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

特許第3712410号
(P3712410)

(45)発行日　平成17年11月2日(2005.11.2)　(24)登録日　平成17年8月26日(2005.8.26)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
C01B 33/158	C01B 33/158	
B01J 13/00	B01J 13/00	E
B01J 21/08	B01J 21/08	M
C01B 33/16	C01B 33/16	
C08K 3/40	C08K 3/40	

請求項の数 1　(全 6 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平7-507927
(86)(22)出願日　平成6年8月25日(1994.8.25)
(65)公表番号　特表平9-501905
(43)公表日　平成9年2月25日(1997.2.25)
(86)国際出願番号　PCT/EP1994/002822
(87)国際公開番号　WO1995/006617
(87)国際公開日　平成7年3月9日(1995.3.9)
審査請求日　平成13年8月10日(2001.8.10)
(31)優先権主張番号　P4329294.1
(32)優先日　平成5年8月31日(1993.8.31)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者
ビーエーエスエフ　アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国　D―６７０５６　ルートヴィッヒスハーフェン（番地なし）
(74)代理人
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人
弁理士　山崎　利臣
(74)代理人
弁理士　久野　琢也
(74)代理人
弁護士　ラインハルト・アインゼル

最終頁に続く

(54)【発明の名称】疎水性ケイ酸エアロゲル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

水ガラス溶液と酸とを７．５～１１のｐＨ－値で反応させ、ヒドロゲルのｐＨ－値を、７．５～１１の範囲に保持しながら、水又は希無機塩基水溶液での洗浄により生じたケイ酸ヒドロゲルからイオン成分を充分に除去し、ヒドロゲル中に含有される水相を、イソプロパノールと交換し、かつ引き続き、得られたアルコゲルを過臨界的に乾燥させることにより得られる、疎水性ケイ酸エアロゲル。

【発明の詳細な説明】

本発明は、水ガラス溶液と酸とを７．５～１１のｐＨ－値で反応させ、水又は希無機塩基水溶液での洗浄により、生じたケイ酸ヒドロゲルからイオン成分を充分に除去し（この際、ヒドロゲルのｐＨ－値を、７．５～１１の範囲に保持する）、ヒドロゲル中に含有される水相をアルコールと交換し、引き続き、得られたアルコゲルを過臨界乾燥させることにより得られる新規の疎水性ケイ酸エアロゲルに関する。

更に、本発明は、このエアロゲルの製造及び断熱材、触媒用担体材料及びゴム中への添加物としてのその使用に関する。

ケイ酸エアロゲルは、その僅かな熱伝導率の故に、非常に、断熱材として好適である。公知のように、これらは、例えば、酸を用いる水ガラスからのケイ酸の沈殿、生じたヒドロゲルからのイオン成分の洗い流し、水と低沸点水溶性有機液体、殊に、アルコール、例えばメタノールとの交換、このように生じたアルコールを含有する”アルコゲル”の過臨界圧力下、有機液体の臨界温度を上回る温度での加熱及び過臨界温度での放圧蒸発による液

