

Verfahren zur Herstellung von Aerogelen und mit diesem erhältliche Aerogele

Die vorliegende Erfindung betrifft das technische Gebiet der Herstellung von Aerogelen. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Aerogels mittels eines Sol-Gel-Verfahrens.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung Aerogele, welche insbesondere nach dem erfindungsgegemäßen Verfahren erhältlich sind, sowie ihre Verwendung, insbesondere als oder in Isolationsmaterialien.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Herstellung von Aerogelen.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Lyogels mittels eines Sol-Gel-Verfahrens.

Aerogele sind hochporöse Festkörper, deren Volumen bis zu 99,98 % aus Poren bestehen können. Aerogele weisen üblicherweise dendritische Strukturen mit einer starken Verästelung der Partialketten auf, so dass sehr viele Zwischenräume, insbesondere in Form von offenen Poren, gebildet werden. Die Ketten besitzen eine Vielzahl von Kontaktstellen, so dass eine stabile, schwammartige Struktur gebildet wird. Die Porengröße liegt üblicherweise im Nanometerbereich und die innere Oberfläche kann bis zu 1.000 m²/g oder mehr betragen. Aerogele können aus einer Vielzahl von Materialien, wie beispielsweise Siliciumdioxid, Kunststoff oder Kohlenstoff, sowie natürlichen organischen Polymeren, wie beispielsweise Alginaten, oder Metalloxiden bestehen.

Aerogele werden aufgrund der hohen Porosität oftmals als Isoliermaterialien, beispielsweise zu Wärmedämmzwecken, oder als Filtermaterialien eingesetzt. Gleichmaßen finden Aerogele auch als Speichermaterialien, beispielsweise für Flüssigkeiten oder Gase, Anwendung.

Bei Aerogelen handelt es sich um nanostrukturierte, offenporige Festkörper, welche üblicherweise über einen Sol-Gel-Prozess hergestellt werden.

Aerogele werden in der Regel durch Trocknung eines gallertartigen Gels, zumeist kondensierter Kieselsäure, hergestellt. Die mit Kieselsäuren und ähnlichen Aus-

gangsstoffen wie Kieselsäuresolen, Silanhydrolysaten oder Silikaten erhältlichen Aerogele weisen SiO_2 -Struktureinheiten auf und werden oftmals als Silica-Aerogele – auch Silika-Aerogele genannt – bezeichnet. Die erstmalige Synthese von Silica-Aerogelen gelang Steven Kistler im Jahre 1931/1932. Er entwickelte als erster eine
5 Methode, Gele zu trocknen, ohne dass diese dabei eine Schrumpfung aufwiesen (Kistler S. S., The Journal of Physical Chemistry 1932, 36(1): Coherent expanded Aerogels, S. 52-64). Bei der von Kistler entwickelten Methode wird Wasserglas als Ausgangsstoff verwendet, aus welchem in einem ersten Schritt durch Ansäuern mit einer Mineralsäure ein Silica-Hydrogel erhalten wird. Dieses Gel wird im nächsten
10 Schritt durch Waschen von Alkalimetallionen befreit. Das im Hydrogel enthaltende Wasser wird danach vollständig gegen Ethanol oder Methanol ausgetauscht. Anschließend erfolgt die überkritische Trocknung des entstandenen Alkogels im Autoklaven.

15 In der Zwischenzeit wurden weitere Verfahren entwickelt, wie beispielsweise das in der DE 18 11 353 A beschriebene. Die DE 18 11 353 A offenbart ein Verfahren zur Erzeugung von Silica-Aerogelen, wobei Tetraethoxysilan (TEOS) in Methanol oder Ethanol mit einer genau dosierten Menge Wasser und einem Katalysator hydrolysiert wird. Bei der Hydrolyse bildet sich unter Alkohol- und Wasserabspaltung ein
20 SiO_2 -Gel in Form eines Alkogels aus. Das Alkogel wird anschließend überkritisch im Autoklaven getrocknet. Nach diesem Verfahren lassen sich auch organische Aerogele aus Melaminformaldehydharzen und Resorzinolformaldehydharzen herstellen. Bei den überkritischen Trocknungstechniken wird das zu trocknende Gel Temperatur- und Druckbedingungen ausgesetzt, bei denen mindestens der kritische
25 Punkt des verwendeten Lösemittels erreicht wird.

Die Nachteile derartiger überkritischer Trocknungsverfahren, welche von überkritischen Bedingungen des eingesetzten Lösemittels ausgehen, sind die Temperatur- und Druckbedingungen sowie eine diskontinuierliche Betriebsweise. Bei der Trocknung von wasserhaltigen Gelen sind beispielsweise Temperaturen von mindestens
30 370 °C und Drücke von mindestens 220 bar erforderlich. Bei der Trocknung von methanolhaltigen Gelen sind Temperaturen von mindestens 240 °C und Drücke von mindestens 81 bar erforderlich.

35 Eine Alternative zu diesem überkritischen Trocknungsverfahren stellt die Verwendung von verdichtetem Kohlendioxid dar. Ein Verfahren zur Trocknung mit überkritischem Kohlendioxid wird beispielsweise in der EP 171 722 A offenbart. Hierbei wird vor der überkritischen Trocknung das organische Lösemittel gegen flüssiges

Kohlendioxid ausgetauscht. Die überkritische Trocknung mit CO₂ erfolgt dann bei wesentlich geringeren Temperaturen, beispielsweise bei der kritischen Temperatur von 31,1 °C und dem kritischen Druck von 73,9 bar des Kohlendioxids.

- 5 Darüber hinaus sind auch unterkritische Trocknungsverfahren bekannt. Bei der unterkritischen Trocknungstechnik wird das zu trocknende Gel Temperatur- und Druckbedingungen unterworfen, welche unterhalb des kritischen Punktes des verwendeten Lösemittels liegen, vorzugsweise bei Normaldruck. Die Nachteile der unterkritischen Trocknung bei Normaldruck unter Wärmezufuhr durch Kontakt bzw.
- 10 durch Konvektion bestehen darin, dass die entstehenden Kapillarkräfte zu einem Kollabieren des Gels führen. Diese Gefahr besteht insbesondere bei Hydrogelen oder Lyogelen mit niedrigem Feststoffanteil, wie beispielsweise aus der DE 43 16 540 A bekannt ist.
- 15 Aufgrund des geringen apparativen und energetischen Aufwands wurden speziell für Silica-Aerogele bereits Methoden zur unterkritischen Trocknung im industriellen Maßstab entwickelt. Üblicherweise muss hierfür jedoch das Gel chemisch modifiziert werden, um die während der Trocknung auftretenden Kapillarkräfte zu verringern und ein Kollabieren des Gels zu verhindern.
- 20 Eine Möglichkeit, das Silica-Gelnetzwerk für eine Trocknung unter Normalbedingungen zu modifizieren, besteht in der Silanisierung der Si-OH-Gruppen in den Porenoberflächen. Silanisierungsmittel, die hierfür eingesetzt werden, sind unter anderem Chlortrimethylsilan und Hexamethyldisilazan. Dadurch wird verhindert, dass
- 25 zwischen den sich annähernden Porenwänden während der Trocknung Si-O-Si-Brücken gebildet werden. Somit ist die auftretende Schrumpfung zu einem gewissen Teil reversibel. Zusätzlich können durch die Wahl des geeigneten Lösemittels, mit geringer Oberflächenspannung, wie z. B. Pentan, die Kräfte auf das Gelnetzwerk minimiert werden. Dieses Trocknungsverfahren wurde 1992 von Desphande
- 30 et al. entwickelt (vgl. D. M. Smith, R. Desphande, C. J. Brinker in: Ishizaki, K., Sheppard, L., Okada, S., Hamesaki, T., Huybrechts, B. (Hrsg.), Porous Materials, Vol. 31, American Ceramic Society, Westerville, 1993, S. 71-80). Eine Variante dieses Verfahrens wird von der Cabot Cooperation zur industriellen Herstellung eines hydrophoben Aerogelgranulats eingesetzt. Das Lyogel, d. h. das mit Flüssigkeit, speziell mit Lösemittel oder Wasser gefüllte Gel, wird dabei nicht aus einem
- 35 Siliciumalkoxid, sondern durch Gelierung einer wässrigen Alkalisilikatlösung ("Wasserglas") hergestellt.

Um eine Trocknung unter Normalbedingungen zu ermöglichen, wird in dem Verfahren von Einarsrud et al. eine mechanische Stabilisierung des Gelnetzwerks angestrebt (vgl. M.-A. Einarsrud, L. E. Farbrodt, S. Haereid, in: Hench, L. L., West, J. K. (Hrsg.), Chemical Processing of Advanced Materials, Wiley, Chichester, 1992, S. 355-361). Hierzu wird das nasse Gel bzw. Lyogel in einer Tetraalkoxysilan-Lösung, wie beispielsweise TEOS, gealtert. Während der Alterung kondensiert das Tetraalkoxysilan in den Poren des Gels und füllt sie mit Siliciumdioxid auf. Das Netzwerk wird dadurch widerstandsfähiger, allerdings geht auch ein Teil der Porosität verloren (vgl. T. Kornprobst, Aerogele und Photokatalysatoren als Beispiel für innovative Baumaterialien, Dissertation TU München, 2013).

