ローエンザレル ウェグ 32
前置審査		審査官	西山 義之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 四塩化ケイ素をベースとする有機的に修飾されたエーロゲルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機的に修飾されたエーロゲルの製造方法であって、

a) 四塩化ケイ素と水との直接反応によってヒドロゲルが得られ、該ヒドロゲルは少なくとも1つの溶媒に分散され、その液相が少なくとも50重量%の水を含み、

b) 工程 a) において得られたヒドロゲルが表面修飾され、これによって表面がシリル化されたヒドロゲルを得、

c) 工程 b) において得られた表面修飾されたゲルが乾燥されることを特徴とするエーロゲルの製造方法。

【請求項 2】

ゲル製造の前および/または最中に、乳白剤が添加されることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

【請求項 3】

ゲル製造の前および/または最中に、繊維が添加されることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

【請求項 4】

式 $R^1_{4-n}SiCl_n$ または $R^1_{4-n}Si(OR^2)_n$ (式中、 $n = 1 \sim 4$ であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立しており、互いに同一であっても異なっていてもよく、それぞれ水素原子、非反応性の有機の直鎖状、分枝状、または環状で飽和または不飽和の基、芳香族基またはヘテロ芳香族基である。) で表される少なくとも一のシランがシリル

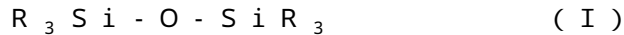
10

20

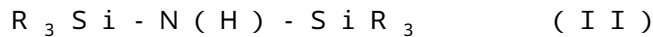
化媒質として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

【請求項 5】

次式 (I) で表されるジシロキサン



または次式 (II) で表されるジシラザン



(式中、R はそれぞれ独立しており、互いに同一であっても異なってもよく、それぞれ水素原子、非反応性の有機の直鎖状、分枝状、または環状で飽和または不飽和の基、芳香族基またはヘテロ芳香族基である。) が、シリル化剤として用いられることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

10

【請求項 6】

ヒドロゲルの細孔内の水の一部が、表面修飾のために用いられる媒質と反応して、水に不溶の化合物を生成することを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

【請求項 7】

ヒドロゲルの外表面が、表面修飾される前に乾燥されることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

【請求項 8】

工程 a) において得られたヒドロゲルが、細孔内に含まれる水を予め有機溶媒または CO₂ に交換することなく表面修飾され、該表面修飾されたゲルが工程 c) の前にシリル化剤によって洗浄されることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

20

【請求項 9】

工程 c) において、表面修飾されたゲルが亜臨界乾燥されることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

【請求項 10】

工程 a) において得られたゲルが、シリル化の前に、縮合物を生成することができる式 $R^{1}_{4-n}Si(OR^2)_n$ (式中、 $n = 2 \sim 4$ であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立しており、水素原子、直鎖状または分枝状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基、シクロヘキシル基またはフェニル基である。) のオルトケイ酸塩溶液との反応または水性ケイ酸のエーロゲル溶液との反応に付されることを特徴とする請求項 1 に記載のエーロゲルの製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、四塩化ケイ素をベースとする有機的に修飾されたエーロゲルの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

エーロゲル、特に多孔度が約 60 % を越え、密度が 0.6 g / cu. cm 未満のエーロゲルは、非常に低い熱伝導率を示し、したがってたとえば EP - A - 0 171 122 号公報に記載されているように断熱材料として使用される。

【0003】

エーロゲルは広義には、すなわち「分散剤としての空気を有するゲル」という意味においては、適切なゲルを乾燥させることによって製造される。この意味において、「エーロゲル」という用語は、狭義にはキセロゲルおよびリオゲルを包含する。これに関して、乾燥したゲルは、ゲル中の流体が臨界温度以上の温度および臨界圧力を越える圧力において除去されている場合に、狭義にはエーロゲルであると言える。一方で、ゲルの流体が、たとえば流体 - 水蒸気界面の形成などによって、亜臨界除去されている場合、生成されるゲルはしばしばキセロゲルと呼ばれる。

40

【0004】

本発明においてエーロゲルという用語を用いる場合、この用語は広義でのエーロゲル、すなわち「分散剤としてのゲルを有する空気」を意味する。

50

【0005】

さらに、エーロゲルはゲル構造の性質によって基本的に無機エーロゲルと有機エーロゲルとに細分化することができる。無機エーロゲルは1931年にすでに知られている(S. S. Kistler, Nature 1931, 127, 741)。これらの最初のエーロゲルは水ガラスおよび酸を出発物質として製造された。この場合、水は得られた湿潤ゲル内の無機溶媒と交換され、その後このリオゲルを超臨界乾燥させていた。このようにして、たとえばUS-A-2 093 454に開示されるようにして、親水性エーロゲルが得られていた。

【0006】

現在までに、様々な無機エーロゲルが製造されてきた。たとえば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Li_2O 、 CeO_2 および V_2O_5 - エーロゲル、ならびにそれらの混合物が製造されてきた(H. D. Gesser, P. C. Goswami, Chem. Rev. 1989, 89, 765以下参照)。

