

WO 2015/014813 A1

(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

5. Februar 2015 (05.02.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2015/014813 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 33/145 (2006.01) C01B 33/158 (2006.01)
C01B 33/155 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/066213

(22) Internationales Anmeldedatum:

28. Juli 2014 (28.07.2014)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

13179185.7 2. August 2013 (02.08.2013) EP

(71) Anmelder: EMPA EIDGENÖSSISCHE
MATERIALPRÜFUNGS- UND
FORSCHUNGSANSTALT [CH/CH]; Überlandstrasse
129, CH-8600 Dübendorf (CH).

(72) Erfinder: KOEBEL, Matthias; Schüracherstrasse 41b,
CH-8306 Brüttisellen (CH). ZHAO, Shanyu; Im Grund
12, CH-8600 Dübendorf (CH). BRUNNER, Samuel;
Mutschellenstrasse 77, CH-8038 Zürich (CH). SIMMEN,
Caroline; Im Leemann 8, CH-8805 Richterswil (CH).

(74) Anwalt: SCHMAUDER & PARTNER AG; Zwängiweg
7, CH-8038 Zürich (CH).

(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, LT, 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, 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)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: PROCESS FOR THE PRODUCTION OF AN AEROGEL MATERIAL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES AEROGELMATERIALS

(57) Abstract: A process for the production of an aerogel material comprises the following steps: a) preparation of a silicon oxide sol in an alcoholic solvent mixture; b) triggering of the gelation of the sol by adding base, giving a gel, and optionally ageing of the gel; c) hydrophobicization of the optionally aged gel; d) removal of the solvent mixture by subcritical drying, during which the aerogel material is formed. The silicon oxide sol formed in step a) comprises at least one acid-catalytically activatable hydrophobicization agent, where the volume fraction of the hydrophobicization agent in the sol is 5 to 60%. The hydrophobicization in step c) is induced as a result of release or addition of at least one hydrophobicization catalyst acting in combination with the hydrophobicization agent.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung eines Aerogelmaterials, umfasst folgende Schritte: a) Präparation eines Siliziumoxid-Sols in einem alkoholischen Lösemittelgemisch; b) Auslösen der Gelierung des Sols durch Basenzugabe, wobei ein Gel entsteht, und gegebenenfalls Alterung des Gels; c) Hydrophobierung des gegebenenfalls gealterten Gels; d) Entfernung des Lösemittelgemisches durch unterkritisches Trocknen, wobei das Aerogelmaterial gebildet wird. Das im Schritt a) gebildete Siliziumoxid-Sol enthält mindestens ein säurekatalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel, wobei der Volumenanteil des Hydrophobierungsmittels im Sol 5 bis 60% beträgt. Die Hydrophobierung in Schritt c) wird durch Freisetzung oder Zugabe mindestens eines mit dem Hydrophobierungsmittel zusammenwirkenden Hydrophobierungskatalysators eingeleitet.

Verfahren zur Herstellung eines Aerogelmaterials

Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Aerogelmaterials gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Weiterhin betrifft die Erfindung eine aus einem Aerogelmaterial gebildete Dämmstoffplatte sowie ein Vorstufenprodukt zur Herstellung eines Aerogelmaterials.

Stand der Technik

10 Aerogele finden vermehrt Anwendung in der Gebäudetechnik als hochdämmende Isulationsmaterialien. Zahlreiche Methoden zu deren Herstellung sind bekannt. Mit zunehmender Industrialisierung dieser Materialien seit der Jahrtausendwende werden die dabei verwendeten Herstellungsprozesse laufend vereinfacht. Grundlegend unterscheidet man zwischen Wasserglas (Natriumsilikat) und
15 Alkoxid-basierten Verbindungen wie Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Tetramethylorthosilikat (TMOS) als Silikatspender, welche die weiteren Syntheseschritte massgebend beeinflussen. Als Hydrophobierungsmittel oder Silylierungsreagenzien kommen hauptsächlich Hexamethyldisilazan (HMDS), Trimethylchlorsilan (TMCS) und Hexamethyldisiloxan (HMDSO) zum Einsatz.

20

Der kritische Schritt bei der Herstellung von Aerogelmaterialien ist das Trocknen eines nassen Gels. Traditionsgemäss verwendete man früher ausschliesslich die superkritische Trocknung, d.h. die Trocknung aus einem superkritischen Fluid (typischerweise niedere Alkohole oder später auch CO₂). Durch Lösemittel-
25 Trocknung (unterkritische Trocknung) von hydrophobierten Gelen lassen sich Materialien mit quasi identischen Eigenschaften wie die superkritisch getrockneten Aerogele herstellen. Diese wurden in den Anfängen gemäss klassischer Definition Xerogele genannt, ein Begriff der auch heute noch für aus Lösemitteln getrocknete Aerogele verwendet wird. Wir benützen in der Folge die auf Materialeigenschaften (Dichte < 0.20g/cm³, Porosität >85%, Porengröße 20 bis 80nm)
30

basierte Definition auch für unterkritisch getrocknete Materialien und bezeichnen solche ebenfalls als Aerogele.

