

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
13. Oktober 2016 (13.10.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/162261 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
C04B 41/60 (2006.01) *C04B 41/64* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2016/057081
- (22) Internationales Anmeldedatum:
31. März 2016 (31.03.2016)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2015 206 433.6
10. April 2015 (10.04.2015) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (71) Anmelder (nur für US): **GEISLER, Matthias** [DE/DE]; Goethestr. 26, 63538 Großkrotzenburg (DE). **MENZEL, Frank** [DE/DE]; Kapellenweg 19, 63456 Hanau (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,

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

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MOLDED HEAT-INSULATING ELEMENT

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES WÄRMEDÄMMFORMKÖRPERS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing an ammonia-treated, hydrophilic molded heat-insulating element. According to the invention, a molded heat-insulating element comprising hydrophilic silicic acid is treated with ammonia, the molded heat-insulating element is introduced into a chamber and ammonia is fed thereto until the pressure difference is $\Delta p \geq 20$ mbar. The invention also relates to a method for producing a molded heat-insulating element comprising hydrophobic silicic acid, the ammonia-treated hydrophilic molded heat-insulating element being treated with an organosilicon compound.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung eines mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörpers, bei dem man einen hydrophile Kieselsäure aufweisenden Wärmedämmformkörper mit Ammoniak behandelt, bei dem man den Wärmedämmformkörper in eine Kammer einbringt und solange gasförmigen Ammoniak zuführt, bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt. Verfahren zur Herstellung eines hydrophobe Kieselsäure enthaltenden Wärmedämmformkörpers, bei dem man den mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörper mit einer Organosiliciumverbindung behandelt.



WO 2016/162261 A1

Verfahren zur Herstellung eines Wärmedämmformkörpers

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Wärmedämmformkörpers.

Bindemittelfreie Wärmedämmformkörper zeigen nach dem Pressvorgang eine Volumenexpansion. Sie werden rissig und verlieren an mechanischer Stabilität. Aufgrund der schlechten Maßhaltigkeit
5 ist die Fertigung maßgenauer Wärmedämmformkörper schwierig.

In DE-A-3305375 wird ein Verfahren zur Herstellung von bindemittelfreien Wärmedämmformkörpern offenbart, bei dem man pyrogene Kieselsäure, Trübungsmittel und anorganische Fasern in Gegenwart von Ammoniak vermischt und diese Wärmedämmmischung anschließend verpreßt. Dabei ist wesentlich, dass der Zusatz von Ammoniak vor dem Verpressen
10 erfolgt. Explizit wird darauf hingewiesen, dass die Beaufschlagung der verpressten Platte mit gasförmigem Ammoniak nicht zum gewünschten Ergebnis, nämlich einer Verringerung der Volumenexpansion führt.

In US6099749 wird ein Verfahren zum Verdichten einer pyrogene Kieselsäure enthaltenden Mischung offenbart, bei dem man die Mischung in Abwesenheit von Flüssigkeit mit Dampf, der
15 Wasser und Ammoniak aufweist, behandelt, so dass eine Gewichtszunahme von mindestens 0,5 Gew.-% eintritt, und nachfolgend die so behandelte Mischung verpresst.

Ähnliches wird auch in WO2004/109026 offenbart. Dort wird ein Verfahren zur Herstellung eines Wärmedämmformkörpers offenbart, bei dem eine pyrogene Kieselsäure enthaltende Wärmedämmmischung zunächst mit gasförmigem Ammoniak behandelt wird und anschließend die
20 so behandelte Wärmedämmmischung zu Platten verpresst wird. Dabei werden während der Vermischung Ammoniak in Mengen von 0,1 bis 50 NI/10 kg Wärmedämmmischung eingebracht. Die Zugabe des Ammoniaks kann auch nach dem Mischen, jedoch vor dem Pressvorgang, erfolgen.

