



(10) **DE 10 2013 216 965 A1** 2015.03.05

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 216 965.5**

(22) Anmeldetag: **27.08.2013**

(43) Offenlegungstag: **05.03.2015**

(51) Int Cl.: **C08J 9/08 (2006.01)**

(71) Anmelder:

**Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V.,  
51147 Köln, DE**

(72) Erfinder:

**Milow, Barbara, Dr., 50354 Hürth, DE; Ratke,  
Lorenz, Prof. Dr., 53757 Sankt Augustin, DE;  
Laskowski, Jessica, 53121 Bonn, DE**

(74) Vertreter:

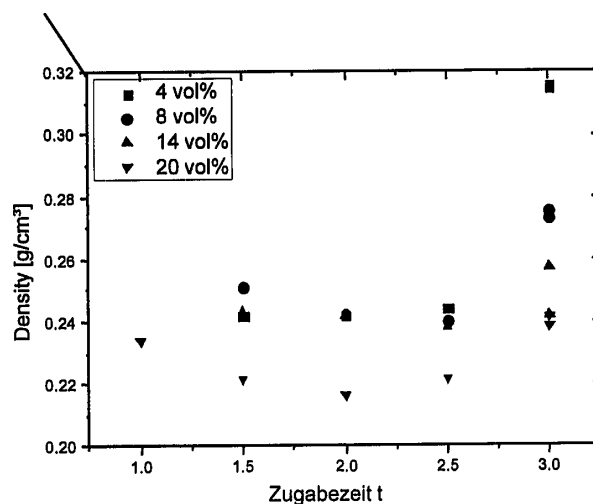
**von Kreisler Selting Werner - Partnerschaft von  
Patentanwälten und Rechtsanwälten mbB, 50667  
Köln, DE**

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung organischer Aerogele**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organischer Aerogele sowie die daraus gewonnenen Aerogele. Das Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass die Gelation sowohl im basischen als auch im sauren stattfindet. Die ermöglicht die Herstellung nanostrukturierter organischer Aerogele bei Trocknung unter unterkritischen Bedingungen.



## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung organischer Aerogele, die so erhaltenen Aerogele sowie deren Verwendung.

**[0002]** Aerogele sind hochporöse Festkörper, deren Volumen zum größten Teil aus Poren besteht. Als Werkstoff sind sie seit Jahrzehnten bekannt. Sie zeichnen sich durch einzigartige Eigenschaften wie beispielsweise eine geringe Dichte, eine sehr hohe spezifische Oberfläche, niedrige Wärmeleitfähigkeit sowie eine hohe akustische Impedanz aus.

**[0003]** Weit verbreitet sind Aerogele auf Silikatbasis, also anorganische Aerogele. Darüber hinaus sind auch organische Aerogele bekannt. Diese werden beispielsweise hergestellt auf Basis von Resorcinol und Formaldehyd, Melamin und Formaldehyd, Phenol und Furfural, Kresol und Formaldehyd, polymerisierbaren Isocyanaten, Phenol und Melanin oder Polyvinylchloriden. Eine Besonderheit dieser rein organischen Aerogele ist, dass sie sich durch Pyrolyse in Kohlenstoffaerogele umwandeln lassen, wobei die Struktur der Aerogele erhalten bleibt. Diese Kohlenstoffaerogele zeichnen sich durch eine hohe elektrische Leitfähigkeit aus.

**[0004]** Die Synthese von Aerogelen erfolgt typischerweise mittels eines Sol-Gel-Prozesses. Die Trocknung des erhaltenen Gels erfolgt je nach Herstellungsverfahren überkritisch oder unterkritisch.

**[0005]** Organische Aerogele werden entweder basisch oder sauer katalysiert hergestellt. Bei der basischen Katalyse entstehen sehr viele, nanometergroße Polymerteilchen in wässriger Lösung, die dann durch Aggregation vernetzen. Man erhält hier ein nasses Gel, welches überkritisch getrocknet werden muss. Bei einer unterkritischen Trocknung würde aufgrund von kapillaren Trocknungsspannungen die Porenstruktur zerstört werden. Basisch katalysierte organische Aerogele weisen immer Gelzeiten von mehreren Stunden bis Tagen auf (M. Reuß, L. Ratke: RF-aerogels catalyzed by ammonium carbonate; J Sol-Gel Sci Technol (2010) 53:85–92).

**[0006]** Sauer katalysierte organische Aerogele zeichnen sich durch kurze Gelationszeiten aus, welche im Bereich von wenigen Sekunden bis hin zu einigen Minuten liegen. Hierbei entstehen große, kugelige Teilchen, welche über mehr oder weniger ausgeprägte Hälse miteinander verbunden sind (M. Reuß, L. Ratke: Subcritically dried RF-aerogels catalyzed by hydrochloric acid; J Sol-Gel Sci Technol (2008) 47:74–80). Als Katalysator werden Essigsäure, Oxalsäure, Salzsäure oder Zitronensäure eingesetzt. Sauer katalysierte organische Aerogele können unterkritisch an Luft getrocknet werden.

**[0007]** Ein Überblick über die Reaktionsmechanismen, die der sauren und der basischen Katalyse organischer Aerogele zugrundeliegen, geben S. Mulik und C. Sotiriou-Leventis im "Aerogels Handbook", Kapitel 11: "Resorcinol-Formaldehyde Aerogels" (M.A. Aegerter et al. (eds.) Springer: New York, Dordrecht, Heidelberg, London, 2011) und Raj B. Durairaj in "Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications" (Kapitel 5, S. 179–262; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2005).

**[0008]** Mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren ist es nicht möglich, nanostrukturierte organische Aerogele in kurzer Zeit (kurze Gelationszeit) und unter Vermeidung überkritischer Trocknung herzustellen.

**[0009]** Es ist daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren bereitzustellen, welches es ermöglicht nanostrukturierte organische Aerogele herzustellen. Diese sollen mittels unterkritischer Trocknung hergestellt werden. Dabei soll die Gelationszeit kürzer als die bei der basischen Katalyse im Stand der Technik üblichen sein.

**[0010]** Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe gelöst wird durch ein Verfahren zur Herstellung eines organischen Aerogels, welches die folgenden Schritte umfasst:

- a) Ansetzen einer basischen Reaktionslösung, enthaltend ein oder mehrere organische Reagenzien als Ausgangsmaterial für das Aerogel, deionisiertes Wasser sowie einen Katalysator zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten, wodurch die Aerogelbildung gestartet wird,
- b) Absenken des pH-Werts der erhaltenen Suspension gemäß Schritt a) ab einem Zeitpunkt  $t \geq 30$  Minuten,
- c) Gelation der Lösung, wodurch ein festes Gel erhalten wird,
- d) Waschen des festen Gels aus Schritt c),
- e) Trocknen des Gels bei unterkritischen Bedingungen.