- Hauptkostenpunkte dieser heute noch vergleichsweise teuren Isulationsmaterialien sind die aufwändige Prozessführung, Lösemittel, Lösemittelverluste und damit verbundene VOC Abgaben sowie Rohstoffe und Hydrophobierungsmittel. Die Entwicklung der Produktionsprozesse zielt auf Einsparungen bei allen erwähnten Punkten ab, wobei bis dato folgende Entwicklungsgeschichte durchlaufen wurde.
- 10 Ein frühes Patentdokument WO 1995/006617 A1 beschreibt die Verwendung von Wasserglas als kostengünstigem Silikatspender. Die Darstellung des Silikat-Gels erfolgt durch Neutralisation einer Wasserglaslösung mit Säure bis zu einem pH-Wert im Bereich 7.5 bis 11 und die darauffolgende Entfernung der im Gel enthaltenen Natriumionen durch Waschen mit Wasser. Ein Lösemittelaustausch
15 der wässrigen Porenflüssigkeit nach Alkohol erlaubt die Trocknung durch Aufheizen in einem Autoklaven aus superkritischem Alkohol. Dieser Prozess ist sehr zeit- und energieintensiv. Zudem birgt das Arbeiten mit superkritischem Alkohol ein bedeutendes Sicherheitsrisiko aufgrund der verwendeten hohen Drücke und Temperaturen in Kombination mit der Brennbarkeit des Alkohols.
- 20 Ein wichtiger Durchbruch ist der vereinfachten Trocknung bei Normaldruck aus lösemittelhaltigen, hydrophobierten Gelen zu verdanken. Diese Methode wurde beispielsweise durch Anderson, Scherer und deren Mitarbeiter in der wissenschaftlichen Literatur beschrieben [J. Non. Cryst. Solids, 1995, 186, 104-112].
25 Das Verfahren wurde rasch bekannt und beflogelte neue Herstellungsprozesse für Silikat-Aerogele. Das Patent US 5,565,142 beschreibt ein solches Verfahren zur Herstellung.
- WO 1998/005591 A1 betrifft ein Herstellungsverfahren für organisch modifizierte, permanent hydrophobe Aerogele. Gleich wie im Fall von WO 1995/006617 A1 wird das SiO₂-Gel ausgehend von einer Wasserglaslösung mittels Neutralisation

durch Säure oder nach der Bildung eines Kieselsols durch Ionentausch und anschliessender Basenzugabe gebildet. Der pH Wert während der Gelierung ist typischerweise im Bereich zwischen 4 und 8. Das nasse Gel wird in einem organischen Lösemittel gewaschen, bis der Wassergehalt unter 5% liegt und anschliessend hydrophobiert. Trocknung unter Normaldruck durch Verdampfen der Lösemittels lässt das Aerogelmaterial als Granulat zurück.

WO 2012/044052 A2 beschäftigt sich mit der Präparation von optisch transparentem und nicht-transparentem SiO₂-Aerogel in Granulatform. Hierfür wird ein Wasserglas-Sol in eine Alkoholphase eingespritzt, wobei sich in dieser das Gel in Form eines Granulats ausbildet. Das Gel wird des Weiteren mit Alkohol ausgetauscht und mittels eines Silylierungsreagens hydrophobiert. Anschliessend wird das Gel unter Normaldruck oder Unterdruck getrocknet. Das Verfahren erlaubt es, Aerogelgranulat mit deutlich geringerem Zeitaufwand zu produzieren, ein signifikanter Nachteil ist jedoch das Waschen mit Ethanol, welches benötigt wird um das Wasser aus der Hydrogelphase zu entfernen. Die Aufarbeitung des Wasser-Alkohol Gemisches benötigt grosse Mengen an Energie, was dieses Verfahren für eine grossindustrielle Fertigung stark benachteiligt.

Als für diese Erfindung zentral ist die Hydrophobierung von Alkogelen in einem Gemisch aus Hydrophobierungsmittel und Hydrophobierungskatalysator (HCl) zu erwähnen:

WO2013/053951 A1 beschreibt die Darstellung von Silikat Aerogelen und Xerogelen ausgehend von einem Alkoxid-basierten Sol. Dieses wird mittels Basenzugabe geliert und unter Rückflussieren in Alkohol gealtert. Das Gel wird dann in einer Lösung von Hydrophobierungsmittel, vorzugsweise HMDSO, und HCl als Katalysator ebenfalls unter Rückflussieren hydrophobiert und unterkritisch getrocknet. Diverse Ausprägungen der Trocknung werden im Detail beschrieben und deren Einfluss auf die Qualität der erhaltenen Materialien erläutert. Als zentraler Punkt ist die Zusammensetzung der Porenflüssigkeit vor dem Trocknen zu

erwähnen, welche eine Mischung aus Alkohol und Hydrophobierungsmittel ist. Nachteilig beim Verfahren gemäss WO2013/053951 A1 ist es, dass das Hydrophobierungsmittel und gegebenenfalls ein zugehöriger Katalysators erst nach der Gelierung und Alterung des Gels zu einem Festkörper zugegeben wird. Insbesondere bei voluminösen Chargen kann das Hydrophobierungsmittel nur diffusionslimitiert, d.h. allmählich, in das Innere des Gels eindringen, sodass der Hydrophobierungsschritt entsprechend der Materialdicke sehr lange dauert.

