(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6419961号
(P6419961)

(45)発行日　平成30年11月7日(2018.11.7)　(24)登録日　平成30年10月19日(2018.10.19)

(51)Int.Cl.		F I	
C01B 33/155	(2006.01)	C01B	33/155
C01B 33/158	(2006.01)	C01B	33/158
C01B 33/159	(2006.01)	C01B	33/159

請求項の数 11　(全 16 頁)

(21)出願番号	特願2017-522359 (P2017-522359)
(86)(22)出願日	平成28年6月20日 (2016.6.20)
(65)公表番号	特表2018-509360 (P2018-509360A)
(43)公表日	平成30年4月5日 (2018.4.5)
(86)国際出願番号	PCT/EP2016/064130
(87)国際公開番号	WO2016/207096
(87)国際公開日	平成28年12月29日 (2016.12.29)
審査請求日	平成29年4月24日 (2017.4.24)
(31)優先権主張番号	102015211812.6
(32)優先日	平成27年6月25日 (2015.6.25)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　390008969
ワッカー　ケミー　アクチエンゲゼルシャフト
Ｗａｃｋｅｒ　Ｃｈｅｍｉｅ　ＡＧ
ドイツ連邦共和国　ミュンヘン　ハンス－ザイデル－プラッツ　４
Ｈａｎｎｓ－Ｓｅｉｄｅｌ－Ｐｌａｔｚ　４，　Ｄ－８１７３７　Ｍｕｅｎｃｈｅｎ，　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100091982
弁理士　永井　浩之
(74)代理人　100091487
弁理士　中村　行孝
(74)代理人　100082991
弁理士　佐藤　泰和

最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機修飾リオ－又はエアロゲルの経済的に実行可能な製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（ｉ）　活性シリル化剤の水不混和性前駆体を含む無極性相中に、水及びケイ酸ゲルの出発物質を含む塩基性極性相を乳化し、

（ii）　ｐＨの低下によってゲル形成及び熟成を開始し、その後、

（iii）　ｐＨを低下させて、シリル化及び溶媒交換を開始する、

リオゲルの製造方法。

【請求項２】

前記塩基性極性相が、［ＳｉＯ$_{4/2}$］単位、及び、［Ｒ$_{x}$ＳｉＯ$_{(4-x)/2}$］単位（式中、Ｘ＝１若しくは２、又はそれらの混合物であり、Ｒは同一又は異なっていても良く、かつ水素、又は有機置換若しくは非置換の原子団である）の出発物質の混合物を含むことを特徴とする、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記塩基性極性相中に相媒介剤が存在することを特徴とする、請求項１または２に記載の方法。

【請求項４】

前記塩基性極性相を前記無極性相中において、個々の成分を混合することによって製造することを特徴とする、請求項１～３のいずれか一項に記載の方法。

【請求項５】

前記無極性相が、活性シリル化剤の水不混和性前駆体のみからなることを特徴とする、

請求項１～４のいずれか一項に記載の方法。
【請求項６】
ジシロキサン又はその混合物を活性シリル化剤の水不混和性前駆体として使用することを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
ヘキサメチルジシロキサンを活性シリル化剤の水不混和性前駆体として使用することを特徴とする、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
クロロシランを工程ii）において使用し、前記ｐＨを低下させることを特徴とする、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
鉱酸を工程ii）において使用し、前記ｐＨを低下させることを特徴とする、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１０】
同一の鉱酸を工程ii）及び工程iii）において使用し、前記ｐＨを低下させることを特徴とする、請求項１～７及び９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法により製造されたリオゲルを乾燥することを特徴とする、エアロゲルの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明の特許対象は、（ｉ）活性シリル化剤の水不混和性前駆体を含む無極性相中に、水及びケイ酸ゲルの出発物質を含む塩基性極性相を乳化し、（ii）ｐＨの低下によってゲル形成及び熟成を開始し、その後、（iii）ｐＨを低下させて、シリル化及び溶媒交換を開始する、リオゲル又はエアロゲルから選択される有機修飾ゲルの製造方法である。
【背景技術】
【０００２】
環境維持開発への意識の高まり及びエネルギーの高騰、さらには化石原料の不足の拡大を背景に、省エネの目的のために断熱がより高い見方をもたらしている。断熱保護を最適化する上でのこれらの要件は、建物、言い換えれば新築又は既存の建物、及び物流又は固定の場所のセクターにおける温度遮断の両方に対して同様に有効である。
【０００３】
低温条件及び低可燃性を特徴とする持続可能な遮断を背景として、無機多孔質材料にますます焦点が当てられている。
【０００４】
高多孔性（＞６０％）及び低密度（＜０．６ｇ／ｍｌ）を有するエアロゲルは、低い熱伝導率であり、それ故に温度断熱材（Ｍ．Ａ．Ａｅｇｅｒｔｅｒ ｅｔ ａｌ．（Ｅｄｓ．），Ａｅｒｏｇｅｌｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ Ｓｅｒｉｓｅ：Ａｄｖａｎｃｅｓ ｉｎ Ｓｏｌ－Ｇｅｌ Ｄｅｒｉｖｅｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ａｎｄ Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ、２０１１年第１版、Ｓｐｒｉｎｇｅｒ Ｖｅｒｌａｇ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ Ｄｏｒｄｒｅｃｈｔ Ｈｅｉｄｅｌｂｅｒｇ Ｌｏｎｄｏｎ）として広範囲の用途を見出す。
【０００５】
ゲル、特にSiO_2ゲルは、ゾル－ゲル法において、リオゲルとして公知の液体充填網状組織の接触面の結合及び焼結後に安定に形成した基本粒子からなる網状組織で構成される。リオゲルの場合には、細孔が溶媒で満たされているのに対して、ヒドロゲルは、細孔液の少なくとも５０％が水からなるリオゲルの特殊な場合を表す。これらのリオゲルは、溶媒を除去することにより、エアロゲルに変換し得る。従って、エアロゲルの細孔は空気で満たされている。
【０００６】

吸水、ひいては温度断熱効果の喪失を減らすために、SiO_2エアロゲルの疎水性を最大にすることが望ましい。ゲル網状組織の表面を疎水性基で、好ましくは修飾によって処理することにより、永続的な疎水性が達成される。

【０００７】

この疎水化は、乾燥状態において、低下した吸水性の目的を果たすだけでなく、ゲルの亜臨界乾燥も可能にする。亜臨界乾燥では、作用する毛細管力がゲルの収縮をもたらし、この収縮は、収縮状態において、これらのＳｉ－ＯＨ基の縮合によって、遊離Ｓｉ－ＯＨ基を有する親水性表面の場合に不可逆である。さらに、親水性リオゲルは一般的に極性溶媒で満たされており、これは高い毛細管力によってゲルの極端な収縮の原因となる。疎水化された表面の場合、リオゲルは一般に非極性溶媒中に存在する。乾燥の結果、低下した収縮が観察され、一方では、Ｓｉ－ＯＨ基は疎水性化によって官能化されＳｉ－ＯＨ基の縮合の可能性も同様に防止される。

