

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-530199
(P2016-530199A)

(43) 公表日 平成28年9月29日(2016.9.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1B 33/16 (2006.01)	CO1B 33/16	3H036
F16L 59/02 (2006.01)	F16L 59/02	4G072

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-530481 (P2016-530481)	(71) 出願人	500397558 アイトゲネッシュ マテリアルブリューフ ングス ウント フォルシュングスアンシ ユタルト エーエムペーアー スイス ツェー ハー 8600 デュー ベンドルフ ユーバーラントシュトラーセ 129
(86) (22) 出願日	平成26年7月28日 (2014.7.28)	(74) 代理人	100105957 弁理士 恩田 誠
(85) 翻訳文提出日	平成28年2月26日 (2016.2.26)	(74) 代理人	100068755 弁理士 恩田 博宣
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/066213	(74) 代理人	100142907 弁理士 本田 淳
(87) 国際公開番号	W02015/014813		
(87) 国際公開日	平成27年2月5日 (2015.2.5)		
(31) 優先権主張番号	13179185.7		
(32) 優先日	平成25年8月2日 (2013.8.2)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エアロゲル材料の生産のための方法

(57) 【要約】

エアロゲル材料の生産のための方法は、下記すなわち： a) アルコール性の溶媒混合物中にシリコン酸化物ゾルを調製するステップと； b) 塩基を添加してゾルのゲル化を引き起こしてゲルを形成し、任意選択でゲルのエージングを行うステップと； c) 前記任意選択でエージングが行われたゲルを疎水化するステップと； d) 臨界未満の乾燥で溶媒混合物を除去し、その間にエアロゲル材料を形成させるステップとを含む。ステップ a) で形成されるシリコン酸化物ゾルは酸触媒で活性化可能な少なくとも1種の疎水化剤を含み、ゾル中の疎水化剤の体積分率は5～60%である。ステップ c) における疎水化は、疎水化剤との併用で作用する少なくとも1種の疎水化触媒の放出又は添加の結果として誘発される。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

エアロゲル材料の生産のための方法であって、

- a) アルコール性の溶媒混合物中でシリコン酸化物ゾルを調製するステップと；
- b) 塩基を添加してゾルのゲル化を引き起こすことによりゲルを形成させ、任意選択でゲルのエージングを行うステップと；
- c) 前記任意選択でエージングが行われたゲルを疎水化するステップと；
- d) 臨界未満の乾燥で溶媒混合物を除去することにより、エアロゲル材料を形成させるステップと；

を含み、ステップ a) で形成されるシリコン酸化物ゾルは酸触媒で活性化可能な少なくとも 1 種の疎水化剤を含み、ゾル中の疎水化剤の体積分率は 5 ~ 60 % であることと、ステップ c) における疎水化は、疎水化剤との併用で作用する少なくとも 1 種の疎水化触媒の放出又は添加の結果として誘発されることとを特徴とする方法。

10

【請求項 2】

触媒で活性化可能な疎水化剤はヘキサメチルジシロキサン (HMDSO) である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ゾル中の疎水化剤の体積分率は 20 ~ 50 %、特に 25 % ~ 40 %、及びより詳細には 34 % ~ 38 % である、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

疎水化触媒はラジカル分解反応によってゲル中でその場にて形成される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 5】

疎水化触媒はゲル中の持続放出剤によって、かつ任意選択で熱活性化によって放出される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

疎水化触媒は気体 HCl である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

疎水化触媒はアルコール溶液中のトリメチルクロロシラン (TMCS) 及び HCl のうち少なくともいずれか一方である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の方法。

30

【請求項 8】

ゾルは少なくとも 1 種の機能性シランをさらに含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

ゾルは、少なくとも 1 種の重合可能なモノマーをさらに含む、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 10】

ステップ c) 及び任意選択でステップ d) の初期段階は過剰圧力で実施される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 11】

ステップ d) は減圧下で実施される、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の方法。

40

【請求項 12】

ゾルはゲル化の開始後に繊維系マトリックスに添加される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

少なくともステップ b) 及び c) は連続プロセスにて実施される、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の方法に従って生産されたエアロゲル材料から形成された、絶縁材パネル。