Einen weiteren Prozess zur Erhöhung der Stabilität von Silicagelen verfolgte das im März 2015 abgeschlossene EU-Förderprojekt Hipin. Durch Vorhydrolyse und Vor-kondensation von TEOS wird der formale SiO_2 -Gehalt erhöht und die erhaltenen Gele sind stabiler. Es können Aerogele mit typischen spezifischen Oberflächen um $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten werden, jedoch findet die Trocknung überkritisch statt (vgl. S. Naik, High Performance Insulation based on Nanostructure Encapsulation of Air, <http://www.hipin.eu> (Stand 23. September 2015)).

Die DE 43 16 540 A offenbart, dass Aerogele durch Trocknung anorganischer und organischer Lyogele unter Erhalt ihrer Strukturen gewonnen werden können, indem das Lyogel durch dielektrische Trocknungsverfahren getrocknet wird. Unter dielektrischen Trocknungsverfahren werden hierbei Verfahren verstanden, bei denen die Energiezufuhr durch elektromagnetische Wellen, z. B. Mikrowellentrocknung, Hochfrequenztrochnen bzw. -strahlung, erfolgt. Bei der Hochfrequenztrochnung mit Radiowellen werden Frequenzen zwischen 1 MHz und 1000 MHz eingesetzt, bei der Mikrowellentrocknung wird mit Frequenzen zwischen 10^3 MHz und 10^6 MHz gearbeitet. Bei dieser Art von Trocknung müssen die Auswahl des verwendeten Gels, des Lösemittels und die Probengeometrie genau auf die eingetragene Energie abgestimmt werden, damit sich ein Gleichgewicht zwischen den Kapillarkräften und den im Inneren des Gels verdampfenden Lösungsmittels einstellen kann. Die in der DE 43 16 540 A angegebene Lehre aus dem Jahr 1993 führte bisher jedoch nicht zu einer industriellen Umsetzung der dielektrischen Trocknung. Generell sind Aerogele aus unterkritischen Trocknungsmethoden denen aus überkritischer Trocknung in ihren Eigenschaften unterlegen.

Aerogele werden industriell oftmals in Anlehnung an das Cabot-Verfahren hergestellt. Dieses ist beispielsweise in der DE 19 648 798 A und der DE 69 903 913 T2

wiedergegeben. Hierzu wird verdünntes Natronwasserglas mit Salzsäure bei 60 bis 80 °C umgesetzt, wobei die Gelierzeit, d. h. die Zeit bis zur Gelbildung, auf wenige Minuten eingestellt werden kann. Für die Verfestigung und Reifung des Gels wird das Gel anschließend bei 80 bis 100 °C temperiert. Die Reifungszeit wird mit 30
5 Minuten angegeben. Während des Reifungsprozesses oder anschließend erfolgt ein Waschen des Gels, bis das Waschwasser elektrolytfrei ist.

Im Anschluss erfolgt die Silanisierung des Hydrogels, um eine unterkritische Trocknung zu ermöglichen. Als Silanisierungsmittel kommt Trimethylchlorsilan zum Ein-
10 satz. Trimethylchlorsilan reagiert zum Großteil mit dem vorhandenen Wasser im Hydrogel zu Trimethylsilanol und kondensiert weiter zum Hexamethyldisiloxan, welches in die Poren eingelagert wird und das Wasser teilweise verdrängt.

Zu beachten ist hierbei, dass das eingesetzte Silanisierungsmittel in sehr großen
15 Mengen hinzugegeben wird. So werden zum Beispiel 100 g Hydrogel mit 140 ml Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nur bei diesem Verhältnis von Hydrogel mit Trimethylchlorsilan wird eine teilweise Umsetzung der Hydroxydgruppen am Silicium erreicht. Als alternative Silanisierungsmittel werden Hexamethyldisiloxan und Salzsäure im Gasstrom eingesetzt. Hierbei kommt es zu einer teilweisen Rückreaktion
20 des Hexamethyldisiloxans zum Trimethylchlorsilan, welches dann mit den Hydroxygruppen des Siliciums reagieren kann.

Betrachtet man die modularen Verhältnisse an HCl und Hexamethyldisiloxan in den Beispielen der genannten Patente bzw. Patentanmeldungen, so ergibt sich, dass
25 Hexamethyldisiloxan im fünf- bis sechsfachen Überschuss hinzugegeben wird und nur ein kleiner Teil des eingesetzten Hexamethyldisiloxans zum Trimethylchlorsilan reagieren kann. Dies zeigt die Wichtigkeit der Einlagerung des Hexamethyldisiloxans in den Poren des Lyogels. Nur so kann eine unterkritische Trocknung durchgeführt werden. Die Trocknung selbst erfolgt anschließend im 200 °C heißen Stickstoffstrom.
30

Im Aerogel-Handbook (M. A. Aegerter et al., Aerogels Handbook, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, 2011, S. 120) wird genauer auf die Bedeutung des molaren Verhältnisses an Silanisierungsmitteln zu SiO₂-Netzwerk eingegangen. Der Hydrophobierungsschritt unter Verwendung einer großen Menge
35 von Trimethylchlorsilan, welches giftig, brennbar und korrosiv ist, stellt den aufwendigsten Verfahrensschritt bei der Herstellung von Aeorgelen nach dem Cabot-Verfahren dar.

Bei Trocknungsverfahren zeigt sich weiterhin oftmals, dass ein Lösemittelaustausch, insbesondere von polaren Lösemitteln hin zu wenig polaren Lösemitteln, wichtig ist, damit die Trocknung gelingt.

5

Subrahmanyam et al. untersuchen den Einfluss verschiedener Lösemittel auf die strukturellen Veränderungen während des Lösemittelaustausches und der überkritischen Trocknung von Hydrogelen auf Basis eines Biopolymers (vgl. Subrahmanyam, R., Gurikov, P., Dieringer, P., Sun, M., Smirnova, I., Gels, 2015, 1(2): On the Road to Biopolymer Aerogels – Dealing with the Solvent, S. 291 bis 313). Im Rahmen der Untersuchung wurden signifikante Unterschiede zwischen verschiedenen Lösemitteln in Bezug auf die Änderung der Porengeometrie festgestellt. Die Porengeometrie wird verringert, wenn der Lösemittelaustausch nicht in einem Schritt, sondern in mehreren Teilschritten durchgeführt wird. Der Einfluss des Lösemittelaustausches auf die Porengeometrie kann anhand der Löslichkeitsparameter nach Hansen abgeschätzt werden und so zur Auswahl eines geeigneten Lösemittels beitragen.

Aus den Untersuchungen von Kistler zu Natronwasserglas-basierten Aerogelen ist hingegen bekannt, dass der Lösemittelaustausch von Wasser zu Ethanol keine signifikante Änderung der Porengeometrie verursacht. Dieses Ergebnis ist unabhängig davon, ob der Lösemittelaustausch in einem Schritt oder in mehreren Stufen mit ansteigendem Ethanolgehalt durchgeführt wird. Für die dort praktizierte direkte überkritische Trocknung von SiO₂-Gelen aus Ethanol genügt ein Massenbruch an Ethanol von 95 Gew.-%. Für die überkritische Trocknung mittels CO₂ ist hingegen kein Wert bekannt. Die von Subrahmanyam untersuchten Biopolymere benötigen einen Massenbruch von 93 Gew.-% für eine überkritische Trocknung ohne signifikante Reduktion der spezifischen Oberfläche. Für einen Massenbruch von 90 % bleiben im Fall der Biopolymere 90 Gew.-% der spezifischen Oberfläche erhalten.

Der Lösemittelaustausch von Wasser zu Ethanol wird von Gurikov et al. unter Einfluss von verdichtetem CO₂ untersucht. Die verwendeten Gele bestehen aus Alginat und werden mittels einer CO₂-induzierten Gelierung hergestellt. Die Proben weisen einen Durchmesser von 10 bis 12 mm auf und werden in einem vorgeheizten Autoklaven positioniert und mit überkritischem CO₂ (120 bar, 313 K) umgeben. Danach werden in mehreren Stufen Mischungen aus Wasser und Ethanol in den Autoklaven gepumpt und der Lösemittelaustausch für jeweils 2,5 Stunden pro Stufe

35

durchgeführt, wobei ein Anteil an Ethanol von 30 Gew.-% in der ersten Stufe, 60 Gew.-% in der zweiten Stufe und 90 Gew.-% in der dritten Stufe erreicht wird. Die Gele werden anschließend mit 25 Gew.-% Ethanol in CO₂ umspült, um das Wasser vollständig aus den Poren zu extrahieren, ehe die Gele über 3 Stunden
5 überkritisch getrocknet werden. Der Fortschritt des Lösemittelaustausches wird anhand der aus der Dichte des Lösemittels berechneten Zusammensetzung analysiert. Hierzu werden jeweils 5 ml Proben aus dem Autoklaven entnommen. Unter den gegebenen Bedingungen wurde die für die jeweiligen Stufen des Lösemittelaustausches benötigte Zeit von 12 Stunden auf 2,5 Stunden reduziert.