10

【0007】

ケイ酸塩をベースとする無機エーロゲルは、通常は原料として水ガラスまたは酸のいずれかをベースとして製造される。

【0008】

出発物質が水ガラスである場合は、たとえばイオン交換樹脂の助けを借りてケイ酸エーロゲルを製造することができ、該ケイ酸エーロゲルは塩基を添加することにより SiO_2 ゲルに縮合重合される。水性の媒質を適当な有機溶媒に交換した後、次の段階において、得られたゲルを塩素含有シリル化媒質と反応させる。その反応性から、メチルクロロシラン($\text{Me}_{4-n}\text{SiCl}_n$, $n = 1$ から 3) をシリル化剤として使用することが同様に好ましい。結果として生成する表面がメチルアシル基によって修飾された SiO_2 ゲルは、同様に空気にさらすことにより有機溶媒を乾燥させることができる。上記の技術に基づく製造方法は、EP-0-658 513号公報に詳細に記載されている。

20

【0009】

US-A-3 015 645号公報においては、鉍酸を水ガラス溶液に加えることによってヒドロゲルが得られる。ヒドロゲルの形成後、ゲル中の水を有機溶媒に交換し、続いてアルキル化し、シリル化剤、好ましくはクロロアルキルシランを用いて亜臨界乾燥させる。

30

【0010】

塩素を含まないシリル化剤を用いることがDE-C-195 02 543に記載されている。この目的のために、たとえば上述の方法によって製造されたケイ酸塩のリオゲルが与えられ、塩素を含まないシリル化剤と反応させられる。この場合に用いられるシリル化剤は、好ましくはメチルイソプロペンオキシシラン($\text{Me}_{4-n}\text{Si}(\text{OC}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)_n$, $n = 1$ から 3) である。結果として生じる表面がメチルシリル基によって修飾された SiO_2 ゲルは、同様に空気にさらすことにより有機溶媒を乾燥させることができる。

【0011】

塩素を含まないシリル化剤を使用することにより、 HCl 形成の問題が事実上解決されるものの、使用される塩素を含まないシリル化剤はコストが高つく。

40

【0012】

WO95/06617号公報およびDE-A-195 41 279号公報は、疎水性の表面基を有するケイ酸エーロゲルの製造方法を開示している。

【0013】

WO95/06617号公報において、ケイ酸エーロゲルは、水ガラス溶液を $\text{pH} 7.5$ から 11 の酸と反応させ、生じたケイ酸ヒドロゲルを、該ヒドロゲルの pH 値を 7.5 から 11 に維持しながら、水または無機塩基の希釈水性溶液によって洗浄することによって実質的にイオン性成分から遊離させ、ヒドロゲル中に含まれる水性相をアルコールを用いて除去し、続いて得られたアルコゲルを超臨界乾燥させることによって得られる。

【0014】

50

DE - A - 195 41 279号公報においては、WO95/06617号公報中の記載と同様に、ケイ酸エーロゲルが製造され、続いて亜臨界乾燥される。

【0015】

しかしながら、いずれの方法においても、塩素を含むシリル化剤を使用するために、窒素を介して結合した疎水性表面基を有するエーロゲルが生じる。これらは含水雰囲気中において容易に除去することができる。したがって、上述のエーロゲルはほんの短時間だけ疎水性である。

【0016】

しかしながら、水ガラスを出発物質として用いた場合、NaClなどの副産物が生じ、プロセスに一般的にかなりの費用がかかるという欠点がある。

10

【0017】

ケイ酸塩エーロゲルのための原材料としてシランが用いられる場合には、生成物からの四塩化ケイ素の処理が困難であるために、出発物質としてテトラアルキルシランが用いられる。

たとえば、SiO₂エーロゲルは、エタノール中のテトラエチルオルトケイ酸塩の酸加水分解および縮合に用いられることができる。その結果、構造を保持しながら超臨界乾燥によって乾燥させることのできるゲルが得られる。この乾燥技術に基づく製造方法は、たとえばEP - A - 0 396 076号公報、WO92/03378号公報およびWO95/06617号公報から公知である。

上記の乾燥の1つの代替方法は、SiO₂ゲルの亜臨界乾燥についての方法であって、該方法においてはSiO₂ゲルを乾燥前に塩素を含有するシリル化剤と反応させる。この場合、SiO₂ゲルはたとえば、テトラアルコキシシラン、好ましくはテトラエトキシシラン(TEOS)を、適切な有機溶媒、好ましくはエタノール中で、水と反応させることによって酸加水分解することによって得られる。溶媒を適切な有機溶媒に交換してから、さらなる工程において、得られたゲルを塩素を含むシリル化剤と反応させる。これに関して、その反応性からメチルクロロシラン(Me_{4-n}SiCl_n, n = 1から3)がシリル化剤として好適に用いられる。結果として生じる表面がメチルシリル基で修飾されたSiO₂ゲルは、風乾により有機溶媒から取り出すことができる。これにより、密度が0.4g/cc未満で、寄生(parasite)が60を越えるエーロゲルを得ることができる。この乾燥技術に基づく製造方法は、WO94/25149号公報に詳細に記載されている。

20

30

【0018】

上述のゲルはさらに、たとえばWO92/20623号公報の中に開示されているように、ゲル網目の強度を高めるために、反応に必要な量の水を含むアルコール溶液中で乾燥させる前に、テトラアルコキシシランと混合して、熟成させることもできる。