Es wurde nun überraschend ein Weg gefunden, der es erlaubt, die Druckfestigkeiten von
25 Wärmedämmformkörpern auch nach einer Verpressung zu verbessern.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörpers, bei dem man einen hydrophile Kieselsäure aufweisenden Wärmedämmformkörper mit Ammoniak behandelt, indem man den Wärmedämmformkörper in eine
30 Kammer einbringt und solange gasförmigen Ammoniak zuführt bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt.

Bei dem Wärmedämmformkörper kann es sich um eine Platte, ein Profil oder ein Rohr handeln. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung einer Wärmedämmplatte.

Dabei gilt, dass $\Delta p = p_2 - p_1$, mit p_1 = Druck in der Kammer vor Einbringen des gasförmigen Ammoniaks, p_2 = Druck in der Kammer bei der das Einbringen des gasförmigen Ammoniaks
35 gestoppt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt so ausgeführt, dass $50 \text{ mbar} \leq \Delta p \leq 5 \text{ bar}$ ist. Besonders bevorzugt ist eine Ausführungsform, bei der $100 \text{ mbar} \leq \Delta p \leq 500 \text{ mbar}$ ist. Ganz besonders bevorzugt ist $200 \text{ mbar} \leq \Delta p \leq 400 \text{ mbar}$.

- In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren so ausgeführt, dass der
- 5 Druck in der Kammer vor Einbringen des gasförmigen Ammoniaks Atmosphärendruck oder mehr beträgt. In diesem Fall ist es günstig, wenn Atmosphärendruck $\leq p_1 \leq 10 \text{ bar}$ ist. Bei diesem Überdruckverfahren wird Ammoniak in die Poren des hydrophilen Kieselsäure aufweisenden Wärmedämmformkörpers „gedrückt“. Hierbei wird der parallel ablaufende Diffusionsprozess von Ammoniak in die Probe unterstützt. Der Atmosphärendruck beträgt ca. 1013 mbar.
- 10 Noch bessere Ergebnisse werden mit einer Ausführungsform erhalten, bei der man das Verfahren so ausführt, dass der Druck in der Kammer vor Einbringen des gasförmigen Ammoniaks kleiner als Atmosphärendruck ist. Insbesondere ist es günstig, wenn $0,1 \text{ mbar} \leq p_1 < \text{Atmosphärendruck mbar}$ ist. Besonders bevorzugt ist eine Variante bei der $1 \leq p_1 \leq 500 \text{ mbar}$ ist. Bei dieser besonderen Ausführungsform erfolgt das Einbringen des gasförmigen Ammoniaks in eine evakuierte Kammer.
- 15 Bei diesem Unterdruckverfahren wird Ammoniak in die Poren des hydrophile Kieselsäure aufweisenden Wärmedämmformkörpers „gesaugt“ und optimal verteilt.

An die Kammer ist lediglich die Anforderung gestellt, dass sie die im erfindungsgemäßen Verfahren erforderlichen Drücke und Temperaturen aufrechterhalten kann.

- In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird ein eine hydrophile Kieselsäure aufweisender
- 20 Wärmedämmformkörper eingesetzt. In der Regel wird eine die hydrophile Kieselsäure enthaltende Wärmedämmmischung in einem oder mehreren Schritten in ein Presswerkzeugs gefüllt und mittels Pressstempel verdichtet. Die Dichte des die hydrophile Kieselsäure enthaltenden Wärmedämmformkörpers beträgt üblicherweise 30 bis 500 g/l, bevorzugt 70 bis 350 g/l und besonders bevorzugt zwischen 120 bis 200 g/l.

- 25 Es hat sich gezeigt, dass der eingesetzte, hydrophile Kieselsäure enthaltende Wärmedämmformkörper auch Wasser enthalten kann. In einem Bereich bis zu 5 Gew.-% Wasser lässt sich das erfindungsgemäße Verfahren ohne Nachteile ausführen. In der Regel werden hydrophile Kieselsäure enthaltende Wärmedämmformkörper mit einem Anteil an Wasser von 0,5 bis 3 Gew.-% eingesetzt.