10

Durch die Verwendung des überkritischen Kohlendioxids während des Lösemittelaustausches wird die benötigte Trocknungszeit zusätzlich von 6 Stunden auf 3 Stunden reduziert.

15

Die Dichte der Gele liegt nach dem Lösemittelaustausch unter Einfluss von verdichtetem CO₂ bei 0,021 g/cm³, die spezifische Oberfläche nach BET bei 538 m²/g und das Porenvolumen nach BJG bei 5,96 cm³/g. Die erhaltenen Aerogele weisen ähnliche Eigenschaften wie die über einen Lösemittelaustausch bei Umgebungsbedingungen hergestellten Vergleichsproben auf. Ein direkter Einfluss des Lösemittelaustausches unter Druck auf die Eigenschaften der hergestellten Aerogele lässt sich
20 aus den vorhandenen Daten nicht ableiten da für die unterschiedlichen Prozesse unterschiedliche Synthesebedingungen verwendet werden.

20

Dieselben Autoren führen auch einen Lösemittelaustausch in Alginat-basierten Biopolymeren unter Verwendung von verdichtetem CO₂ bei Umgebungstemperatur durch. Für 50 bar und Umgebungstemperatur wird eine Beschleunigung des Stofftransports gemessen. Die Änderungen der Konzentration des Lösemittels werden ebenfalls mittels des kinetischen Modells der pseudo-zweiten Ordnung quantifiziert.

25

30

Neben zuvor beschriebener Herausforderung der Stabilisierung des Gels während des Trocknungsprozesses stellen ein weiteres Problem bei der Herstellung von Aerogelen, insbesondere Silica-Aerogelen, die langen Prozesszeiten dar. Diese verteuern die Aerogelherstellung und verhindern somit den Einsatz von Aerogelen in
35 einer Vielzahl von Anwendungen, für welche Aerogele aufgrund ihres physikalischen Eigenschaftsprofils geeignet wären. So betragen die jeweiligen Prozesszeiten für die einzelnen Verfahrensschritte bei der Bildung von Silica-Aerogelen aus Tetraethylorthosilicat (TEOS) im Einzelnen:

35

- Hydrolyse- und Kondensationszeiten mindestens 8 Stunden (vgl. A. A. Tweij Wesam, Temperature Influence on the Gelation Process of Tetraethylorthosilicate using Sol-Gel Technique, Iraqi Journal of Science 2009)
- Alterungszeiten des Gels betragen zwischen 6 und 72 Stunden (vgl. Einarsrud, M.-A., Kirkedelen, M.B., Nilsen, E., Mortensen, K., Samseth, J., Structural Development of Silicagels aged in TEOS, Journal of Non-Cryst Solids 231, 1998, S. 10-16)
- Überkritischen Waschzeiten / Lösemittelaustausch ca. 24 Stunden pro Waschzyklus (vgl. Kerstin Quarch, Produktgestaltung an kolloidalen Agglomeraten und Gelen, Gelierung und Fragmentierung an anorganischen Siliciumdioxid, Dissertation, KIT, 2010)
- Die überkritischen Trocknungszeiten sind stark abhängig vom vorangehenden Lösemittelaustausch und der Probengröße

Bei der Herstellung von Silica-Aerogelen auf Basis von Natriumsilikatlösung mittels unterkritischer Trocknung werden hingegen folgende Prozesszeiten beobachtet:

- Gelbildungszeiten
 - Zugabe von Schwefelsäure und Wasser zu Natriumsilikatlösung über 90 Minuten, 30 Minuten Gelbildungszeiten bei 8,6 % SiO_2 -Gehalt nach Zugabe der Schwefelsäure (vgl. Kerstin Quarch, Produktgestaltung an kolloidalen Agglomeraten und Gelen, Gelierung und Fragmentierung an anorganischen Siliciumdioxid, Dissertation, KIT, 2010),
 - Gelbildungszeiten bei Einsatz kolloidaler Silikalösungen von 15 Minuten bei pH-Werten zwischen 5 und 6 (vgl. Friederike Kleinert et al., Microstructure and Transmittance of Silica Gels for Application as transparent Heat Insulation Materials, Journal Sol-Gel Science Technol. 75, S. 602-616, 2015),
 - Gelbildungszeiten bei Verwendung von Natriumsilikatlösung (8 % SiO_2 -Gehalt) mittels Ionenaustauscher von ca. 10 Minuten
- Alterungszeiten der Gele
 - Alterungszeiten von Gelen auf Basis von Natriumsilikat betragen ca. 50 Stunden bei 50 °C (vgl. Schwertfeger, F., Hydrophobic Waterglass based Aerogels without solvent Exchange or supercritical Drying)

- Alterungszeiten von Kieselsäuregelen betragen ca. 1,5 Stunden (vgl. Schwertfeger, F., Hydrophobic Waterglass based Aerogels without solvent Exchange or supercritical Drying)

- 5 Übliche Prozesszeiten für die Herstellung von Aerogelen aus Natriumsilikat mit unterkritischer Trocknung, in Kombination mit Lösemittelaustausch und Hydrophobierung betragen üblicherweise
- 10 – Gelbildungs- und Alterungszeiten 1 Sekunde bis 2 Stunden
- Die Waschzeiten, um das Gel natriumfrei zu bekommen, sind nicht bekannt.
- Ein Lösemittelaustausch mittels Aceton dauert ca. 2 Stunden.
- 15 – Dauer der Silanisierung, d. h. Hydrophobierung, mittels Hexamethyldisiloxan bei Raumtemperatur: 5 Stunden
- Unterkritische Trocknung
- 20 • 17 Stunden bei 150 °C oder
- 1 Stunde im 200 °C heißen Stickstoff / Hexamethyldisilazan-Strom.

25 Die Verfahrensdauer beträgt somit selbst im günstigsten Fall mindestens 8 Stunden, und dies ohne Berücksichtigung von Waschzeiten, um das Gel natriumfrei zu erhalten.

30 Eine deutliche Verbesserung bringt die von der Eidgenössischen Material- und Prüfungsanstalt (EMPA) entwickelte Eintopfmethod, deren Einzelschritte folgende Zeitdauer benötigen:

- Die Zeit für die Gelbildung und Alterung beträgt durch Einsatz von Hexamethyldisilazan (HDMSO), Ammoniak, Wasser, Ethanol und TEOS ca. 2 Stunden.
- 35 – Die Hydrophobierung des feuchten Gels wird mittels einer Mischung aus HCl und HDMSO über einen Zeitraum von 1 Stunde vorgenommen.
- Die überkritische Trocknungszeit beträgt ca. 1 Stunde.

40 Die Gesamtprozesszeiten betragen somit zwischen 4 und 6 Stunden.

Aber auch diese Prozesszeiten stellen die großindustrielle Herstellung immer noch vor große Herausforderungen, wobei insbesondere bei der Hydrophobierung auch

mit großen Überschüssen an Hydrophobierungsmitteln gearbeitet werden muss, um die notwendige Hydrophobierung für den Lösemittelaustausch zu erhalten.

5 Im Rahmen der Aerogelherstellung ist weiterhin bekannt, dass die Gelierung von Silica-Aerogelen durch Kohlendioxid induziert werden kann. Ein Einfluss der Gelierung von Silica-basierten Aerogelen wird von Smirnova (Journal of Sol-Gel Science 28, S. 175-184, 2003) bzw. von Xiaodong Wu (Journal Ceramics International 44, S. 821-829, 2018) beschrieben. Als Grundlage der Untersuchung dienen Smirnova Tetramethylorthosilicat-basierte (TMOS-basierte) Systeme mit einer molaren Zusammensetzung von TMOS:MeOH:H₂O von 1:2,4:4. Diese werden im Druckbereich von 5 bis 50 bar betrachtet. Hierbei kann die Gelierzeit von 230 Minuten auf etwas unter 50 Minuten reduziert werden. In der Veröffentlichung von Xiaodong Wu wird gasförmiges CO₂ durch eine Wasserglaslösung mit einem pH-Wert von 13 geleitet, so dass die Gelierung durch Herabsetzung des pH-Wertes auf 9 in ca. 15 35 Minuten startete.