【0019】

しかしながら、上述の方法において出発物質として用いられるテトラアルコキシシランは、非常にコストが高つく。

【0020】

したがって、出発物質として四塩化ケイ素を用いることが事実上、より好ましいと考えられる。

40

【0021】

さらに、先行技術の陳述から知られる300kg/cu.m未満の密度を有するエーロゲルのすべての製造方法に共通しているのは、乾燥の前に水が有機溶媒またはCO₂に交換されることである。超臨界乾燥の場合には、超臨界状態において網目を部分的または完全に溶解してしまうことのないように、ヒドロゲルの細孔からの水は予め有機溶媒に交換される。亜臨界乾燥による製造についても同様に、必要な表面修飾の前に、ヒドロゲル内の水は有機溶媒に交換される。当業者の意見によれば、上記のことは以下のような理由から必要とされてきたし、必要とされている。たとえば、シリル化剤の場合、シリル化剤は水に不溶であるために、ゲル粒子が通常見られる水性相を介してゲル中に統合されることが

50

できない、あるいは、シリル化剤が水中においてシリル化剤自身と反応するために、もはやゲルをシリル化するために利用できないか、あるいはその反応性が大幅に減少しているといった理由である。

【0022】

エーロゲル製造の場合と同様に、有機的に修飾された湿潤ゲルが製造される場合も、ゲル細孔内の水を他の何らかの溶媒に交換することが必要であるというのが、当業者の意見である。

【0023】

しかしながら、水を他の溶媒に交換することは、いずれにせよ時間とエネルギーとコストを多く費やすことになる。さらに、安全性に関する大きな問題も生じる。

10

【0024】

【発明が解決しようとする課題】

したがって、本発明の目的は、出発物質が四塩化ケイ素であり、表面修飾のために日常的な媒質が用いられ、水中の溶媒を他の何らかの溶媒に交換する必要を無くすことのできる、有機的に修飾されたケイ酸塩をベースとするエーロゲルの製造方法を提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、この問題は、以下のa)からc)の工程を含む有機的に修飾されたケイ酸塩をベースとするエーロゲルの製造方法によって解決される。

20

- a) 四塩化ケイ素と水との直接反応によりヒドロゲルが得られ、
- b) 工程a)において得られたヒドロゲルが表面修飾され、
- c) 工程b)において得られた表面修飾されたゲルが乾燥される。

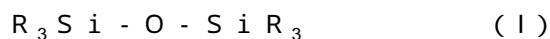
【0026】

好ましくは、得られたヒドロゲルは、工程b)において表面シリル化される。

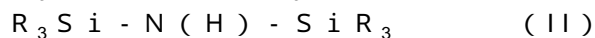
【発明の実施の形態】

【0027】

第1の好ましい実施形態において、下記の式Iで表されるジシロキサンおよび/または式IIで表されるジシラザンが、シリル化剤として用いられる。



30



(式中、R基はそれぞれ独立して、同一または別々に、それぞれ水素原子または非反応性の有機の直鎖状、分枝状、環状の飽和または不飽和の、芳香族またはヘテロ芳香族基である)。

【0028】

第2の好ましい実施形態において、使用されるシリル化剤は、式 $R^{1}_{4-n}SiCl_n$ または $R^{1}_{4-n}Si(OR^2)_n$ (式中、 $n=1$ から4であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、同一または別々に、それぞれ水素原子または非反応性の有機の直鎖状、分枝状、環状の飽和または不飽和の、芳香族またはヘテロ芳香族基である)で表されるシランである。

【0029】

40

本願において、ヒドロゲルという用語は、少なくとも1つの溶媒に分散され、液相が少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも80重量%、特に好ましくは少なくとも90重量%、特に少なくとも98重量%の水を含んでいるようなゲルを意味すると理解される。

【0030】

工程b)において、シリル化剤は、細孔内に含まれている水を前もって有機溶媒または CO_2 に交換することなく、反応物として直接的に与えられる。

【0031】

ヒドロゲルの網目は、塩基性ケイ酸塩組成物として存在している。このヒドロゲルの網目は、ジルコニウム、アルミニウム、チタン、バナジウムおよび/または鉄化合物の画分をさらに含んでいてもよい。純粋にケイ酸塩をベースとするヒドロゲルが好ましい。この様

50

々な化合物は、必ずしも均一に分配されている、および/または、連続した網目を形成している必要はない。各化合物は、網目中に包含物、単粒子、および/または沈殿として全体的または部分的に存在することができる。

【0032】

ヒドロゲル製造のための好ましい実施形態を以下に記載するが、この実施形態は本発明を制限するものではない。

【0033】

工程a)において、ケイ酸塩ヒドロゲルは、四塩化ケイ素(SiCl_4)の水による加水分解および縮合重合によって得られたものとして提供される。この加水分解および縮合重合は、1段階または数段階のいずれで行われてもよい。