Darstellung der Erfindung

- 10 Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Aerogelmaterialien anzugeben. Weitere Aufgaben bestehen darin, eine verbesserte Dämmstoffplatte sowie ein gebrauchsfertiges Vorstufenprodukt zur Herstellung eines Aerogelmaterials bereit zu stellen.
- 15 Diese Aufgaben werden erfindungsgemäss gelöst durch das Herstellungsverfahren gemäss Anspruch 1 sowie durch die Dämmstoffplatte nach Anspruch 14 und durch das Vorstufenprodukt nach Anspruch 15.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines Aerogelmaterials umfasst folgende Schritte:

- a) Präparation eines Siliziumoxid-Sols in einem alkoholischen Lösemittelgemisch;
- b) Auslösen der Gelierung des Sols durch Basenzugabe, wobei ein Gel entsteht, und gegebenenfalls Alterung des Gels;
- 25 c) Hydrophobierung des gegebenenfalls gealterten Gels;
- d) Entfernung des Lösemittelgemisches durch unterkritisches Trocknen, wobei das Aerogelmaterial gebildet wird;

wobei das im Schritt a) gebildete Siliziumoxid-Sol mindestens ein säurekatalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel enthält, wobei der Volumenanteil des Hydrophobierungsmittels im Sol 5 bis 60% beträgt, und wobei die Hydrophobierung in Schritt c) durch Aktivierung oder Zugabe mindestens eines mit dem Hyd-

rophobierungsmittel zusammenwirkenden Hydrophobierungskatalysators einge-
leitet wird.

Bevorzugte Ausführungsformen werden nachfolgend erläutert und sind in den
5 abhängigen Ansprüchen definiert.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt eine im Vergleich zu den bisher be-
kannten Verfahren wesentlich einfachere Herstellung von Silikat-
Aerogelmaterialien. Dadurch, dass die Hydrophobierung ein säurekatalysierter
10 Vorgang ist, d.h. durch H^+ bzw. H_3O^+ Ionen katalysiert wird, können der unter
leicht basischen Bedingungen ablaufende Gelierungsprozess und der unter sau-
ren Bedingungen ablaufende Hydrophobierungsprozess in ein und demselben
Organogel zeitlich sauber voneinander getrennt durchgeführt werden. Als weite-
rer Vorteil zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren durch einen deutlich
15 reduzierten Lösemittelaufwand aus. Insbesondere gelingt es mit dem erfin-
dungsgemäßen Verfahren die zur Herstellung eines Aerogels verwendete Lö-
semittelmenge auf maximal das 1.1-fache des Gelvolumens zu beschränken.
Aus dem Stand der Technik ist typischerweise mehr als das 2-fache des Gelvo-
lumens an Lösemitteln nötig.

20

Unter alkoholischem Lösemittelgemisch wird in der vorliegenden Anmeldung ein
Gemisch verstanden, das im Wesentlichen aus einem oder gegebenenfalls meh-
reren niederen Alkoholen (insbesondere Ethanol, Methanol, n-Propanol, Isopro-
panol, Butanole) und einem geeigneten Anteil an Hydrophobierungsmittel be-
steht. Es versteht sich, dass das Gemisch zudem einen geringen Anteil an Was-
ser, unvermeidbare Verunreinigungen und gegebenenfalls - wie anderswo erläu-
tet - gewisse Zusatzstoffe enthalten kann.

Unter einem Hydrophobierungsmittel wird in an sich bekannter Weise eine Kom-
ponente verstanden, welche einer Oberfläche hydrophobe d.h. wasserabstos-
sende Eigenschaften verleiht. In dieser Anmeldung bezieht sich das Hydropho-

bierungsmittel bzw. der Hydrophobierungsprozess primär auf das Silikatgel und die Modifikationen dessen Eigenschaften. Die mit dem erfindungsgemässen Verfahren herstellbaren Aerogelmaterialien können in Form von Granulat, monolithischen Körpern oder Kompositen produziert werden. Insbesondere können sie

5 zur verfahrensmässig einfachen und damit auch wirtschaftlich vorteilhaften Bildung von Dämmstoffplatten eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäss Verfahren umfasst das Gelieren eines Alkoxid basierten Silikat-Sols in einem alkoholischen Lösemittelgemisch, das mindestens ein katalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel enthält.

Der Gelierungsprozess wird durch Zugabe einer verdünnten Base wie etwa Ammoniak ausgelöst. Optional wird das so gebildete Gel, welches auch als "Organogel" bezeichnet werden kann, noch einem Alterungsprozess unterworfen.

15 Das gegebenenfalls gealterte Gel enthält nun alle zur Hydrophobierung und unterkritischen Trocknung gemäss WO2013/053951 A1 benötigten Komponenten oder genauer gesagt eine Porenflüssigkeit mit den Hauptkomponenten Alkohol und aktivierbares Hydrophobierungsmittel unter Ausnahme des Hydrophobierungskatalysators.

20

In der Folge gilt es, den Hydrophobierungskatalysator in kontrollierter Weise gänzlich ohne zusätzlichen Lösemitteleintrag oder mit minimalem Lösemitteleintrag in das Gel einzubringen. Gemäss einer bevorzugen Ausführungsform (Anspruch 2) wird als säurekatalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel Hexamethyldisiloxan (HMDSO) eingesetzt.

Besonders vorteilhaft ist es (Anspruch 3), wenn der Volumenanteil des Hydrophobierungsmittels im Sol 20 bis 50%, insbesondere 25% bis 40% und insbesondere 34% bis 38% beträgt.