【０００８】

亜臨界で乾燥し得る有機修飾エアロゲルを製造するための経済的に実行可能な実施には、材料の効率的な使用、特に個々のプロセス工程を短時間で、かつ容易に実現することによって区別される極めて迅速で、かつ費用効果の高い操作工程を開発することが特に望ましい。

【０００９】

それに応じて、欧州特許登録公報第０９４８３９５Ｂ１号において、最初に細孔液を有機溶媒に置換することなく、ヒドロゲルを直接表面修飾することによって、有機修飾エアロゲルを製造する方法が開発された。これらの例では、ケイ酸ナトリウム溶液又は四塩化ケイ素をSiO_2源として使用し、ヘキサメチルジシロキサン（ＨＭＤＳＯ）、トリメチルクロロシラン（ＴＭＣＳ）又はトリメチルシラノールを修飾に用いる。ヒドロゲルの遊離親水性Ｓｉ－ＯＨ基は、使用されるシリル化剤と反応し、官能基化は酸素結合トリメチルシリル基（ＥＭＳ、（$CH_3)_3SiO_{1/2}$）によって起こる。シリル化が水不溶性ヘキサメチルジシロキサンを与えるために使用されるシリル化剤（例えば、ＴＭＣＳ）とヒドロゲルの細孔中の水の一部との反応によって行われる場合には、その際に形成した化合物の容量は、必然的に少なくとも細孔からの水の一部と置換する。これは、網状組織の内部表面のシリル化の間に、同時に起こる水不溶性の非極性媒体とヒドロゲルの細孔中の液体との完全又は部分的な交換を引き起こす。

【００１０】

欧州特許登録公報第０９４８３９５Ｂ１号に開示された方法の欠点は、ヒドロゲルがイオン交換体を用いた事前の脱塩によってアルカリ金属ケイ酸塩から準備する必要があるか、又はシリル化後の塩の除去を達成することが困難であるということである。アルカリ金属ケイ酸塩溶液の中和によるゾルの上流段階の生産では、必要な冷却のために、例えば、エネルギー集約的であり、かつプロセスとして費用がかかり及び不便である追加の操作工程を構成する。さらに、この方法は、シリル化が８０～１００℃の温度で行われるか、又は数日間の非常に長い反応時間が必要とされるという欠点を有する。迅速かつ完全なシリル化においては、大量のＨＣｌ及び／又はトリメチルクロロシランの使用によってのみ達成される。疎水化中、細孔液はゲルから排除され、ＨＭＤＳＯに置き替えられる。すなわち、Ｍ．ＳｃｈｍｉｄｔによるＪｏｕｎａｌ ｏｆ ｎｏｎ－ＣｒｙｓｔａｌｌｉｎｅＳｏｌｉｄｓ（ｖｏｌ．２２５，ｐｐ．２４－２９，１９９８）の刊行物にあるこの特許の著者、Ｆ．Ｓｃｈｗｅｒｔｆｒｇｅｒ及びＤ．Ｆｒａｎｋは、細孔液の完全な置換を得るため、故に、低密度のエアロゲル（１４０ｋｇ／m^3未満）を得るために、ヒドロゲル１００ｇ当たり８１．５ｇのＴＭＣＳに相当する細孔液に基づく少なくとも１５ｍｏｌ％のＴＳＣＳを必要としている（表１の試料２参照）。これは、結果的にヒドロゲル１００ｇ当たり８０ｍｌのＨＭＤＳＯ副生成物をもたらす。この文献での原価費用は高い。

【００１１】

米国特許公開公報第２０１２／０２２５００３号には、無機酸、好ましくは硝酸、及び有機シラン、好ましくはヘキサメチルジシラザン（ＨＭＮ）とアルカリ金属ケイ酸塩とを

混合し、これに明記されたｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、トルエン、キシレン又はそれらの混合物から選択の有機溶媒中において、乳化を実施するエアロゲル粉末の製造方法が記載されている。ゲル形成と溶媒交換の両方は同時に起こる。この方法の特徴は、ゾルの形成、言い換えればアルカリ金属ケイ酸塩溶液の中和が連続相で直接行われるため、実行することが非常に迅速であることである。ここでは約１時間でゲル形成と水の置換が完了し得る。電解質、すなわち、前駆体、シリル化剤及び鉱酸から形成される塩の除去は、水の置換の過程で達成される。

【００１２】

この方法の欠点は、使用された水混和性シリル化剤、ヘキサメチルジシラザンを、大量（アルカリ金属ケイ酸塩溶液５００ｍｌ当たり６０ｍｌ）に添加し、起こる反応によって完全に消費される。シリル化の過程で表面と反応しない部分でさえ、加水分解及び縮合プロセスによって消費され、直接回収し得ない。関連する原材料の高コスト、及び物理的分離及び／又は廃棄の複雑さは、高い生産コストをもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

それ故に、本目的は、迅速でかつ経済的に実行可能な方法を提供することであり、該方法は、材料、特にシリル化剤の効率的な使用が注目すべき点であり、かつ有機修飾エアロゲルを迅速かつ容易に製造するものである。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

この目的は、有機修飾ゲルを得ることを可能にし、迅速な方法を提供する本発明により達成される。本発明は、（ｉ）活性シリル化剤の水不混和性前駆体を含む無極性相中に、水及びケイ酸ゲルの出発物質を含む塩基性極性相を乳化し、（ii）ｐＨの低下によってゲル形成及び熟成を開始し、その後、（iii）ｐＨを低下させて、シリル化及び溶媒交換を開始する、リオゲル又はエアロゲルから選択される有機修飾ゲルの製造方法を提供する。

【発明の効果】

【００１５】

本発明の意味におけるゲルは、少なくとも２つの成分から成る分散系である。固体成分は、細孔が液体又は気体で満たされたスポンジ状の三次元網状組織を形成する。これにより、液体又は気体成分が固体成分中に固定化される。細孔が溶媒で満たされている場合、ゲルはリオゲルである。網状組織が高い多孔性であり、かつ空気が封入されている場合、ゲルはエアロゲルとも呼ばれる。本発明によれば、ゲルは、リオゲル又はエアロゲルから選択される。

【００１６】

本発明によれば、方法の第１工程（工程ｉ）において、水及びケイ酸ゲルの出発物質を含む塩基性極性相は、活性シリル化剤の水不混和性前駆体を含む無極性相中で乳化する。

【００１７】

乳化とは、エマルジョン、すなわち、通常は２つの非混和性の液体を細かく分割した混合物が、目に見える分離がなく製造されることを意味する。分離を防ぐために、例えば、攪拌を続けるか、又は界面活性剤などを用いて安定化を実施することが可能である。