体の除去により得られる。所望の場合には、水溶性液体を、その過臨界乾燥の前に、水不溶性有機液体又は液化二酸化炭素と交換することもできる（米国特許（ＵＳ－Ａ）第２０９３４５４号明細書、ドイツ特許（ＤＥ－Ａ）第３４２９６７１号明細書）。
この乾燥工程で生じる大容量及び大空隙ケイ酸エアロゲルは、粉砕により、粉末状に移行させることができる。小さなエアロゲル粒子を製造するための特殊な方法では、ドイツ特許（ＤＥ－Ａ）第２１０３３４２号明細書により、水ガラスと酸とを混合ノズルから噴霧し、その際、滴状の粒子が得られる。
公知の方法により製造されるエアロゲルは、なお、疎水化後処理を行わなければならず、それというのも、これらは、そうしなければ、迅速に生じる水吸収により、その絶縁特性の著しい劣化を示すためである。
通常、この目的のために、ケイ素有機化合物、シラン及びクロルシランを使用し、これで、乾燥させたゲルを気相中で処理するか、又はこれを既に沈殿、又は過臨界乾燥の際に存在させることもできる。しかし、これらの疎水化剤は、高価であり、かつクロルシランを使用する場合には、生じる塩化水素を除去し、かつ中和する必要がある。
従って、本発明の課題は、簡単かつ経済的な方法で製造することができる疎水性ケイ酸エアロゲルを提供することであった。
相応して、疎水性ケイ酸エアロゲルを発見し、これは、水ガラス溶液と酸とを７．５～１１のｐＨ－値で反応させ、水又は希無機塩基水溶液での洗浄により、生じたケイ酸ヒドロゲルからイオン成分を充分に除去し（その際、ヒドロゲルのｐＨ－値を７．５～１１の範囲に保持する）、ヒドロゲル中に含有される水相をアルコールと交換し、引き続き、得られたアルコゲルを過臨界乾燥させることにより得られる。
更に、これにより定義されるこのエアロゲルの製法を発見した。
特に、これらのエアロゲルを、断熱材、触媒用担体材料並びにゴム用添加物として使用することを発見した。
ケイ酸エアロゲルのための出発物質として使用されるヒドロゲルは、有利に、アルカリ金属－水ガラス、殊に、ソーダ水ガラスから製造することができる。その際、通常、１０～３０、有利に１２～２０重量％水ガラス溶液と希酸、殊に、鉱酸、有利に硫酸とを、混合生成物中で、一般に７．５～１１、有利に８～１１、特に有利に８．５～１０、とりわけ、８．５～９．５のｐＨ－値となるように均質に混合する。このために、ドイツ特許（ＤＥ－Ａ）第２１０３２４３号明細書中に記載されているように、そこから、ゾルが噴霧され、かつ空気中での飛行相の間に、ヒドロゲル滴に硬化する混合ノズルを使用するのが特に有利である。
勿論、例えば、水ガラスと酸を適当な型に一緒に入れ、引き続き、ゲル化させることにより、ヒドロゲル成形体を製造することも可能である。
更に、ヒドロゲルは、ドイツ特許（ＤＥ－Ａ）第３９１４８５０号明細書中の記載のように、顔料を含有してもよく、その際、殊に、波長３～１０μｍの赤外線を分散、吸収又は反射するような顔料が好適である。
次いで、生じたゲルを、水で塩不含まで洗浄するのが有利であり、その際、ヒドロゲルのｐＨ－値は殆ど変化せず、かつほぼ混合生成物中で調節された値に一致する。しかし、洗浄水に、無機塩基、例えば水酸化ナトリウム溶液又はアンモニアを添加することもできる。この際、ヒドロゲルは、洗浄後にも、７．５～１１、有利に８．５～１０、特に有利に９～１０の前記の範囲のｐＨ－値を有するように気をつけるべきである。従って、洗浄水への酸添加は、一般に好適ではない。
洗浄を、流出する洗浄水の伝導率が、約２０～３００、有利に５０～１５０μＳ／ｃｍを有するまで行うのが有利である。これは、一般に、０．１～１．７、有利に０．４～１．３重量％のヒドロゲルのアルカリ金属－（ナトリウム－）含有率に相応する（８０℃、水流真空中で乾燥させた試料で測定）。
ヒドロゲル中に含有される水相を、アルコールに、ほぼ完全に、即ち、一般に＜０．２、有利に＜０．１容量％の流出有機層の水含有率まで交換する。この液体交換を、貫流容器中で行うのが有利である。この交換は、加圧下でも可能である。通常、この交換を室温で