10

【0034】

好ましくは、加水分解および縮合重合は1段階で行われる。

【0035】

四塩化ケイ素は、濃縮された状態または希釈された状態のいずれにおいて使用することもできる。原理上、希釈剤としては四塩化ケイ素と混和しやすい任意の液体または溶媒が適している。好ましいものとしては、脂肪族または芳香族炭化水素、脂肪族アルコール、エーテル、エステルまたはケトン、ならびに水も挙げられる。特に好ましい溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、トルエンおよび水である。アセトン、ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンおよび水が特に好ましい。しかしながら、上記溶媒の混合物を使用することもできる。

20

【0036】

さらに、混和性溶媒に加水分解-縮合重合に必要な水を混合することもできる。適切な溶媒は上記のものと同様である。さらに、酸または塩基を水に添加してもよい。この目的のための好ましい酸は、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、および/または塩酸である。特に好ましいのは塩酸および酢酸である。塩酸が全く特に好ましい。しかしながら、上記酸の混合物を使用することもできる。一般に、 NH_4OH 、 NaOH 、 OH^- および/または $\text{Al}(\text{OH})_3$ が塩基として用いられる。苛性ソーダ溶液が好ましい。

【0037】

さらに、上記の酸または塩基は、加水分解/縮合重合反応の最中に反応溶液に部分的または全体的に添加することができる。

30

【0038】

上述の四塩化ケイ素から好適に製造されるヒドロゲルは、縮合を可能にするために、さらにジルコニウム、アルミニウム、スズ、および/またはチタン化合物を含んでいてもよい。これに関して、これらの化合物は、加水分解/縮合重合の前または最中に、上述の出発化合物に添加することもできるし、および/または、ゲルが形成されてからゲルに添加することもできる。

【0039】

さらに、熱伝導率に対する照射の影響を低減するために、ゲル製造の前および/または最中に、乳白剤、特にIR乳白剤、たとえばすず、酸化チタン、酸化第一鉄、および/または酸化ジルコニウムなどを添加剤として使用することができる。

40

【0040】

さらに、ゲルの機械的安定性を高めるために、出発物質に繊維を添加してもよい。適切な繊維材料は、たとえばガラス繊維や鉱物繊維などの無機繊維、たとえばポリエステル繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、あるいは植物を起源とする繊維などの有機繊維、ならびにそれらの混合物である。繊維は、たとえばアルミニウムなどの金属を被覆した、たとえばポリエステル繊維などのように、被覆することもできる。

【0041】

一般に、ヒドロゲルは、反応物の凝固点から沸点の間の温度において製造される。好まし

50

くは0 から50 の温度が用いられ、特に好ましいのは0 から30 の温度である。必要であれば、同時に成形工程、たとえば噴霧成形、押出または滴下成形を行うようにしてもよい。

【0042】

得られたヒドロゲルは、さらに熟成させることもできる。一般に、熟成は20 から100 の範囲の温度、好ましくは40 から100 の範囲の温度で行われる。必要な時間は一般に48時間になり、好ましくは24時間まで、特に3時間までである。

【0043】

熟成は、ヒドロゲルの、可能性のある洗浄の前および/または後に実施することができる。この場合、ヒドロゲルは、たとえばヒドロゲルの細孔内のpH値を変えるために、上述の溶媒を用いて洗浄することができる。水での洗浄が好ましい。

10

【0044】

工程b)の前に50重量%未満の水がヒドロゲルの細孔内にある場合には、洗浄によって、細孔の水含量を少なくとも50重量%まで高めることができる。

【0045】

工程b)において、工程a)で得られたヒドロゲルが表面修飾、好ましくは表面シリル化される。本発明はこれ以後、表面シリル化を引用してより詳細に説明していくが、これに限定されることはない。

【0046】

原理上、シリル化剤はあらゆる凝集状態において存在することが可能であるが、液体および/またはガスまたは蒸気として存在することが好ましい。

20

【0047】

シリル化剤がガスおよび/または水蒸気として用いられる場合には、水性ヒドロゲルの温度は、好ましくは20 から100、より好ましくは40 から100、特に60 から100 である。加圧下においてはより高い温度も可能であるが、これによりゲルの毛細管内の水の沸騰が回避される。

【0048】

このシリル化剤が液体として用いられる場合には、水性ヒドロゲルの温度は、好ましくは20 から100 である。ゲルの毛細管内の水の沸騰を回避するために、加圧下におけるより高い温度も可能である。

30

【0049】

シリル化剤がガスおよび/または蒸気として用いられる場合には、該シリル化剤は反応の間中、ガス流内または定常ガス雰囲気内に存在するだろう。

【0050】

ガス相におけるシリル化剤の温度は、圧力またはガス流の追加によって上昇させることができる。

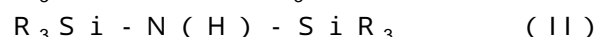
【0051】

好ましい実施形態において、シリル化剤は液相にも存在することができる。この場合、該シリル化剤は液相として直接用いられるか、および/または使用されるガスの凝縮によってヒドロゲルの表面上に形成される。その場合、液相の温度は0 からシリル化剤の沸点の間の温度とすることができる。好ましい温度は、20 から100 である。必要であれば、加圧下により高い温度で実施することもできる。一般に、表面シリル化は温度を上げることによって加速される。