50

【請求項 15】

エアロゲル材料を生産するための前駆体生成物であって、アルコール性の溶媒混合物中のシリコン酸化物ゾル及びシリコン酸化物ゲルのうち少なくともいずれか一方と、酸触媒で活性化可能な少なくとも 1 種の疎水化剤とを含む前駆体生成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特許請求の範囲の請求項 1 の前提部によるエアロゲル材料の生産のための方法に関する。更に、本発明は、エアロゲル材料から形成された絶縁材パネル及びエアロゲル材料を生産するための前駆体生成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

エアロゲルは、高絶縁性の絶縁材料として建築技術において広く適用されている。エアロゲルの調製については多数の方法が知られている。西暦 2000 年以来の上記材料の工業化増大とともに、そのために使用される製造プロセスは常に簡易化されてきた。基本的には、その後の合成ステップに著しく影響するケイ酸供与体として、水ガラス（ケイ酸ナトリウム）と、オルトケイ酸テトラエチル（TEOS）及びオルトケイ酸テトラメチル（TMOS）のようなアルコキシド系化合物とに区別される。主に用いられる疎水化剤又はシリル化剤は、ヘキサメチルジシラザン（HMDS）、トリメチルクロロシラン（TMS）及びヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）である。

20

【0003】

エアロゲル材料の生産における重要なステップは湿ったゲルの乾燥である。初期には、超臨界乾燥、すなわち超臨界流体（典型的には低級アルコール、後にはCO₂も）からの乾燥を専ら使用することが慣例であった。疎水性ゲルの溶媒乾燥（非超臨界の乾燥）を使用することにより、材料は、超臨界乾燥されたエアロゲルと事実上同一の特性を備えて生産されることが可能である。古典的な定義によれば、これらはかつてはキセロゲルと呼ばれ、キセロゲルとは溶媒から乾燥させたエアロゲルについて今日でも使用されている用語である。以下、材料の特性（密度 < 0.20 g/cm³、孔隙率 > 85%、空隙径 20 ~ 80 nm）に基づいた定義も非超臨界乾燥された材料について使用され、これらはエアロゲルとも呼ばれる。

30

【0004】

上記絶縁材料のための、現在もなお比較的高価である主なコスト要因は、時間と労力を要する種類の加工処理、溶媒、溶媒損失及び付随するVOC放出、並びに原料及び疎水化剤に起因するコストである。生産プロセスに関係する新しい進展は、現時点で達成されている以下の進展ステップと共に、上記に言及された事項すべてにおける節減を目的とする。

【0005】

初期の特許文献の特許文献 1 は、低価格のケイ酸供与体としての水ガラスの使用について述べている。ケイ酸ゲルの形成は、酸を用いて水ガラス溶液を pH 値 7.5 ~ 11 の範囲に達するように中和すること、次に水で洗浄することによりゲル中に存在するナトリウムイオンを除去することによって実行される。水性のボイド流体からアルコールへの溶媒交換により、オートクレーブで加熱することによる超臨界アルコールからの乾燥が可能となる。このプロセスは非常に時間を消費し、かつエネルギー集約的である。さらに、超臨界アルコールを用いる操作は、アルコールの燃焼性と併せて使用される高い圧力及び温度に起因する、重大な安全性リスクである。

40

【0006】

重要な飛躍的進歩は、溶媒を含有する疎水化ゲル剤からの、大気圧での簡易化された乾燥によって達成された。この方法は科学文献に、例えばアンダーソン（Anderson）及びシェラー（Scherer）らにより述べられている（非特許文献 1）。この方法は急速に知られるようになり、ケイ酸エアロゲル生産のための新たなプロセスを促進した。特許文献 2 は

50

そのような生産プロセスについて述べている。

【0007】

特許文献3は、有機修飾された恒久的に疎水性のエアロゲルのための生産プロセスに関する。特許文献1の場合のように、 SiO_2 ゲルは、水ガラス溶媒から酸を用いた中和によって、又はシリカゾル形成後のイオン交換及びその後の塩基の付加によって、形成される。ゲル化の間のpH値は典型的には4～8の範囲にある。湿ったゲルは、水分が5%未満になるまで有機溶媒で洗浄され、次いで疎水化される。溶媒の蒸発による大気圧での乾燥により、エアロゲル材料が粒状材料として残る。