行うが、ヒドロゲル及びアルコールからなる混合物を、５０℃まで加熱することもできる。
水と交換するためのアルコールとしては、C_1～C_5－アルコール、殊にC_3～C_5－アルコールが好適であり、その際、酸化によりアルデヒドになり得ない、即ち２級及び３級アルコールのようなアルコールが有利である。更に、これらのアルコールは、乾燥のための有利な臨界データを有するべきである。殊に、例えば、イソブタノール、ｔ－ブタノール、ｓ－ペンタノール及びｔ－ペンタノール及び殊に、イソプロパノールを挙げることができる。一価アルコールと並んで、多価アルコール、例えばエチレングリコール及びグリセリンも挙げることができる。
引き続く過臨界乾燥は、アルコゲルを、過剰のアルコールと共に、耐圧容器中で、それぞれのアルコールに関し過臨界条件（即ち、例えばイソプロパノールでは、約２４０～２８０℃の温度及び約５５～９０バールの圧力で）下におく、即ち、耐圧容器を、圧力限界下に、過臨界温度に加熱することにより、通常通り行うことができる。次いで、アルコールを放圧、有利には等温放圧により、有利には、送り出しバルブを僅かに解放することにより、少しずつ除去する。
本発明のケイ酸エアロゲルは、有利な特性により優れている。殊に、これらは、良好な断熱特性と並んで、非常に僅かな水分吸収傾向を示す。
これらは、本発明の方法を用いて、簡単な方法で製造することができ、その際、費用のかかる疎水化試薬の使用を放棄することができる。
従って、これらは、断熱のために特に有利に好適であり、その際、これらを、単独で絶縁材として、断熱複合材料のための基材として、及び例えば、触媒用担体材料として使用することができる。
これらは、顆粒（１～８ｍｍの通常の粒度）としても、予めの粉砕による粉末（粒度＜１ｍｍ）としても使用することもできる。
殊に、これらが、粉末として存在する場合には、本発明のケイ酸エアロゲルは、有利に、費用のかかる方法で、酸水素炎中でテトラクロルシランを分解することにより製造される高熱分解又は高分散性ケイ酸のための添加物として好適である。好適な使用分野としては、これらのエアロゲルが、分散材、強化剤、流動化助剤(Rieselhilfe)、沈降防止剤、添料、消泡剤及び／又は吸収剤として多様な作用をしめす、例えばプラスチック、殊に天然及び合成ゴム（例えば、自動車タイヤ用）、接着剤、染料、塗料、調剤学、化粧品、紙－、織物－、鉱油－及び繊維工業並びにガラス－、煙火－及び鋳物技術を挙げることができる。水性使用目的の場合には、エアロゲルを、親水化のための熱後処理の後に、勿論、この目的のために使用することができ、従って、この場合にも有利な添加物として使用することができる。
Ａ）疎水性ケイ酸エアロゲルの製造及び試験
例１
ドイツ特許（ＤＥ－Ａ）第２１０３２４３号明細書中に記載されているような混合ノズル中に、２０℃及び２．５バールで、１３重量％水ガラス溶液４５．７ｌ／ｈ（$SiO_2$２７重量％及びNa_2O８重量％を有する工業用水ガラス溶液を、水で希釈することにより製造）及び２３重量％硫酸６ｌ／ｈを一緒に導入した。混合室中での水ガラス溶液の進行する中和により生じる不安定なヒドロゾルは、８．１±０．１のｐＨ－値を有し、かつこれを、０．１ｓの滞留時間の後に、ノズルの開口部（直径２ｍｍ）から噴霧した。線状の液体は、飛行の間に空気により個々の滴に分かれ、衝突する前に、水盤中で透明になり、かつ機械的に安定なヒドロゲル球状物に硬化した。
このヒドロゲルを、流出する洗浄液が、≦１１０μＳ／ｃｍの電気伝導率及び９．８±０．１のｐＨ－値を有するまで脱塩水で洗浄した。８０℃で、水流真空中で乾燥させたヒドロゲル試料のナトリウム含有率は、１．１重量％であった。
次いで、ヒドロゲル中に含有される水を、イソプロパノールと交換した。このために、ヒドロゲル２０００ｇを、完全にイソプロパノールで満たされた５ｌ－容器中に導入した。２５℃で、イソプロパノールを、容器に流出イソプロパノールの水含有率が、＜０．１容