**[0011]** Bei der Herstellung von Silika-Aerogelen ist es im Stand der Technik bekannt, dass eine saure Katalyse nanostrukturierte Netzwerke erzeugt, während aus einer basischen Katalyse grobe, mikrostrukturierte Netzwerke resultieren. Dies ist so beispielsweise von R. K. Iler in seinem Buch über Silika-Chemie (R.K. Iler (1979) *The chemistry of silica*; John Wiley & Sons, New York, S. 174 ff) beschrieben. Unter sauren Bedingungen werden die Ausgangsmaterialien für das Silika-Aerogel, wie Tetramethylorthosilikat (TMOS) oder Tetraethylorthosilikat (TEOS) elektrophil angegriffen, wohingegen unter basischen Bedingungen ein nukleophiler Angriff erfolgt. Im ersten Fall entsteht ein stark verzweigtes, fraktales Netzwerk, im zweiten Fall ein stark geklumpstes, kompaktes, wenig fraktales Netzwerk. Verbindet man beide Methoden, in dem man die Ausgangsmaterialien zunächst einer sauren und anschließend einer basischen Katalyse unterwirft, kann man ein nanostrukturiertes kolloidales Sol aus Silika-Teilchen erzeugen, das man anschließend unter basischen Bedingungen zur Gelation bringt und verstärkt. Solche Aerogele müssen stets überkritisch im Autoklaven getrocknet werden (Michel A. Aegerter (2011) *Aerogels Handbook*. Springer, New York, S. 25).

**[0012]** Überträgt man nun das aus dem Stand der Technik bekannte Herstellungsverfahren für Silika-Aerogele auf organische Aerogele, so ist es nicht möglich, ein festes Aerogel zu erhalten.

**[0013]** Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, dass nanostrukturierte organische Aerogele mittels Trocknung unter unterkritischen Bedingungen hergestellt werden können, indem einer Reaktionslösung zunächst basisch katalysiert und dann der pH-Wert des anfänglich erhaltenen Sol/Gel erniedrigt.

**[0014]** Dabei enthält die Reaktionslösung eine oder mehrere organische Reagenzien als Ausgangsmaterial zur Herstellung des Aerogels. Als organische Reagenz kann beispielsweise polymerisierbares Isocyanat oder Polyvinylchlorid eingesetzt werden. Organische Aerogele könne auch durch Kombination mehrerer organischer Reagenzien erhalten werden. In einem solchen Fall werden beispielsweise Resorcin und Formaldehyd, Melamin und Formaldehyd, Phenol und Furfural, Kresol und Formaldehyd oder Phenol und Melamin als organische Reagenzien eingesetzt. Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Resorcin und Formaldehyd als Ausgangsmaterialien zur Herstellung eines organischen Aerogels eingesetzt. Die hierdurch erhaltenen Aerogele werden auch als Resorcin-Formaldehyd-Aerogele oder RF-Aerogele bezeichnet.

**[0015]** Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst eine basische Reaktionslösung angesetzt. Neben den Ausgangsmaterialien für das Aerogel enthält diese weiterhin deionisiertes Wasser sowie einen Katalysator. Mit dem Ansetzen der basischen Reaktionslösung gelangen die Reagenzien in Kontakt mit dem Katalysator, wodurch die eigentliche Reaktion startet. Das Ansetzen der basischen Reaktionslösung definiert somit den Zeitpunkt  $t=0$  Min.

**[0016]** Wie aus dem Stand der Technik bekannt ist, weisen basisch katalysierte Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung der organischen Aerogele Gelzeiten von mehreren Stunden bis Tagen auf. Ausgehend von einem Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten, zu welchem die basische Reaktionslösung angesetzt wird, wird nun der pH-Wert der Lösung aus Schritt a) abgesetzt, insbesondere durch Zugabe einer definierten Menge an Säure. Die Menge an zugegebener Säure sollte dabei ausreichend sein, den pH-Wert der Lösung aus Schritt a) in den sauren Bereich zu verschieben. Dabei bezieht sich der pH-Wert auf den Neutralwert der Reaktionslösung ohne den Katalysator.

**[0017]** Durch insbesondere Zugabe der Säure in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nun der pH-Wert aus dem basischen Bereich, also einem Bereich  $\text{pH} > 7$  in den sauren Bereich mit einem  $\text{pH}$ -Wert  $< 7$  verschoben. Überraschenderweise hat sich nun gezeigt, dass die pH-Wert-Absenkung nur dann zu einer Gelation und damit zum Erhalt der Aerogele führt, wenn diese zu einem Zeitpunkt  $t \geq 60$  Minuten erfolgt. Die basische Reaktionslösung geliert somit für wenigstens 60 Minuten an. Hierdurch können erste Nanometer große Partikel entstehen. Anschließend wird eine Säure zugegeben. Hierdurch wird die Gelation beschleunigt. Durch die Gelation der dann saureren Lösung wird ein festes Gel erhalten. Die bisher gebildeten Nanopartikel werden durch eine Art Überstruktur miteinander verbunden.

**[0018]** Dieses feste Gel wird dann in Schritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wie üblich gewaschen. Waschen im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet der Austausch des deionisierten Wassers gegen ein Lösungsmittel, welches in Schritt e) des erfindungsgemäßen Verfahrens, dem Trocknen, entfernt wird.

**[0019]** Erfindungsgemäß findet die Trocknung bei unterkritischen Bedingungen statt. Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung nanostrukturierter Aerogele. Die Gelationszeit konnte gegenüber der bekannten basischen Katalysationsreaktion deutlich verkürzt werden.

**[0020]** Erfindungsgemäß erfolgt die pH-Wert-Absenkung aus Schritt a) in Schritt b) bevorzugt mit einer organischen Säure. Besonders bevorzugt säuert man die basische Ausgangslösung aus Schritt a) in Schritt b) mit Zitronensäure, Oxalsäure und/oder Essigsäure an. Bei der pH-Wert-Absenkung mit anorganischen Säuren kann die Reaktion nur schwer kontrolliert werden, wodurch inhomogene Aerogele erhalten werden.

**[0021]** In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die definierte Menge an Säure in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  vollständig zu der basischen Reaktionslösung zugegeben. Hierbei erfolgt die Zugabe bevorzugt unter Rühren, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Säure in der Zusammensetzung sichergestellt wird. Dabei sind bei diesem Verfahren die zuvor genannten organischen Säuren bevorzugt. Besonders bevorzugt erfolgt die Zugabe von Zitronensäure, Oxalsäure und/oder Essigsäure vollständig zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$ . Im Sinne der vorliegenden Erfindung können auch Kombinationen von verschiedenen Säuren eingesetzt werden.

**[0022]** In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die definierte Menge an Säure in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens ab einem Zeitpunkt  $t$  über eine Dauer  $d$  zu der basischen Reaktionslösung zugegeben. Die Zugabe kann hier erfindungsgemäß kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bevorzugt findet die Zugabe unter Rühren statt, wodurch eine gleichmäßige Verteilung der Säure in der basischen Reaktionslösung sichergestellt wird. Der früheste Zeitpunkt, ab dem die Säure zugegeben wird ist  $t \geq 30$  Minuten. Die Zugabe erfolgt über eine Dauer  $d$ , wobei die Summe aus  $t$  und  $d$  200 Minuten nicht überschreiten soll. Ab diesem Zeitpunkt ist die Zusammensetzung vollständig geliert, so dass die Zugabe weiterer Säure keinen Einfluss auf die Ausbildung des organischen Aerogels hat.

**[0023]** Bevorzugt handelt es sich bei dem Verfahren der vorliegenden Erfindung um ein Verfahren zur Herstellung eines RF-Aerogels. Bevorzugt weist die basische Reaktionslösung daher als organische Reagenzien Resorcin (R) und Formaldehyd (F) auf. Neben Resorcin (R) und Formaldehyd (F) weist die basische Ausgangslösung noch deionisiertes Wasser (W) und einen Katalysator (C) auf. Durch die Einstellung der Stoffmengen-Verhältnisse der Materialien ist es möglich, die Eigenschaften der erhaltenen Aerogels zu beeinflussen.

