

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5882462号
(P5882462)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

(51) Int.Cl.

C O 1 B 33/18 (2006.01)

F I

C O 1 B 33/18

Z

請求項の数 14 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2014-521958 (P2014-521958)	(73) 特許権者	501073862
(86) (22) 出願日	平成23年7月27日 (2011. 7. 27)		エボニック デグサ ゲーエムベーハー
(65) 公表番号	特表2014-521579 (P2014-521579A)		Evonik Degussa GmbH
(43) 公表日	平成26年8月28日 (2014. 8. 28)		ドイツ連邦共和国 エッセン レリングハウザー シュトラッセ 1-11
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/062932		Rellinghauser Strasse 1-11, D-45128 Essen, Germany
(87) 国際公開番号	W02013/013714	(74) 代理人	100114890
(87) 国際公開日	平成25年1月31日 (2013. 1. 31)		弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
審査請求日	平成26年4月21日 (2014. 4. 21)	(74) 代理人	100099483
			弁理士 久野 琢也
		(74) 代理人	100188569
			弁理士 樋口 ゆう
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】疎水性の断熱成形体を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

親水性シリカを含有する微孔質断熱成形体を疎水化する方法であって、該成形体を少なくとも1種のオルガノシランで処理する方法において、

(a) 該親水性シリカを含有する微孔質断熱成形体を穿孔し、その際、穿孔の孔の深さは、親水性シリカを含有する微孔質断熱成形体の厚みの3分の2であり、かつ穿孔チャネルの直径は、0.1～3.0mmであること、

(b) 該親水性シリカを含有する微孔質断熱成形体を収容しているチャンバ内に、反応条件下で気体状の1種又は複数種のオルガノシランを圧力差が $\Delta p \leq 20 \text{ mbar}$ となるまで導入し、その際、 Δp は、 $\Delta p = p_2 - p_1$ で表され、ここで、 p_1 はオルガノシランを導入する前のチャンバ内圧力を示し、 p_2 はオルガノシランの導入が中断される時のチャンバ内圧力を示すことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記穿孔をニードリングによって処理することを特徴とする、請求項1記載の方法。

【請求項 3】

前記穿孔を早くも断熱成形体のプレスの際にニードルグリッパによって処理することを特徴とする、請求項1または2記載の方法。

【請求項 4】

前記穿孔チャネルの直径は、0.5～1.0mmであることを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項 5】

前記オルガノシランを導入する前の前記チャンバ内圧力が大気圧より小さいことを特徴とする、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記オルガノシランを導入する前の前記チャンバ内圧力が大気圧であるか又は大気圧より大きいことを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

親水性シリカとして、熱分解法シリカ及び / 又は二酸化ケイ素エーロゲルを用いることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

前記オルガノシランを、 $R_n - Si - X_{4-n}$ 、 $R_3Si - Y - SiR_3$ 、 $R_nSi_nO_n$ 、 $(CH_3)_3 - Si - (O - Si(CH_3)_2)_n - OH$ 、 $HO - Si(CH_3)_2 - (O - Si(CH_3)_2)_n - OH$ から成る群から選択し、ここで、 $n = 1 \sim 8$; $R = -H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$; $X = -Cl$ 、 $-Br$; $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_8$; $Y = NH$ 、 O である、ことを特徴とする、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

前記オルガノシランを、液状又は気体状で前記チャンバ内に導入することを特徴とする、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

前記オルガノシランの添加と同時に又は続けて、水、アルコール及び / 又はハロゲン化水素を供給することを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

前記の用いられる親水性シリカを含有する微孔質断熱成形体が、さらに、不透明剤、繊維及び / 又は微細な無機フィラーを含有することを特徴とする、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

前記の用いられる親水性シリカを含有する微孔質断熱成形体が、熱分解法二酸化ケイ素及び / 又は二酸化ケイ素エーロゲル 45 ~ 95 質量%、不透明剤 5 ~ 20 質量%、微細な無機フィラー 5 ~ 35 質量%、並びに繊維 0 ~ 12 質量% を含有することを特徴とする、請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