量％になるまでポンプ導通させた。このために、全部で８ｌのイソプロパノールを必要とした。
過臨界乾燥のために、得られたアルコゲルを、イソプロパノール１０ｌと共に、２０ｌ容量の耐圧容器中に入れ、かつ５ｈかけて２７０℃に加熱し、その際、圧力は、９０バールに限定した。この後、６０ｍｉｎかけて等温的に放圧した。
冷却された生成物を取り出し、かつ２００ミリバール及び８０℃で約２ｈ、後乾燥させた。
得られたケイ酸エアロゲルは、１～８ｍｍの粒度分布を有する顆粒の形で存在した。半分にするために、ガラスボールを用いる５時間の粉砕により、粉末に移行させた。
特性データのかさ密度ρ[ｋｇ／m^3]（ＩＳＯ３９４４による）、ＢＥＴによる比表面積[m^2／ｇ]、ＤＩＮ５２６１６による熱伝導率λ_{10}[Ｗ／ｍ・Ｋ]及び２５℃及び相対湿度９５％のデシケータ中での貯蔵３０ｄの後の水分吸収率[重量％]を、顆粒及び粉末に関して表１中にまとめた。
比較例１
比較のために、ドイツ特許（ＤＥ－Ａ）第３９１４８５０号明細書の例１と同様にケイ酸エアロゲルを製造し、その際、ヒドロゲル形成を、７．１±０．１のｐＨ－値で行った。これらのエアロゲルの特性データを、表１中に同様に記載した。

表 1

	Q [kg/m³]	比表面積 [m²/g]	λ_{10} [W/m·K]	水分吸収率 [重量%]
顆粒	110	365	0,023	1,6
粉末	110	380	0,028	1,4
比較	140	436	0,024	38,6

Ｂ）天然ゴム中での使用
例２
例１により製造されたケイ酸エアロゲルを、予め粉砕した後（平均粒度６０μｍ、粒度分布１～４００μｍ）に、二本ロールフレーム(Zweiwalzenstuhl)で、６０℃で、天然ゴム中に添加した。
この混合物は、次の組成を有した：
天然ゴム(Ribbed Smoked Sheets Qualitaet 1; Weber+Schaer, Hamburg)　１００重量部
ポリエチレングリコール(Pluriol（登録商標）Ｅ9000、BASF)　１．５重量部
ＰＥ－光線防遮ワックス(Lichtschutzwachs; Antilux（登録商標）500, Rheinchemie)　２重量部
フェノール－老化防止剤(Vulkanox（登録商標）ＢＫＦ, Bayer)　２重量部
活性化剤としての酸化亜鉛　５重量部
活性化剤としてのステアリン酸　１．５重量部
硫黄（５％被覆；Struktol（登録商標）ＳＵ９５、Schill＋Sailacher)　２．５重量部
促進剤メルカプトベンゾチアゾール(Vulkacit（登録商標）ＤＭ/Ｃ、Bayer)　１．２５重量部
促進剤ジフェニルグアニジン(Vulkacit D)　０．５重量部
エアロゲル粉末　３０重量部
混合物の特性データのＤＩＮ５３５２９による反応時間ヴルカメトリー(Vulkametrie)[min]、処理後の温度[℃]並びにＤＩＮ５３５０４による張力強さ[Ｎ/mm^2]、ＤＩＮ５３５０５によるショアー硬度Ａ及びＤＩＮ５３５２３による粘度[ムーニー単位、ＭＵ]を、表２にまとめた。
比較例２
例２と同様に、ＢＥＴ－比表面積２００m^2/ｇの慣用の高熱分解ケイ酸の使用下に、ゴム混合物を製造した。

この混合物の特性データを、同様に、表２に記載した。

表 2

	例2	比較例2
反応時間[min]	17,4	42,8
処理後の温度[℃]	80	> 100
張力強度[N/mm2]	20.3	15,0
ショアー硬度A[...]	57.4	59,7
粘度[MU]	89.9	76,1

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
C08L 21/00 C08L 21/00

(72)発明者 ツィークラー，ベルント
ドイツ連邦共和国 D－６７０７１ ルートヴィッヒスハーフェン エラーシュタッター シュトラーセ ２２
(72)発明者 ムロンガ，ノルベルト
ドイツ連邦共和国 D－６９２２１ ドッセンハイム リングシュトラーセ ２
(72)発明者 タイヒ，フリートヘルム
ドイツ連邦共和国 D－６８２２９ マンハイム ローゼンシュトラーセ ７１
(72)発明者 ヘルマン，ギュンター
ドイツ連邦共和国 D－６９１１５ ハイデルベルク ホイサーシュトラーセ ５１

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平０２－３０４２９９（ＪＰ，Ａ）
特開昭４７－０１５３９８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０４６２３７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C01B 33/158