**[0024]** Bei der ausschließlich basischen Katalyse mit Natriumcarbonat als Katalysator führt die Variation des Stoffmengen-Verhältnisses von Resorcin (R) zu Katalysator (C)  $R/C$  zu unterschiedlichen Gelstrukturen. Bei Verhältnissen von  $R/C < 1000$ , insbesondere bei Verhältnis von  $R/C < 500$ , entstehen sehr viele, nanometergroße Polymerteilchen in der wässrigen Lösung, die dann durch Aggregation vernetzen. Solche nassen Gele sind immer überkritisch zu trocknen. Bei  $R/C$  Verhältnissen  $R/C > 1000$ , insbesondere  $R/C > 1500$  entstehen im Allgemeinen große polymere Sol-Teilchen ( $\geq 1 \mu\text{m}$ ), die zu einem Netzwerk mit größeren Poren aggregieren. Während RF-Gele mit  $R/C < 1000$ , insbesondere  $< 500$  immer überkritisch getrocknet werden müssen, können Gele mit  $R/C > 1000$ , insbesondere  $> 1500$  an Luft getrocknet werden.

**[0025]** Bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung liegt das Stoffmengen-Verhältnis von Resorcin (R) zu Katalysator (C)  $R/C$  in der basischen Reaktionslösung im Bereich von  $50 < R/C < 500$ . Im Bereich dieses Stoffmengen-Verhältnisses erhält man Aerogele mit einer Teilchengröße von mehr als 10 nm, die Porengrößen im Bereich von 10 bis 25 nm aufweisen. Reduziert man die Konzentration an Katalysator, so entstehen hierdurch größere Teilchen. Bei einem geringen  $R/C$  Stoffmengen-Verhältnis von etwa 50 bilden sich Teilchen, welche über Häuse miteinander verbunden sind. Bei molaren Verhältnissen  $R/C$  von 1500 entstehen Mikropartikel. Neben dem Verhältnis  $R/C$  ist für die Porenstruktur und die Gelationszeit der pH-Wert verantwortlich. Bei sehr geringen pH-Werten findet eher ein Niederschlag als eine Gelation statt.

**[0026]** Neben dem Stoffmengen-Verhältnis  $R/C$  spielt auch das Stoffmengen-Verhältnis von Resorcin (R) zu deionisiertem Wasser (W)  $R/W$  eine Rolle im Hinblick auf die Porengrößenverteilung und die Porosität. Bevorzugt liegt das Stoffmengen-Verhältnis  $R/W$  in der basischen Reaktionslösung der vorliegenden Erfindung im Bereich von  $0,003 < R/W < 1$ . Bevorzugt setzt man somit im erfindungsgemäßen Verfahren Resorcin (R) und deionisiertes Wasser (W) in einer solchen Menge ein, dass das Stoffmengen-Verhältnis von Resorcin (R) und deionisiertem Wasser (W)  $R/W$  im Bereich von  $0,003 < R/W < 1$  liegt. Bevorzugt wählt man die Menge Resorcin (R) und Formaldehyd (F) so, dass das Stoffmengen-Verhältnis Resorcin (R) zu Formaldehyd (F)  $R/F$  im Bereich  $0,5 < R/F < 1$  liegt. Die Auswahl der Stoffmengen-Verhältnisse insbesondere  $R/F$  haben strukturelle Auswirkungen. Ein F-Überschuss führt zu einer Resol-Struktur (Aerogel-Struktur), während ein R-Überschuss die Bildung einer Novolak-Struktur (Harz) verursacht.

**[0027]** Im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines organischen Aerogels kann man als Katalysator (C) in Schritt a) aus dem Stand der Technik bekannte Katalysatoren einsetzen. Bevorzugt handelt es sich bei dem Katalysator (C) um ein oder mehrere Carbonat(e) und/oder ein oder mehrere Hydrogencarbonat

(e). Bevorzugt ist/sind das/die Carbonat(e) und/oder das/die Hydrogencarbonat(e) ausgewählt aus der Liste, die Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat umfasst.

**[0028]** Bei der Säure, welche in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Absenkung des pH-Werts zugegeben wird, handelt es sich bevorzugt um eine 1 molare wässrige Säure. Diese wird in einer solchen Menge zugegeben, dass der pH-Wert der Reaktionslösung aus Schritt a) insbesondere in den sauren Bereich verschoben wird. Gibt man eine 1 molare Säure zu, so ist diese gut handhabbar.

**[0029]** Bevorzugt wird die Säure in einem Anteil 20 Vol-% oder weniger, bevorzugt von 14 Vol-% oder weniger, bevorzugt von 8 Vol-% oder weniger, bevorzugt von 4 Vol-% oder weniger zugegeben, jeweils bezogen auf 100 Vol-% der basischen Reaktionslösung aus Schritt a).

**[0030]** Wird die pH-Wert-Absenkung in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens zu einem Zeitpunkt  $t = 30$  Minuten vorgenommen, so wird beispielsweise die Säure bevorzugt in einem Anteil von 20 Vol-% bezogen auf 100 Vol-% der basischen Reaktionslösung zugegeben. Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass eine Säurezugabe vor diesem Zeitpunkt nicht zu einer Ausbildung eines Aerogels führt. Auch die Zugabe einer größeren Menge an Säure führt nicht zur Ausbildung eines Aerogels, wenn diese zu einem Zeitpunkt  $t \leq 30$  Minuten erfolgt.

**[0031]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beträgt der Zeitpunkt  $t$ , ab dem die pH-Wert-Absenkung vorgenommen wird, wenigstens 60 Minuten. Bevorzugt liegt er im Bereich von 90 Minuten bis 180 Minuten. Unabhängig von der Volumenzugabe, der Art der Säure und der ausgewählten organischen Reagenzien kommt es zu einer Gelation der Reaktionslösung, wenn die Säure zu einem Zeitpunkt  $t = 60$  Minuten oder später zugegeben wird. Bevorzugt beträgt der Zeitpunkt  $t$  daher 60 Minuten oder mehr. Da nach etwa 200 Minuten die Gelation vollständig abgeschlossen ist, liegt  $t$  vorzugsweise in einem Bereich von 90 Minuten bis 180 Minuten.

**[0032]** Erfindungsgemäß ist es möglich, die Gelation in Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens bei Raumtemperatur (25 °C) oder einer darüber liegenden Temperatur durchzuführen. Bevorzugt findet die Gelation bei einer Temperatur im Bereich von 30 °C bis 80 °C, insbesondere bei 40 °C statt. Die Auswahl der Temperatur beeinflusst die Gelationszeit und damit auch die Struktur der erhaltenen Aerogele. Hauptsächlich wird die Gelationszeit beeinflusst. Das hat aber wiederum auch immer einen Einfluss auf die Struktur.

**[0033]** Das Waschen des festen Gels in Schritt d) bedeutet erfindungsgemäß einen Austausch des Wassers (W) sowie ein Entfernen/Auswaschen von verbliebenen Edukten, die im Wasser gelöst sind. Erfindungsgemäß wird in einer weiteren Ausführungsform das feste Gel in Schritt d) mit einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gewaschen. Bevorzugt handelt es sich bei den Lösungsmitteln um Aceton und/oder Ethanol. Bei der sich in Schritt e) anschließenden Trocknung können diese leicht ohne Zerstörung der Struktur des Aerogels entfernt werden, auch bei unterkritischen Bedingungen. Vorzugsweise erfolgt die Trocknung in Schritt e) bei einer Temperatur im Bereich von 40 °C bis 90 °C, insbesondere bei 80 °C.