前記チャンバ内の温度が 20 ~ 300 であることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

前記の用いられる親水性シリカを含有する微孔質断熱成形体を、前記オルガノシランを添加する時点から、前記チャンバ内でさらに 1 分間 ~ 1 時間放置することを特徴とする、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、疎水性の断熱成形体を一定の圧力条件下で製造する方法に関する。

【0002】

DE - A - 3037409 からは、発泡パーライト製の断熱材料を、ステアレート、シリコネート、ワックス及び油脂を用いて撥水性の状態にすることが知られている。このことは、これらの物質による表面コーティングに帰せられる。そのようにして処理された断熱材料は、たしかに液状の水をはじくが、しかしながら水蒸気を湿分の形で吸収する。これは、断熱特性の悪化につながる。

【0003】

DE - A - 4221716 からは、熱分解法シリカをオルガノシランと反応させ、それによって撥水性にすることが知られている。しかし、この種の疎水性シリカは、十分に圧

10

20

30

40

50

縮され得ず、かつ成形することができない。同様に、疎水性シリカを備えた混合物の成形も、許容され得る結果につながらない。

【0004】

EP-A-1988228には、混合プロセスの間にオルガノシランを添加することによって疎水性の微孔質断熱成形体へと成形する方法が記載される。この方法の欠点と見なされ得るのは、殊に疎水化に際してガス状の生成物が発生すると、安定なシートへの成形が非常に行い難いことである。

【0005】

それゆえ、断熱材の疎水化に際して現れる欠点を最小に抑え、加えて簡単かつ経済的に実施される方法を提供するという技術的な課題が存在していた。

10

【0006】

本発明の対象は、微孔質の親水性シリカを有する断熱成形体を少なくとも1種のオルガノシランで処理して疎水化する方法であって、その際、微孔質の親水性シリカを有する断熱成形体を収容しているチャンバ内に、反応条件下で気体状の1種又は複数種のオルガノシランを圧力差が Δp 20 mbarとなるまで導入する。

【0007】

$\Delta p = p_2 - p_1$ 、ここで、 p_1 = オルガノシランを導入する前のチャンバ内圧力、 p_2 = オルガノシランの導入が中断される時のチャンバ内圧力。本発明による方法は、有利には50 mbar Δp 5 bar、特に有利には100 mbar Δp 500 mbar、極めて有利には200 mbar Δp 400 mbarとなるように実施する。

20

【0008】

親水性シリカとは、この発明の枠内では、疎水性、撥水性の特性を付与するとされる有機基、例えばアルキル基を表面に持たないシリカを意味している。むしろ、表面に存在する基は、大部分が又は完全にSi-OH基及びSi-O-Si基から成るべきである。例示的に挙げられるのは、気体状のシリコン化合物を水素-酸素火炎中で燃焼する火炎加水分解による熱分解法シリカの製造である。この熱分解法シリカは親水性である。

【0009】

チャンバに要求されているのは、それが本発明による方法において必要な圧力を保持できるという点だけである。

【0010】

30

本発明の特別な実施形態においては、オルガノシランを導入する前のチャンバ内圧力が大気圧より小さくなるように方法を実施する。0.1 mbar p_1 大気圧であると、殊に都合が良い。特に有利なのは、1 p_1 500 mbarである変形例である。つまり、この特別な実施形態の場合、真空引きチャンバ内へのオルガノシランの導入が行われる。この減圧法の場合、オルガノシラン自体は、親水性成形体の最も微細な孔内に"吸い込まれ"、かつ最適に分散される。

【0011】

本発明の更なる特別な実施形態においては、オルガノシランを導入する前のチャンバ内圧力が大気圧であるか又は大気圧より大きくなるように方法を実施する。この場合、大気圧 p_1 10 barであると都合が良い。この過圧法の場合、オルガノシランは、親水性断熱成形体の孔内に"押し込まれ"、かつ、それによって最適に分散される。

