

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 2/04

C01B 33/152



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805665.8

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1103243C

[22] 申请日 1998.5.28 [21] 申请号 98805665.8

[30] 优先权

[32] 1997.5.30 [33] DE [31] 19722738.4

[86] 国际申请 PCT/EP98/03161 1998.5.28

[87] 国际公布 WO98/53905 德 1998.12.3

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.30

[71] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 R·福伯特 F·施沃特弗格

J·哈泰尔

[56] 参考文献

DE1667078A 1971.05.27 C01B33/16

GB607234A 1948.08.27

审查员 赵 明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 近球形液凝胶和气凝胶的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及近球形液凝胶的一种制备方法，其中将构成凝胶的各个成分进行混合形成液溶胶，并随后将此液溶胶引入到在上述液溶胶中溶解不明显的搅动介质中形成液凝胶。本发明也提供了近球形气凝胶的一种制备方法，其中将按所述方法制备的液凝胶转变成气凝胶。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 近球形液凝胶的制备方法，其中将构成凝胶的各个组分进行混合以形成液溶胶，接着，为了形成液凝胶，将此液溶胶引入到基本与重力方向相反流动的并在此液溶胶中溶解不明显的一种运动介质中，其中所述介质是空气。
2. 权利要求1的方法，其特征在于空气含有至少一种其它气态介质。
3. 权利要求1或2的方法，其特征在于将液溶胶滴入到运动的空气中。
4. 权利要求1或2的方法，其特征在于将液溶胶喷洒到运动的空气中。
5. 权利要求1-4任一项的方法，其特征在于借助方向基本与重力相逆的空气流将液溶胶粒子按粒径进行筛分。
6. 权利要求1-4任一项的方法，其特征在于空气流的速度沿着流动方向逐渐减小。
7. 前述权利要求任一项的方法，其特征在于在水层中收集液溶胶粒子。
8. 前述权利要求任一项的方法，其特征在于液溶胶由硅酸和无机酸构成。
9. 权利要求1~7任一项的方法，其特征在于从钠水玻璃溶液和盐酸制备液溶胶。
10. 制备自前述权利要求任一项方法的近球形液凝胶的用途，用来制备气凝胶。
11. 近球形气凝胶的制备方法，其中将从权利要求1~9的任一项中得到的近球形液凝胶转变成气凝胶。

近球形液凝胶和气凝胶的制备方法

本发明的目标是近球形液凝胶和气凝胶的一种制备方法。

气凝胶，特别是孔隙度大于60%而密度小于0.6g/cu. cm的品种，具有特别低的导热率，并因此而作为绝热材料使用，如EP-A-0 171 722所述。而且，得益于其对固体非常低的折射系数，已知可用它们来制造契伦科夫探测器。并且，鉴于其特殊的声阻抗，文献中给出了一种可能的用途，制成阻抗匹配工具比如用于超声领域。在医药业或农业中也可以用它们作为有效成分的载体。

广义上的气凝胶，即符合“以空气为分散剂的凝胶”之义，是通过适宜凝胶的干燥来制备的。此种意义上的“气凝胶”包括狭义上的气凝胶、干凝胶以及冷凝胶。就此而言，当凝胶中的液体在高于临界温度而且从高于临界压力的压力开始除掉时，干的凝胶就可称为狭义上的气凝胶了。另一方面，如果液体在次临界条件下从凝胶中除去，比如伴随液/汽界面相的生成，那么最终的凝胶也常称为干凝胶。

当气凝胶这个概念在本发明中使用时，它们是广义上的气凝胶，即符合“以空气作为分散剂的凝胶”之义。

此概念并不包括从早期文献中可知的气凝胶，它们可借助比如硅酸沉淀法（如DE 3025437, DD 296 898）或硅酸热解法如Aerosil™进行制备。在此情况下制备时，长程均一的三维凝胶点阵是无法生成的。

就气凝胶而言，基本上可分为无机和有机气凝胶。

无机气凝胶出现于1931年（S. S. Kistler, Nature 1931, 127, 741）。从那时起，就由不同起始物质制备气凝胶。就此而言，比如已经制备了SiO₂-、Al₂O₃-、TiO₂-、ZrO₂-、SnO₂-、Li₂O-、CeO₂-、V₂O₅-气凝胶及其混合物（H. D. Gesser, P. C. Goswarni, Chem. Rev.