30

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, um den Hydrophobierungskatalysator für den Schritt c) zuzugeben oder zu aktivieren.

Gemäss einer Ausführungsform wird der Hydrophobierungskatalysator durch
5 einen radikalischen Zersetzungsprozess in Situ im Gel gebildet (Anspruch 4). Vorteilhafterweise wird der Hydrophobierungskatalysator durch radikalische Zersetzung von zuvor zugesetzten chlorhaltigen organischen Verbindungen wie etwa schwach oder nicht stabilisiertes PVC, Trichlormethan, Chloraceton oder Tetracloroethylen gebildet. Damit lässt sich der Hydrophobierungskatalysator, bei
10 dem es sich vorteilhafterweise um HCl handelt, zu einem gewünschten Zeitpunkt freisetzen, wobei dies entweder durch elektromagnetische Strahlung (UV, Röntgen) oder durch gängige Radikalstarter bewerkstelligt werden kann. Für Gele mit hoher optischer Transparenz und geringer Dicke sind photochemische radikali-
sche Zersetzungsprozesse bevorzugt.

15

Gemäss einer weiteren Ausführungsform wird der Hydrophobierungskatalysator durch Slow-Release Agenzien im Gel freigesetzt, wobei die Freisetzung gegebenenfalls durch thermische Aktivierung ausgelöst oder beschleunigt wird (Anspruch 5). Vorzugsweise wird als Hydrophobierungskatalysator auch in diesem
20 Fall HCl - beziehungsweise Vorläufer davon - verwendet, welches von im Sol enthaltenen "slow-release" oder "controlled-release" Additiven wie etwa Mikro- oder Nanokapseln oder Partikeln freigesetzt wird. Idealerweise erfolgt die Aktivierung dieser Agenzien über von aussen steuerbare Prozessparameter wie Druck, Temperatur oder elektromagnetische Strahlung (Licht, Radiowellen, Mik-
rowellen).

Gemäss einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 6) wird als Hydrophobierungskatalysator HCl verwendet, welches gasförmig mit dem Gel in Kontakt gebracht wird. Dieses Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Aerogelmaterialien mit hoher, exponierter, äusserer Oberfläche wie etwa kleine Objekte, Granulat und (mikro)strukturierte Monolithe oder Komposite.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 7) wird als Hydrophobierungskatalysator HCl oder TMCS oder eine Mischung dieser beiden Komponenten verwendet, welche in einer verdünnten Lösemittelmischung bestehend aus einer ähnlichen oder identischen Zusammensetzung wie der Porenflüssigkeit
5 gelöst ist und in der Flüssigphase mit dem Gel in Kontakt gebracht wird. Die Menge an mit Katalysator beladener Lösung gemessen am Gelvolumen sollte erfindungsgemäss so klein als möglich gehalten werden, um den Vorteil einer möglichst geringen Lösemittelbilanz des erfindungsgemässen Verfahrens aufrecht zu erhalten. Vorzugsweise macht die katalysatorhaltige Lösung in einem
10 Batchprozess bzw. kontinuierlichen Prozess einen Volumenanteil bzw. Volumenstromanteil von maximal 30% insbesondere maximal 10% aus.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 8) enthält das Sol weiterhin mindestens ein funktionales Silan. Je nach Wahl des Silans lassen sich die mechanischen Eigenschaften des Aerogels gezielt verändern, insbesondere dessen
15 Flexibilität oder dessen Festigkeit.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 9) enthält das Sol weiterhin mindestens ein polymerisierbares Monomer, welches zur Bildung einer Polymerstruktur innerhalb des herzustellenden Aerogelmaterials befähigt ist. Vorteilhafterweise ist das polymerisierbare Monomer ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus radikalpolymerisierbaren Substanzen wie Acrylate, Vinylchlorid, Styrol oder Divinylbenzol. Damit lässt sich insbesondere eine Verstärkung der Gelstruktur erreichen.

25

Gemäss einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 10) wird der Schritt c) und/oder der Schritt d) in einem Druckgefäß bei einem Überdruck von beispielsweise bis zu 20 bar durchgeführt. Bei Normaldruck beträgt der Siedepunkt der Porenflüssigkeit zwischen 80 und 100°C. Das Arbeiten im Druckgefäß erlaubt es, analog dem Beispiel eines Dampfkochtopfs, den erfindungsgemässen
30 Schritt c) bei deutlich höheren Temperaturen im Bereich 90-130°C durchführen