40

【0012】

有利には、本発明による方法の場合、微孔質の親水性シリカとして熱分解法シリカ及び/又は二酸化ケイ素エーロゲルを用いてよい。

【0013】

二酸化ケイ素エーロゲルは、水性二酸化ケイ素ゲルの特別な乾燥法によって製造される。それらは同じように非常に高い気孔構造を有し、それゆえ有効性の高い断熱材である。

【0014】

熱分解法シリカは、有機クロロシランや無機クロロシランのような揮発性シリコン化合物の火炎加水分解によって製造される。この方法の場合、蒸発させられた又はガス状の加

50

水分解可能なシリコンハロゲン化物が、水素と酸素含有ガスの燃焼によって形成されている火炎と反応せられる。その際、燃焼火炎は、シリコンハロゲン化物の加水分解のための水と、加水分解反応を生む熱を十分に供する。そのようにして製造されたシリカを熱分解法シリカと呼ぶ。このプロセスの場合、まず、内孔を殆ど含まない一次粒子が形成される。これらの一次粒子はプロセスの間に溶解して、いわゆる"焼結ネック"を介してアグリゲートとなる。この構造に基づき、熱分解法により製造されたシリカは理想的な断熱材である。なぜなら、アグリゲート構造は十分な機械的安定性を生み、これが"焼結ネック"を介した固体伝導性による熱伝達を最小に抑え、かつ十分に高い多孔度を生むからである。

【0015】

用いられるオルガノシランは、親水性シリカのシラノール基と反応し、それによって断熱成形体を撥水性の状態にする。

10

【0016】

本発明による方法のために、有利には1種又は複数種のオルガノシランを、 $R_n - Si - X_{4-n}$ 、 $R_3 Si - Y - Si R_3$ 、 $R_n Si n O_n$ 、 $(CH_3)_3 - Si - (O - Si(CH_3)_2)_n - OH$ 、 $HO - Si(CH_3)_2 - (O - Si(CH_3)_2)_n - OH$ から成る群から選択してよく、ここで、 $n = 1 \sim 8$ ； $R = -H$ 、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ ； $X = -Cl$ 、 $-Br$ ； $-OCH_3$ 、 $-OC_2H_5$ 、 $-OC_3H_8$ ； $Y = NH$ 、 O である。

【0017】

明示的に挙げられるのは、 $(CH_3)_3 Si Cl$ 、 $(CH_3)_2 Si Cl_2$ 、 $CH_3 Si Cl_3$ 、 $(CH_3)_3 Si OC_2H_5$ 、 $(CH_3)_2 Si (OC_2H_5)_2$ 、 $CH_3 Si (OC_2H_5)_3$ 、 $(CH_3)_3 Si NH Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_3 Si O Si(CH_3)_3$ 、 $(CH_3)_8 Si_4 O_4$ [オクタメチルトetraシクロシロキサン]、 $(CH_3)_6 Si_3 O_3$ [ヘキサメチルトリシクロシロキサン]及び $(CH_3)_3 Si (OSi(CH_3)_2)_4 OH$ [低分子量ポリシロキサノール]である。有利には $(CH_3)_3 Si Cl$ 、 $(CH_3)_2 Si Cl_2$ 、 $CH_3 Si Cl_3$ 、 $(CH_3)_3 Si NH Si(CH_3)_3$ 及び $(CH_3)_8 Si_4 O_4$ を用いる。

20

【0018】

なかでも、本発明による方法は、オルガノシランが、チャンバ内に存在する反応条件下で気体状であることを特徴とする。オルガノシラン自体は、液状又は気体状でチャンバ内に導入してよい。液状で、例えば噴射によって導入すると、オルガノシランはチャンバ内でガス状態に変わることになる。有利には、ガス状のオルガノシランを導入する。

30

【0019】

極性物質を、オルガノシランを導入している間に又は導入した後にチャンバ内に導入することにより、方法を実施してもよい。有利には、これは、水、アルコール及びハロゲン化水素であってよい。