【発明を実施するための形態】

【００１８】

本発明において、塩基性極性相は、水相とも呼ばれる。また、無極性相は、連続相とも呼ばれる。

【００１９】

本発明の文脈において、シリル化、表面修飾、及び疎水化という用語は同じ意味を有する。

【００２０】

本発明によれば、ゲルはケイ酸ゲルであり、網状組織が［$SiO_{4/2}$］単位を含むこ

とを意味する。

【００２１】

［$SiO_{4/2}$］単位に用いる出発物質（［$SiO_{4/2}$］出発物質）としては、当業者に公知の濃縮可能なアルコキシシラン、アルキルシリケート、アルカリ金属シリケート又はコロイド状シリカ粒子、及び／又はシリカ溶液の４官能性、又はそれ以上の高い多官能性シランを使用することが可能である。

【００２２】

［$SiO_{4/2}$］単位に用いる出発物質としては、アルカリ金属ケイ酸塩又はシリカ粒子の平均粒子径が、好ましくは８ｎｍ未満、より好ましくは６ｎｍ未満、特に好ましくは１～５ｎｍであるコロイド状シリカ溶液を使用することが好ましい。ケイ酸ナトリウムの使用が特に好ましい。出発物質の溶液のｐＨは、好ましくはｐＨ１０超、より好ましくはｐＨ１１超である。

【００２３】

コロイド状シリカ溶液の使用が特に好ましい。記載した出発物質の混合物又は加水分解生成物、より具体的には水及び／又はアルコールとのそれらの加水分解生成物も使用し得る。

【００２４】

リオゲル又はエアロゲルから選択される本発明のケイ酸ゲルは、［$SiO_{4/2}$］単位を含む。ゲルは［$SiO_{4/2}$］単位だけでなく［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位も含むことが好ましい。特に好ましくは、ゲルは［$SiO_{4/2}$］及び［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位から成る。これは、塩基性極性相が、好ましくは、［$SiO_{4/2}$］単位、及び、［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位（式中、Ｘ＝１若しくは２、又はそれらの混合物であり、Ｒは同一又は異なっていても良く、かつ水素、又は有機置換若しくは非置換の原子団である）の出発物質の混合物を含む。

【００２５】

［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位に用いる出発材料（［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］出発材料）としては、当業者に公知の濃縮可能なアルコキシシラン又はシリコネートの２官能性、３官能性、又はそれ以上の高い多官能性シランを使用することが可能である。

【００２６】

［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位に用いる使用される好ましい出発物質は、メチルトリエトキシシラン（ＭＴＥＳ）、メチルトリメトキシシラン、カリウムメチルシリコネート又はナトリウムメチルシリコネートである。使用するのに特に好ましいのは、カリウムメチルシリコネート又はナトリウムメチルシリコネートである。

【００２７】

記載した出発物質の混合物又は加水分解生成物、特に水及び／又はアルコールを用いたそれらの加水分解生成物を使用することも可能である。

【００２８】

原子団Ｒは同一又は異なっていても良く、互いに独立して、水素、有機的、直鎖状、分岐状、環状、飽和又は不飽和であっても良く、置換基を有する若しくは有さない芳香族又はヘテロ芳香族の原子団であっても良い。これは、原子団Ｒが置換又は非置換でも良いことを意味する。好ましい置換基は、－ＣＮ、－ＮＣＯ、$-NR_2$、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ、－ハロゲン、－（メタ）アクリロイル、－エポキシ、－ＳＨ、－ＯＨ、$-CONR_2$、－Ｏ－Ｒ、－ＣＯ－Ｒ、－ＣＯＯ－Ｒ、－ＯＣＯ－Ｒ、又はＯＣＯＯ－Ｒ、－Ｓ－Ｒ、－ＮＲ－、－Ｎ＝Ｒ、－Ｎ＝Ｎ－Ｒ又はＰ＝Ｒである。C_1～C_4、より好ましくはC_1～C_4のアルキル、ビニル、特にメチル又はエチル、特別にはメチルを有する飽和又は不飽和の原子団を使用することが好ましい。

【００２９】

［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位中の少なくとも１つの原子団Ｒは、好ましくは本質的に有機であり、少なくとも１つのＳｉ－Ｃ結合が存在することを意味する。より好ましくは少なくとも１つの原子団Ｒがメチル基であり、特に好ましくは［$R_xSiO_{(4-x}$

）／２］単位中の全ての原子団Ｒがメチル基である。

【００３０】

［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位の割合（［$SiO_{4/2}$］単位と［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位との合計に基づく）は、０～９９ｍｏｌ％、好ましくは０～５０ｍｏｌ％、より好ましくは０～２５ｍｏｌ％、特に好ましくは０～１０ｍｏｌ％の範囲であっても良い。

【００３１】

本方法の工程ｉ）において［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位のために使用する出発物質の利点は、生成物（すなわち、ゲル）が［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位のＳｉ－Ｒ基によって、基からの疎水化を受けることである。工程iii）の従うシリル化は、依然として存在する遊離及び利用可能なＳｉ－ＯＨ基の修飾を事前に行う。それ故に、基からの疎水化とシリル化との間には、慣例な（共通の）効果がある。また、基からの疎水化は修飾することによって与えられる。すなわち、遊離のＯＨ基を有する場合に、その後のシリル化のために、とうてい到達し得ない可能性がある基Ｒ－Ｓｉの位置への結合が、［$R_xSiO_{(4-x)/2}$］単位のための出発物質の使用によって、ゲル部分で高い全疎水性を達成することが可能である。

【００３２】

疎水性は、本発明の目的において、生成物の表面が無極性の有機単位で修飾され、生成物の表面が水によってほとんど濡れない特性を指すと理解される。

【００３３】

［$SiO_{4/2}$］単位及び任意に［$R_xSiO_{(4-x/2)}$］単位のための前述の出発物質は、水の添加及び相媒介剤の任意の添加によって所望の濃度に希釈しても良く、また任意に、ゲル形成促進剤と、シリル化剤の水不混和性前駆体中において乳化しても良い。乳化は、例えば撹拌などの当業者に公知の方法に従って行われる。分離が起こらないように攪拌を継続する。

【００３４】

一つの好ましい実施形態において、塩基性極性相は、無極性相中に個々の成分を混合することによって製造する。これは、シリル化剤の水不混和性前駆体を最初に導入し、ケイ酸ゲルに適した出発材料を含む更なる成分、及び任意に助剤を連続的に添加することを意味する。ケイ酸ゲルに適した出発物質を含む塩基性極性相は、一つの好ましい実施形態において、シリル化剤の水不混和性前駆体中に直接製造され、エマルジョンが形成される。ここでの撹拌速度は、好ましくは、水相、分散相及び連続相の異なる密度のせいで、相分離が起こらないように選択される。