**[0034]** In einer bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren die folgenden Schritte:

- a) Ansetzen einer basischen Reaktionslösung, enthaltend Resorcin (R) und Formaldehyd (F) als Ausgangsmaterial für das Aerogel, deionisiertes Wasser (W) sowie einen Katalysator (C), zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten,
- b) Absenken des pH-Werts der Reaktionslösung aus Schritt a) durch Zugabe einer definierten Menge einer einmolaren Säure, die ausreichend ist, den pH-Wert der Ausgangslösung aus Schritt a) in den sauren Bereich zu verschieben, zu oder ab einem Zeitpunkt  $t$ , wobei  $t \geq 30$  Minuten beträgt,
- c) Gelation der Lösung, wodurch ein festes Gel erhalten wird,
- d) Waschen des festen Gels aus Schritt c) mit Aceton und/oder Ethanol,
- e) Trocknen des Gels bei unterkritischen Bedingungen.

**[0035]** Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Herstellung eines organischen Aerogels. Dieses Aerogel weist bevorzugt eine Dichte im Bereich von 0,1 bis 0,3 g/cm<sup>3</sup> auf. **Fig. 1** zeigt die Dichte organischer Aerogele in Abhängigkeit vom Zeitpunkt  $t$ , zu welchem die Säure zugegeben wird. Dargestellt sind die Dichten für Aerogele, zu welchen unterschiedliche Anteile in Volumen-% an Säure zugegeben wird. Wie aus **Fig. 1** erkennbar, ist die Dichte annähernd unabhängig von der zugegebenen Säuremenge sowie der Zugabezeit. Lediglich bei einem Zugabezeitpunkt  $t = 3$  Stunden führt ein geringer Anteil von 4 Vol-% einer einmolaren Säure

zu einer höheren Dichte der Aerogele. Die Dichte der Aerogele wurde bestimmt durch mit einem GeoPyc 1360 Envelope Density Analyzer der Firma Micromeritics (Norcross, GA, USA). Die Messung beruht auf das Archimedes-Prinzip, welches die Verdrängung eines Quasifluides ausnutzt. Hierfür wird ein spezielles medium der Firma Micromeritics verwendet (Sand, DryFlo), das die Probe umhüllt. Aus einer Weg-Kennungs-Messung wird das Volumen der Probe ermittelt. Die Dichte ergibt sich schließlich aus dem ermittelten Volumen und der zuvor bestimmten Masse.

**[0036]** Die Teilchengröße des erhaltenen Aerogels liegt bei 100 nm oder mehr. Die Größe kann mittels Rasterelektronenmikroskopischer Aufnahme erfolgen. In **Fig. 2** sind entsprechende Aufnahmen gezeigt, in welchen 14 Vol-% einer wässrigen Zitronensäure zu einem Zeitpunkt  $t = 1,5$  Stunden (**Fig. 2(a)**),  $t = 2$  Stunden (**Fig. 2(b)**),  $t = 2,5$  Stunden (**Fig. 2(c)**) und  $t = 3$  Stunden (**Fig. 2(d)**) zugegeben wurden. Die gleichen Aufnahmen wurden für ein Aerogel gemacht, bei dem zum gleichen Zeitpunkt Zitronensäure, diesmal jedoch in einem Anteil von 8 Vol-% zugegeben wurde. Diese Aufnahmen sind in **Fig. 3** dargestellt. Die Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mittels eines Rasterelektronenmikroskops von Zeiss (Merlin) aufgenommen.

**[0037]** In **Fig. 4** ist die Größe der Teilchen in Abhängigkeit von der Zugabezeit sowohl für eine Säurezugabe in einem Anteil von 8 Vol-% als auch von 14 Vol-% gezeigt, wie sie aus den **Fig. 2** und **Fig. 3** entnehmbar sind. Wie aus **Fig. 4** hervorgeht, ist die Größe der Teilchen unabhängig vom Anteil der zugegebenen Säure, solange der Anteil der Säure ausreichend ist, um den pH-Wert der basischen Reaktionslösung in den sauren Bereich zu verschieben. Dies ist so auch aus **Fig. 5** erkennbar. Hier wurden zu einer basischen Ausgangslösung zu einem Zeitpunkt  $t = 3$  Stunden unterschiedliche Mengen an Säuren zugegeben. **Fig. 5(a)** zeigt dabei eine Zugabe von 4 Vol-% einer 1 molaren Zitronensäure, **Fig. 5(b)** von 8 Vol-%, **Fig. 5(c)** von 14 Vol-% und **Fig. 5(d)** 20 Vol-%. Die Partikelgröße ist stets größer 100 nm. Die Aerogele weisen jedoch eine vergleichbare Struktur auf, die unabhängig von der Menge der Säure ist. Durch die Auswahl des Zeitpunkts, zu oder ab welchem die Säure zugegeben wird, kann somit auf die Struktur Einfluss genommen werden.

**[0038]** Die spezifische Oberfläche (BET) liegt bevorzugt im Bereich von  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ . Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die BET-Oberfläche unabhängig von dem Anteil der zugegebenen Säure ist. Beeinflusst wird sie jedoch durch den Zeitpunkt  $t$ , zu oder ab dem die Säure zugegeben wird. Die entsprechenden Ergebnisse sind in **Fig. 6** dargestellt. Hier wurden zu unterschiedlichen Zeitpunkten  $t$  unterschiedliche Mengen an Zitronensäure zu einer basischen Reaktionslösung, die Resorcin und Formaldehyd als Ausgangsmaterial für das Aerogel enthält, zugegeben. Wie aus **Fig. 6** erkennbar, ist die spezifische Oberfläche höher je später die Zugabe der Säure erfolgt. Die spezifische Oberfläche wurde nach dem BET-Verfahren gemäß DIN ISO 9277 mit Stickstoff bestimmt. Die Analyse wurde mit einem TriStar II Plus Analysator der Firma Micromeritics (Norcross, GA, USA) durchgeführt.

**[0039]** Ein Zusammenhang zwischen Zeitpunkt der Säurezugabe und der spezifischen Oberfläche ist ebenfalls in **Fig. 7** gezeigt. Hier wurden 14 Vol-% einer 1 molaren Zitronensäure zu unterschiedlichen Zugabezeitpunkten beigefügt. Auch hier zeigt sich deutlich eine Abhängigkeit zwischen spezifischer Oberfläche von Zugabezeitpunkt. Das Bild zeigt die Adsorptions-Desorptions-Messung. Aus diesen Messpunkten werden die spezifische Oberfläche (BET) und die Porengrößenverteilung (BJH) berechnet. Das Prinzip dieser Messung ist die Stickstoffadsorption: Die Probe wird vakuumiert und Stickstoff gekühlt. Schrittweise wird  $\text{N}_2$  zugegeben und der sich einstellende Druck gemessen. Nach Erreichen des relativen Drucks  $p/p_0 = 1$  wird schrittweise wieder der Druck erniedrigt und die Druckveränderung ermittelt. Aus der Druckveränderung wird die adsorbierte Menge  $\text{N}_2$  berechnet. Diese Werte (in Abhängigkeit des relativen Drucks) sind im Graphen wiedergegeben.