- 30 Ebenso ist es möglich, dass Wasserdampf in die Kammer eingebracht wird. Sein Anteil sollte nicht höher sein als 10 Vol.-%, bezogen auf die insgesamt eingebrachte Gasmenge und Dampfmenge.

Dagegen soll der eingesetzte, hydrophile Kieselsäure enthaltende Wärmedämmformkörper keine Bindemittel enthalten, da diese die Wärmedämmeigenschaften negativ beeinflussen können.

- Die Zeitspanne in der der hydrophile Wärmedämmformkörper in der Kammer belassen wird, vom
- 35 Zeitpunkt an, an dem das gasförmige Ammoniak zugegeben wird, ist unter anderem von der Zusammensetzung des Wärmedämmformkörpers und dessen Dicke abhängig. In der Regel beträgt die Zeitspanne 10 Minuten bis 100 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 20 Stunden.

Die geeignete Temperatur in der Kammer ist ebenso von der Zusammensetzung des Wärmedämmformkörpers und dessen Dicke abhängig. Die Temperatur, bei der besten Ergebnisse zu erwarten sind, ist ein Bereich zwischen 0 und 100°C, bevorzugt 15 bis 90°C

5 Nachfolgend kann der Wärmedämmformkörper noch thermisch behandelt werden um den Anteil an Ammoniak zu minimieren. Dies erfolgt am besten im Vakuum bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 1 bis 80 mbar und einer Temperatur von 20 bis 90°C. Der so behandelte Wärmedämmformkörper weist bevorzugt weniger als 0,1 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 100 ppm ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 ppm Ammoniak auf.

10 Der Hauptbestandteil der Wärmedämmmischung ist hydrophile Kieselsäure. Als hydrophile Kieselsäure kommen vor allem pyrogene Kieselsäuren, Fällungskieselsäuren und/oder ein Siliciumdioxidaerogele in Betracht.

Die besten Ergebnisse werden mit pyrogenen Kieselsäuren erhalten. Die BET-Oberfläche der pyrogenen Kieselsäure beträgt bevorzugt 90 m²/g oder mehr, besonders bevorzugt von 150 bis 500 m²/g. Diese werden durch Flammenhydrolyse von Siliciumverbindungen, wie beispielsweise 15 Chlorsilanen, hergestellt. Bei diesem Verfahren wird ein hydrolysierbares Siliciumhalogenid mit einer Flamme zur Reaktion gebracht, die durch Verbrennung von Wasserstoff und eines sauerstoffhaltigen Gases gebildet worden ist. Die Verbrennungsflamme stellt dabei Wasser für die Hydrolyse des Siliciumhalogenides und genügend Wärme zur Hydrolysereaktion zur Verfügung. Eine so hergestellte Kieselsäure wird als pyrogene Kieselsäure bezeichnet. Bei diesem Prozess 20 werden zunächst Primärpartikel gebildet, die nahezu frei von inneren Poren sind. Diese Primärteilchen verschmelzen während des Prozesses über sogenannte „Sinterhalse“ zu Aggregaten. Aufgrund dieser Struktur ist pyrogen hergestellte Kieselsäure ein idealer Wärmedämmstoff, da die Aggregatstruktur die Wärmeübertragung durch Festkörperleitfähigkeit über die „Sinterhalse“ minimiert und eine ausreichend hohe Porosität erzeugt.