zu können, was die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Somit lässt sich die Hydrophobierungszeit drastisch reduzieren (beispielsweise von 24h bei 65°C auf nur 3h bei 90°C) was eine deutliche Effizienzsteigerung des Prozesses zur Folge hat. Gewünschtenfalls kann auch eine anfängliche Phase des Trocknungsschrittes d) bei erhöhtem Druck durchgeführt werden. Mit "anfänglicher Phase" ist im vorliegenden Zusammenhang ein an den Hydrophobierungsschritt c) anschließender Teil des Trocknungsvorganges zu verstehen. Insbesondere versteht sich, dass gegen Ende des Gesamtprozesses in aller Regel ein Druckablass vorgenommen wird, nach welchem je nach Situation noch eine weitere Trocknung stattfinden kann.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 11) wird der Schritt d) bei Unterdruck durchgeführt. Das Trocknen im Vakuum hat den Vorteil, dass dieses bei niedriger Temperatur das heisst mit reduziertem Wärmeenergiebedarf und auf einem tieferen Temperaturniveau ablaufen kann. Insbesondere am Schluss der Trocknung erreicht man bei gleicher Temperatur durch Arbeiten im Vakuum eine geringere Menge an Lösemitteln (Restfeuchte) im Aerogelmaterial. Falls der vorangehende Hydrophobierungsschritt c) bei erhöhtem Druck durchgeführt wurde, kann die beim Einleiten des Trocknungsschrittes d) im heißen Gel gespeicherte thermische Energie benutzt werden, um die Trocknung anfänglich deutlich schneller ablaufen zu lassen, indem man das Ventil am Druckgefäß betätigt und somit die Porenflüssigkeit als Dampf kontrolliert ablässt.

Gemäss einer weiteren Ausführungsform (Anspruch 12) wird das Sol nach Auflösen der Gelierung in eine faserbasierte Matrix zugegeben. Unter "faserbasierte Matrix" sind sowohl filamentöse wie auchvliesartige Gebilde zu verstehen. Damit lassen sich in gezielter Weise strukturelle Verstärkungen in das Aerogelmaterial einbetten. In ähnlicher Weise lassen sich solche Verstärkungen durch Zugabe von Partikeln, insbesondere Nanopartikeln, oder Fasern und dergleichen herbeiführen.

Die Präparation des Sols erfolgt auf der Stufe Labor meist in einem Batch Prozess d.h. durch Rühren eines Gemischs in einem ruhenden Gefäß. In einer technischen Anwendung wird das Sol bevorzugt in einem Durchflussreaktor kontinuierlich gebildet. Insbesondere werden also optional der Schritt a) sowie vor-
5 zugsweise die Schritte b) und c) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem kontinuierlichen Prozess durchgeführt (Anspruch 13). Optional kann auch der Schritt d) in den kontinuierlichen Prozess integriert werden. Hydrophobierungsmittel und andere Additive (polymerisierbare Monomere, Fasern, Nanopartikel etc.) können zu unterschiedlichen Zeitpunkten in das Sol eingebracht werden,
10 spätestens aber während der Gelierung. Durch die Abfolge und die chemischen Parameter bei der Zudosierung ergibt sich hier die Möglichkeit, neuartige Materialien mit genau einstellbaren physikalischen Eigenschaften zu kreieren.

Die katalytisch hydrophobierten Gele werden unterkritisch getrocknet. Das all-
15 gemeine Verfahren kann auf eine Reihe von Aerogelmaterialien angewendet werden, wobei je nach Anwendung reine Silikataerogele oder auch organisch modifizierte Aerogebe wie etwa polymermodifizierte X-Aerogebe oder Ormosil-Aerogebe oder Hybride dieser Verbindungsklassen erhalten werden können.

20 Bezuglich Form und Art der verfahrensgemäss beschriebenen Aerogelmaterialien sind alle üblichen Ausgestaltungen (Granulat, Paneele, Platten, Decken ("blankets"), Beschichtungen, Filme) möglich.

Insbesondere lassen sich damit gemäss Anspruch 14 in vorteilhafter Weise
25 Dämmstoffplatten herstellen.

Gemäss einem weiteren Aspekt der Erfindung wird gemäss Anspruch 15 ein Vorstufenprodukt zur Herstellung eines Aerogelmaterials bereitgestellt. Dieses beinhaltet ein Siliziumoxid-Sol und/oder ein Siliziumoxid-Gel in einem alkoholhal-
30 tigen Lösemittelgemisch und enthält zudem mindestens ein säurekatalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel. Damit lässt sich in vorteilhafter Weise ein

lager- und transportfähiges Ausgangsmaterial bereitstellen, das erst am gewünschten Einsatzort hydrophobiert und bei Bedarf getrocknet wird. Für Letzteres kommen grundsätzlich dieselben Verfahrensmöglichkeiten wie hier anderswo beschrieben in Frage.

5

Wege zur Ausführung der Erfindung

Beispielhafte Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend beschrieben.

10 Herstellung eines Aerogelgranulats

Ein Siliziumoxid Sol-Konzentrat wird durch Hydrolyse von TEOS in Alkohol mit einem molaren TEOS/Wasser/Oxalsäure Verhältnis von 1:3.5:0.004 in Ethanol bei 50°C während 8 Stunden unter Röhren hydrolysiert. Der Silikatgehalt als SiO₂ berechnet im Sol-Konzentrat beträgt 18%. Das Sol Konzentrat wird nun auf 15 die endgültige Sol-Konzentration von 6% mit HMDSO und Ethanol so verdünnt, dass der HMDSO Gehalt im Sol 20% beträgt. Diesem Sol wird nun 1% einer verdünnten, ethanolischen Ammoniaklösung zugegeben, was die Gelierung innerhalb von 7 Minuten zur Folge hat. Das frische Organogel wird bei 70°C während 2h im Block gealtert.