**[0040]** Neben der spezifischen Oberfläche ist auch die Verteilung der Porengrößen im Inneren des organischen Aerogels abhängig vom Zeitpunkt der Zugabe der organischen Säure. **Fig. 8** zeigt die Verteilung von Porengrößen (BJH) nach Zugabe von 14 Vol-% einer 1 molaren Zitronensäure zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die durchschnittliche Porengröße bei Zugabe von 14 Vol-% einer 1 molaren Säure liegt im Bereich zwischen 11 und 15 nm, wohingegen die Porengröße BJH bei Zugabe von 8 Vol-% einer Säure im Bereich von 15 bis 25 nm liegt. Die durchschnittliche Porengröße BJH liegt im Bereich von 10 bis 25 nm. Wie aus **Fig. 8** hervorgeht, kann von einer Mesoporosität der erhaltenen Aerogele ausgegangen werden. **Fig. 8** zeigt eine Porengrößenverteilung nach BJH; ermittelt aus der BET-Messung. Die genannten Porengrößen stammen ebenfalls von dieser Messung und sind gemittelte Werte.

**[0041]** Die erfindungsgemäßen Aerogele weisen bevorzugt eine thermische Leitfähigkeit von  $0,07 \text{ W}/(\text{mK})$  oder weniger auf. Bevorzugt liegt die thermische Leitfähigkeit im Bereich zwischen  $0,01$  bis  $0,04 \text{ W}/(\text{mK})$ . Die thermische Leitfähigkeit wurde bestimmt mit einem Hot Disk TPS 2500 der Firma Hot Disk AB (Uppsala, Schweden). Hierzu wurden Proben des Aerogels in einen Probenhalter gegeben. Der Radius des Sensors

beträgt 6,4 mm, die Messdauer 40 Sekunden bei einer Leistung von 10 mW. Die Messungen wurden sowohl ohne Druck als auch unter Einfluss eines Gewichts mit einer Masse von 5471 g durchgeführt.

**[0042]** Aufgrund der geringen thermischen Leitfähigkeit eignen sich die erfindungsgemäß hergestellten Aerogele zur Verwendung im Bereich der Wärmeisolation. Aufgrund der porösen Struktur eignen sich die Aerogele nicht nur zur thermischen, sondern auch zur Schalldämmung, beispielsweise im Hausbau. Sie können auch beispielsweise zur Isolation von Klimageräten oder Klimaanlage, Lüftungskanälen, Wärmetauschern, Brandschutzklappen und ähnlichen verwendet werden. Allgemein ist mit dem erfindungsgemäßen Aerogel eine Wärme- und Schallisolation von Geräten und Anlagen möglich, beispielsweise auch im Fahrzeug- oder Flugzeugbau.

#### Ausführungsbeispiele

##### Ausführungsbeispiel 1

- Ansetzen der basischen Reaktionslösung

**[0043]** Im Stoffmengen-Verhältnis von Resorcin (R) zu deionisiertem Wasser (W),  $R/W = 0,044$ , wurde eine wässrige Resorcin-Lösung hergestellt. Anschließend wurde der Katalysator Natriumcarbonat (C) zugefügt, so dass ein Verhältnis von  $R/C = 250$  resultiert. Dieser Lösung wurde im Verhältnis Resorcin (R) zu Formaldehyd (F),  $R/F = 0,5$ , unter ständigem Rühren eine Formaldehydlösung (24 Gew%ig) zugegeben und die Lösung bis zur Homogenität gerührt. Die Lösung wurde dann bei  $40\text{ °C}$  im Ofen gelagert. Zu Beginn betrug der pH-Wert der Lösung 6,4 (Ausgangs-pH-Wert).

- Ansäuern der basischen Reaktionslösung

**[0044]** Etwa 30 Minuten vor der Gelation (Sol-Gel-Übergang) zum Zeitpunkt  $t = 150$  Minuten wurden 14 Vol.-% einer 1 molaren wässrigen Zitronensäurelösung zugegeben und kurz zur homogenen Verteilung des zweiten Katalysators gerührt. Der pH-Wert sank hierbei schlagartig von 4,8 auf 2,0.

- Gelation

**[0045]** Zur Gelation wurde die Lösung in einen dicht verschließbaren Behälter aus Glas oder PP und bei konstanter Temperatur ( $40\text{ °C}$ ) in einem Ofen 4 Tage geliert und gealtert.

- Waschen

**[0046]** Die Gele wurden vorsichtig aus dem Behälter herausgenommen und in einen mit Ethanol oder Aceton gefüllten Behälter gegeben. Nach mehrmaligem Austausch des Lösungsmittels wurde das gewaschene Gel erneut in den Ofen gestellt.

- Trocknen

**[0047]** Das Gel wurde 24 Stunden bei  $80\text{ °C}$  getrocknet.

- Nach dem Trocknen erhielt man ein orange-braunes Aerogel, wie in **Fig. 9** dargestellt.

- Eigenschaften des neuen Werkstoffs

Dichte	Spezifische Oberfläche (BET)	Porengröße (BJH)	Partikelgröße (SEM)
270 kg/m <sup>3</sup>	22 m <sup>2</sup> /g	18 nm	70–100 nm

**[0048]** **Fig. 10a** zeigt die Adsorptions-/Desorptions-Isotherme aus der BET-Messung der so erhaltenen Aerogele.

**[0049]** **Fig. 10b** zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der so erhaltenen Aerogele.

## Ausführungsbeispiel 2

## • Ansetzen der basischen Reaktionslösung

**[0050]** Im Stoffmengen-Verhältnis von Resorcin (R) zu deionisiertem Wasser (W),  $R/W = 0,04$ , wurde eine wässrige Resorcin-Lösung hergestellt. Anschließend wurde der Katalysator Natriumcarbonat (C) zugefügt, sodass ein Verhältnis  $R/C = 100$  resultiert. Dieser Lösung wird im Verhältnis Resorcin (R) zu Formaldehyd (F),  $R/F = 0,73$ , unter ständigem Rühren eine Formaldehydlösung (24 Gew% ig) zugegeben und die Lösung weitere 10 Minuten gerührt und anschließend bei 40 °C gelagert. Zu Beginn betrug der pH-Wert der Lösung 7,3 (Ausgangs-pH-Wert).

## • Ansäuern der basischen Reaktionslösung

**[0051]** Zum Zeitpunkt von 15 Minuten vor der Gelation (Sol-Gel-Übergang) zum Zeitpunkt  $t = 180$  Minuten wurden etwa 8 vol.-% einer 1 molaren wässrigen Zitronensäurelösung zugegeben und kurz zur homogenen Verteilung des zweiten Katalysators gerührt. Der pH-Wert sank hierbei schlagartig von 6,0 auf 3,0.

## • Gelation

**[0052]** Zur Gelation wurde die Lösung in einen dicht verschließbaren Behälter aus Glas oder PP und bei konstanter Temperatur (40 °C) 6 Tage in einem Ofen geliert und gealtert.

## • Waschen

**[0053]** Die Gele wurden vorsichtig aus dem Behälter herausgenommen und in einen mit Ethanol oder Aceton gefüllten Behälter gegeben. Nach mehrmaligem Austausch des Lösungsmittels wurde das gewaschene Gel erneut in den Ofen gestellt.

## • Trocknen

**[0054]** Das Gel wurde 24 Stunden bei 80 °C getrocknet.

- Nach dem Trocknen erhielt man ein orange-braunes Aerogel, wie in **Fig. 9** dargestellt.