【0008】

特許文献4は、粒状形態の光学的に透明及び不透明な SiO_2 エアロゲルの調製に関する。この目的のために、水ガラスのゾルがアルコール相に注入されることによりそこにゲルが粒状材料の形態で形成される。ゲルはアルコールでさらに交換され、シリル化剤によって疎水化される。続いて、ゲルを大気圧下又は減圧下で乾燥させる。この方法は著しく少ない時間消費でエアロゲル粒状材料を生産することを可能にするが、ヒドロゲル相から水を取り除くために必要なエタノールを用いる洗浄に重大な不都合がある。水アルコール混合物の処理は大量のエネルギーを必要とし、このことは大規模な工業的生産に関するこの方法の大きな不都合である。

【0009】

本発明についての重要問題として、疎水化剤及び疎水化触媒(HCl)を含む混合物におけるアルコゲルの疎水化に言及せねばならない：

特許文献5は、アルコキシド系のゾルからのケイ酸エアロゲル及びキセロゲルの形成について述べている。後者を塩基の付加によりゲル化し、アルコール中での還流下でエージングさせる。ゲルはその後、疎水化剤(好ましくはHMDSO)及び触媒としてHClを含む溶液中で疎水化され、同じく還流下にて臨界未満で乾燥させる。様々な形式の乾燥について詳細に記述され、かつそうして得られた材料の品質に対するその影響が説明されている。言及されている主な点は、乾燥前の、アルコール及び疎水化剤の混合物であるボイド流体の組成である。特許文献5による方法の不都合は、疎水化剤と、任意選択で対応する触媒とが、ゲル化及び固体を形成するためのゲルのエージングの後にのみ添加されるということである。特に、嵩高い電荷の場合には、疎水化剤は拡散律速方式で(すなわち徐々に)しかゲルの内部に浸透することができず、その結果材料の厚さに応じて疎水化ステップに長時間を要する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】国際公開第1995/006617A1号

【特許文献2】米国特許第5,565,142号明細書

【特許文献3】国際公開第1998/005591A1号

【特許文献4】国際公開第2012/044052A2号

【特許文献5】国際公開第2013/053951A1号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】アンダーソン(Anderson)及びシェラー(Scherer)ら、ジャーナル・オブ・ノンクリスタリン・ソリッド(J. Non. Cryst. Solids)、1995年、第186巻、p.104-112

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、エアロゲル材料の生産のための改善された方法を提供することを目的とする。さらなる目的は、改善された絶縁材パネル及びエアロゲル材料を生産するための使用準備済の前駆体生成物を提供することである。

10

20

30

40

50

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的は、請求項1に記載の生産方法により、請求項14に記載の絶縁材パネルにより、及び請求項15に記載の前駆体生成物により、本発明に従って達成される。

エアロゲル材料の生産のための本発明の方法は、

- a) アルコール性の溶媒混合物中でシリコン酸化物ゾルを調製するステップと；
- b) 塩基を添加してゾルのゲル化を引き起こすことによりゲルを形成させ、かつ任意選択でゲルのエージングを行うステップと；
- c) 前記任意選択でエージングが行われたゲルを疎水化するステップと；
- d) 臨界未満の乾燥で溶媒混合物を除去することにより、エアロゲル材料を形成させるステップと；

10

を含み、ステップa)で形成されるシリコン酸化物ゾルは酸触媒で活性化可能な少なくとも1種の疎水化剤を含み、ゾル中の疎水化剤の体積分率は5～60%であり、ステップc)における疎水化は、疎水化剤との併用で作用する少なくとも1種の疎水化触媒の活性化又は添加の結果として誘発される。

【0014】

好ましい実施形態については以降に記載され、かつ従属請求項に定義される。

本発明の方法により、現在知られている方法と比較して大幅に簡易なケイ酸エアロゲル材料の生産が可能となる。疎水化は酸で触媒される、すなわち、 H^+ イオン又は H_3O^+ イオンによって触媒されるプロセスであるという事実から、弱塩基性条件下で生じるゲル化プロセス及び酸性条件下で生じる疎水化プロセスは、一時的に互いに十分分離された全く同一の有機ゲル中で実行することが可能である。本発明の方法のさらなる利点は溶媒消費の顕著な低減である。特に、本発明の方法を用いて、エアロゲルの生産に使用される溶媒量をゲル体積の最大で1.1倍まで制限することが可能である。先行技術によれば、典型的にはゲル体積の2倍以上が必要である。