40

【0052】

好ましい実施形態によれば、下記の式Iで表されるジシロキサンおよび/または式IIで表されるジシラザンが、シリル化剤として用いられる。



(式中、R基はそれぞれ独立して、同一または別々に、それぞれ水素原子または非反応性の有機の直鎖状、分枝状、環状の飽和または不飽和の、芳香族またはヘテロ芳香族基であ

50

り、好ましくは C_1 から C_{18} アルキルまたは C_6 から C_{14} アリール、特に好ましくは C_6 アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル、特にメチルまたはエチルである)。

【0053】

好ましくは、工程b)におけるヒドロゲルは、対称ジシロキサンと反応させられる。この対称ジシロキサンという用語は、両方のSi原子が同じR基を有しているようなジシロキサンのことを意味する。

【0054】

全てのR基が同じであるようなジシロキサンを使用することが特に好ましい。特に、ヘキサメチルジシロキサンが用いられる。

【0055】

さらに、当業者によって知られている、水と混和しないあらゆるシリル化剤を用いることができる。

【0056】

シリル化剤が実質的あるいは完全に水に不溶である場合、たとえばヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)などの場合、該シリル化剤はゲル内外の水によって形成された水性相から容易に分離される。これにより、過剰の試薬を簡単に再利用することができる。その結果、たとえば過剰の濃度を用いることにより、シリル化時間を最短化することができる。

【0057】

実際のシリル化反応に必要なとされるシリル化剤は、他の物質、好ましくは他のシリル化手段から生成させることができる。これはシリル化の直前および/最中に実施することができる。さらにこれは、ヒドロゲルの内表面上で反応の前および/または最中に直接的に行うこともできる。ここでも、シリル化剤と言う用語は、実際のシリル化に必要なとされる、あるいは原理上は互いに化学的平衡関係にある物質の混合物を意味すると理解される。たとえば、混合物は触媒として機能する酸または塩基を含んでいてもよい。

【0058】

この目的のための好ましい酸は、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、および/または塩酸である。特に好ましいのは、塩酸および酢酸である。最も好ましいのは酢酸である。これらの酸の混合物を使用してもよい。好適に用いられる塩基は、 NH_4OH 、 $NOAH$ 、 KOH および/または $Al(OH)_3$ であるが、特に好ましいのは苛性ソーダ溶液である。酸または塩基は、シリル化剤の添加前、最中および/または後に添加することができる。

【0059】

工程b)における表面シリル化は、ヒドロゲル中、酸または塩基の存在下に、および/または少なくとも1つのシリル化剤とともに行われ、この場合もまた、上述の酸および塩基が好ましい。

【0060】

これに関してシリル化剤は、酸または塩基とともに気化させることもできるし、および/または、これらとともにガス相にもたらしこともできるし、および/または、液相中で混合することもできる。ガス相および/または液相における、気化前および/または気化中の、シリル化剤と酸または塩基との反応も同様に可能である。しかしながら、酸または塩基をヒドロゲルの水に溶解することも可能である。

【0061】

上記酸または塩基は、当業者によって知られている任意の方法によって水性ゲル中に存在している。この場合に好ましいのは、酸または塩基の水性溶液で洗浄することか、あるいはガス状の酸または塩基によって処理することである。酸または塩基は、非常に高濃度の水性溶液として、あるいはガス状、特にガスの形態で存在させることが特に好ましい。

【0062】

湿潤ゲルの水中における濃度は、一般に5重量%から最大可能濃度までの範囲にあり、好ましくは10重量%から最大可能濃度までの範囲にある。塩酸の場合、濃度は5重量%よ

10

20

30

40

50

り大きく、好ましくは10重量%よりも大きく、特に好ましくは15重量%よりも大きい。

【0063】

一般に、表面修飾は酸または塩基が比較的高濃度である場合に加速される。

【0064】

これに関して、ヒドロゲル内および/または外におけるシリル化剤と酸または塩基との反応により、ゲルの内表面と反応する化合物の形成が可能となり、該化合物は加速または自己触媒効果を有している可能性もある。

【0065】

上記のことをヘキサメチルジシロキサンを例にとって簡単に説明するが、この説明は本発明を決して限定するものではない。

【0066】

水に不溶のヘキサメチルジシロキサンは、湿潤ゲルの内表面とも、また、たとえばヒドロゲルの細孔内の水の中のHClとも反応することができる。HClとの反応により、トリメチルクロロシランおよび水が生じる。得られたトリメチルクロロシランは水に可溶であり、水相中に分散することができ、ヒドロゲルの内表面および/または細孔内の水と反応することができる。これにより水相中の反応性分子の濃度が増大し、シリル化剤がより迅速に細孔の内部に位置する内表面に達することが可能になる。

【0067】

さらに好ましい実施形態によれば、シリル化剤として、式 $R^{1}_{4-n}SiCl_n$ または $R^{1}_{4-n}Si(OR^2)_n$ (式中、 $n = 1$ から 4 であり、好ましくは $n = 1$ から 3 である) で表されるシランが用いられる。 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、同一または別々に、それぞれ水素原子または非反応性の有機の直鎖状、分枝状、環状の飽和または不飽和の、芳香族またはヘテロ芳香族基であり、好ましくは C_1 から C_{18} アルキルまたは C_6 - C_{14} - アリール、特に好ましくは C_3 - C_6 - アリール、シクロヘキシルまたはフェニル、特にメチルまたはエチルである。好ましくは、トリメチルクロロシランが用いられる。イソプロペンオキシシランやシラザンも適している。