Ein Problem, welches sämtlichen der vorgenannten Verfahren zur Herstellung von Aerogel gemein ist, ist, dass üblicherweise undefinierte Partikel ohne regelmäßige äußere Form erhalten werden, welche sich nur schlecht in loser Schüttung oder auch zur Einarbeitung in Dämmputzsysteme verwenden lassen. Diese unregelmäßigen Partikel sind mechanisch deutlich weniger belastbar und bilden schlechter dichte Kugelpackungen als dieses für regelmäßige, insbesondere sphärische Partikel zu erwarten wäre. Aus diesem Grund bleibt die Effektivität von Aerogel in der Praxis oftmals hinter den berechneten Werten zurück

25 Es fehlt somit im Stand der Technik weiterhin an einem System, reproduzierbar Aerogele mit deutlich verkürzten Prozesszeiten herzustellen, wodurch eine kontinuierliche oder quasi-kontinuierliche Herstellung mit verringerten Kosten möglich wird. Darüber hinaus ist es gleichfalls nicht möglich, in industriellem Maßstab und reproduzierbar Aerogele mit definierter geometrischer Struktur herzustellen. Für viele Anwendungen werden insbesondere kugelförmige, d. h. sphärische Aerogelpartikel bevorzugt, da diese eine deutlich höhere mechanische Belastbarkeit aufweisen dürften.

35 Gleichmaßen ist es derzeit noch nicht möglich, Aerogelpartikel mit vorgewählten Partikelgrößen gezielt herzustellen.

Es ist nunmehr Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die mit dem geschilderten Stand der Technik verbundenen Nachteile auszuräumen, zumindest jedoch abzu-
schwächen.

5 Insbesondere ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin zu sehen, ein Verfahren zur Herstellung von Aerogelpartikeln bereitzustellen, welche mit deutlich kürzeren Prozesszeiten und vorzugsweise kontinuierlich oder quasi-kontinuierlich durchgeführt werden kann.

10 Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist darin zu sehen, Aerogele mit definierten Eigenschaften, insbesondere auch definierter äußerer Gestalt und definierter Partikelgröße gezielt herstellen zu können.

15 Darüber hinaus ist eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Aerogel zur Verfügung zu stellen, welches mechanisch belastbar ist und sich insbesondere zur Verwendung in Dämmstoffen eignet.

20 Die zuvor gestellte Aufgabenstellung wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst; weitere, vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Gegenstand der diesbezüglichen Unteransprüche.

25 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem zweiten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Aerogel nach Anspruch 55. Weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Erfindungsaspektes sind Gegenstand der diesbezüglichen Unteransprüche.

30 Wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Aerogels nach Anspruch 68.

35 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem vierten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Aerogels nach Anspruch 69. Weitere, vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Erfindungsaspektes sind Gegenstand des diesbezüglichen Unteranspruchs.

Wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem fünften Aspekt der vorliegenden Erfindung – eine Vorrichtung zur Herstellung von Aeroge-

len nach Anspruch 71. Weitere, vorteilhafte Weiterbildungen und Ausgestaltungen dieses Erfindungsaspektes sind Gegenstand der diesbezüglichen Unteransprüche.

5 Schließlic h ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem sechsten Aspekt der vorliegenden Erfindung – ein Verfahren zur Herstellung eines Lyogels nach Anspruch 74.

10 Es versteht sich von selbst, dass Besonderheiten, Merkmale, Ausgestaltungen und Ausführungsformen sowie Vorteile oder dgl., welche nachfolgend – zu Zwecken der Vermeidung von unnötigen Wiederholungen – nur zu einem Erfindungsaspekt ausgeführt werden, selbstverständlich im Bezug auf die übrigen Erfindungsaspekte entsprechend gelten, ohne dass es einer ausdrücklichen Erwähnung bedarf.

15 Zudem gilt, dass alle im Folgenden genannte Werte- bzw. Parameterangaben oder dgl. grundsätzlich mit genormten bzw. standardisierten oder explizit angegebenen Bestimmungsverfahren oder dem Fachmann auf diesem Gebiet geläufigen Bestimmungsmethoden ermittelt bzw. bestimmt werden können.

20 Darüber hinaus versteht es sich von selbst, dass alle gewichts- oder mengenbezogenen Prozentangaben vom Fachmann derart ausgewählt werden, dass in der Summe 100 % resultieren; dies versteht sich jedoch von selbst.

25 Dies vorausgeschickt, wird im Folgenden die vorliegende Erfindung näher beschrieben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem **ersten** Aspekt der vorliegenden Erfindung – ist somit ein Verfahren zur Herstellung eines Silica-Aerogels mittels eines Sol-Gel-Verfahrens, wobei zunächst aus einem Sol ein Lyogel hergestellt und das Lyogel anschließend in ein Aerogel überführt wird, wobei die Bildung des Lyogels zumindest teilweise unter einem Druck von mehr als 30 bar durchgeführt wird.

35 Denn, wie die Anmelderin überraschenderweise herausgefunden hat, lässt sich durch Anwendung von Drücken von mehr als 30 bar bei der Herstellung des Lyogels aus einem Sol, insbesondere einem Präkursor-Sol, d. h. einer Lösung oder Dispersion eines Präkursors, nahezu instantan ein formstabiles Gel herstellen. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise durch Eindüsen oder Eintropfen eines Sols in einen Autoklaven Lyogelpartikel und schlussendlich auch Aerogelpartikel erhal-

ten, welche in ihrer äußeren Gestalt den in den Autoklaven eingebrachten Tropfen entsprechen. Dies bedeutet, dass in dem erfindungsgemäßen Verfahren nahezu sphärische bzw. zylindrische Aerogele, insbesondere Silica-Aerogele, zugänglich sind, welche bislang im Stand der Technik nicht so bekannt sind.

5

Darüber hinaus kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Verfahrensdauer für die Herstellung von Silica-Aerogelen von der Gelbildung bis zum Trocknungsabschluss – wenn alle Verfahrensschritte unter erhöhtem Druck durchgeführt werden – auf Zeiten von 1 bis 2 Stunden, insbesondere weniger als 1,5 Stunden reduziert werden. Dies ist eine beträchtliche Zeiteinsparung gegenüber dem Stand der Technik und ermöglicht somit eine kontinuierliche bzw. quasi-kontinuierliche Herstellung von Aerogelen. Durch das erfindungsgemäße Verfahren können neben den Prozesszeiten durch die schnellere Produktion auch Kosten deutlich gesenkt werden, wodurch in industriellem Umfeld weitere Anwendungsbereiche für Aerogele erschlossen werden

15

Da mit den im erfindungsgemäßen Verfahren sphärische bzw. zylinderförmige Aerogelpartikel zugänglich sind, eignen sich diese aufgrund ihrer hervorragenden mechanischen Eigenschaften bzw. Widerstandsfähigkeiten sowie der Möglichkeit der Bildung dichter Kugelpackungen hervorragend als Wärmedämmmaterialien, insbesondere in loser Schüttung, aber auch zur Einarbeitung in Dämmputzsysteme.

20

Durch die nahezu instantane, d. h. sofortige Gelbildung ist es auch möglich, sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelgrößenverteilung der erhaltenen Lyogelpartikel und somit auch der Aerogelpartikel gezielt einzustellen.

25

Unter einem Sol-Gel-Verfahren ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zu verstehen, bei welchem nichtmetallische anorganische oder organische Materialien bzw. anorganisch-organische Hybridmaterialien aus kolloidalen Dispersionen, den sogenannten Solen, erhalten werden. Bei einem Sol-Gel-Verfahren werden üblicherweise aus einer kolloidalen Dispersion, dem Sol, durch Aggregation Partikel im Nanometerbereich erhalten, welche anschließend durch weitere Kondensation und Aggregation ein Gel bilden, d. h. ein dreidimensionales Netzwerk, dessen Poren mit einem Fluid gefüllt sind, wobei das Fluid entweder eine Flüssigkeit oder ein Gas ist.

30

35

Unter einem Gel ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein formbeständiges, an Flüssigkeiten und/oder an Gasen reiches disperses System aus mindestens

zwei Komponenten, die zumindest aus einem festen, kolloid zerteilten Stoff mit langen oder weit verzweigten Teilchen, wie beispielsweise Gelatine, Kieselsäure, Montmorillonit, Bentonit, Polysacchariden, Pectinen u. a. und einem Fluid, insbesondere einem Gas oder einer Flüssigkeit, als Dispersionsmittel bestehen. Dabei ist die feste Substanz kohärent, d. h. sie bildet im Dispersionsmittel ein räumliches Netzwerk, wobei die Teilchen durch Neben- oder Hauptvalenzen an verschiedenen Punkten, den sogenannten Haftpunkten, aneinanderhaften. Sind die Zwischenräume zwischen den Teilchen mit einer Flüssigkeit gefüllt, so liegt ein Lyogel vor. Handelt es sich bei dem Dispersionsmittel um Luft, so wird das Gel Aerogel genannt. Für weitere Einzelheiten zu dem Begriff Gel wird auf den Eintrag zu dem Stichwort "Gele" in ROEMPP Chemie Lexikon, 9. erweiterte und neu bearbeitete Auflage, Band 2, 1999, S. 1511 verwiesen.