20

【0015】

本願において、アルコール性の溶媒混合物とは、1種又は任意選択で数種の低級アルコール（特にエタノール、メタノール、*n*プロパノール、イソプロパノール、ブタノール）及び適切な割合の疎水化剤で本質的に構成されている混合物として理解されるものとする。該混合物は、少ない割合の水、不可避不純物及び任意選択で（他所に説明されるように）ある種の添加物をさらに含有することが可能であることは理解されるであろう。

30

【0016】

疎水化剤は、一般に知られるように、疎水性すなわち撥水性を提供する成分として理解されるものとする。本願では、疎水化剤及び疎水化プロセスは、主としてケイ酸ゲル及びケイ酸ゲルの特性の改変に関する。本発明の方法を用いて生産されるエアロゲル材料は、粒状材料、単一体の物体又は複合材料の形態で生産可能である。特に、該材料は、手順が単純であり従って経済的に有利でもある絶縁材パネルの生産に使用可能である。

【0017】

本発明の方法は、触媒で活性化可能な少なくとも1種の疎水化剤を含有するアルコール性の溶媒混合物中におけるアルコキシド系ケイ酸ゾルのゲル化を含む。

40

ゲル化プロセスは薄いアンモニアのような塩基の添加によって開始される。任意選択で、このように形成されたゲル（「有機ゲル」とも呼ばれる）はさらにエージングプロセスにも供される。任意選択でエージングさせたゲルはここで、疎水化及び特許文献5による臨界未満の乾燥に必要な成分をすべて含有しているか、又はより具体的には、主要な成分であるアルコール及び活性化可能な疎水化剤を備えているが疎水化触媒は含まないボイド流体を含有している。

【0018】

続いて、制御された方式でゲル中に疎水化触媒を、完全に、かつ追加の溶媒付加を伴わず、すなわち最小限の溶媒付加のみで、導入することが必要である。好ましい実施形態（請求項2）によれば、ヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）が酸触媒で活性化可能な

50

疎水化剤として使用される。

【 0 0 1 9 】

ゾル中の疎水化剤の体積分率が 2 0 ~ 5 0 %、特に 2 5 % ~ 4 0 %、及びより詳細には 3 4 % ~ 3 8 %である場合、特に好都合である（請求項 3）。

ステップ c）について疎水化触媒を添加又は活性化するためには様々な可能性がある。

【 0 0 2 0 】

1 つの実施形態によれば、疎水化触媒は、ラジカル分解反応によってゲル中でその場にて形成される（請求項 4）。好都合には、疎水化触媒は、低安定性又は安定化されていない P V C、トリクロロメタン、クロロアセトン又は四塩化エチレンのような先に添加された塩素含有有機化合物のラジカル分解によって形成される。これにより所望の時点で疎水化触媒（好都合には H C l である）を放出することが可能となるが、これは電磁放射（U V、X 線）又は既知のラジカル開始剤によって遂行可能である。高い光学的透明性を備えかつ厚みの薄いゲルについては、光化学的ラジカル分解反応が好ましい。

10

【 0 0 2 1 】

さらなる実施形態によれば、疎水化触媒はゲル中の持続放出剤によって放出され、放出は任意選択で熱活性化によって開始又は加速される（請求項 5）。さらにこの場合、ゾルに含まれているマイクロカプセル若しくはナノカプセル又は粒子のような「持続放出型」又は「制御放出型」添加剤から放出される疎水化触媒として、H C l（又はその任意の前駆体）を使用することが好ましい。理想的には、これらの薬剤の活性化は、圧力、温度又は電磁放射（光、電波、マイクロ波）のような外部から制御可能なプロセスパラメータによって生じる。

20

【 0 0 2 2 】

さらなる実施形態（請求項 6）によれば、気体形態の H C l が、ゲルと接触させる疎水化触媒として使用される。このプロセスは、小さな物体、粒状材料及び（微細）構造化された単一体又は複合材料のような大きな露出外側表面を備えたエアロゲル材料の生産に特に適している。