20

Das gealterte Gel wird nun mechanisch zerkleinert und das Gelgranulat in einen geschlossenen Druckbehälter transferiert. Diesem wird nun eine Mischung aus HCl Gas und Stickstoff mit einem Überdruck von 2.5 Bar aufgepresst. Der Gefäßinhalt wird dann innert 30 Minuten auf 100°C aufgeheizt. Das Gemisch wird nun während 90 Minuten hydrophobiert und danach auf 50°C abgekühlt und der Überdruck abgelassen. Das hydrophobierte Gel wird anschliessend auf einem Förderband bei 150°C getrocknet. Als Endprodukt wird ein hydrophobes Aerogelgranulat mit einer Rohdichte zwischen 0.08 und 0.12 g/cm³ erhalten, welches eine typische Wärmeleitfähigkeit im Material von 0.012 – 0.00145 W/(m K) aufweist. Als Granulatschüttgut von mittlerer Korngrösse von 3mm gemessen beträgt die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0.019 – 0.022 W/(m K).

Industrielle Herstellung eines Aerogelgranulats

Ein Siliziumoxid Sol wird in einem Durchfluss-Rohrreaktor durch Hydrolyse von TEOS in Alkohol mit einem molaren TEOS/Wasser/Salzsäure Verhältnis von 1:1.6:0.003 in Ethanol bei 75°C hydrolysiert, wobei das Wasser zuletzt beige-
5 mischt wird und die mittlere Verweilzeit in etwa eine Stunde beträgt. Dieses Sol wird nun im weiteren Verlauf des Rohrreaktors mit HMDSO und Ethanol so ver-
dünnt, dass der HMDSO Gehalt im Sol 30% und der Silikatgehalt gemessen als
SiO₂ 5.2% beträgt. Nun wird eine ethanolische Ammoniaklösung zudosiert, und
die Mischung mittels statischem Mischer homogenisiert. Das Sol fliesst so auf
10 ein auf 65°C temperiertes Gelierband, mit einer Verweilzeit von 25 Minuten.

Danach wird das Gel in einem Brecher unter kontinuierlichem Zudosieren einer ethanolischen HCl Lösung in ein Granulat zerkleinert. Der Lösemittelfluss an ethanolischem Hydrophobierungskatalysator beträgt 10% des Gelvolumen-
15 stroms. Das Granulat wird nun in einem Druckdurchlaufbandreaktor auf 100°C erhitzt und kontinuierlich hydrophobiert und gleichzeitig vorgetrocknet. In einem zweiten Teil des Trocknungsbandes herrscht Normaldruck oder Unterdruck gegenüber Atmosphäre, und die Endtrocknungstemperatur beträgt 135°C. Als Endprodukt entsteht ein hydrophobes Aerogelgranulat mit einer Rohdichte zwischen 20 0.092 und 0.117 g/cm³ erhalten, welches eine typische Wärmeleitfähigkeit im Material von 0.013 – 0.0015 W/(m K) aufweist. Als Granulatschüttgut von mittlerer Korngrösse von 4mm gemessen beträgt die Wärmeleitfähigkeit zwischen 0.0195 – 0.023 W/(m K).

25 In einer alternativen Ausführungsform wird das Gel ohne Lösemittel bzw. ohne Hydrophobierungskatalysator über dem Brecher gebrochen. Das Gel wird in einem Fallschacht in einem Luftstrom über einen Zeitraum von 3-5 Minuten als Granulatteilchen in Schwebung gehalten. Der Hydrophobierungskatalysator wird als gasförmiges HCl oder verdünnte ethanolische HCl Lösung von der Seite ein-
30 gesprüht, wodurch alle Granulatpartikel gleichmässig mit dem Hydrophobierungskatalysator beaufschlagt werden. Alternativ zur zuvor beschriebenen Aus-

führung können Hydrophobierung und Trocknung auch in einem Zyklonähnlichen Fallschacht bzw. in einer Art Wirbelschichttrockner erfolgen.

Herstellung eines Kompositmaterials

- 5 Ein Sol mit einem berechneten SiO₂ Gehalt von 4.8% wird durch Hydrolyse von TMOS in einem Lösemittelgemisch bestehend aus Methanol (MeOH) und Wasser in Gegenwart von 0.01M HCl während 2h bei 65°C erhalten. Danach wird die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt, damit bei der anschliessenden Verdünnung mit HMDSO nicht bereits eine säurekatalysierte Hydrophobierung der 10 einzelnen Solteilchen einsetzt. Die Verdünnung mit HMDSO wird so gewählt, dass die Volumenanteile im Sol-Gemisch 65% MeOH, 8% Wasser und 27% HMDSO betragen. Diesem Sol werden nun 2% der Monomeren Methyl-Methacrylat sowie 0.5% eines radikalpolymerisierbaren Silan-Linkers 3-(Trimethoxysilyl)propyl-Methacrylat zugegeben, welche vorerst über Aluminiumoxid aktiviert worden waren (Entfernung des Inhibitors). Danach werden 0.35 Volumenprozent von Poly(Vinylchlorid-co-Vinylacetat) Mikropartikeln mit einer mittleren Teilchengrösse von 10µm in diese Mischung hineindispergiert. Zum Schluss werden 0.05% eines Radikalstarters tert-Butylhydroperoxid sowie 1% einer 1M Ammoniaklösung bei 30°C zugegeben, das Sol während 1 Minute gerührt und anschliessend in eine Form gegossen. Nach der Gelierung wird das Gel bei 55°C während 4h gealtert. Bis zu diesem Zeitpunkt hat noch keine Hydrophobierung stattgefunden.