Bei einem Lyogel handelt es sich um ein Gel, d. h. ein dreidimensionales Netzwerk, dessen Poren mit einer Flüssigkeit gefüllt sind. Spezialfälle des Lyogels sind das Hydrogel, bei welchem die Flüssigkeit Wasser ist, oder das Alkogel, bei welchem die Flüssigkeit ein Alkohol, üblicherweise Ethanol, ist. Lyogele, welche organische Lösemittel enthalten, werden auch als Organogele bezeichnet.

Unter einem Sol ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Lösung oder eine feinteilige Dispersion, d. h. eine kolloide Dispersion, zu verstehen.

Unter einer Lösung ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Einphasengemisch zu verstehen, bei welchem ein Stoff – der gelöste Stoff – homogen verteilt in einem zweiten Stoff – dem Lösemittel – vorliegt. Unter einer Dispersion ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Zweiphasengemisch zu verstehen, bei welcher eine erste Phase mit dem dispergierten Stoff, die sogenannte diskontinuierliche Phase, in einer zweiten Phase, dem Dispersionsmittel bzw. der kontinuierlichen Phase, fein verteilt, insbesondere homogen verteilt, vorliegt. Der Übergang von Lösungen zur Dispersion ist fließend und nicht streng voneinander abzugrenzen, so können beispielsweise kolloidale Lösungen weder eindeutig den Lösungen noch den Dispersionen zugeordnet werden. Auch bei "Lösungen" von hochpolymeren Makromolekülen ist nicht eindeutig bestimmbar, ob eine Lösung oder Dispersion vorliegt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist daher unter einem Sol vorzugsweise eine Lösung oder eine feinteilige, d. h. kolloidale Dispersion zu verstehen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Bildung des Lyogels vollständig unter erhöhtem Druck durchgeführt. In diesem Zusammenhang hat es sich besonders bewährt, wenn die Bildung des Lyogels in einem Autoklaven erfolgt, beispielsweise durch Einbringung des Sols in einen Autoklaven.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere die Lyogelbildung, in einem unter Druck stehenden Prozessmedium, insbesondere einem verdichteten Gas oder einem überkritischen Stoff oder Stoffgemisch, durchgeführt. Als Prozessmedium werden insbesondere Kohlendioxid und/oder Inertgase, insbesondere Stickstoff und/oder Argon, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Gasen bzw. Stoffen, eingesetzt. Bewährt hat es sich insbesondere, wenn Kohlendioxid und/oder Stickstoff, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren Gasen bzw. Stoffen eingesetzt werden. Üblicherweise werden Kohlendioxid, Mischungen aus Kohlendioxid und Stickstoff oder Mischungen aus Stickstoff und Ammoniak als Prozessmedium eingesetzt. Unter einem Stoff ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung insbesondere eine chemischer Stoff, d.h. eine chemische Verbindung oder ein Element mit spezifischen physikalischen oder chemischen Eigenschaften zu verstehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden dabei besonders gute Ergebnisse erhalten, wenn die Bildung des Lyogels in verdichtetem Kohlendioxid, insbesondere überkritischem Kohlendioxid, durchgeführt wird. Die Verwendung von überkritischem Kohlendioxid hat insbesondere den Vorteil, dass auf ein Ansäuern des Sols zur Initiierung der Gelbildung bei der Herstellung von Silica-Aerogelen verzichtet werden kann und dem Sol auch keine anderweitigen Elektrolyte zugegeben werden müssen, welche anschließend wieder zu entfernen wären. Eine Initiierung der Gelbildung durch eine Verschiebung des pH-Werts kann auch durch die Verwendung von Mischungen aus Stickstoff oder Argon mit Ammoniak erreicht werden, wobei in diesem Fall das Sol vorzugsweise einen pH-Wert im sauren Bereich aufweist.

Was nun den Druck anbelangt, mit welchem das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt wird, so kann dieser naturgemäß in weiten Bereichen variieren. Es hat sich jedoch bewährt, wenn der Druck mehr als 40 bar, insbesondere mehr als 50 bar, vorzugsweise mehr als 60 bar, bevorzugt mehr als 70 bar, besonders bevorzugt mehr als 74 bar, beträgt.

Gleichermaßen kann es im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen sein, dass der Druck zwischen 30 und 300 bar, insbesondere im Bereich von 40 bis 250 bar, vorzugsweise im Bereich von 50 bis 200 bar, bevorzugt im Bereich von 60 bis 180 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 70 bis 160 bar, besonders bevorzugt im Bereich von 74 bis 150 bar, eingestellt wird.

Besonders gute Ergebnisse werden darüber hinaus erhalten, wenn die Herstellung des Lyogels bei erhöhter Temperatur erfolgt. In diesem Zusammenhang hat es sich bewährt, wenn die Herstellung des Lyogels bei Temperaturen oberhalb von 50 °C, vorzugsweise 70 °C, bevorzugt 80 °C, durchgeführt wird.

Gleichermaßen kann es vorgesehen sein, dass die Herstellung des Lyogels bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 200 °C, insbesondere 60 bis 180 °C, vorzugsweise 70 bis 160 °C, bevorzugt 80 bis 140 °C, durchgeführt wird.

Bei zuvor genannten Drücken und Temperaturen lässt sich eine besonders rasche Gelbildung erreichen, wodurch beispielsweise nahezu sphärische Lyogele erhalten werden können, die formstabil sind und ihre Form auch im weiteren Verfahren beibehalten. Darüber hinaus hat es sich bewährt, wenn die Überführung des Lyogels in ein Aeorgel bei einem Druck von mehr als 50 bar vorgenommen wird. Unter der Überführung des Lyogels in ein Aerogel sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise sämtliche Maßnahmen und Verfahrensschritte zu verstehen, welche notwendig sind, das flüssige Löse- oder Dispersionsmittel aus dem Lyogel zu entfernen

Gemäß einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung ist es vorgesehen, dass die Bildung des Lyogels und die Überführung des Lyogels in ein Aerogel kontinuierlich bzw. quasi-kontinuierlich erfolgt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Prozesszeiten, insbesondere die Zeiten der einzelnen Verfahrensschritte, derart verkürzt werden, dass eine kontinuierliche oder zumindest quasi-kontinuierliche Herstellung von Aerogelen, insbesondere Silica-Aerogelen, möglich ist. Die Herstellung kann dabei entweder als Eintopf-Verfahren, d. h. in einem Reaktionsgefäß, insbesondere einem Autoklaven, erfolgen oder in aufeinanderfolgenden Apparaturen, insbesondere mehrere Autoklaven.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es üblicherweise vorgesehen, dass das Sol eine Lösung oder Dispersion eines Präkursors ist.

5 Unter einem Präkursor ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung eine Vorläufersubstanz zu verstehen, aus welcher durch chemische Reaktion, insbesondere beispielsweise durch Hydrolyse oder Solvolyse und anschließende Kondensation, die gewünschte Zielverbindung, insbesondere ein SiO₂-Netzwerk, entsteht.

10 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können im Prinzip sämtliche Verbindungen als Präkursoren eingesetzt werden, welche in der Lage sind, aus Präkursoren ein Gel zu bilden. Die Gelbildung kann dabei insbesondere bei sauren pH-Werten, einem neutralen pH-Wert oder einem basischen pH-Wert, stattfinden. Besonders bevorzugt wird es in diesem Zusammenhang, wenn die Gelbildung in einem sauren pH-Bereich stattfindet, da hier speziell bei Verwendung von überkritischem CO₂ als
15 Prozessmedium die Gelbildungszeiten extrem verkürzt und auf den Einsatz von Elektrolyten für die Gelbildung verzichtet werden kann. Alternativ kann die Gelbildung auch bei basischen pH-Werten erfolgen, beispielsweise durch die Verwendung von Mischungen aus Stickstoff und Ammoniak als Prozessmedium.

20 Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn der Präkursor ausgewählt ist aus Kieselsäure, insbesondere kolloidaler Kieselsäure, Kieselsolen, Silanen, vorzugsweise Tetraalkoxysilanen, Siloxanen und deren Mischungen. Die zuvor genannten Verbindungen bilden bei Hydrolyse ein gegebenenfalls organisch modifiziertes Siliziumdioxid-Netzwerk aus, welches sich hervorragend zur Herstellung
25 von Silica-Aerogelen eignet.

Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn der Präkursor ausgewählt ist aus Kieselsäuren, insbesondere kolloidaler Kieselsäure, Kieselsolen, und Tetraalkoxysilanen, vorzugsweise Tetraethoxysilanen und/oder
30 Tetramethoxysilanen. Besonders bevorzugt wird es dabei, wenn der Präkursor eine Kieselsäure ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es üblicherweise vorgesehen, dass das Sol mindestens ein Löse- oder Dispersionsmittel aufweist.