【0020】

本発明による方法において用いられる微孔質の親水性シリカ含有の断熱成形体は、さらに、不透明剤、繊維及び/又は微細な無機フィラーを含有してよい。

【0021】

不透明剤として、酸化チタン、酸化ジルコン、イルメナイト、チタン酸鉄、酸化鉄、ケイ酸ジルコン、炭化ケイ素、酸化マンガン及びカーボンブラックが考慮に入れられる。好ましくは、これらの不透明剤は、赤外スペクトル領域中で $1.5 \sim 10 \mu m$ の間で極大を示す。これらの粒子の粒径は、好ましくは $0.5 \sim 1.5 \mu m$ である。混合物全体におけるその割合は、有利には $5 \sim 20$ 質量%である。

40

【0022】

補強のために、つまり、機械的な強化のために、繊維と一緒に用いられる。これらの繊維は、無機源又は有機源であってよく、かつ混合物の $1 \sim 2$ 質量%までである。用いることが可能な無機繊維の例は、ガラス綿、岩綿、玄武岩繊維、スラグ繊維及びセラミック繊維であり、該繊維はアルミニウム及び/又は二酸化ケイ素の熔融物、並びに更なる無機金属酸化物から成る。純粋な二酸化ケイ素繊維は、例えばシリカ繊維である。用いることが可能な有機繊維の例は、セルロース繊維、紡織繊維又はプラスチック繊維である。繊維の直

50

径は、有利には $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 、特に有利には $6 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、かつ長さは、有利には $1 \sim 25 \text{mm}$ 、特に有利には $3 \sim 10 \text{mm}$ である。

【0023】

さらに、本発明による方法の場合、無機充填材を加えてよい。用いることができるのは、合成製造された二酸化ケイ素の様々な変種、例えば沈降シリカ、アークシリカ、 SiO_2 含有の煙塵であり、これは、揮発性一酸化ケイ素の酸化によって シリコン又はフェロシリコンの電気化学的製造に際して発生する。同じように、シリケート、例えばケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウムや、混合ケイ酸塩、例えばカンラン石を酸で浸出することによって製造されるシリカも用いることができる。そのうえ、天然の SiO_2 含有化合物、例えばケイ藻土(Diatomeenerden und Kieselguren)も用いることができる。同様に、熱により膨張させられた材料、例えばパーライト及びバーミキュライト、微細な金属酸化物、例えば酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化鉄を加えてもよい。

10

【0024】

本発明の特別な実施形態は、微孔質の親水性シリカを含有する断熱成形体が、熱分解法二酸化ケイ素及び/又は二酸化ケイ素エーロゲル $45 \sim 95$ 質量%、好ましくは $55 \sim 90$ 質量%、不透明剤 $5 \sim 20$ 質量%、好ましくは $7 \sim 15$ 質量%、微細な無機フィラー $5 \sim 35$ 質量%、好ましくは $10 \sim 30$ 質量%並びに繊維 $0 \sim 12$ 質量%、好ましくは $1 \sim 5$ 質量%を含有することを定める。

【0025】

方法を促進するために、処理されるべき断熱成形体を、付加的に穿孔してもよい。穿孔チャンネルによって、そのつど用いられるオルガノシランを、より素早くかつ目的に合わせ断熱成形体に導入することができる。場合によっては除去されるべき過剰量又は反応生成物も、同様に穿孔チャンネルによって促進して再び排出することができる。穿孔は、処理されるべき断熱成形体のニードリングによって、好ましくは早くも断熱成形体のプレスの際にニードルグリッパ - によって行ってよい。とりわけ断熱材シートの場合、穿孔は、片面で、しかし、好ましくは両面で行ってよい。孔の深さは、親水性断熱成形体の厚さに依存し、かつ 5mm ~ 完全な貫通長、好ましくは親水性断熱成形体の厚みの約 $\frac{3}{2}$ であってよい。ヒートブリッジを回避するために、好ましくは穴をずらして両面に穿孔を行ってよく、その際、親水性断熱成形体は貫通されない。穿孔チャンネルの直径は、 $0.1 \sim 3.0 \text{mm}$ 、好ましくは $0.5 \text{mm} \sim 1.0 \text{mm}$ であってよい。穿孔チャンネル相互の間隔は、 $5 \text{mm} \sim 200 \text{mm}$ であってよく、好ましくは、片面に穿孔を行った場合は、チャンネル相互の間隔は、ニードル深さと同じ大きさであるべきであり、両面に穿孔を行った場合は、ニードル深さの倍の大きさであるべきである。