【 0 0 2 3 】

さらなる実施形態（請求項 7）によれば、H C l 若しくは T M C S、又はこれら 2 つの成分の混合物が疎水化触媒として使用され、前記疎水化触媒はボイド流体と類似又は同一の組成を有する薄い溶媒混合物に溶解され、かつ該液相中でゲルと接触させられる。本発明によれば、ゲルの体積と比較した、触媒を含む溶媒の量は、本発明の方法の溶媒のバランスをできるかぎり低く保つという利益を維持するためにできるだけ少なく保たれるものとする。好ましくは、バッチプロセス又は連続プロセスにおける触媒含有溶液は、最大で 3 0 %、特に最大で 1 0 %の、体積分率及び体積流量分率を示すものとする。

30

【 0 0 2 4 】

さらなる実施形態（請求項 8）によれば、ゾルは少なくとも 1 種の機能性シランをさらに含有する。シランの選択に応じて、エアロゲルの機械的性質、特にその可撓性又は強さは、特異的な方式で変更可能である。

【 0 0 2 5 】

さらなる実施形態（請求項 9）によれば、ゾルは、生産されるべきエアロゲル材料内部にポリマー構造を形成することのできる、少なくとも 1 種の重合可能なモノマーをさらに含む。好都合には、重合可能なモノマーは、アクリラート、塩化ビニル、スチレン又はジビニルベンゼンのような、ラジカル重合可能な物質で構成されている群から選択される。これは、特にゲル構造の強化を達成することを可能にする。

40

【 0 0 2 6 】

さらなる実施形態（請求項 1 0）によれば、ステップ c）及びステップ d）のうち少なくともいずれか一方は、圧力容器内にて例えば最大で $2 0 \times 1 0^5$ Pa（2 0 パール）の超過圧力で実行される。大気圧では、ボイド流体の沸点は 8 0 ~ 1 0 0 である。圧力容器内で操作することにより、9 0 ~ 1 3 0 の範囲の著しく高い温度で本発明のステップ c）を実行することが可能となり、その結果、圧力鍋の例と同じようにより高い反応速度

50

がもたらされる。このことは疎水化時間の劇的な短縮（例えば65で24時間から90でわずか3時間まで）を可能とすることにより、プロセスの効力の著しい増大をもたらす。望ましい場合には、乾燥ステップd)の初期段階も高圧で実行可能である。目下の文脈では、用語「初期段階」は、疎水化ステップc)の後に続く乾燥プロセスの一部として理解されるものとする。特に、プロセス全体の終わりに向かって通常は圧力放出が実行され、その後状況に応じてさらなる乾燥が行われる可能性があることは理解されるであろう。

【0027】

さらなる実施形態（請求項11）によれば、ステップd)は減圧下で実行される。真空での乾燥は、より低い温度で、すなわちより少ない加熱エネルギー所要量及びより低い温度レベルで生じうるという利点を有する。特に乾燥プロセスの終わりに、同じ温度で真空で操作することにより、エアロゲル材料中の溶媒（残存する湿気）の量をより少なくして終わることが可能となる。先行する疎水化ステップc)が高い圧力で実行された場合、熱いゲルに蓄えられた熱エネルギーは、乾燥ステップd)が開始され次第、蒸気の形のボイド流体の制御放出を達成するため圧力容器のバルブを始動させることにより、乾燥プロセスが初期にはるかにより速く進むようにするために使用可能である。

10

【0028】

さらなる実施形態（請求項12）によれば、ゾルはゲル化の開始後に繊維系マトリックスに添加される。用語「繊維系マトリックス」は、繊維状構造及びフリース型構造のいずれとしても理解されることとする。このようにして構造補強材をエアロゲル材料中に特殊な様式で埋め込むことが可能である。同様の方式で、そのような補強材は、粒子、特にナノ粒子又は繊維などを加えることにより形成可能である。