35 In diesem Zusammenhang hat es sich bewährt, wenn das Löse- oder Dispersionsmittel ausgewählt ist aus Alkoholen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol,

Ethern, Dimethylsulfoxid (DMSO), N,N-Dimethylformamid (DMF), Aceton, Propylencarbonat, Essigsäureethylester, Wasser und deren Mischungen.

5 Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn das Löse- oder Dispersionsmittel aus Alkoholen, insbesondere Methanol, Ethanol, Isopropanol, Wasser und deren Mischungen besteht. Insbesondere Mischungen aus organischen Lösemitteln und Wasser, insbesondere Ethanol und Wasser, sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt, da einerseits durch das Wasser eine rasche Hydrolyse und Kondensation der Präkursorverbindung erfolgt
10 und andererseits ein Anteil an organischen Lösemitteln die Entfernung des Löse- oder Dispersionsmittels aus den Poren des Lyogels befördert.

Der Einsatz von organischen Lösungsmitteln wie Ethanol, Aceton, Dimethylsulfoxid zur Gelsynthese bietet die Möglichkeit, Hydrophobierungsmittel wie z. B. Trimethylsilanol, Methyltriethoxysilan, Diphenylsilandiol, Hexamethyldisilazan etc. ebenfalls
15 direkt während des Gelierungsprozesses zu verwenden.

Insbesondere für die Herstellung von Silica-Aerogelen bzw. -Lyogelen werden zunächst Präkursorlösungen vorzugsweise auf Basis von Kieselsole, kolloiden Kieselsäuren und Kieselsäuretetraethylestern hergestellt und vorgelegt. Im Falle der
20 Kieselsole und der Kieselsäure handelt es sich um vorverkieseltes Wasserglas (Polykieselsäuren) mit unterschiedlichem Verkieselungsgrad und reduzierten Alkalianteil. Die im Allgemeinen mittels Ionenaustauscher hergestellten Mono-Kieselsäuren liegen aufgrund von Kondensationsprozessen überwiegend als Di- und Tri-
25 Kieselsäuren vor.

Die Kieselsole hingegen weisen einen deutlich höheren Verkieselungsgrad auf und haben üblicherweise eine Primärpartikelgröße zwischen 5 und 40 nm. Im Vergleich zu den oftmals bei der Aerogel-Herstellung verwendeten Kieselsäuretetraethylestern (TMOS, TEOS) und Kaliwassergläsern bietet die Verwendung von Kieselso-
30 len und Kieselsäuren die Möglichkeit der gezielten Steuerung des Gelierungs- und anschließenden Reifungsprozesses der Hydrogele. In den Kieselso- len und Kieselsäuren liegen die Kieselsäurenanopartikel im Allgemeinen über Ionenladungen stabilisiert in Lösungen vor.

35 Eine Möglichkeit, Polykieselsäuren mit geringem Wassergehalt und einem höheren Anteil an organischen Lösemitteln zu erhalten, stellt der Einsatz von alkoholischen Kieselsäuretetraethylestern dar, die jedoch erst vorhydrolysiert werden müssen, um

ausreichend schnelle Polykondensation der sich bildenden Monokieselsäure zu gewährleisten. Um den Anteil an Monokieselsäuren in der Präkursorlösung zu erhöhen, kann nach einer erfolgten Hydrolyse der Kieselsäuretetraethylester wässrige Kieselsäurelösungen hinzugegeben werden und anschließend die Gelbildung
5 initiiert werden, um so ein Organogel mit geringem Wassergehalt herzustellen.

Gemäß einer besonderen und gleichermaßen bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Löse- oder Dispersionsmittel Wasser.

10 Was nun die Zeiten anbelangt, in welchen das Lyogel gebildet wird, so sind diese, wie zuvor beschrieben, extrem kurz. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es üblicherweise vorgesehen, dass die Bildung des Lyogels unter Druck innerhalb von 0,1 bis 60 Sekunden, insbesondere 0,2 bis 30 Sekunden, vorzugsweise 0,2 bis 10 Sekunden, bevorzugt 0,3 bis 5 Sekunden, besonders bevorzugt 0,3 bis 3 Sekunden,
15 erfolgt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist somit, wie zuvor bereits ausgeführt, eine nahezu instantane, d. h. sofortige Gelbildung möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich darüber hinaus bewährt, wenn das Sol einen pH-Wert größer oder gleich 7, insbesondere größer 7, vorzugsweise
20 größer 8, bevorzugt größer 8,5, aufweist.

Durch die Verwendung eines Sols mit einem pH-Wert im basischen Bereich wird im Allgemeinen eine vorzeitige Gelbildung verhindert und kann speziell bei Verwendung von überkritischem CO₂ als Prozessmedium, insbesondere zur Erzeugung
25 eines hohen Drucks, eine rasche Gelbildung erfolgen, da Kohlendioxid bei Anwesenheit von Wasser als Säure reagiert und das Sol somit bei vorzugsweise erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck, d. h. bei stark reaktiv beschleunigenden Umständen angesäuert wird. Dies führt zu einer sofortigen Gelbildung, die es ermöglicht, regelmäßige sphärische oder zylindrische Lyogelteilchen zu synthetisieren.

30 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es weiterhin vorgesehen sein, dass das Sol einen pH-Wert im Bereich von 7 bis 14, insbesondere 8 bis 11, vorzugsweise 8,5 bis 11, aufweist.

35 Speziell für die Herstellung von Silica-Aerogelen oder -Lyogelen können neben der Gelbildung durch Kohlendioxid als Prozessmedium noch weitere Möglichkeiten der Gebildung alternativ oder ergänzend genutzt werden.

Im Falle der Kieselensäuren kann die Gelbildung am einfachsten durch eine pH-Wert-Verschiebung in den neutralen pH-Bereich initiiert werden. Die Gelbildungszeiten können dabei im Sekundenbereich eingestellt werden.

- 5 Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Herstellung von Silica-Aerogelen bzw. Lyogelen zumindest teilweise wässrige verdünnte Lösungen oder Dispersionen auf Basis von Kieselölen, Kieselensäuren oder Tetraalkoxysilan in einen Autoklaven mit komprimiertem Kohlendioxid eingetropft. Hierbei kann das komprimierte Kohlendioxid zur gezielten Gelierung und kontinuierlichen Gelherstellung der Präkursorlösung durch eine pH-Wert-Verschiebung genutzt werden. Die Gelierung erfolgt überraschenderweise unmittelbar beim Eintritt des Sols in den Autoklaven, wenn der pH-Wert größer als 7, vorzugsweise zwischen 8,5 und 11, eingestellt wird. Die Gelbildung verläuft dabei so rasch, dass formstabile sphärische oder zylinderförmige Partikel erhalten werden. Die Alterungszeiten der so hergestellten Hydro- oder Organogele liegen bei Raumtemperatur insbesondere im Bereich von ca. 30 Minuten. Durch Temperaturerhöhung während der Vertropfungsphase auf 100 °C lässt sich die Alterungszeit auf wenige Minuten reduzieren.

- 20 Alternativ kann es vorgesehen sein, dass Präkursorlösungen bzw. Sole, insbesondere Kieselensäurelösungen, mit pH-Wert im sauren Bereich eingesetzt werden und mit einem basischen Prozessmedium, beispielsweise einer Mischung aus Stickstoff und Ammoniak, in Kontakt gebracht wird. Hierdurch wird gleichfalls eine Gelbildung durch Verschiebung des pH-Werts induziert.

- 25 Darüber hinaus benötigt das Sol üblicherweise einen gewissen Feststoffgehalt, damit es zur Ausbildung eines formstabilen Gels kommt. Unter dem Feststoffgehalt des Sols ist dabei der Anteil des Sols zu verstehen, welcher nach Entfernung sämtlicher flüssiger Bestandteile zurückbleibt.

- 30 Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung bewährt, wenn das Sol einen Feststoffgehalt von mindestens 2 Gew.-%, insbesondere 2,5 Gew.-%, vorzugsweise 3 Gew.-%, bevorzugt 4 Gew.-%, besonders 5 Gew.-%, bezogen auf das Sol, aufweist.

- 35 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es vorgesehen, dass das Sol einen Feststoffgehalt im Bereich von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 9 Gew.-%, bezogen auf das Sol, aufweist.