20

30

【0026】

温度がチャンバ内で $20 \sim 300$ であると、好ましくあり得る。これによって、処理時間を制御することができる。用いられるオルガノシランの種類に依存して、 $50 \sim 200$ の温度を選択することが特に好ましくあり得る。

【0027】

同じように、微孔質の親水性シリカを含有する断熱成形体を、オルガノシランを添加する時点から、チャンバ内で1分間~1時間、特に有利には2分間~20分間放置すると、好ましくあり得る。

40

【0028】

処理の終了後、場合によっては過剰量のオルガノシラン及び反応生成物を、該終了時には疎水性の成形体から加熱することによって除去してよい。機械的な安定化のために、かつ、より良好な、そのうえ無塵での作業のために、疎水性成形体は、フリース及びフィルム、好ましくはシュリンクフィルムで包み込んでよい。

【0029】

本発明の更なる対象は、建築用空洞ブロックにおける断熱材、マルチレイヤーの建材における断熱コア材、建物の内断熱及び外断熱のための断熱材複合システムの断熱コア材、中空壁(zweischaligen Mauerwerken)における断熱材、又は炉構造物の断熱材又は真空断

50

熱パネルを製造するための、本発明による方法に従って製造された疎水化断熱成形体の使用である。

本発明による方法に従って製造されたこれらの疎水化断熱成形体の使用領域は、なかでも断熱材料が湿気又は水気に曝されている全ての用途である。

【 0 0 3 0 】

例

例 1 : 約 1 0 0 に加熱したデシケータ中には、質量 1 8 4 . 4 g、サイズ 2 5 0 × 2 5 0 × 2 0 mm (1 4 7 . 5 k g / m³ のかさ密度に相当) で、3 0 0 m² / g の B E T 表面積を有する熱分解法シリカ 8 7 . 0 質量 %、ランプブラック 9 . 0 質量 % 及びビスコース短繊維 (φ 9 μ m ; L 6 mm) 4 . 0 質量 % の組成物を有する微孔質の断熱材パネルが存在する。デシケータ中での圧力を、水流ポンプを用いて 1 5 m b a r に低下させる。引き続き、圧力が 3 0 0 m b a r に上昇するまでガス状のヘキサメチルジシラザンをデシケータ中に加える。

10

【 0 0 3 1 】

例 2 : 約 1 0 0 に加熱したデシケータ中には、質量 1 8 9 . 3 g、サイズ 2 5 0 × 2 5 0 × 2 0 mm (1 5 1 . 4 k g / m³ のかさ密度に相当) で、3 0 0 m² / g の B E T 表面積を有する熱分解法シリカ 8 7 . 0 質量 %、ランプブラック 9 . 0 質量 % 及びビスコース短繊維 (φ 9 μ m ; L 6 mm) 4 . 0 質量 % の組成物を有する微孔質の断熱材パネルが存在する。デシケータ中での圧力を、水流ポンプを用いて 1 5 m b a r に低下させる。引き続き、圧力が 3 0 0 m b a r に上昇するまでガス状のジメチルジクロロシランをデシケータ中に加える。

20

【 0 0 3 2 】

例 1 及び 2 に従って得られるシートは、完全に撥水性であり、良好な機械的安定性並びに変わらず低い熱伝導性を有する。

フロントページの続き

- (72)発明者 ギュンター クラーテル
ドイツ連邦共和国 ドゥラッハ アルペンブリックシュトラッセ 10
(72)発明者 ゲアト ボアヒャート
ドイツ連邦共和国 ドゥラッハ アルペンブリックシュトラッセ 39
(72)発明者 フランク メンツェル
ドイツ連邦共和国 ハーナウ カペレンヴェーク 19

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開平06-271371(JP,A)
特開平06-157021(JP,A)
国際公開第2001/047834(WO,A1)
特開2003-012380(JP,A)
特開平03-174377(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 33/00 - 33/193