## • Eigenschaften des neuen Werkstoffs

Dichte	Spezifische Oberfläche (BET)	Porengröße (BJH)	Partikelgröße (SEM)
270 kg/m <sup>3</sup>	69 m <sup>2</sup> /g	22 nm	30 nm

**[0055]** **Fig. 11a** zeigt die Adsorptions-/Desorptions-Isotherme aus der BET-Messung des erhaltenen Aerogels.

**[0056]** **Fig. 11b** zeigt eine Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des erhaltenen Aerogels.



**ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- M. Reuß, L. Ratke: RF-aerogels catalyzed by ammonium carbonate; J Sol-Gel Sci Technol (2010) 53:85–92 [0005]
- M. Reuß, L. Ratke: Subcritically dried RF-aerogels catalyzed by hydrochloric acid; J Sol-Gel Sci Technol (2008) 47:74–80 [0006]
- S. Mulik und C. Sotiriou-Leventis im "Aerogels Handbook", Kapitel 11: "Resorcinol-Formaldehyde Aerogels" (M.A. Aegerter et al. (eds.) Springer: New York, Dordrecht, Heidelberg, London, 2011) [0007]
- Raj B. Durairaj in "Resorcinol: Chemistry, Technology and Applications" (Kapitel 5, S. 179–262; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2005) [0007]
- R.K. Iler (1979) The chemistry of silica; John Wiley & Sons, New York, S. 174 ff [0011]
- Michel A. Aegerter (2011) Aerogels Handbook. Springer, New York, S. 25 [0011]
- DIN ISO 9277 [0038]

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung eines organischen Aerogels, umfassend die folgenden Schritte:
  - a) Ansetzen einer basischen Reaktionslösung, enthaltend ein oder mehrere organische Reagenzien als Ausgangsmaterial für das Aerogel, deionisiertes Wasser sowie einen Katalysator zu einem Zeitpunkt  $t = 0$  Minuten, wodurch die Aerogelbildung gestartet wird,
  - b) Absenken des pH-Werts der erhaltenen Suspension gemäß Schritt a) ab einem Zeitpunkt  $t \geq 30$  Minuten,
  - c) Gelation der Lösung, wodurch ein festes Gel erhalten wird,
  - d) Waschen des festen Gels aus Schritt c),
  - e) Trocknen des Gels bei unterkritischen Bedingungen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass man den pH-Wert durch Zugabe einer Säure durchführt, die ausreichend ist, den pH-Wert der Reaktionslösung gemäß Schritt a) in den sauren Bereich zu verschieben.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die basische Reaktionslösung aus Schritt a) in Schritt b) mit einer organischen Säure, insbesondere mit Zitronensäure, Oxalsäure und/oder Essigsäure, ansäuert.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die pH-Wert-Absenkung zu einem Zeitpunkt  $t$  in einem Schritt vornimmt
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die pH-Wert-Absenkung ab einem Zeitpunkt  $t$  über eine Dauer  $d$  kontinuierlich oder diskontinuierlich zugibt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die basische Reaktionslösung als organische Reagenzien Resorcin (R) und Formaldehyd (F) aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass in der basischen Reaktionslösung das Stoffmengen-Verhältnis von Resorcin (R) zu Katalysator (C)  $R/C$  im Bereich von  $50 < R/C < 500$  liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass man die Menge an Resorcin (R) und Formaldehyd (F) so auswählt, dass das Stoffmengen-Verhältnis Resorcin (R) zu Formaldehyd (F)  $R/F$  im Bereich von  $0,5 < R/F < 1$  liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man Resorcin (R) und deionisiertes Wasser (W) in einer solchen Menge einsetzt, dass das Stoffmengen-Verhältnis von Resorcin (R) zu Wasser (W)  $R/W$  im Bereich von  $0,003 < R/W < 1$  liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass man als Katalysator (C) ein oder mehrere Carbonat(e) und/oder ein oder mehrere Hydrogencarbonat(e), insbesondere eines oder mehrere, das/die ausgewählt ist/sind aus der Liste, die Natriumcarbonat, Ammoniumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat umfasst, einsetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man eine 1 molare Säure in Schritt b) zugibt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Säure in einem Anteil von 20 Vol-% oder weniger, insbesondere von 14-Vol-% oder weniger, bevorzugt von 8 Vol-% oder weniger, insbesondere von 4 Vol-% oder weniger zugegeben wird, jeweils bezogen auf 100 Vol-% der basischen Ausgangslösung aus Schritt a).
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Zeitpunkt  $t$ , zu oder ab dem die pH-Wert-Absenkung vorgenommen wird, wenigstens 60 Minuten beträgt, insbesondere im Bereich von 90 Minuten bis 180 Minuten liegt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gelation in Schritt c) bei Raumtemperatur oder einer darüber liegenden Temperatur, insbesondere bei einer Temperatur im Bereich von 30 °C bis 80 °C, insbesondere bei 40 °C stattfindet.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet**, dass das feste Gel in Schritt d) mit einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n), insbesondere mit Aceton und/oder Ethanol, gewaschen wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Trocknung in Schritt e) bei einer Temperatur im Bereich von 40 °C bis 90 °C, insbesondere bei 80 °C erfolgt.