【0068】

実際のシリル化反応に必要なとされるシリル化剤は、他の物質、好ましくは他のシリル化剤から発生させることができる。これはシリル化の直前および/最中に実施することができる。さらにこれは、ヒドロゲルの内表面上で反応の直前および/または最中に行うこともできる。ここでも、シリル化剤と言う用語は、実際のシリル化に必要なとされる、あるいは原理上は互いに化学的平衡関係にある物質の混合物を意味すると理解される。たとえば、混合物は触媒として機能する酸または塩基を含んでいてもよい。

【0069】

この目的のための好ましい酸は、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、および/または塩酸である。塩酸および酢酸が特に好ましい。最も好ましいのは塩酸である。しかしながら、適当な酸の混合物を使用してもよい。一般に用いられる塩基は、 NH_4OH , $NaOH$, KOH および/または $Al(OH)_3$ であるが、苛性ソーダ溶液が好ましい。酸または塩基は、シリル化剤の添加前、最中および/または後に添加することができる。これに関してシリル化剤は、酸または塩基とともに蒸発させることもできるし、および/または、これらとともにガス相にもたすこともできるし、および/または、液相中で混合することもできる。ガス相および/または液相における、蒸発前および/または後の、シリル化剤と酸または塩基との反応も同様に可能である。しかしながら、酸または塩基をヒドロゲルの水に溶解することも可能である。

【0070】

さらに、シリル化は特別な物質または触媒、たとえば水性ゲル中に存在する少なくとも1つの酸または塩基によって、加速または触媒される可能性がある。好ましくは好適な酸または塩基として上述したものが、同様に好ましい。酸または塩基は、当業者によって知られている任意の方法によって水性ゲル中で利用可能にすることができる。これに関して好

10

20

30

40

50

適なのは、酸または塩基の水性溶液で洗浄するか、あるいはガス状の酸または塩基によって処理するかである。酸または塩基は、非常に高濃度の水性溶液として、あるいはガス状の形態で存在することが特に好ましい。

【0071】

湿潤ゲルの水中における濃度は、一般に0重量%から100重量%の範囲にあり、酸または塩基の場合には、0重量%から最大可能濃度までの範囲にある。塩酸の場合には、濃度は1重量%より大きく、好ましくは5重量%よりも大きい。10重量%より大きい濃度が特に好ましいが、15重量%より大きい濃度が特に好ましい。

【0072】

さらに、シリル化剤とゲルの内表面および/またはゲル中の水との反応により、シリル化剤のさらなる反応を加速または自己触媒するような酸または塩基などの化合物が形成される可能性がある。

10

【0073】

上記のことをトリメチルクロロシランを例にとって簡単に説明するが、この説明は本発明を決して限定するものではない。

【0074】

トリメチルクロロシランは、湿潤ゲルの内表面とも、また、たとえば湿潤ゲルの細孔内の水とも反応することができる。内表面との反応の場合、副産物はHClである。水との反応の間に、ヘキサメチルジシロキサンおよびHClが生成される。生成したHClは残存している水中で解離して、内表面とのさらなる反応を加速することができるとともに、ヘキサメチルジシロキサンが生じる。このヘキサメチルジシロキサンは再分解して、トリメチルクロロシランになる。これにより反応性分子の濃度が増大する。

20

【0075】

ゲルの内表面との反応において用いられるシリル化剤がアニオンに分解して酸または塩基が形成された場合、湿潤ゲル内の酸または塩基の濃度が増大することになる。

【0076】

さらに、実際のシリル化の前に湿潤ゲル粒子の外表面を乾燥させることも可能である。このことは、当業者によって知られている任意の乾燥方法に従って、好ましくは-30から200、特に好ましくは0から200の温度で、また好ましくは0.001パールから20パール、特に好ましくは0.01パールから5パール、特に0.1パールから2パールにおいて、たとえば照射、対流および/または接触乾燥によって実施することができる。少なくとも1つのガスによって外表面を乾燥することが好ましい。これに関して、化学的に不活性なガスが好ましい。特に好ましいのは窒素およびアルゴンであり、特に窒素が好ましい。

30

【0077】

さらにこの乾燥は、吸着または細孔内の水との反応によって湿潤ゲルの細孔の中のpH値に変化をもたらす少なくとも1つのガス、たとえば塩酸またはアンモニアなどを用いて実施することができる。ここで好ましいのは、pH値を7未満にするようなガスである。HClガスが特に好ましい。しかしながら、化学的に不活性なガスとの混合物も用いることができる。

40

【0078】

湿潤ゲルはプロセス内において加熱されると、細孔の中で沸騰する可能性がある。このことは、必要であれば、たとえば冷却または高圧などの適切な手段によって防ぐことができる。