Danach werden die Gelkörper in ein geschlossenes druckfestes Gefäss gegeben 25 und das Ganze auf 85-90°C erhitzt. Dabei wird ein Überdruck im Gefäss von rund 1atm registriert. Durch das Aufheizen wird der Radikalstarter aktiviert was zwei Prozesse gleichzeitig auslöst: Einerseits werden die PVC-haltigen Mikropartikel aktiviert und geben nun eine genau dosierte Menge des Hydrophobierungskatalysators HCl an das Gel ab. Damit wird die eigentliche Hydrophobierung des Gels mit HMDSO ausgelöst. Gleichzeitig wird die Radikalpolymerisation 30 der Methylmetacrylate initiiert. Dementsprechend werden Polymerketten ausge-

bildet, welche über den 3-(Trimethoxysilyl)propyl-Methacrylat Linker direkt an das Silikatgerüst angeheftet sind. Dadurch ergibt sich eine Verstärkung des Gel-Netzwerks.

- 5 Nach 3h Inkubationszeit lässt man den Reaktor abkühlen und trocknet das modifizierte Gel während 2h bei 140°C. Am Ende wird ein polymerverstärktes, Aerogelkomposit mit einer Dichte von 0.15g/cm³ erhalten.

Herstellung einer Dämmstoffplatte

- 10 200ml eines Polyethoxydisiloxan (PEDS) Sols mit 22% SiO₂ Gehalt werden mit je 150 ml Ethanol und 250ml HMDSO verdünnt. Diesem werden 4.0g eines mit 10% HCl dotierten Slow-Release Agens in Mikropartikelform sowie 8.2g eines Flexibilisierungsagens Dimethyldiethoxysilan (DMDES) zugegeben. Nach weiterer Zugabe von 2% einer 1M Ammoniaklösung wird das gut durchmischte Sol in
- 15 eine Form eingegossen, welche zuvor mit einer in Passform geschnittenen Polyesterlies-Fasermatte ausgelegt wurde. Innert 10 Minuten giert die Mischung und bildet ein Gel im Innern der Faservliesmatrix. Nach einer Alterungsphase von 24h bei 50°C wird die Gelplatte vorsichtig aus der Form herausgehoben und in ein auf 65°C temperiertes, geschlossenes Gefäß gebracht. Bei dieser erhöhten Temperatur tritt HCl aus der Mikroverkapselung aus und kann seine Eigenschaft als Hydrophobierungskatalysator für HMDSO gleichmäßig im gesamten Volumen verteilt voll entfalten. Die so gestartete Hydrophobierung wird während 24h durchgeführt. Danach wird das Gefäß geöffnet und die Gelplatte bei 145°C im Umluftofen getrocknet. Die fertige Aerogeldämmstoffplatte hat eine Dichte
- 20 von 0.11kg/cm³ und eine Wärmeleitfähigkeit von 0.0145mW/(m K). Zudem weist diese, bedingt durch die DMDES Zugabe, flexible mechanische Eigenschaften auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Aerogelmaterials, umfassend folgende Schritte:
 - 5 a) Präparation eines Siliziumoxid-Sols in einem alkoholischen Lösemittelgemisch;
 - b) Auslösen der Gelierung des Sols durch Basenzugabe, wobei ein Gel entsteht, und gegebenenfalls Alterung des Gels;
 - c) Hydrophobierung des gegebenenfalls gealterten Gels;
 - 10 d) Entfernung des Lösemittelgemisches durch unterkritisches Trocknen, wobei das Aerogelmaterial gebildet wird; dadurch gekennzeichnet, dass das im Schritt a) gebildete Siliziumoxid-Sol mindestens ein säurekatalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel enthält, wobei der Volumenanteil des Hydrophobierungsmittels im Sol 5 bis 60% beträgt, und dass die Hydrophobierung in Schritt c) durch Freisetzung oder Zugabe mindestens eines mit dem Hydrophobierungsmittel zusammenwirkenden Hydrophobierungskatalysators eingeleitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das katalytisch aktivierbare Hydrophobierungsmittel Hexamethyldisiloxan (HMDSO) ist.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Volumenanteil des Hydrophobierungsmittels im Sol 20 bis 50%, insbesondere 25% bis 40% und besonders 34% bis 38% beträgt.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Hydrophobierungskatalysator durch einen radikalischen Zersetzungsprozess in Situ im Gel gebildet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Hydrophobierungskatalysator durch Slow-Release Agenzien im Gel und gegebenenfalls durch thermische Aktivierung freigesetzt wird.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Hydrophobierungskatalysator gasförmiges HCl ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Hydrophobierungskatalysator Trimethylchlorsilan (TMCS) und/oder HCl in alkoholischer Lösung ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei das Sol weiterhin mindestens ein funktionales Silan enthält.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei das Sol weiterhin mindestens ein polymerisierbares Monomer enthält.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei der Schritt c) und gegebenenfalls eine anfängliche Phase des Schrittes d) bei Überdruck 20 durchgeführt werden.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Schritt d) bei Unterdruck durchgeführt wird.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei das Sol nach Auslösen der Gelierung in eine faserbasierte Matrix zugegeben wird.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei zumindest die Schritte b) und c) in einem kontinuierlichen Prozess durchgeführt werden.