17. Organisches Aerogel, erhalten nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16.

Es folgen 7 Seiten Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

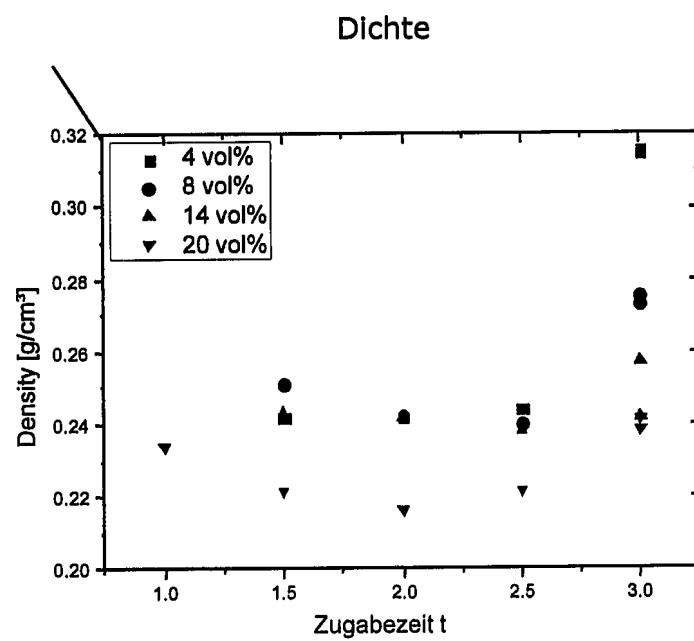


Fig. 1

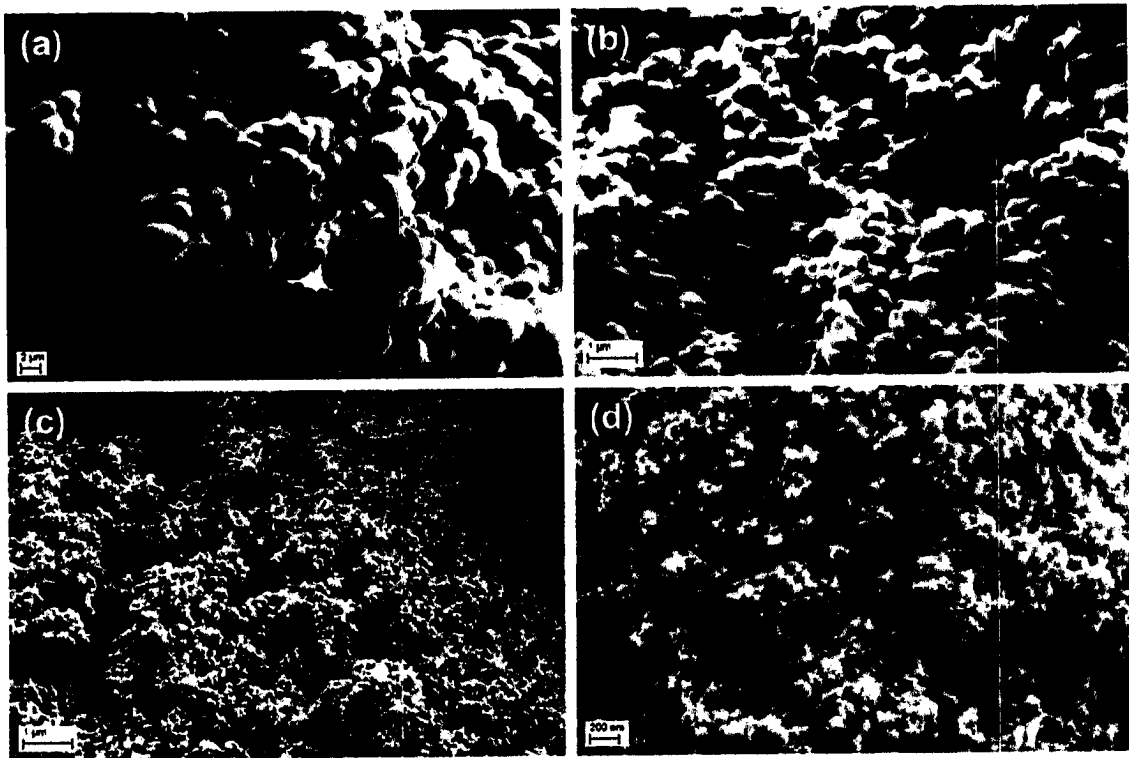


Fig. 2

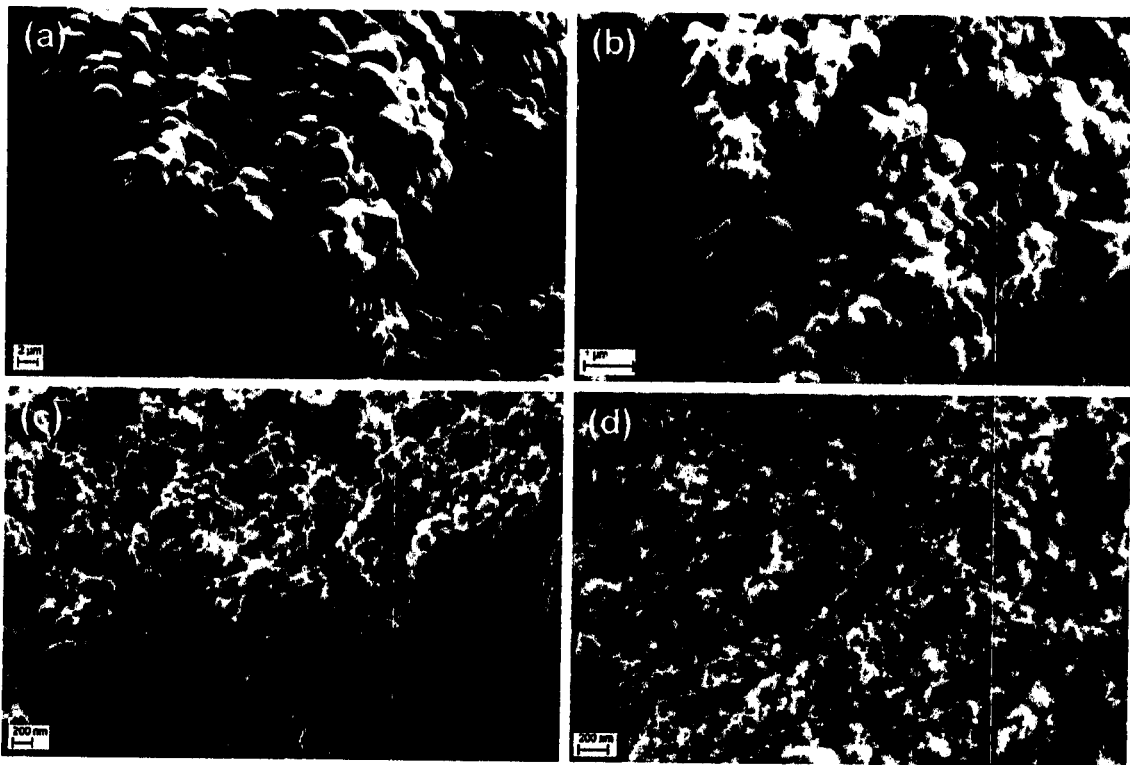


Fig. 3

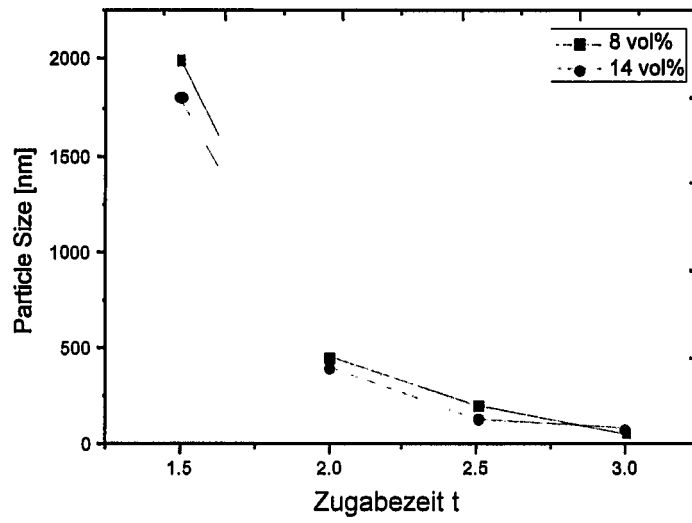


Fig. 4

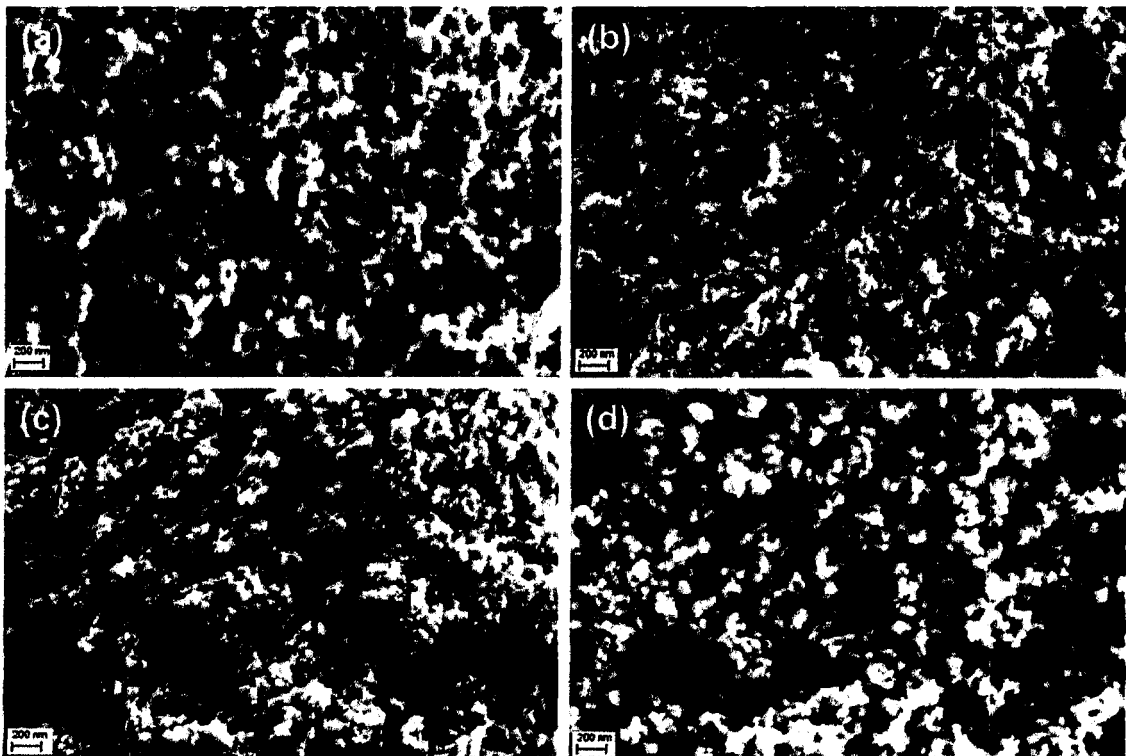