25 Daneben kann die Mischung noch Trübungsmittel, Fasern und/oder feinteilige anorganische Zusatzstoffe enthalten. Eine typische Zusammensetzung ist 45 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 90 Gew.-%, Kieselsäure, 5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 15 Gew.-%, Trübungsmittel, 5 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% feinteilige anorganische Zusatzstoffe und 0 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%, Fasern. Bei den Trübungsmitteln kann es sich um 30 Titanoxide, Zirkonoxide, Ilmenite, Eisentitanate, Eisenoxide, Zirkonsilikate, Siliciumcarbid, Manganoxide, Graphite und/oder Ruße handeln. Die Partikelgröße der Trübungsmittel liegt in der Regel zwischen 0,1 bis 25 µm. Bei Siliciumcarbid und Titanoxiden ist der mittlere Partikeldurchmesser d₅₀ bevorzugt 1 bis 10 µm, besonders bevorzugt 2 bis 8 µm.

Unter einer hydrophilen Kieselsäure ist im Rahmen dieser Erfindung eine zu verstehen, die an ihrer 35 Oberfläche keine organischen Gruppen, wie beispielsweise Alkylgruppen, trägt, die ihr einen hydrophoben, wasserabweisenden Charakter verleihen würden. Vielmehr sollen die sich an der Oberfläche befindlichen Gruppen weitestgehend oder vollständig aus Si-OH- und Si-O-Si-Gruppen bestehen. Von einer hydrophoben Kieselsäure spricht man dann, wenn die an der Oberfläche sich

befindlichen Si-OH- und Si-O-Si-Gruppen wenigstens teilweise mit einer organischen Verbindung umgesetzt werden, die dem Material einen hydrophoben, wasserabweisenden Charakter verleihen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines hydrophobe Kieselsäure enthaltenden Wärmedämmformkörpers, bei dem man den nach dem

- 5 erfindungsgemäßen Verfahren mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörper mit einer Organosiliciumverbindung behandelt.

Bei diesem Verfahren ist es vorteilhaft, wenn der mit Ammoniak behandelte, hydrophile Wärmedämmformkörper nicht mehr als 2 Gew.-% Wasser enthält. Besonders bevorzugt ist 0 bis 1,5 Gew.-%.

- 10 In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird die Behandlung in einer Kammer durchgeführt, die den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörper enthält, und man in die Kammer solange eine, unter den Reaktionsbedingungen dampfförmige Organosiliciumverbindung einbringt, bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt.

- 15 Die Organosiliciumverbindung selbst kann in flüssiger oder dampfförmiger Form in die Kammer eingebracht werden. In flüssiger Form eingebracht, etwa durch Eindüsen, soll sie unter den in der Kammer herrschenden Bedingungen in den dampfförmigen Zustand übergehen. Bevorzugt wird eine dampfförmige Organosiliciumverbindung eingebracht.

- $\Delta p = p_2 - p_1$, mit p_1 = Druck in der Kammer vor Einbringen der Organosiliciumverbindung, p_2 =
20 Druck in der Kammer bei der das Einbringen der Organosiliciumverbindung gestoppt wird. Das erfindungsgemäße Verfahren wird so ausgeführt, dass bevorzugt $50 \text{ mbar} \leq \Delta p \leq 5 \text{ bar}$, besonders bevorzugt $100 \text{ mbar} \leq \Delta p \leq 500 \text{ mbar}$, ganz besonders bevorzugt $200 \text{ mbar} \leq \Delta p \leq 400 \text{ mbar}$ ist.

- In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Verfahren so ausgeführt, dass der Druck in der Kammer vor Einbringen der Organosiliciumverbindung kleiner als Atmosphärendruck
25 ist. Insbesondere ist es günstig, wenn $0,1 \text{ mbar} \leq p_1 \leq \text{Atmosphärendruck mbar}$ ist. Besonders bevorzugt ist eine Variante bei der $1 \leq p_1 \leq 500 \text{ mbar}$ ist. Bei dieser besonderen Ausführungsform erfolgt das Einbringen der Organosiliciumverbindung also in eine evakuierte Kammer. Bei diesem Unterdruckverfahren wird die Organosiliciumverbindung in die Poren des hydrophilen Formkörpers „gesaugt“ und optimal verteilt.