【0079】

たとえばHClガスの使用に関して、0から40体積%の範囲、好ましくは0から30体積%の範囲、特に好ましくは5から20体積%の範囲での湿潤ゲルの収縮が見られる。その結果、細孔内の水または有機物質の量が、シリル化の前および/または最中および/または後、および/または次の乾燥の前において、最初の量と比較して減少し、その結果、シリル化の前および/または最中および/または後、および/または次の乾燥の最中にお

50

いて利用される物質の量が減少する。これにより、細孔から蒸発される溶媒が減少するため、たとえば設備の大きさやエネルギーに関して大きく出費を抑えることができる。

【0080】

さらに湿潤ゲル粒子の外表面は、実質的に水に不溶のシリル化剤、たとえばヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）を用いて水を除去することによって、乾燥させることもできる。

シリル化剤に加えて、少なくとも1つのキャリアガスまたはキャリアガス流を用いることもできる。臨床的に不活性なガスが用いられる。特に好ましいのは窒素およびアルゴンであり、特に窒素が好ましい。キャリアガスの温度は、一般に20 から400 である。

【0081】

シリル化は、ヒドロゲルの内表面の所望の占有率が達成されるまで続けられる。しかしながら、化学的に達成可能な表面基のすべてを修飾できるにすぎない。

【0082】

さらに、ゲル中およびゲルの周囲の温度、シリル化剤の温度、濃度および性質ならびに流速、ならびにキャリアガスのおそらくは温度および流速などのパラメータを選択することによって、シリル化剤に対する細孔内の水の交換の程度、ならびに乾燥の程度をシリル化の最中に調節することができる。

【0083】

シリル化の時間を長くすることにより、シリル化剤に対してゲルの細孔内の水が完全または部分的に交換される。

【0084】

たとえばシリル化が、ヒドロゲルの細孔内の水の一部が使用されるシリル化剤（たとえばトリメチルクロロシラン）と反応して、水に不溶の化合物（ヘキサメチルジシロキサン）が生成されるようにして実施される場合、必要であれば、形成された化合物の分子容分だけ少なくとも水の一部を細孔から取り除くようにする。

【0085】

網目の内表面のシリル化を行っている間、ヒドロゲルの細孔内の液体が部分的または完全に、水に不溶の媒質に交換されることになる。これらの水に不溶の媒質は、ゲル内外の水によって与えられる水性相よりも優先して容易に分離することができる。これにより過剰の試薬を簡単に再利用することができる。したがって、たとえば過剰の濃度を用いることにより、シリル化の時間を最短化することができる。

【0086】

ヒドロゲル中の水とシリル化剤との反応によって形成された物質は、必要であれば簡単に再利用することができ、1つまたはそれ以上のシリル化剤を提供される。このことを、TMCsをシリル化剤の例にとって簡単に説明する。

【0087】

TMCsはヒドロゲル中の水と反応して、HMDSOおよびHClを生成する。適当な条件下での分離後、HMDSOおよびHClは再び反応して、TMCsおよび水を与える。

【0088】

利点は、本プロセスにおいて生じる残留物を減少させることである。

【0089】

工程c)の前に、シリル化されたゲルを必要であれば、プロトン性または非プロトン性溶媒で、未反応のシリル化剤が実質的に除去される（残留量が0.1重量%以下）まで、そしてガスの水分含量が好ましくは5重量%未満、特に好ましくは3重量%未満、特に1重量%未満になるまで洗浄することもできる。一般に、脂肪族アルコール、エーテル、エステルまたはケトン、ならびに脂肪族または芳香族炭化水素が溶媒として用いられる。好ましい溶媒は、メタノール、エタノール、アセトン、テトラヒドロフラン、酢酸のエチルエステル、ジオキサン、ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンおよびトルエンである。しかしながら、前記溶媒の混合物を用いることもできる。

【0090】

10

20

30

40

50

さらに、ゲルは使用されるシリル化剤によって洗浄することもできる。ここで好ましいのは、トリメチルクロロシラン、トリメチルシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、およびヘキサメチルジシロキサンである。ヘキサメチルジシロキサンが特に好ましい。しかしながら、前記シリル化剤の混合物を用いてもよい。

【0091】

基本的に、次の好ましい亜臨界乾燥のために、ガスの細孔は全体的または部分的に、表面張力の低い溶媒または溶媒の混合物を含んでいることが望ましい。ヘキサメチルジシロキサンが好ましい。

【0092】

工程c)において、シリル化され、必要に応じて洗浄されたゲルは、好ましくは-13から200の温度で、特に好ましくは0から150の温度で、そして好ましくは0.001パールから20パール、特に好ましくは0.01パールから5パール、特に0.1パールから2パールの圧力で、たとえば照射、対流および/または接触乾燥によって、好ましくは亜臨界乾燥される。乾燥は、好ましくはゲルの溶媒残存量が0.1重量%未満になるまで続けられる。乾燥によって得られたエーロゲルは、修飾の程度に応じて、完全または部分的に疎水性である。この疎水性は持続する。

【0093】

工程b)において得られたゲルは、超臨界乾燥させることもできる。これには、各溶媒の温度を200より高くする、および/または、圧力を20パールより大きくする必要がある。このことは比較的容易ではあるが、コストの上昇を伴う。