14. Dämmstoffplatte, gebildet aus einem gemäss einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellten Aerogelmaterial.
15. Vorstufenprodukt zur Herstellung eines Aerogelmaterials, umfassend ein Siliziumoxid-Sol und/oder ein Siliziumoxid-Gel in einem alkoholhaltigen Lösemittelgemisch sowie mindestens ein säurekatalytisch aktivierbares Hydrophobierungsmittel.
5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/066213

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C01B33/145 C01B33/155 C01B33/158
 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)
C01B

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, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/053951 A1 (ENERSENS [FR]) 18 April 2013 (2013-04-18) cited in the application page 4, paragraph 5 - page 5, paragraph 5 page 7, paragraph 1 - page 10, paragraph 2 examples 1-5 claims 1-11 ----- US 2005/192366 A1 (OU DUAN L [US] ET AL) 1 September 2005 (2005-09-01) paragraph [0048] - paragraph [0060] examples 1-10 claims 12-17 ----- -/-/	1-15
A		1-15

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	Date of mailing of the international search report
14 November 2014	20/11/2014
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 Sevillano Rodriguez

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2014/066213

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SCHWERTFEGER F ET AL: "Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL, vol. 225, no. 1-3, 15 April 1998 (1998-04-15), pages 24-29, XP004178503, ISSN: 0022-3093, DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00102-1 page 24, left-hand column, paragraph 1 - page 26, left-hand column, paragraph 2 figures 1, 3 -----	1-15
A	FR 2 873 677 A1 (ARMINES ASS POUR LA RECH ET LE [FR]; PROD CHIM AUXILIAIRES ET DE SY [F] 3 February 2006 (2006-02-03) example 1 claims 1-8 -----	1-15
A	EP 0 585 456 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 9 March 1994 (1994-03-09) examples 1-10 -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/066213
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 2013053951	A1 18-04-2013	CN 104024178 A EP 2766321 A1 FR 2981341 A1 KR 20140098746 A US 2014252263 A1 WO 2013053951 A1		03-09-2014 20-08-2014 19-04-2013 08-08-2014 11-09-2014 18-04-2013
US 2005192366	A1 01-09-2005	AU 2005231228 A1 BR PI0506438 A CA 2551843 A1 CN 101014535 A EP 1714195 A2 JP 2007519780 A US 2005192366 A1 WO 2005098553 A2		20-10-2005 26-12-2006 20-10-2005 08-08-2007 25-10-2006 19-07-2007 01-09-2005 20-10-2005
FR 2873677	A1 03-02-2006	NONE		
EP 0585456	A1 09-03-1994	DE 69219599 D1 DE 69219599 T2 EP 0585456 A1		12-06-1997 11-09-1997 09-03-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/066213

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B33/145 C01B33/155 C01B33/158
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C01B

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, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/053951 A1 (ENERSENS [FR]) 18. April 2013 (2013-04-18) in der Anmeldung erwähnt Seite 4, Absatz 5 - Seite 5, Absatz 5 Seite 7, Absatz 1 - Seite 10, Absatz 2 Beispiele 1-5 Ansprüche 1-11 ----- A US 2005/192366 A1 (OU DUAN L [US] ET AL) 1. September 2005 (2005-09-01) Absatz [0048] - Absatz [0060] Beispiele 1-10 Ansprüche 12-17 ----- -/-	1-15
A		1-15



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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. November 2014	20/11/2014
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 Sevillano Rodriguez

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/066213

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	SCHWERTFEGER F ET AL: "Hydrophobic waterglass based aerogels without solvent exchange or supercritical drying", JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, NORTH-HOLLAND PHYSICS PUBLISHING. AMSTERDAM, NL, Bd. 225, Nr. 1-3, 15. April 1998 (1998-04-15), Seiten 24-29, XP004178503, ISSN: 0022-3093, DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00102-1 Seite 24, linke Spalte, Absatz 1 - Seite 26, linke Spalte, Absatz 2 Abbildungen 1, 3 -----	1-15
A	FR 2 873 677 A1 (ARMINES ASS POUR LA RECH ET LE [FR]; PROD CHIM AUXILIAIRES ET DE SY [F] 3. Februar 2006 (2006-02-03) Beispiel 1 Ansprüche 1-8 -----	1-15
A	EP 0 585 456 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 9. März 1994 (1994-03-09) Beispiele 1-10 -----	1-15
1		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/066213

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2013053951	A1 18-04-2013	CN EP FR KR US WO	104024178 A 2766321 A1 2981341 A1 20140098746 A 2014252263 A1 2013053951 A1	03-09-2014 20-08-2014 19-04-2013 08-08-2014 11-09-2014 18-04-2013
US 2005192366	A1 01-09-2005	AU BR CA CN EP JP US WO	2005231228 A1 PI0506438 A 2551843 A1 101014535 A 1714195 A2 2007519780 A 2005192366 A1 2005098553 A2	20-10-2005 26-12-2006 20-10-2005 08-08-2007 25-10-2006 19-07-2007 01-09-2005 20-10-2005
FR 2873677	A1 03-02-2006	KEINE		
EP 0585456	A1 09-03-1994	DE DE EP	69219599 D1 69219599 T2 0585456 A1	12-06-1997 11-09-1997 09-03-1994