- 30 Die eingesetzten Organosiliciumverbindungen reagieren mit den Silanolgruppen des hydrophile Kieselsäure enthaltenden Wärmedämmformkörpers und gestalten diesen dadurch wasserabstoßend.

- Für das erfindungsgemäße Verfahren kann als Organosiliciumverbindung bevorzugt ein oder mehrere Organosilane aus der Gruppe bestehend aus $R_n\text{-Si-X}_{4-n}$, $R_3\text{Si-Y-SiR}_3$, $R_n\text{Si}_n\text{O}_n$, $(\text{CH}_3)_3\text{-Si-}$
35 $(\text{O-Si}(\text{CH}_3)_2)_n\text{-OH}$, $\text{HO-Si}(\text{CH}_3)_2\text{-(O-Si}(\text{CH}_3)_2)_n\text{-OH}$, mit $n = 1-8$; $R = \text{-H, -CH}_3, \text{-C}_2\text{H}_5$; $X = \text{-Cl, -Br; -OCH}_3, \text{-OC}_2\text{H}_5, \text{-OC}_3\text{H}_8$, $Y = \text{NH, O}$ eingesetzt werden.

Explizit seien $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiOC}_2\text{H}_5$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$, Octamethyltetracyclosiloxan, Hexamethyltricyclosiloxan und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OSi}(\text{CH}_3)_2)_4\text{OH}$ genannt. Bevorzugt werden $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3)_8\text{Si}_4\text{O}_4$ eingesetzt. Besonders bevorzugt wird $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ eingesetzt.

Die Temperatur in der Kammer soll, abhängig von der eingesetzten Organosiliciumverbindung, 20°C bis 300°C betragen. Bevorzugt wird eine Temperatur von 50 bis 200°C gewählt.

Die Zeitspanne in der der hydrophile, mit Ammoniak behandelte Wärmedämmformkörper in der Kammer belassen wird, vom Zeitpunkt an, an dem die Organosiliciumverbindung zugegeben wird, ist unter anderem von der Zusammensetzung des Wärmedämmformkörpers und dessen Dicke abhängig. In der Regel beträgt die Zeitspanne 1 Minute bis 1 Stunde, bevorzugt 2 bis 20 Minuten.

Nach Beendigung der Behandlung kann die eventuell überschüssige Organosiliciumverbindung und Reaktionsprodukte aus dem nun hydrophoben Wärmedämmformkörper durch Aufheizen entfernt werden.

- Ein besondere Ausführungsform der Erfindung sieht ein Verfahren zur Herstellung hydrophober Kieselsäure enthaltender Wärmedämmformkörper vor, bei dem die Hydrophobierung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ durchgeführt wird und bei dem der während des Hydrophobierungsschrittes gebildete Ammoniak in der Behandlung des hydrophilen Wärmedämmformkörpers eingesetzt wird. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) einen hydrophile, pyrogene Kieselsäure aufweisenden Wärmedämmformkörper mit Ammoniak behandelt, indem man diesen in eine Kammer einbringt und solange gasförmigen Ammoniak zuführt bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt,
 - b) nachfolgend den so behandelten Wärmedämmformkörper mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ unter Bildung von Ammoniak behandelt,
 - c) den so erhaltenen Ammoniak, gegebenenfalls mit weiterem Ammoniak, einer anderen Kammer zuführt, in der sich ein hydrophiler, pyrogene Kieselsäure aufweisender Wärmedämmformkörper befindet, wobei solange Ammoniak zugeführt wird bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt.

Beispiele

- Angelehnt an DIN ISO 844:2009 und EN 826:1996. Im Gegensatz zu den Prüfvorschriften wird bis 1 bar belastet und die Stauchung ausgewertet. Außerdem wurde nur eine Einzelmessung durchgeführt, ohne Klimatisierung der Proben vor der Prüfung.