【００３５】

極性相には、任意に、相媒介剤などの助剤も存在する。それらは出発物質から形成されるか、又は添加される。添加は、出発物質の乳化中、ゲル形成中若しくは後に、又はシリル化の開始前に行っても良い。本発明の方法は、好ましくは相媒介剤の存在下で行い、相媒介剤が塩基性極性相中に存在することが特に好ましい。相媒介剤は、シリル化の開始の直前に、すなわち、工程iii）の直前に添加することが特に好ましい。

【００３６】

助剤は、本明細書において、有機修飾ゲルの生産に必要な反応時間を短縮し、及び／又は所要の操作温度を下げることを可能にする物質を指すと理解される。ゲル形成時間を短縮するために当業者に公知の全ての助剤が使用され、好ましい助剤の例は塩化ナトリウムである。

【００３７】

相媒介剤は、本明細書において、水に富んだ相及び有機相の両方において有意な溶解性を有し、それ故に２つの実質的に不混和相物質の間の物質の輸送を促進する極性化合物又は種々のこのような化合物の混合物を指すと理解される。

【００３８】

好適な相媒介剤は、

－　アルコール、特に化学式Ｒ－ＯＨ（式中、Ｒは、原子団Ｒについて先に記載した通りである。）、（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール）、
－　ケトン、特に化学式$Ｒ^{1}Ｒ^{2}Ｃ＝Ｏ$（式中、$Ｒ^{1}$及び$Ｒ^{2}$は同一又は異なり、原子団Ｒについて先に記載した通りである。）、（例えば、アセトン（$ＣＨ_{3}）_{2}Ｃ＝Ｏ$）、
－　エーテル、特に化学式$Ｒ^{1}ＯＲ^{2}$（式中、Ｒ１及びＲ２は同一又は異なり、原子団Ｒについて先に記載した通りである。）（例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン）、
－　エステル、特に化学式$Ｒ^{1}ＣＯＯＲ^{2}$（式中、$Ｒ^{1}$及び$Ｒ^{2}$は同一又は異なり、原子団Ｒについて先に記載した通りである。）、（例えば、酢酸エチル）、及び
－　界面活性剤のような界面活性物質、
などの極性有機化合物又はその混合物である。界面活性と呼ばれる有機化合物は、それらの構造により、例えば界面張力（＝表面張力）を低下させ、それによって濡れが可能になるように、２つの相の間の界面にそれら自身が配列する化合物である。表面張力を低下させることにより、特定の状況下でエマルジョンが形成されるまで、それらは２つの相の混合を促進する。それらの化学成分及び使用に依存して、界面活性物質は湿潤剤、洗浄剤（界面活性剤、石鹸）又は乳化剤と呼ばれる。

【００３９】

これらの物質は一般に、強く水を引き付ける親水性（「水に親和的」）基及び水分子にのみ弱い引き付け（疎水性）を有する親油性（「脂肪に親和的」）の炭化水素基の両方を含む。

【００４０】

使用される相媒介剤は、好ましくは、例えばメタノール、エタノール及びイソプロパノールなどのアルコールであり、エタノールは使用される特に好ましい相媒介剤である。それ故に、エタノールが塩基性極性相中に存在することが特に好ましい。

【００４１】

任意に、助剤を水相に添加した方が良く、ゲル形成を促進する。アルカリ金属塩を水相に添加することが好ましい。塩化ナトリウムを水相に添加することが特に好ましい。

【００４２】

水相への添加は、当業者が認識しているように、熱伝導率を低下することを目的として、ＩＲ乳白剤などのアジュバントをさらに含んでも良い。また、機械的安定性を高めることを目的として、被覆及び／又は非被覆の繊維の添加も可能である。使用される繊維材料は、ガラス繊維又は鉱物繊維などの無機繊維、ポリエステル繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維又は例えば植物起源の繊維などの有機繊維、及びそれらの混合物を含んでも良い。

【００４３】

本発明によれば、方法において、$［ＳｉＯ_{4／2}］$単位及び任意に$［Ｒ_{x}ＳｉＯ_{（4－x／2）}］$単位のための出発物質を含む水性分散相は、塩基性ｐＨ、すなわち、７以上のｐＨを有する。水相のｐＨは、好ましくは１０～１４である。水相／ステップｉ）における塩基性ｐＨの存在は、まだゲル形成がなく、また、活性シリル化剤の前駆体の活性化もないという利益を有する。

【００４４】

水性相中の$［ＳｉＯ_{4／2}］$単位及び任意に$［ＲｘＳｉＯ_{（4－x）／2}］$単位の量を意味するゲルの固体含量は、好ましくは３～３０重量％、より好ましくは３～２０重量％、特に好ましくは３～１０重量％である。

【００４５】

例えば、塩のような電解質の事前の除去はこの方法において不要である。極性相中に存在する電解質は、溶媒交換の過程で細孔から排除され、相分離によって極性相と共に除去し得る。