Mit Feststoffgehalten im vorgenannten Bereich lassen sich besonders rasch formstabile Lyogele erhalten, welche auch den gewünschten hohen Porenanteil aufweisen.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es vorgesehen sein, dass das Sol ein Hydrophobierungsmittel, insbesondere ein Silanisierungsmittel, enthält. Der Einsatz eines Hydrophobierungsmittels, insbesondere eines Silanisierungsmittels, in dem Sol führt insbesondere zu einem Einbau von hydrophoben Gruppen in das Gerüst des Lyogels. Dies wiederum bedingt eine elastischere Gelstruktur, welche bei einem eventuell ausgeführten Lösemittelaustausch oder auch bei der Trocknung deutlich belastbarer ist als beispielsweise eine reine SiO₂-Struktur.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird es bevorzugt, wenn das Hydrophobierungsmittel ausgewählt ist aus Organosilanen, insbesondere Monoorganosilanen, Diorganosilanen, Triorganosilanen, Silazanen, Silanolen, insbesondere Monoorganosilanolen, Diorganosilanolen, und deren Mischungen. Unter Organosilanen oder Organosilanolen sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Silane bzw. Silanole mit organischen Gruppen, insbesondere hydrophoben organischen Gruppen, wie beispielsweise Alkyl, Alkenyl oder Aryl, zu verstehen.

Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Silan als Hydrophobierungsmittel eingesetzt wird, so kann dessen chemische Natur gleichfalls in weiten Bereichen variieren. Besonders gute Ergebnisse werden jedoch erhalten, wenn ein Silan der allgemeinen Formel I

25



mit

30

n = 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2, vorzugsweise 1;

R¹ = C₁- bis C₃₀-Alkyl und/oder C₆- bis C₃₀-Aryl, insbesondere C₂- bis C₂₀-Alkyl und/oder C₆- bis C₂₀-Aryl, vorzugsweise C₃- bis C₂₀-Alkyl und/oder C₆- bis C₂₀-Aryl, bevorzugt C₄- bis C₁₅-Alkyl und/oder C₆- bis C₁₅-Aryl, besonders bevorzugt C₅- bis C₁₂-Alkyl und/oder C₆- bis C₁₂-Aryl, ganz besonders bevorzugt C₅- bis C₁₂-Alkyl;

R² = Halogenid, insbesondere Chlorid, Bromid und/oder Iodid, OX mit X = Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Polyether

40

und/oder Carbonsäurederivat,
insbesondere Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₈-Alkyl,
bevorzugt C₂- bis C₄-Alkyl;

5 verwendet wird.

Besonders gute Ergebnisse werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung erhalten, wenn das Hydrophobierungsmittel ausgewählt ist aus Organochlorsilanen, insbesondere Monoorganochlorsilanen, Diorganochlorsilanen, Triorganochlorsilanen,
10 Methoxyorganosilanen, insbesondere Trimethoxyorganosilanen, Dimethoxydiorganosilanen, Methoxytriorganosilanen, Ethoxyorganosilanen, insbesondere Triethoxyorganosilanen, Diethoxydiorganosilanen, Ethoxytriorganosilanen, Hexamethylendisilazan, Trimethylsilanol, Diphenylsilandiol, Phenyltriethoxysilan, Trimethylisopropenoxysilan und deren Mischungen. Durch den frühzeitigen Einsatz von
15 Hydrophobierungsmitteln, insbesondere Silanisierungsmitteln, vor der Gelbildung kann die sich ausbildende Netzwerkstruktur beeinflusst und die sich bildenden Porengrößen gesteuert werden. Zudem kann eine Elastizierung des Gelnetzwerkes durch den Einbau von mono- und difunktionalen Silanisierungsmitteln erreicht werden. Beides kann genutzt werden, einen anschließenden Lösemittelaustausch des
20 hergestellten Hydrogels zu beschleunigen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird es bevorzugt, wenn das Sol in Form von Tropfen in einem mit Druck beaufschlagte Vorrichtung eingebracht wird, insbesondere eingetropft und/oder eingedüst wird.

25 Durch die Einbringung in Tropfenform, beispielsweise durch Eintropfen oder Eindüsen in eine mit Druck beaufschlagte Vorrichtung, insbesondere einen Autoklaven, ist es möglich, Aerogele mit nahezu kreisförmigem Querschnitt zu synthetisieren. Je nach Einstellung der Tropfgeschwindigkeit bzw. der Eindüsbedingungen des
30 Sols in die Vorrichtung können nahezu sphärische und/oder zylinderförmige Partikel erhalten werden. Die Düse kann dabei beispielsweise in Form einer Schlitzdüse oder einer Kapillare ausgestaltet werden und das Sol durch eine Pumpe, insbesondere Hochdruckpumpe, in die Vorrichtung eingebracht werden.

35 Die Einbringung des Sols in Form von Tropfen in eine mit Druck beaufschlagte Vorrichtung ermöglicht es somit, nahezu sphärische Lyogelpartikel zu erhalten, welche auch im weiteren Prozess formstabil bleiben. Hierdurch sind kugelförmige Aerogele zugänglich, welche gegenüber dem Stand der Technik verbesserte mechanische

Eigenschaften aufweisen und dichtere Kugelpackungen bilden können, sich folglich besser als Wärmedämmmaterialien eignen, sowohl in loser Schüttung als auch beispielsweise zur Einarbeitung in Dämmputzsysteme.

- 5 Gemäß einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es vorgesehen, dass das Sol vor Anwendung eines Drucks von über 30 bar, insbesondere vor Einbringung in die mit Druck beaufschlagte Vorrichtung, vorgeliert wird. Unter einer Vorgelierung ist die Bildung größerer Netzwerkstrukturen und Aggregate zu verstehen, wobei jedoch noch kein durchgehendes räumliches Netzwerk erhalten wird. Auch das vorgelierte Sol ist immer noch fließfähig und kann beispielsweise in eine Vorrichtung eingetropt oder eingedüst werden.
- 10

- Wie zuvor beschrieben, liegt das Lyogel vorzugsweise in Form von Partikeln mit kreisförmigem Querschnitt, insbesondere in Form von sphärischen oder zylindrischen Partikeln vor.
- 15

Ein Verfahren zur Herstellung von Lyogel und nachfolgend auch Aerogelpartikeln mit kreisförmigem Querschnitt ist speziell für Silica-Aerogele bislang nicht bekannt.

- 20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es insbesondere durch die Einstellung der Bedingung, unter welcher das Sol in die mit Druck beaufschlagte Vorrichtung eingebracht wird, möglich, sowohl die Partikelgröße als auch die Partikelgrößenverteilung gezielt zu beeinflussen und einzustellen.

- 25 Wie zuvor bereits ausgeführt, sind mehrere Reaktorführungen möglich, um eine Gelierung der Präkursorsole zu erzielen.

- Vorzugsweise wird die Präkursorlösung bei Herstellung in einem mit Kohlendioxid gefüllten Hochdruckbehälter eindosiert. Idealerweise erfolgt die Eindosierung derart, dass sich eine Tropfenkette bzw. ein Gelstrang ausbildet. Die Präkursorlösung liegt bei Eintritt in den Hochdruckbehälter flüssig oder teilgeliiert vor und geliert vorzugsweise unmittelbar am Anschluss durch den Kontakt mit dem Kohlendioxid unter Bildung von Kohlensäure und eine entsprechende Änderung des pH-Werts vollständig. Das im entstehenden Gel enthaltene Lösungsmittel, wie z. B. Wasser oder Ethanol, wird dann insbesondere während der Lagerung des Gels im komprimierten Kohlendioxid gelöst, so dass ein trockenes Partikel, das Aerogel, erhalten werden kann.
- 30
- 35

Allgemein ist es möglich, durch eine gezielte Destabilisierung der Kieselsole und Kieselsäuren, insbesondere in einem Zweiprozessschritt, z. B. durch pH-Wert-Verschiebung oder Elektrolytzusatz, die Präkursorlösungen gezielt zur Gelbildung zu bringen. Zur Hydrogelbildung lassen sich Elektrolytzusätze, pH-Wert-Verschiebungen durch Säuren oder Basen und denaturierende Lösungsmittel wie Ethanol und Aceton einsetzen und somit die Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit der Silica-Sole oder Polykieselsäure beschleunigen. Die Polykondensationsfähigkeit der Kieselsäuren stellt hierbei den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Bildung eines formstabilen, dreidimensionalen Netzwerks dar. Es hat sich gezeigt, dass durch die Verwendung von Ethanol und Elektrolyten die gezielte Gelierung der Kieselsäure bzw. Kieselsole möglich ist. Organogele mit 66 Vol.-% Ethanolgehalt können synthetisiert werden. Diese zeichnen sich durch eine hohe Hydrolyse- und Kondensationsgeschwindigkeit sowie die Bildung eines formstabilen Organogelnetzwerks aus.