1989, 89, 765 及后续等)。

多年以来, 也已知由各种不同的起始物质制成的有机气凝胶, 比如由密胺甲醛 (R. W. Pekala, J. Mater. Sci. 1989, 24, 3221)。

因此可以以不同的方式制备无机气凝胶。

一方面, SiO_2 气凝胶可通过比如酸解以及原硅酸四乙酯在乙醇中的缩合来进行制备。按此工艺制备的凝胶, 可利用超临界干燥法进行干燥而结构保持不变。基于此干燥技术的制备方法是已知的, 例见 EP-A-0 396 076, WO 92/03378 或 WO 95/06617。

但是, 气凝胶的超临界干燥法中采用的高压技术是一种极高成本的工艺, 而且还存在着极高的安全隐患。而且除此之外, 气凝胶的超临界干燥法是一种极耗成本的制备手段。

一般地, 可以 SiO_2 凝胶的次临界干燥法替代超临界干燥法。由于技术相对简单, 能量消耗更低并且安全隐患更低, 次临界干燥法所耗成本大大降低。

举例来讲, 可在适宜的有机溶剂中, 以水来酸解四烷氧基硅烷制备 SiO_2 凝胶。将此溶剂置换成适宜的有机溶剂后, 得到的凝胶在后续步骤中与甲硅烷化剂发生反应。按此制备的 SiO_2 凝胶, 接着就可以从有机溶剂中空气干燥了。于是就得到了密度小于 $0.4/\text{cm}^3$ 及孔隙度高于 60% 的气凝胶。基于此干燥技术的制备方法详见 WO 94/25149。

而且, 如 WO 92/20623 所述, 为了增加凝胶点阵强度, 在施以干燥之前, 上述凝胶可与四烷氧基硅烷在醇-水溶液中混合并陈化。

但是, 上述工艺中采用的起始物质是四烷氧基硅烷, 必然也会成为一个极高的成本环节。

通过以水玻璃作为制备 SiO_2 凝胶的起始物质, 那么就可实现成本的大大降低。为此, 比如可借助离子交换树脂从水玻璃水溶液制备硅酸, 然后加入碱使硅酸缩聚来制备 SiO_2 凝胶。在将水性介质置换成适宜的有机溶剂之后, 最终的凝胶在后续步骤中与含氯的甲硅烷化剂发生反应。生成的比如以甲基甲硅烷基团表面改性的 SiO_2 凝

胶，随后同样也可从有机溶剂中进行空气干燥。基于此技术的制备方法见 DE-A-43 42 548。

德国专利申请 195 41 751.1 和 195 41 992.8 中描述了一些针对基于水玻璃制备 SiO_2 凝胶的随后进行次临界干燥而言的替代方法。

德国专利申请 No.196 48 798.6 中描述了气凝胶的一种制备方法，其中在未事先置换溶剂，即，孔中所含主要是水的情况下，对水凝胶进行表面改性，并随后干燥。

从 DE-PS 896 189 可知，近球形硅酸水凝胶的制备是，含硅酸原料比如水玻璃与酸比如硫酸发生反应，以制备形成凝胶的硅酸水溶胶，并随后以单个液滴的形式穿过气态或液态介质如矿物油，其与水以及水溶胶不相混溶。水溶胶液滴于是就获得了或多或少的球形形状，并在油层中保持足够长的时间以实现从溶胶到固体水凝胶的转变。但是，按所述方法制备的水凝胶球体会受到矿物油的污染，而且即使是非常昂贵的清洗手段也无法将其完全除去。

就这种方法而言，如果要将混合物注射到气态的介质中，那么首选这样的一种工艺，借助混合喷嘴由水玻璃、硫酸和硫酸铝首先制备水溶胶液滴，然后把这些液滴注射到充满空气的容器中。在所给条件下，从水溶胶到水凝胶的转变在约 1 秒钟的时间内发生，从而就可以在容器底部的水层中收集这些微小的水凝胶液滴，并进行进一步的处理。

DE-C-21 03 243 中描述了一种制备含硅酸近球形水凝胶的方法和设备，在一特制混合喷嘴中从含有硅酸的原料和酸溶液出发形成硅酸水溶胶。为了形成液滴，就将此法所得的水溶胶喷洒到在水溶胶中溶解不明显的气态介质比如空气中。

但是，基于以必要的下落时间作为凝胶形成反应时间的原因出发，并有赖于粒径，所以水溶胶待注入设备的总体高度会非常之大。结果是，因其需要的物质量太大、需要的空间太大并且制造此设备所需要的时间太长，这种现有的技术方法是极其消耗成本的。而且，

在此已知的方法中，会给出非均匀粒径分布的液凝胶粒子，然后可能是不得不按尺寸进行分选，因而总的来说此法既耗时间又耗成本。

所有前述方法中共同之处是，为了诱导凝胶的形成，必须将两个或多个的起始组分如水玻璃溶液和无机酸掺和到一起。就此而言，如果能在凝胶成型工艺之前就调整好粒子的形状和尺寸，那么显然就会有利于凝胶粒子的性能，特别是对其接下来的稳定性。若粒子以一种易处理的形状存在，换句话比如说球形存在，那么对继凝胶形成和成型步骤之后的多个后续处理步骤，比如清洗、可能的后续反应以及后面的干燥处理都特别有利。从稳定性的角度讲，球形粒子优于其它所有的形状。得益于其规则的几何形状而且因其无边无角，所以基本上就能够避免工艺后续步骤中所不希望的摩擦现象。近球形液凝胶具有这种优点，制备自液凝胶的最终产品，其粒径分布极易于借助成型工艺而得到调整。