20

【0029】

実験室規模でのゾルの調製は、通常はバッチプロセスで、すなわち静止している容器内で混合物を攪拌することにより、行われる。産業技術規模では、ゾルは流通反応器において連続的に形成されることが好ましい。特に、本発明の方法のステップa)並びに好ましくはステップb)及びc)は、したがって任意選択で連続プロセスにて実行される（請求項13）。任意選択で、ステップd)も連続プロセスに統合可能である。疎水化剤及び他の添加剤（重合可能なモノマー、繊維、ナノ粒子など）は様々な時点で、ただし遅くともゲル化の間に、ゾルに添加可能である。ステップの順序及び添加に使用される化学的パラメータにより、正確に調整可能な物理的性質を備えた新素材を作出する可能性がもたらされる。

30

【0030】

触媒的に疎水化されたゲルを臨界未満で乾燥させる。数多くのエアロゲル材料に対して一般的なプロセスが適用可能であることにより、適用に応じて、純粋なケイ酸エアロゲル又は有機修飾エアロゲル、例えばポリマー修飾されたXエアロゲル若しくは有機修飾シリカ型エアロゲル又はこれらの化合物種のハイブリッドなどを得ることができる。

【0031】

本発明の方法において記載されるエアロゲル材料の形状及び種類に関しては、全ての慣習的な実施形態（粒状材料、パネル、プレート、天井部品（「ブランケット」）、コーティング、フィルム）が可能である。

40

【0032】

特に、これらは、請求項14に記載の絶縁材パネルを生産するための好都合な方法において使用可能である。

本発明のさらなる態様によれば、請求項15によって、エアロゲル材料を生産するための前駆体生成物が提供される。後者はアルコール性の溶媒混合物中にシリコン酸化物ゾル及びシリコン酸化物ゲルのうち少なくともいずれか一方を含み、かつ酸触媒で活性化可能な少なくとも1種の疎水化剤をさらに含有する。このようにして、所望の適用部位において単に疎水化のみが、及び必要な場合は乾燥がなされることになる貯蔵可能かつ運送可能な出発物質を、好都合な方式で提供可能である。後者のステップについては、本明細書中

50

に別記されるのと同じ処理の可能性が原理上は使用可能である。

【発明を実施するための形態】

【0033】

本発明を実行するための態様

本発明の典型的な実施形態について以降に述べる。

エアロゲル粒状材料の生産

シリコン酸化物ゾル濃縮物は、TEOS / 水 / シュウ酸のモル比を1 : 3 . 5 : 0 . 004としてエタノール中50にて攪拌しながら8時間の、TEOSのアルコール加水分解により、加水分解される。ゾル濃縮物中のSiO₂を単位として表されるケイ酸含量は18%である。ゾル濃縮物はその後、HMDSO及びエタノールで希釈されて、ゾル中のHMDSO含量が20%であるように最終ゾル濃度6%とされる。その後、このゾルに1%の薄いエタノール性アンモニア溶液が添加されることにより、7分以内にゲル化が引き起こされる。新鮮な有機ゲルをブロック中にて70で2時間エージングさせる。

10

【0034】

エージングさせたゲルはその後機械的に破碎され、このゲル粒状材料は密閉圧力容器の中へ送られる。続いて、そこに2 . 5 × 10⁵ Pa (2 . 5 パール) の過剰圧力を備えたHClガスと窒素との混合物が加圧により添加される。その後、容器の内容物は30分以内に100まで加熱される。混合物はここで90分間疎水化されてから50にて冷却され、過剰圧力が解放される。疎水性ゲルを、続いてコンベヤベルト上で150にて乾燥させる。最終生成物として、0 . 08 ~ 0 . 12 g / cm³の嵩密度を備え、かつ0 . 012 ~ 0 . 00145 W / (m · K)の典型的な材料内熱伝導度を有する疎水性エアロゲル粒状材料が得られる。3mmの中位粒度を備えた未固結の粒状材料について測定した時、熱伝導度は0 . 019 ~ 0 . 022 W / (m · K)である。

20

【0035】

エアロゲル粒状材料の工業的生産

シリコン酸化物ゾルは、75のエタノール中でTEOS / 水 / 塩酸のモル比を1 : 1 . 6 : 0 . 003としたTEOSのアルコール加水分解であって、最後に水が添加され、かつ平均滞留時間は約1時間であるアルコール加水分解によって、流管型反応器内で加水分解される。流管型反応器のさらなる過程において、上記ゾルは次にHMDSO及びエタノールで希釈されて、ゾル中のHMDSO含量が30%でありSiO₂を単位として表されるケイ酸含量が5 . 2%であるようになされる。続いてエタノール性アンモニア溶液が添加されて、混合物はスタティックミキサによって均質化される。このようにして、ゾルは65の温度に維持されたゲル化ベルト上を25分の滞留時間で流れる。