- Beispiel 1a (Vergleichsbeispiel): Eine Wärmedämmmischung bestehend aus 76,2 Gew.-% AEROSIL 300 (pyrogene Kieselsäure; Evonik Industries; BET-Oberfläche $300 \text{ m}^2/\text{g}$), 19 Gew.-% Siliciumcarbid (Silcar G14; ESK; $d_{50} = 2,73 \text{ }\mu\text{m}$) und 5 Gew.-% Glasfasern (mittlerer Faserdurchmesser ca. $9 \text{ }\mu\text{m}$; Länge ca. 6 mm) wird zu einer Wärmedämmplatte verpresst. Die Wärmedämmplatte weist eine Dichte von 149 g/cm^3 auf.

Beispiel 2a (gemäß Erfindung): Ein Abschnitt der Wärmedämmplatte aus Beispiel 1a mit den Dimension 70 x 70 x 20 mm wird in einen Exsikkator überführt. Der Druck im Exsikkator wird auf 20 mbar reduziert. Anschließend wird soviel dampfförmiges Ammoniak in den Exsikkator gegeben, bis der Druck auf 300 mbar steigt. Die Wärmedämmplatte verbleibt nun für 2 Stunden im Exsikkator.

5 Die Dichte ist unverändert.

Beispiel 2b (gemäß Erfindung): analog Beispiel 2a. Die Wärmedämmplatte verbleibt für 20 Stunden im Exsikkator.

Beispiel 2c (gemäß Erfindung): analog Beispiel 2a, jedoch unter Verwendung der Wärmedämmplatte aus Beispiel 1b anstelle von 1a. Die Wärmedämmplatte verbleibt für 100
10 Stunden im Exsikkator.

In der Tabelle sind die Werte für die Stauchung der Wärmedämmplatten wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Stauchung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Wärmedämmplatten signifikant niedriger sind unbehandelte Platten. Die Ergebnisse zeigen auch,
15 dass entgegen der im Stand der Technik gemachter Aussagen, durch die Behandlung bereits verpresste Wärmedämmplatten gehärtet werden können.

Tabelle: Stauchung bei Druckbeanspruchung

Beispiel	Reaktionszeit [h]	Stauchung bei 1 bar [%]
1a	-	16,4
2a	2	14,9
2b	20	8,8
2c	100	9,2

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörpers, bei dem man einen hydrophile Kieselsäure aufweisenden Wärmedämmformkörper mit Ammoniak behandelt,
5 dadurch gekennzeichnet, dass man den Wärmedämmformkörper in eine Kammer einbringt und solange gasförmigen Ammoniak zuführt, bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Druck in der Kammer vor dem Einbringen des Ammoniaks kleiner als Atmosphärendruck ist.
- 10 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der hydrophile Wärmedämmformkörper bis zu 5 Gew.-% Wasser enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich Wasserdampf in die Kammer eingebracht wird.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass
15 man den eingesetzten hydrophilen Wärmedämmformkörper vom Zeitpunkt an, an dem das gasförmige Ammoniak zugegeben wird noch 1 bis 100 Stunden in der Kammer belässt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Kammer zwischen 0 und 100°C ist.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass
20 als hydrophile Kieselsäure eine pyrogene Kieselsäure eingesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung eines hydrophobe Kieselsäure enthaltenden Wärmedämmformkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass man den nach dem Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 6 erhaltenen hydrophilen Wärmedämmformkörper mit einer Organosiliciumverbindung behandelt.
- 25 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Behandlung mit der Organosiliciumverbindung den mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörper in eine Kammer einbringt, und in die Kammer solange eine dampfförmige Organosiliciumverbindung einbringt, bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der mit Ammoniak behandelte, hydrophile Wärmedämmformkörper nicht mehr als 2 Gew.-% Wasser enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass
35 der Druck in der Kammer vor dem Einbringen des Organosiliciumverbindung kleiner als Atmosphärendruck ist.