【００４６】

連続相として、活性シリル化剤に適した当業者に公知の全ての水不混和性前駆体を使用することが可能である。

【００４７】
ここでの本発明の方法を実施するために、活性シリル化剤の前駆体は、本発明の工程ｉ）及びii）を実施する塩基性から中性のｐＨレベルではほとんど不活性であることが好ましい。言い換えれば、形成されたゲルの内面のシリル化は、更なる活性化工程なしにゲル形成を所要時間内に起し得ないことが好ましい。活性シリル化剤の水不混和性前駆体は、任意で、例えばｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタンなどの水不溶性有機溶媒との混合物として存在しても良い。好ましくは、連続無極性相は、活性シリル化剤の水不混和性前駆体のみからなる。活性シリル化剤の前駆体として使用するのに特に好ましいのは、シリル化により、１官能基単位を有する内側及び外側ゲル表面の集団をもたらす化合物である。活性シリル化剤の水不混和性前駆体としての使用に特に好ましいのは、ジシロキサン又はその混合物、さらには非反応性極性溶媒中のそれらの溶液である。溶媒は、好ましくはペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びトルエンなどの炭化水素である。
【００４８】
ジシロキサンは、式$R_3Si-O-SiR_3$又は$[R^1R^2R^3SiO_{1/2}]_2$を有する化学化合物であり、Ｒ又は、Ｒ１、Ｒ２及びＲ３には前記既定の定義が適用され、ジシロキサンは少なくとも１つのＳｉ－Ｃ結合を有する。対称性ジシロキサン、特に好ましくはヘキサメチルジシロキサンを使用することが好ましい。異なるジシロキサンの混合物、特にヘキサメチルジシロキサンとジビニルテトラメチルジシロキサンとの混合物も使用し得る。
【００４９】
この手順は、シリル化の終了後に、反応に必要でない連続相の部分を回収することができ、それ故に、経済的に実行可能な実施に寄与するという利点を有する。不必要の活性シリル化剤の前駆体の分解はない。
【００５０】
活性シリル化剤の前駆体は、本明細書において、活性化がシリル基の移動に適している剤であると理解される。
【００５１】
本発明によれば、方法の第２工程（工程ii）において、ゲルの形成及び熟成は、ｐＨの低下によって開始する。
【００５２】
ゲル形成のために、好ましくは７以上、より好ましくは７～１０、特に好ましくは８～９にｐＨを設定する。工程ii）において、好ましくは酸を添加することによってｐＨを低下させる。当業者に公知の全ての酸を使用しても良い。工程ii）におけるｐＨを低下させる目的で用いられるのに、特に好ましいのは鉱酸であり、HNO_3（硝酸）又はＨＣｌ（塩酸）の使用であることが特別に好ましい。用語「鉱酸」は、塩酸、硫酸、リン酸及び硝酸の４つの強い無機酸の総称である。さらに、ゲルの形成を促進するために、温度の変化、好ましくは温度の上昇を実施しても良い。
【００５３】
別の好ましい実施形態において、ｐＨは、工程ii）においてクロロシランを添加することによって低下し得る。クロロシランはR_xSiCl_{4-x}（式中、ｘ＝０～２であり、Ｒは前記の定義に従う。）の型の化合物である。これらのクロロシランは、水相中で加水分解されて、ＨＣｌ及び$[R_xSiO_{(4-x/2)}]$単位を形成する。この手順の利点は、例えば$[R_xSiO_{(4-x/2)}]$単位の前駆体などのケイ酸エアロゲルの更なる前駆体の添加が、１つの操作工程においてクロロシランの加水分解による酸の生成に直接結びつくことである。
【００５４】
本発明の方法の利点は、ゲル形成が、活性化されたシリル化剤の不混和性前駆体を含む非極性相中において、水及びケイ酸ゲルの出発物質を含む塩基性極性相の事前に調製されたエマルジョンに酸を添加することによって実施することである。それ故に、本発明によれば、ヒドロゲルの最初の導入及びその後のシリル化はない。その代わりに、ゲル形成は

、活性シリル化剤の前駆体の存在下で起こる。それ故に、外的なゾル形成の操作工程は除去される。

【００５５】

さらに、別途調製したゾルは、ゲル形成に好適なｐＨに設定した後に、急激な冷却によって安定に保たれることが必要であるか、又は早期のゲル形成を防ぐために非常に素早く乳化を行う必要がある。従って、本発明の方法は、エネルギー集約的でなく、費用効果が高く、プロセス上の実施が容易である。

【００５６】

本発明によるゲル形成は、経済的な実行可能性の理由から、可能な限り低い温度で実施する。短いゲル形成時間を達成する必要がある場合、エマルジョン中のゲル形成時間は、温度の上昇、又はゲル形成促進剤の添加によって加速され得る。アルカリ金属塩をこの目的に使用することが好ましい。一般に、ゲル形成は、０℃～存在する溶媒の沸点、好ましくは２０～８０℃、より好ましくは４０～６０℃の温度で実施する。ｐＨを下げた後にゲルが形成されるまでのゲル形成時間は、好ましくは６０分未満、より好ましくは１５分未満、さらに好ましくは５分未満である。

【００５７】

本発明によれば、ゲル形成の後に熟成が続く。本発明の目的で熟成は、分散したヒドロゲル粒子を、２０～１００℃、好ましくは４０～６０℃の範囲の温度で、７～１０、好ましくは８～９のｐＨにおいてインキュベートする定義された期間（熟成時間）を意味する。熟成は、好ましくはゲル形成と同じ条件下（ｐＨ及び温度）で実施する。熟成時間は１５分～３時間、好ましくは１５分～２時間である。

【００５８】

得られたゲル粒子は、その後、シリル化によって表面修飾される。本発明によれば、本方法の第３工程（工程iii）において、シリル化及び溶媒交換は、ｐＨの低下によって開始する。反応を開始するために、鉱酸、好ましくは塩酸を開始剤として加えて、シリル化剤の前駆体を活性化する。ここでは、ｐＨが強酸性の範囲に低下する。シリル化は、好ましくは３未満、より好ましくは２未満、特に好ましくは１．５未満のｐＨで実施する。工程iii）におけるｐＨは、好ましくは鉱酸を使用して低下させ、HNO_3（硝酸）又はＨＣｌ（塩酸）であることが特に好ましい。シリル化の操作の時間は、好ましくは１２時間未満、より好ましくは１５分～３時間、特に好ましくは１５分～２時間、さらに特に好ましくは１５～６０分である。反応は、好ましくは４０～９０℃、より好ましくは４０～８０℃で実施する。前の工程を実施した温度でシリル化を実施することが特に好ましい。

【００５９】

操作を単純化し、再処理すべき廃棄物を減らすために、工程ii）及び工程iii）において同じ鉱酸を使用することが好ましい。特に好ましくは、工程ii）及び工程iii）において塩酸が使用する。

【００６０】

シリル化の間に、相媒介剤が反応混合物中に存在しても良い。これらの相媒介剤は、ゲルの出発物質から形成されても良く、又は反応混合物に添加しても良い。相媒介剤は、ゲル形成前、ゲル形成中又はゲル形成後、熟成中又は熟成後、言い換えれば、シリル化の開始の直前に水相自体へ添加しても良い。相媒介剤は、前記の定義に従う。

【００６１】

溶媒交換とは、シリル化の間に、極性の水分含有及び電解質含有細孔液がゲルから排除され、かつ有機相、好ましくはジシロキサン、特に好ましくはヘキサメチルジシロキサンによって置き替えられることを意味する。水性の細孔液は有機相と実質的に不混和性であるので、第２の水性の液相がシリル化の間に形成する。水相が有機相よりも高い密度を有し、ゲル粒子が好ましくは有機相中に存在することを考えると、本発明の方法は、物質の単純かつ資源を節約した分離を可能にする。さらに、取り換えられた細孔液の量を測定することにより、反応経過を監視することができる。

【００６２】

水性の電解質含有相が、ゲルの更なる処理の前に相分離によってリオゲルを含有する有機相から除去されることが有利であり、それ故に好ましい。ゲル、又はリオゲルを含有する有機相は、その後、溶媒を用いて抽出及び／又は洗浄し得る。塩及び過剰の酸の形で残留する電解質を除去するために、反応混合物を水で洗浄することには特別な利点がある。それどころか、電解質を除去するためのこの単純な方式は、例えば、イオン交換による操作の前に電解質の大部分を除去する、特に工業的実施において特に重要である。