30

【0036】

その後、ゲルは粒状材料を形成するために粉碎機で破碎される一方、エタノール性HCl溶液が連続的に添加される。エタノール性疎水化触媒の溶媒流量はゲル体積流量の10%である。粒状材料をその後、加圧されたコンベヤベルト式通過反応器中で100に加熱し、該反応器において連続的に疎水化して同時に予備乾燥させる。乾燥用ベルトの第2の部分においては大気圧又は大気圧未満であり、最終的な乾燥温度は135である。0 . 013 ~ 0 . 0015 W / (m · K)の典型的な材料内熱伝導度を有する0 . 092 ~ 0 . 117 g / cm³の嵩密度を備えた疎水性のエアロゲル粒状材料が、最終生成物として形成される。4mmの中位粒度を備えた未固結の粒状材料について測定した時、熱伝導度は0 . 0195 ~ 0 . 023 W / (m · K)である。

40

【0037】

代替実施形態では、ゲルは溶媒又は疎水化触媒を伴わずに粉碎機で粉碎される。ゲルは、ドロップシャフト内の気流中の浮遊粒状粒子として3 ~ 5分の間維持される。疎水化触媒を、気体HClとして、又は薄いエタノール性HCl溶液として側部から注入することにより、全ての粒状粒子を疎水化触媒と均等に接触させる。先述の実施形態の代替例として、疎水化ステップ及び乾燥ステップが、サイクロン式ドロップシャフト内又は一種の流動層乾燥器内で行われることも可能である。

50

【0038】

複合材料の生産

計算上の SiO_2 含量が4.8%のゾルは、メタノール(MeOH)及び水で構成されている溶媒混合物中0.01MのHClの存在下にて65℃で2時間のTMOsの加水分解によって得られる。その後、混合物は室温に冷却されて、続くHMDSOを用いた希釈に際しても個々のゾル粒子の酸触媒による疎水化はまだ始まらないようにされる。HMDSOを用いた希釈は、ゾル混合物中の体積分率が65%のMeOH、8%の水及び27%のHMDSOであるような方式で選択される。続いて、2%のメタクリル酸メチルモノマー及び0.5%の重合可能なシランリンカーである3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリル酸(前もって酸化アルミニウムで活性化(阻害剤の除去)がなされたもの)が、ゾルに添加される。その後、体積百分率0.35の、 $10\mu\text{m}$ の中位粒度を備えた塩化ビニル酢酸ビニルコポリマー微粒子を混合物中に分散させる。最後に、ラジカル開始剤であるターシャリブチルヒドロペルオキシド0.05%及び1Mアンモニア溶液1%が30℃にて添加され、ゾルは1分間攪拌され、次いでモールド内に注がれる。ゲル化の後、ゲルを55℃で4時間エージングさせる。この時まで、疎水化は生じていない。

10

【0039】

その後、ゲル本体は密閉された耐圧容器へと移されてアSEMBリ全体が85~90℃に加熱される。これにより、約1気圧の過剰圧力が容器内にかかる。加熱に際して、ラジカル開始剤は活性化されて、2つのプロセスの同時活性化をもたらす。すなわち、一方では、PVCを含有する微粒子が活性化され、したがって正確な用量の疎水化触媒HClをゲルに対して放出する。このようにして、HMDSOを用いたゲルの実際の疎水化が開始される。同時に、メタクリル酸メチルのラジカル重合が開始される。このようにして、3-(トリメトキシシリル)プロピル-メタクリル酸リンカーを介してケイ酸骨格に直接結合した重合鎖が形成される。これはゲルのネットワークの強化をもたらす。

20

【0040】

3時間のインキュベーションの後、反応器を放置冷却し、修飾されたゲルを140℃で2時間乾燥させる。最後に、厚さ $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ の、ポリマーで補強されたエアロゲル複合材料が得られる。