因此，本发明的目的是给出近球形液凝胶的一种制备方法，其中克服了现有技术方法中存在的一些不足之处。

问题的解决办法是，将凝胶形成组分混合在一起以形成液溶胶，并随后将此液溶胶引入到运动介质中以形成液凝胶，而所述介质在液溶胶中的溶解不明显。

在本申请中，液溶胶或液凝胶的概念理解为代表的是一种溶胶或凝胶，其中在溶胶或凝胶间隙中充满了流体。如果流体主要由水构成，那么就可以称之为水溶胶或水凝胶。

将其引入到运动气氛中的措施大大地延长了液溶胶粒子在介质中的停留时间，因此可以显著降低设备的总体高度。于是，这些用具或设备只需相当少的物质和空间就够了，因而本发明方法的成本可以大为降低。

理想的是，介质是空气气氛，而且在引入到空气气氛之前，液溶胶中还可以添加其它物质。空气相应地也可以含有其它的气态介质。为熟悉本领域的人所知的任何用于此目的的设备都可用于混合

凝胶形成组分并引入液溶胶。

视方便而定，可将液溶胶滴加或喷洒到空气中，优选顺着重力的方向。

按照优选的实施方案，将液溶胶引入到方向基本与重力相逆的空气中。空气流也可以含有导向不同的速度组分。因此，粒子在空气中的停留时间可以受控延长，结果是更加节约了液溶胶待引入设备的总体高度。与重力方向相反的空气流还可用于在凝胶形成过程中对液滴或粒子进行任意分级或分类。直径小于与流动速度相应的极限直径的粒子向上递送，而较大的粒子向下递送。因此按尺寸分选凝胶粒子的附加步骤就成为不必要的了，因此本发明方法的成本还可以降低得更多。

此实施方案所提供的另外一个改进之处就是，将液溶胶引入到其速度沿着流动方向逐渐减小的空气流中。

此法所优选的另外一个实施方案在于，液溶胶液滴在转变成液凝胶之后，收集在水层中。

由于空气逆着下落方向流动，会带来球体下落速度减小的另外一个效果；效果是，比如液凝胶球浸入到水层变得轻柔了。

对本发明的方法适宜的起始物质基本上是可用于现有液凝胶合成手段比如作为气凝胶的前体的任何物质（例见 J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol/Gel Processing, Academic Press Ltd., London 1990; DE-A-43 42 548; US-A-5 081 163; US-A-4 873 218）。

因此，优选 SiO_2 水凝胶的前体，比如硅酸和无机酸。特别优选钠水玻璃溶液和盐酸。

本发明所基于的再一个目的就是，提供近球形气凝胶的一种制备方法。此问题是通过此法得到解决的，其中将本发明所制的近球形液凝胶转变成气凝胶。

从液凝胶到气凝胶的转变方法不受任何限制。熟悉本领域的人已知的任何可行的方法都可采用。

在一个优选的实施方案中，近球形液凝胶与甲硅烷化剂发生反应。熟悉本领域的人已知的任何甲硅烷化剂如三甲基氯硅烷，都可采用。在甲硅烷化反应之前，可清洗液凝胶和/或可将液凝胶的溶剂置换成其它有机溶剂。可以现有技术所述的任何方法实现液凝胶或水凝胶的清洗和溶剂置换。

同样可以以熟悉本领域的人已知的任何方法进行干燥。就此而言，优选对气凝胶可行的超临界和次临界干燥法，特别优选次临界干燥法。

下面以一个实施方案的例子作为参考，对本发明的方法进行详细的描述。

实施例 1

以 31.7kg 去离子水稀释 53.5kg 市售的 25.5% SiO_2 和 7.6% Na_2O 钠水玻璃溶液，得到钠水玻璃溶液。以 65.8kg 去离子水稀释 19.3kg 市售的 25% 盐酸，得到稀盐酸。30kg/hr 的稀盐酸和水玻璃稀溶液分别以精确计量的量进料到混合及喷洒设备中。混合喷嘴的出口位于有热空气垂直向上流过的管路的顶端。管路下端的三分之一加满水。管路的入气孔位于水表面的上方。空气的流动调整到空管速度为 4m/sec。管路内的温度为 100°C。水凝胶球为水层所收集，穿过水层而沉积下来，并借助水流从喷粉塔中输送出去。

不断以 0.1mol 的盐酸和去离子水相继清洗水凝胶小球。随后以丙酮多次清洗液凝胶球，直至凝胶中的水含量小于 1%。将丙酮润湿的凝胶暴露于含有丙酮与 5% 三甲基氯硅烷的混合物中 10 小时。然后再以丙酮多次清洗凝胶。将丙酮润湿的凝胶球在 180°C 的氮气流化床上干燥 5 分钟。所制备的气凝胶球具有 130kg/cm³ 的密度和 0.01W/mK 的导热率。