【００６３】

水性相を除去した後、過剰の無極性相からゲル粒子を単離することが有利であり、それ故に好ましい。分離は、固体／液体及び／又は液体／液体の分離について当業者に公知のすべての方法（例えば、デカンター、沈降タンク、遠心分離機、蒸留など）によって実施しても良い。

【００６４】

本発明の方法によって製造したゲルは、好ましくは乾燥する。乾燥は、一般に、超臨界範囲又は亜臨界範囲のいずれかで行っても良い。乾燥は、好ましくは溶媒の臨界点未満、好ましくは－３０～２００℃、より好ましくは０～１５０℃の温度で、さらには好ましくは０．００１～２０バール、より好ましくは０．０１～５バール、より特別には０．０１～２バールの圧力下で行う。この乾燥は、放射乾燥、対流乾燥及び／又は接触乾燥によって行っても良い。乾燥は、好ましくは、ゲルが０．１重量％未満の残留溶媒含有量を有するまで続ける。

【００６５】

乾燥前、乾燥中、又は乾燥後、好ましくは乾燥中又は乾燥後に、任意でゲルを凝集させてより大きな粒子を形成することが可能である。これは、例えば、公知の方法（例えば、米国特許登録公報第６，４８１，６４９Ｂ１号及び米国特許登録公報第６，６２０，３５５Ｂ１号参照）によって行い得る。好ましくは、乾燥したゲルを凝集する。

【００６６】

それ故に、本発明は、迅速かつ安価で、資源を節約する方法を提供し、リオゲル及びエアロゲルから選択される有機修飾ゲルの生産のために、容易かつ安全に実施する方法も提供する。本発明の方法の特定の特徴は、迅速な反応経過の利点の組み合わせ、ゲル形成及びシリル化の間の比較的穏やかな温度条件と併せて、開始剤としての比較的少量の酸の使用である。活性シリル化剤の水不混和性前駆体中におけるケイ酸ゲルの前駆体の直接乳化、その後の水の置換及び電解質の除去が一工程で実施するゲル生産及び表面修飾を用いる特に好ましい実施形態は、特に効率的な材料の再生利用、材料の迅速な輸送、及び迅速な反応工程の効力によって連続的な工業的操作の実現を可能にする方法を提供する。個々の利点については既に前記で詳細に説明した。

【００６７】

本発明の方法によって製造し得るエアロゲルは、好ましくは遮断用途、より好ましくは温度遮断又は防音用途に使用される。特に好ましくは、本発明のエアロゲル又は本発明に従って製造可能なエアロゲルは、断熱材料として使用する。

【００６８】

［分析方法］

かさ密度の決定

かさ密度は、既知の容量（５０ｃｍ^3）の円筒形容器にエアロゲル粉末を入れ、その時に、エアロゲル粉末を秤量して重量を決定するために、ＤＩＮ５３４６８に従って決定した。

【００６９】

ＢＥＴ表面積の決定

エアロゲルの比表面積は、ＤＩＮ９２７７／６６１３１及び９２７７／６６１３２に従ってＢＥＴ法により決定した。

【００７０】

ＢＪＨ細孔容積及び平均細孔径の決定

細孔分析はＤＩＮ６６１３４に従ってＢａｒｒｅｔｔ、Ｊｏｙｎｅｒ ａｎｄ Ｈａｌｅｎｄａ（ＢＪＨ、１９５１）の方法により実施した。脱着等温線のデータを評価に使用した。

【００７１】

収量の決定

収量は、ゲル粒子を変化がなくなる重量まで乾燥させ、次いでそれらを室温で秤量することによって決定した。

【００７２】

熱伝導率の決定

ＬｉｎｓｅｉｓのＴＨＢ Ｈｏｔ Ｐｏｉｎｔ Ｓｅｎｓｏｒ（３ｘ３ｍｍカプトン）と共に、ＴＨＢ Ｔｒａｎｓｉｅｎｔ Ｈｏｔ Ｂｒｉｄｇｅ Ａｎａｌｙｚｅｒ（ＴＨＢ－１００）を用いて室温で熱伝導率を決定した（測定時間３０秒、電流強度：５ｍＡ、加熱電力：５ｍＷ）。測定のために、センサを生成物の非圧縮層に導入したので、それ故に、明記されたのかさ密度で測定を行っている。

【００７３】

ｐＨの推定

Ｆｉｓｈｅｒｂｒａｎｄの汎用指示紙（ｐＨ範囲１～１４）を用いてｐＨを推定した。

【００７４】

炭素含有量の決定

試料の炭素含有量（Ｃ含有量）は、Ｌｅｃｏ ＣＳ ２３０ Ａｎａｌｙｚｅｒで決定した。分析は、酸素流中の試料の高周波燃焼によって行った。非分散型赤外線検出器を検出に使用した。

【００７５】

アルカリ金属（ナトリウム及びカリウム）の量の決定

アルカリ金属イオンの量は、Ｐｅｒｋｉｎ Ｅｌｍｅｒ Ｏｐｔｉｍａ ７３００ ＤＶでのＩＣＰ発光分光法によって測定する。測定の基礎は、ラジオ周波数コイル内で生じた６０００～８０００Ｋの温度のアルゴンプラズマ中に噴霧されるとき、アルカリ金属原子によって放射スペクトル及び分解スペクトルの光である。

【００７６】

熱伝導率の測定

熱伝導率は、Ｌｉｎｓｅｉｓ ＴＨＢ－１００を用いて紛体層で測定した。

【実施例】

【００７７】

以下に実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００７８】

［出所］

アルカリ金属ケイ酸塩（実施例１～５：Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ：SiO_2含量：２６．５重量％、Na_2O含量：１０．６重量％； 実施例７：Ｗｏｅｌｌｎｅｒ：ケイ酸ナトリウム３８／４０、固形分含量：３６重量％、$SiO_2/Na_2O=3.3$）

カリウムメチルシリコネート（Ｗａｃｋｅｒ Ｃｈｅｍｉｅ ＡＧのＳＩＬＲＥＳ（登録商標）ＢＳ１６：３４重量％の活性物質部分及び２０重量％のK_2Oを含む水溶液）

SiO_2ナノゾル（Ａｋｚｏ ＮｏｂｅｌのＢｉｎｄｚｉｌ １７／７５０：SiO_2含量：１５重量％、平均粒子径：４ｎｍ、ｐＨ １０．５）

ヘキサメチルジシロキサン（Ｗａｃｋｅｒ Ｃｈｅｍｉｅ ＡＧのＡＫ ０．６５）

【００７９】

特に言及しない限り、他のすべての実験化学物質はＳｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈから入手した。