【0041】

絶縁材パネルの生産

SiO_2 含量が22%のポリエトキシジシロキサン(PEDS)ゾル200mlを、150mlのエタノール及び250mlのHMDSO各々で希釈する。その後、10%のHClが添加された微粒子の形態の持続放出剤4.0g及び8.2gの軟化剤ジメチルジエトキシシラン(DMDES)を添加する。2%の1Mアンモニア溶液をさらに添加した後、徹底的に混合されたゾルは、適合するように切断されたポリエステルの不織繊維マットで予め覆われたモールド内に注がれる。混合物は10分以内にゲル化し、ゲルは不織繊維のマトリックス内に形成される。50℃で24時間のエージング相の後、ゲルプレートはモールドから注意深く引き上げられ、65℃の温度に維持された密閉容器中に入れられる。この高い温度では、HClはマイクロカプセル封入から解放され、体積全体にわたって均等にHMDSOに対する疎水化触媒としてのその特性を働かせることができる。このようにして開始された疎水化は24時間実行される。その後、容器を開口し、ゲルパネルをコンベクションオープン中145℃で乾燥させる。完成したエアロゲル絶縁材パネルは、 $0.11\text{kg}/\text{cm}^3$ の密度及び $0.0145\text{mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ の熱伝導度を有する。さらに、エアロゲル絶縁材パネルはDMDESの添加に起因する可撓性の機械的性質を有する。

30

40

【 国際調査報告 】

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	1-15
A	----- 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
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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

1

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	03-09-2014
		EP 2766321 A1	20-08-2014
		FR 2981341 A1	19-04-2013
		KR 20140098746 A	08-08-2014
		US 2014252263 A1	11-09-2014
		WO 2013053951 A1	18-04-2013

US 2005192366	A1	01-09-2005	
		AU 2005231228 A1	20-10-2005
		BR P10506438 A	26-12-2006
		CA 2551843 A1	20-10-2005
		CN 101014535 A	08-08-2007
		EP 1714195 A2	25-10-2006
		JP 2007519780 A	19-07-2007
		US 2005192366 A1	01-09-2005
		WO 2005098553 A2	20-10-2005

FR 2873677	A1	03-02-2006	NONE

EP 0585456	A1	09-03-1994	
		DE 69219599 D1	12-06-1997
		DE 69219599 T2	11-09-1997
		EP 0585456 A1	09-03-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/066213

A. KLASSIFIZIERUNG 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 Recherchierter 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	1-15
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
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 14. November 2014		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 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

1

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	<p>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</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>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</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15
A	<p>EP 0 585 456 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD [JP]) 9. März 1994 (1994-03-09) Beispiele 1-10</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-15

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 104024178 A	03-09-2014
		EP 2766321 A1	20-08-2014
		FR 2981341 A1	19-04-2013
		KR 20140098746 A	08-08-2014
		US 2014252263 A1	11-09-2014
		WO 2013053951 A1	18-04-2013
US 2005192366 A1	01-09-2005	AU 2005231228 A1	20-10-2005
		BR P10506438 A	26-12-2006
		CA 2551843 A1	20-10-2005
		CN 101014535 A	08-08-2007
		EP 1714195 A2	25-10-2006
		JP 2007519780 A	19-07-2007
		US 2005192366 A1	01-09-2005
		WO 2005098553 A2	20-10-2005
FR 2873677 A1	03-02-2006	KEINE	
EP 0585456 A1	09-03-1994	DE 69219599 D1	12-06-1997
		DE 69219599 T2	11-09-1997
		EP 0585456 A1	09-03-1994

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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

(72)発明者 ケーベル、マティアス
スイス国 CH - 8306 ブリュッティーゼレン シューラッハーシュトラッセ 41ベー

(72)発明者 チャオ、シャンユー
スイス国 CH - 8600 デューベンドルフ イム グルント 12

(72)発明者 ブルンナー、ザムエル
スイス国 CH - 8038 チューリッヒ ムートシェレンシュトラッセ 77

(72)発明者 シメン、カロリーヌ
スイス国 CH - 8805 リヒタースヴィル イム レエマン 8

Fターム(参考) 3H036 AB15 AB26

4G072 AA28 BB05 CC08 DD01 GG03 HH18 HH28 HH30 JJ14 JJ23
JJ41 LL11 MM02 MM06 MM26 PP03 PP17 RR05 UU30