Fig. 5

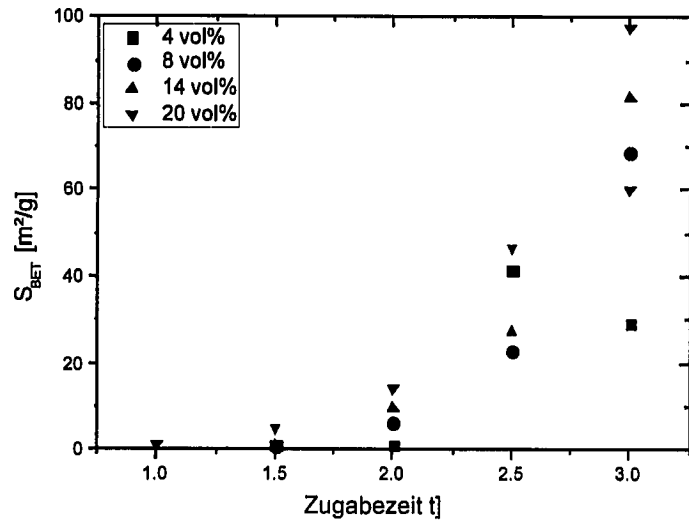


Fig. 6

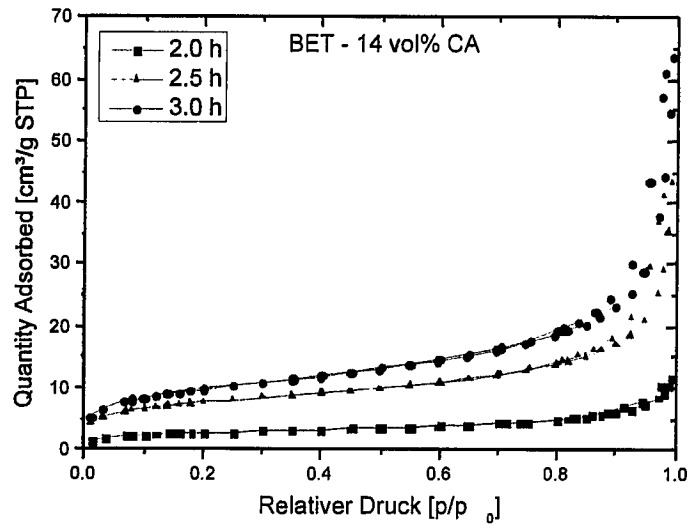


Fig. 7



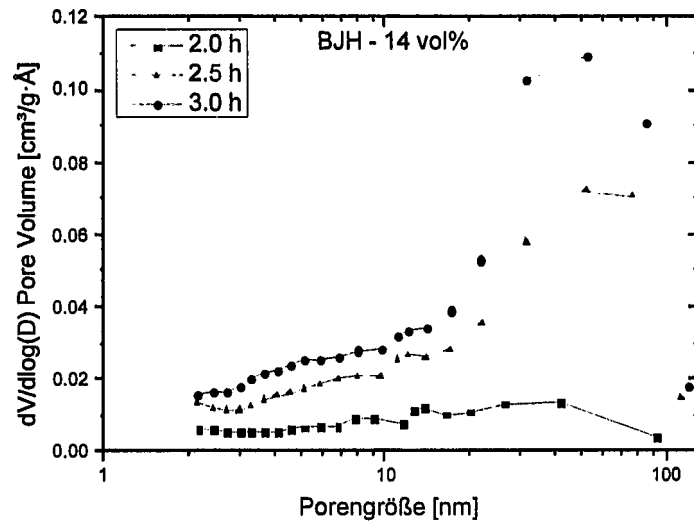


Fig. 8

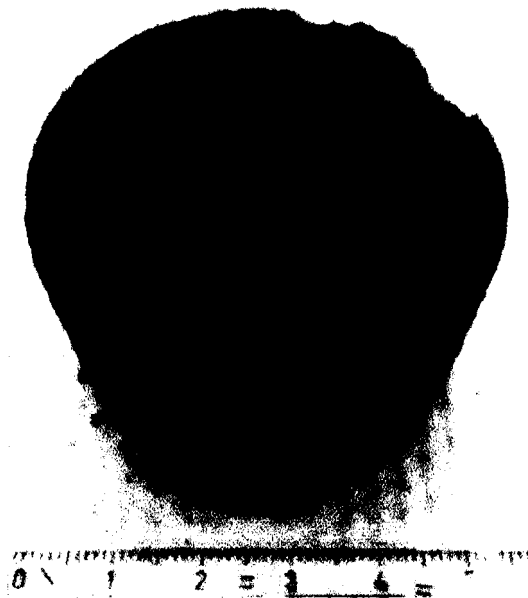


Fig. 9

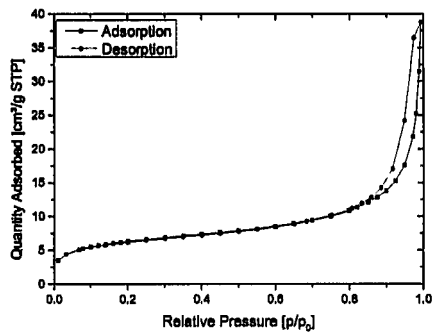


Fig. 10a)

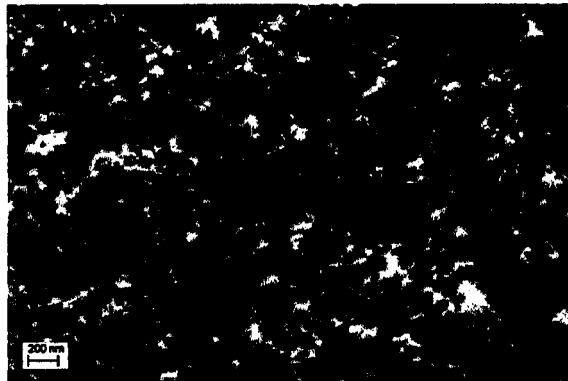


Fig. 10b)

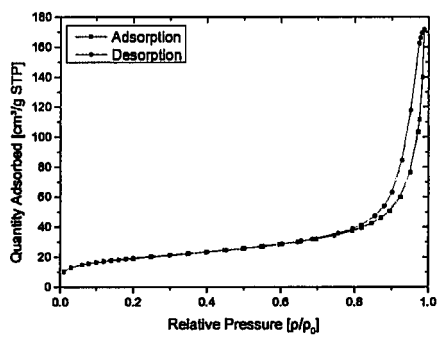


Fig. 11a)



Fig. 11b)