【００８０】

［実施例１］

ガラス容器中に、１０ｇのアルカリ金属ケイ酸塩及び５ｇのカリウムメチルシリコネートを混合し、４０ｇの水及び８ｇのエタノールで希釈した。結果として生じる溶液５０ｇを５００ｍｌの丸底フラスコ中、４００ｒｐｍにおいて、ＫＰＧ撹拌機を用いて撹拌することにより、２００ｍｌのヘキサメチルジシロキサン中に乳化させ、得られたエマルジョンを４０℃に加熱した。このエマルションに２０ｍｌのＨＮＯ$_3$溶液（１０重量％）を添加してゲル形成を開始させた。この操作において、ｐＨは約９に低下した。４０℃で１．５時間撹拌した後、２０ｍｌのＨＣｌ溶液（３２重量％）を添加して、ｐＨが規定された１になり、シリル化及び溶媒交換を開始する。４５分後、水の置換が完了した。水相（８６ｍｌ）を分離し、室温において毎回５０ｍｌの水で２回以上リオゲルを含む有機相を再処理し（４００ｒｐｍ）、水相を再び分離した。結果として生じる有機相を濾過し、得られたリオゲルを１２０℃において、乾燥キャビネット中で変化がなくなる重量まで乾燥した。

【００８１】

分析データ

バルク密度：０．０９５ｇ／ｃｍ^3

ＢＥＴ：６３０ｍ^2／ｇ

ＢＪＨ細孔容積：３．９ｃｍ^3／ｇ

平均孔径：２０ｎｍ

収量：３．６ｇ

Ｃ含量：１３．７％

Ｎａ含量：＜０．１％

Ｋ含量：＜０．１％

熱伝導率（ベッド）：１７．５ｍＷ／Ｋ＊ｍ

【００８２】

［実施例２］

ガラス容器中に、１０ｇのアルカリ金属ケイ酸塩及び５ｇのカリウムメチルシリコネートを混合し、４０ｇの水及び８ｇのエタノールで希釈した。結果として生じる溶液を５００ｍｌの丸底フラスコ中、４００ｒｐｍにおいて、ＫＰＧ撹拌機を用いて撹拌することにより、２００ｍｌのヘキサメチルジシロキサン中に乳化させ、得られたエマルジョンを４０℃に加熱した。このエマルションに２０ｍｌのＨＣｌ溶液（６重量％）を添加してゲル形成を開始させた。この操作において、ｐＨは約９に低下した。４０℃で１．５時間撹拌した後、２０ｍｌのＨＣｌ溶液（３２重量％）を添加して、ｐＨが規定された１になり、シリル化及び溶媒交換を開始する。３０分後、水の置換が完了した。水相（８５ｍｌ）を分離し、室温において毎回５０ｍｌの水で２回以上リオゲルを含む有機相を５分間激しく再処理し（４００ｒｐｍ）、水相を再び分離した。結果として生じる有機相を濾過し、得られたリオゲルを１２０℃において、乾燥キャビネット中で変化がなくなる重量まで乾燥した。

【００８３】

分析データ

バルク密度：０．１２ｇ／ｃｍ^3

ＢＥＴ：６４０ｍ^2／ｇ

ＢＪＨ細孔容積：３．２ｃｍ^3／ｇ

平均孔径：１４ｎｍ

収量：３．７ｇ

Ｃ含量：１３．５％

Ｎａ含量：＜０．１％

Ｋ含量：＜０．１％

熱伝導率（層）：１８．５ｍＷ／Ｋ＊ｍ

【００８４】

［実施例３］

ガラス容器中に、１１．２５ｇのアルカリ金属ケイ酸塩及び３．７５ｇのカリウムメチルシリコネートを混合し、４０ｍｌの水及び１０ｍｌのエタノールで希釈した。結果として生じる溶液５０ｍｌを５００ｍｌの丸底フラスコ中、４００ｒｐｍにおいて、ＫＰＧ撹拌機を用いて攪拌することにより、１００ｍｌのヘキサメチルジシロキサン中に乳化させた。結果として生じるエマルジョンを４０℃に加熱した。このエマルションに２０ｍｌのＨＣｌ溶液（６重量％）を添加してゲル形成を開始させた。この操作において、ｐＨは約１０に低下した。４０℃で１．５時間撹拌した後、２０ｍｌのＨＣｌ溶液（３２重量％）を添加して、ｐＨが規定された１になり、シリル化及び溶媒交換を開始する。４５分後、水の置換が完了した。水相（８１ｍｌ）を分離し、室温において毎回５０ｍｌの水で２回以上リオゲルを含む有機相を再処理し（４００ｒｐｍ）、水相を再び分離した。結果として生じる有機相を濾過し、得られたリオゲルを１２０℃において、乾燥キャビネット中で変化がなくなる重量まで乾燥した。

【００８５】

分析データ

バルク密度：０．１１ｇ／ｃｍ^3

ＢＥＴ：６３０ｍ^2／ｇ

ＢＪＨ細孔容積：３．０ｃｍ^3／ｇ

平均孔径：１４ｎｍ

収量：３．５ｇ

Ｃ含量：１２．２％

Ｎａ含量：０．１４％

Ｋ含量：０．１０％

熱伝導率：１９．１ｍＷ／Ｋ＊ｍ

【００８６】

［実施例４］

ガラス容器中に、１１．２５ｇのアルカリ金属ケイ酸塩及び３．７５ｇのカリウムメチルシリコネートを混合し、４０ｍｌの水及び１０ｍｌのエタノールで希釈した。結果として生じる溶液５０ｍｌを５００ｍｌの丸底フラスコ中、４００ｒｐｍにおいて、ＫＰＧ撹拌機を用いて攪拌することにより、１００ｍｌのヘキサメチルジシロキサン中に乳化させた。結果として生じるエマルジョンを４０℃に加熱した。このエマルションに２０ｍｌのＨＣｌ溶液（６重量％）を添加してゲル形成を開始させた。この操作において、ｐＨは約１０に低下した。４０℃で３０分撹拌した後、２０ｍｌのＨＣｌ溶液（３２重量％）を添加して、ｐＨが規定された１になり、シリル化及び溶媒交換を開始する。４５分後、水の置換が完了した。水相（８３ｍｌ）を分離し、室温において毎回５０ｍｌの水で２回以上リオゲルを含む有機相を再処理し（４００ｒｐｍ）、水相を再び分離した。結果として生じる有機相を濾過し、得られたリオゲルを１２０℃において、乾燥キャビネット中で変化がなくなる重量まで乾燥した。