12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur in der Kammer 20 bis 300°C ist.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man den mit Ammoniak behandelten, hydrophilen Wärmedämmformkörper vom Zeitpunkt an,
5 an dem das Organosiliciumverbindung zugegeben wird noch 1 Minute bis 1 Stunde in der Kammer belässt.
14. Verfahren zur Herstellung hydrophober Kieselsäure enthaltender Wärmedämmformkörper, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) einen hydrophile, pyrogene Kieselsäure aufweisenden Wärmedämmformkörper mit
10 Ammoniak behandelt, indem man diesen in eine Kammer einbringt und solange gasförmigen Ammoniak zuführt bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt,
- b) nachfolgend den so behandelten Wärmedämmformkörper mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$ unter Bildung von Ammoniak behandelt,
- c) den so erhaltenen Ammoniak, gegebenenfalls mit weiterem Ammoniak, einer anderen
15 Kammer zuführt, in der sich ein hydrophiler, pyrogene Kieselsäure aufweisender Wärmedämmformkörper befindet, wobei solange Ammoniak zugeführt wird bis die Druckdifferenz $\Delta p \geq 20$ mbar beträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2016/057081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B41/60 C04B41/64
ADD.

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 33 05 375 A1 (DEGUSSA [DE]) 30 August 1984 (1984-08-30) cited in the application	8-13
A	claims page 2, line 14 - line 17 page 6, line 7 - line 9	1-7,14
Y	WO 2013/013714 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; KRATEL GUENTER [DE]; MENZEL FRANK [DE]; BORC) 31 January 2013 (2013-01-31)	8-13
A	claims	1-7,14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 June 2016

Date of mailing of the international search report

01/07/2016

Name and mailing address of the ISA/

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

Authorized officer

Rosenberger, Jürgen

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2016/057081

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3305375	A1	30-08-1984	CA 1203974 A 06-05-1986
		DE 3305375 A1	30-08-1984
		EP 0119382 A1	26-09-1984
		JP H049742 B2	21-02-1992
		JP S59156986 A	06-09-1984
		US 4529532 A	16-07-1985

WO 2013013714	A1	31-01-2013	CA 2842845 A1 31-01-2013
		CN 103748178 A	23-04-2014
		EP 2736979 A1	04-06-2014
		JP 5882462 B2	09-03-2016
		JP 2014521579 A	28-08-2014
		KR 20140053975 A	08-05-2014
		RU 2014107160 A	10-09-2015
		US 2014150242 A1	05-06-2014
		WO 2013013714 A1	31-01-2013

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C04B41/60 C04B41/64
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C04B

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

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

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 33 05 375 A1 (DEGUSSA [DE]) 30. August 1984 (1984-08-30) in der Anmeldung erwähnt	8-13
A	Ansprüche Seite 2, Zeile 14 - Zeile 17 Seite 6, Zeile 7 - Zeile 9 -----	1-7,14
Y	WO 2013/013714 A1 (EVONIK DEGUSSA GMBH [DE]; KRATEL GUENTER [DE]; MENZEL FRANK [DE]; BORC) 31. Januar 2013 (2013-01-31)	8-13
A	Ansprüche -----	1-7,14



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Juni 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01/07/2016

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Rosenberger, Jürgen

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2016/057081

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3305375	A1	30-08-1984	CA 1203974 A 06-05-1986
		DE 3305375 A1	30-08-1984
		EP 0119382 A1	26-09-1984
		JP H049742 B2	21-02-1992
		JP S59156986 A	06-09-1984
		US 4529532 A	16-07-1985

WO 2013013714	A1	31-01-2013	CA 2842845 A1 31-01-2013
		CN 103748178 A	23-04-2014
		EP 2736979 A1	04-06-2014
		JP 5882462 B2	09-03-2016
		JP 2014521579 A	28-08-2014
		KR 20140053975 A	08-05-2014
		RU 2014107160 A	10-09-2015
		US 2014150242 A1	05-06-2014
		WO 2013013714 A1	31-01-2013