【0094】

さらなる実施形態において、その用途にしたがって、工程b)のゲルに対して網目の強化を行うこともできる。これは、得られたゲルを、 $R^{1}_{4-n}Si(O R^2)_n$ (式中、 $n = 2$ から4であり、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、水素原子、直鎖または分枝鎖 $C_1 - C_6$ -アルキル、シクロヘキシルまたはフェニル基である)

の式で表される縮合可能なオルトケイ酸塩(好ましくはアルキルまたはアリールオルトケイ酸塩)の溶液、あるいは水性のケイ酸溶液と反応させることによって達成できる。

【0095】

さらなる実施形態において、ゲルは、形状縮合重合および/またはこれに続く任意の処置工程に続いて、粉碎などの当業者によって知られている任意の技術によって小さくすることができる。

【0096】

上述の本発明の方法に従って製造されたエーロゲルは、修飾の程度に応じて、完全または部分的に疎水性である。この疎水性は永続する。使用した方法によって得られたエーロゲルは、その内表面上に $Si - R$ および/または $Si - OH$ 基のみを担持し、 $Si - OH$ 基は担持していない。

【0097】

使用された方法に従えば、上述のヒドロゲルはその表面上に $Si - OH$ 基を有している。トリアルキルクロロシランおよび/またはヘキサアルキルジシロキサンによって、本発明に従う特に好ましい有機修飾を行った結果、内表面上の $Si - OH$ の完全または部分的な反応が起こり、 $Si - O - Si(R)_3$ 基が得られる。先行技術の陳述とは対照的に、全プロセスの間に、ゲルがアルコール(メタノール、エタノール、イソプロパノールなど)、ケトン(アセトンなど)、エーテル(ジメトキシエーテルなど)、あるいはテトラヒドロフランなどの反応性溶媒と接触しないので、ガスの内表面上に $Si - OR$ 基が形成されることができない。

【0098】

実際のシリル化の間に有機溶媒が存在することにより、ゲルの反応性 OH 基上に有機溶媒が沈積することになる。これにより、 OH 基が各シリル化剤と完全に反応してしまうことが防止される。

【0099】

10

20

30

40

50

本発明のように、有機溶媒を完全に使用しなくてよい場合には、使用されるシリル化剤にとって空間的に到達可能なすべてのSi-OH基が、シリル化剤と反応できるようになる。その結果、理論的に可能な占有率に近い、非常に高い内表面占有率を達成することができる。このことは、ここに記載したシリル化の方法が、先行技術の陳述とは対照的に、ヒドロゲルの細孔内の相当に過剰の反応性シリル化剤を提供することができるということによって、支持される。その結果、シリル化剤の平衡を完全に修飾表面の側に移行させることができる。

【0100】

本発明に従うエーロゲルの製造方法は、実施形態の実施例を参照して以下に詳細に説明するが、これらの実施例によって限定されることはない。

10

【実施例】

【0101】

実施例1：

70 に冷却した641g(35.6モル)の水を、135g(0.8モル、91.2mL)の四塩化ケイ素(SiCl₄)(7 に冷却)にゆっくりと滴下して混合する。発熱を伴ってこの手順において形成された湿潤ゲルは、6.1重量%のSiO₂濃度を有すると算出される。

ゲルは、50 において実験1, 2および3では30分間、実験4では2時間熟成させる。

シリル化のために、100gのヒドロゲルを100mLのヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)に懸濁し、52.5g(0.5モル、70mL)のトリメチルクロロシランと混合した。数分以内に、HMDSO相の下に水性相が形成される。30分後、疎水性HMDSO湿潤ゲルをHMDSO相から取り除き、乾燥させる。乾燥は、熱室素流(1500L/時間、200)中で1時間行う。

20

【0102】

結果：

【表1】

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4
密度/比重(kg/cu.m)	152	130	288	152
C含量(重量%)	11.7	11.0	11.7	11.0
BET表面(cu.m/g)	684	606	695	630
熱伝導率(mW/mK)	-	-	-	13.2

30

【0103】

BETの測定値は、Messrs. MicromeriticsのBETメータASAP 2010によって、DIN66131に対する多点BET測定法を用いて決定した。使用した試験片の量は約0.2gエーロゲルであった。試験片を準備するために、エーロゲルを真空下(10⁻²バールから10⁻³バール)において110 で少なくとも17時間脱気した。測定は、液体窒素の温度である77°K(ケルビン)において行った。比表面積は、吸着等温線の0.05から0.25の相対圧力範囲(P/P₀)内の5つの測定点から決定した。これにおいて、N₂分子に必要な空間は0.162cu.nmであることが推定された。測定点を、相対圧力0.05, 0.1, 0.15, 0.2および0.25において、平衡圧力の変動が最大±2%になるときに記録した。

40

【0104】

熱伝導率のレベルは、熱線法(たとえば、O. Nielsson, G. Ruschenpohler, J. Gross, J. Fricke、高温-高圧(High Temperatures - High Pressures)、Vol. 21, 267-27

50

4 (1 9 8 9) を参照のこと) を用いて測定した。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表2001-504756(JP,A)
国際公開第97/018161(WO,A1)
国際公開第97/017288(WO,A1)
国際公開第97/017287(WO,A1)
米国特許第05158758(US,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00-33/193