【００８７】

分析データ

バルク密度：０．１１ｇ／ｃｍ^3

ＢＥＴ：６９０ｍ^2／ｇ

ＢＪＨ細孔容積：３．１ｃｍ^3／ｇ

平均孔径：１５ｎｍ

収量：３．５ｇ

Ｃ含量：１３．１％

Ｎａ含量：０．３５％

Ｋ含量：０．２７％

熱伝導率：２０．９ｍＷ／Ｋ＊ｍ

【００８８】

［実施例５］

ガラス容器中で、１５ｇのアルカリ金属ケイ酸塩を５０ｍｌの水で希釈した。結果として生じる溶液５０ｍｌを５００ｍｌの丸底フラスコ中、４００ｒｐｍにおいて、ＫＰＧ撹拌機を用いて撹拌することにより、１００ｍｌのヘキサメチルジシロキサン中に乳化させた。結果として生じるエマルジョンを４０℃に加熱した。このエマルションに２０ｍｌのＨＣｌ溶液（６重量％）を添加してゲル形成を開始させた。この操作において、ｐＨは約８に低下した。４０℃で１．５時間撹拌した後、２０ｍｌのエタノール及び２０ｍｌのＨＣｌ溶液（３２重量％）を添加して、ｐＨが規定された１になり、シリル化及び溶媒交換を開始する。７５分後、水の置換が完了した。水相（１００ｍｌ）を分離し、室温において毎回５０ｍｌの水で２回以上リオゲルを含む有機相を再処理し（４００ｒｐｍ）、水相を再び分離した。結果として生じる有機相を濾過し、得られたリオゲルを１２０℃において、乾燥キャビネット中で変化がなくなる重量まで乾燥した。

【００８９】

分析データ

バルク密度：０．０６ｇ／ｃｍ^3

ＢＥＴ：５８０ｍ^2／ｇ

ＢＪＨ細孔容積：４．９ｃｍ^3／ｇ

平均孔径：２４ｎｍ

収量：３．１ｇ

Ｃ含量：６．９％

Ｎａ含量：０．３２％

熱伝導率：１８．５ｍＷ／Ｋ＊ｍ

【００９０】

［実施例６］

ガラス容器中で、１５ｇのＢｉｎｄｚｉｌ　１５／７５０及び３．１ｇのＳＩＬＲＥＳ（登録商標）ＢＳ１６を３５ｇの水で希釈した。結果として生じる溶液を５００ｍｌの丸底フラスコ中、４００ｒｐｍにおいて、ＫＰＧ撹拌機を用いて撹拌することにより、１００ｍｌのヘキサメチルジシロキサン中に乳化させた。結果として生じるエマルジョンを４０℃に加熱した。このエマルションに５．７ｇのＨＣｌ溶液（１０重量％）を添加してゲル形成を開始させた。この操作において、ｐＨは約８に低下した。４０℃で１．５時間撹拌した後、２０ｍｌのエタノール及び２０ｍｌのＨＣｌ溶液（３２重量％）を添加して、ｐＨが規定された１になり、シリル化及び溶媒交換を開始し、同時に混合物を８０℃に加熱した。４５分後、水の置換が完了した。水相（８１ｍｌ）を分離し、室温において毎回５０ｍｌの水で２回以上リオゲルを含む有機相を再処理し（４００ｒｐｍ）、水相を再び分離した。結果として生じる有機相を濾過し、得られたリオゲルを１２０℃において、乾燥キャビネット中で変化がなくなる重量まで乾燥した。

【００９１】

分析データ

バルク密度：０．１２ｇ／ｃｍ^3

ＢＥＴ：４７０ｍ^2／ｇ

ＢＪＨ細孔容積：２．９ｃｍ^3／ｇ

平均孔径：１８ｎｍ

収量：２．７ｇ

Ｃ含量：８．５％

Ｎａ含量：＜０．１％

熱伝導率：１８．７ｍＷ／Ｋ＊ｍ

【００９２】

［実施例７］

ＫＰＧ撹拌機（４００ｒｐｍ）を備えたガラスフラスコ（５００ｍｌ）中に、２００ｍｌのヘキサメチルジシロキサンを導入し、８４．３６ｇの水及び２１．７４ｇのアルカリ金属ケイ酸塩（Ｗｏｅｌｌｎｅｒ）を連続して添加した。得られたエマルジョンを４０℃

に加熱した。これに続いてゲル形成を開始するために２．５ｇのメチルトリクロロシランを添加した。この操作において、ｐＨは約８に低下した。４０℃で１．５時間撹拌した後、２０ｍｌのエタノール及び２０ｍｌのＨＣｌ溶液（３２重量％）を添加して、ｐＨが規定された１になり、シリル化及び溶媒交換を開始し、その後混合物を８０℃に加熱した。３０分後、水の置換が完了した。水相（１１５ｍｌ）を分離し、室温において毎回５０ｍｌの水で２回以上リオゲルを含む有機相を再処理し（４００ｒｐｍ）、水相を再び分離した。結果として生じる有機相を濾過し、得られたリオゲルを１２０℃において、乾燥キャビネット中で変化がなくなる重量まで乾燥した。

【００９３】

分析データ

バルク密度：０．１３ｇ／ｃｍ^3

ＢＥＴ：６８０ｍ^2／ｇ

ＢＪＨ細孔容積：２．９ｃｍ^3／ｇ

平均孔径：１１ｎｍ

収量：６．４ｇ

Ｃ含量：１０．０％

Ｎａ含量：０．６８％

熱伝導率：１９．３ｍＷ／Ｋ＊ｍ

フロントページの続き

(74)代理人 100105153
弁理士 朝倉 悟
(74)代理人 100120617
弁理士 浅野 真理
(74)代理人 100152423
弁理士 小島 一真
(72)発明者 ドミニク、ヤントケ
ドイツ連邦共和国エヒング、ダイテンハウゼナー、シュトラーセ、５３
(72)発明者 コンラート、ヒンデラング
ドイツ連邦共和国ミュンヘン、ロイトキルヒャー、シュトラーセ、５
(72)発明者 リヒャルト、バイドナー
ドイツ連邦共和国ブルクハウゼン、ライザーシュトラーセ、１２

審査官 手島 理

(56)参考文献 米国特許出願公開第２０１２／０２２５００３（ＵＳ，Ａ１）
特開２０１２－１４４４２８（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５２７８８９（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０９０６９（ＪＰ，Ａ）
特表２００１－５２４４３９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１０－５４０３８５（ＪＰ，Ａ）
LIU,G. et al., Influence of thermal process on microstructural and physical properties of ambient pressure dried hydrophobic silica aerogel monoliths, Journal of Sol-Gel Science and Technology, スイス, Springer International Publishing AG, ２０１２年 3月 3日, Vol.62, pp.126-133

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
Ｃ０１Ｂ ３３／００ － ３３／１９３
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）
ＤＷＰＩ（Ｄｅｒｗｅｎｔ Ｉｎｎｏｖａｔｉｏｎ）