Untersuchungen zur Vertropfbarkeit von Präkursorlösungen zur Herstellung von Silica-Aerogelen zeigen, dass durch den Kontakt einer Präkursorlösung mit komprimiertem Kohlendioxid am Eintritt eines mit Kohlendioxid gefüllten Hochdruckbehälters eine Gelierung initiiert werden kann. Das Präkursorol bestehend aus einem Kieselol, Kieselsäurelösung und/oder Kieselsäuretetraethylester liegt am Eintritt in den Hochdruckbehälter flüssig oder teilgeliefert vor und geliert unmittelbar im Anschluss vollständig. Die Tröpfchengröße kann hierbei insbesondere durch gewählte Düsenöffnung und die Geliengeschwindigkeit gesteuert werden und liegt beim Einsatz einer 2 mm Düse typischerweise im Bereich zwischen 0,5 bis 5 mm. Durch die Auswahl einer kleineren Düse kann die Gelpartikelgröße weiter reduziert werden. Die sich ausbildenden Partikel weisen vorzugsweise eine Kugelform auf und behalten die Form auch bei den nachfolgenden Verfahrensschritten bei.

Zur Vor- bzw. Teilgelierung der Präkursorsole können insbesondere im Zweistoffzulauf Säuren oder Basen zu der jeweils basisch oder sauer stabilisierten Kieselsäure gegeben werden, wobei die Gelierzeiten über den resultierenden pH-Wert eingestellt werden kann. Die bevorzugte Möglichkeit stellt jedoch eine pH-Wert-Verschiebung durch das eingesetzte Trocknungsgas bzw. Prozessmedium dar. Bei verdichtetem CO₂ kann eine pH-Wert-Erniedrigung durch die Bildung von Kohlensäuren erfolgen, wie zuvor dargelegt, während eine pH-Wert-Erhöhung beispielsweise durch die Verwendung von Inertgasen, insbesondere Stickstoff und/oder Argon, in Kombination mit Ammoniak erfolgen kann.

Die Gelierung der Kieselsäure kann in analoger Weise, wie zuvor bei den Kieselsäuren beschrieben, erfolgen. Zusätzlich können die Kieselsole durch den Einsatz von Elektrolytzusätzen, beispielsweise mehrwertigen Metallsalzen und denaturierenden Lösungsmittel wie Ethanol oder Aceton, zur Gelbildung gebracht werden.

5

Kieselsäuretetraethylester wie beispielsweise Tetraethylorthosilikat (TEOS) und Tetramethylorthosilikat (TMOS) bieten – wie zuvor ausgeführt – die Möglichkeit zur Herstellung von Organogelen mit geringem Wassergehalt, was den nachfolgenden Lösemittelaustausch deutlich beschleunigt. Um die Gelierungsgeschwindigkeiten dieser Präkursorsole zu beschleunigen, kann eine Vorhydrolyse der Metallalkoholate erfolgen, die sowohl im sauren als auch basischen pH-Bereich durchgeführt werden kann, wobei die Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken im Säuren begünstigt ist.

15 Als Katalysatoren für die Vorkondensation können mineralische Säuren wie Salzsäure verwendet werden. Insbesondere kann die Vorkondensation durch den Einsatz von Katalysatoren, wie beispielsweise organischen Säuren, insbesondere Essigsäure, anorganischen Säuren, wie Salzsäure, oder auf Lewissäuren, wie beispielsweise Titantrabutanolat, beschleunigt werden. Eine Vorkondensation mit
20 Essigsäure bei pH-Werten von 3,5 bis 4,5 und stöchiometrischem Gehalt von Wasser zu Tetraethylorthosilikat von 2,5 bis 3,5 erzeugt innerhalb weniger Stunden Präkursorsole, die durch pH-Wert Verschiebungen und Wasserzugabe geliert werden können. Zusätzlich ist es möglich, bei diesen vorkondensierten Tetraethylorthosilikat-Lösungen bzw. -solen den pH-Wert in den basischen Bereich zu verschieben und so eine CO₂-induzierte Gelierung auszulösen, analog zur Gelierung
25 der Kieselsäure. Zudem ist eine Verträglichkeit von Kieselolen und insbesondere mit Kieselsäuren gegeben, so dass diese Lösungen gemischt eingesetzt werden können, welches die Gelbildungszeiten deutlich reduziert.

30 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die vorliegende Erfindung ein zuvor beschriebenes Verfahren, wobei

(a) in einem ersten Verfahrensschritt ein Sol, insbesondere eine Lösung oder Dispersion eines Präkursors, bereitgestellt wird, und
35

(b) in einem auf den ersten Verfahrensschritt (a) folgenden zweiten Verfahrensschritt das Sol in ein mit einem Druck von mehr als 30 bar beaufschlagte Vorrichtung eingebracht, insbesondere eingetropft oder eingedüst wird, wobei ein partikelförmiges Lyogel erhalten wird.

Auf diese spezielle Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens lassen sich sämtliche Vorteile und Besonderheiten sowie Merkmale, welche zuvor genannt wurden, gleichermaßen anwenden.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es darüber hinaus vorgesehen sein, dass nach der Bildung des Lyogels das Lyogel altern gelassen wird. Falls das Lyogel altern gelassen wird, so wird es bevorzugt, wenn das Lyogel für einen Zeitraum von 1 Minute bis 1 Stunde, insbesondere 2 bis 50 Minuten, vorzugsweise 3 bis 40 Minuten, bevorzugt 5 bis 35 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 20 Minuten, altern gelassen wird. Durch eine Alterung des Lyogels werden insbesondere die Gelstrukturen verfestigt, so dass sie im nachfolgenden Trocknungsprozess deutlich stabiler und widerstandsfähiger sind.

15

Bevorzugt wird die Alterung des Lyogels bei der Temperatur durchgeführt, bei welcher die Bildung des Lyogels erfolgt. In diesem Zusammenhang wird es bevorzugt, wenn die Alterung des Lyogels im Temperaturbereich von 50 bis 130 °C, insbesondere 60 bis 120 °C, vorzugsweise 80 bis 110 °C, durchgeführt wird.

20

Die Drücke, bei welchen der Alterungsprozess durchgeführt wird, können in weiten Bereichen variieren. Besonders bevorzugt wird es jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn die Alterung des Lyogels bei Drücken wie bei der Bildung des Lyogels durchgeführt werden. Durch den hohen Druck wird insbesondere in einer CO₂-Atmosphäre eine deutlich schnellere Gelbildung und Alterung des Lyogels erzielt.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es somit möglich, die üblicherweise mindestens 2 Stunden dauernde Alterungszeit eines Lyogels, insbesondere eines Hydrogels, auf unter 15 Minuten zu reduzieren.

30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es vorgesehen sein, dass nach der Bildung des Lyogels, insbesondere im Anschluss an Verfahrensschritt (b), ein Lösemittelaustausch vorgenommen wird, insbesondere in einem dritten Verfahrensschritt (c). Ein Lösemittelaustausch kann insbesondere notwendig sein, um eine nachfolgende Trocknung des Lyogels zu einem Aerogel zu erleichtern. Wasser ist im Trocknungsprozess durch Zufuhr thermischer Energie nur schwer aus dem üblicherweise hydrophilen Netzwerk, insbesondere SiO₂-Netzwerk des Lyogels zu entfernen. Dies gilt auch, wenn das Lyogel hydrophobiert wurde.

35

Insbesondere um den Wassergehalt der zuvor hergestellten Lyogele, insbesondere Hydro- oder Organogele, vor dem eigentlichen Trocknungsschritt zu erniedrigen, kann es nötig sein, die Gele einem Lösemittelaustausch zu unterziehen, indem die Partikel beispielsweise mit einem organischen Lösemittel überschichtet werden.

Die erzeugten und vorzugsweise mit kreisförmigem Querschnitt ausgestatteten Partikel, insbesondere Hydrogelpartikel, verfügen über einen Wassergehalt, der die Trocknung üblicherweise erschwert.

Es hat sich gezeigt, dass eine Wasserreduktion der Ausgangs-Kieselsäurelösung die Trocknungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom zugesetzten organischen Lösungsmittel deutlich beschleunigen.

In diesem Zusammenhang wird es bevorzugt, wenn zur Durchführung des Lösemittelaustausches das Lyogel mit einem flüssigen oder gasförmigen organischen Lösemittel in Kontakt gebracht wird.

Das organische Lösemittel kann dabei gasförmig in den Reaktionsraum eingebracht werden und verdrängt dann in den Poren des Lyogels eingelagertes Wasser oder andere dort eingelagerte organische Lösemittel. Gleichermäßen ist es auch möglich, dass das Lyogel mit dem flüssigen Lösemittel in Kontakt gebracht, insbesondere in diesem dispergiert oder mit diesem überschichtet wird, und so beispielsweise durch mehrfaches Überschichten mit Lösemitteln und Entfernen des Gemisches von Wasser und/oder organischen Lösemitteln ein weitgehender Lösemittelaustausch erreicht wird. Vorzugsweise ist das Lösemittel, mit welchem Lösemittelaustausch vorgenommen wird, in einem Trocknungsgas, insbesondere Kohlendioxid, löslich. Auf diese Weise ist es möglich, eine überkritische Trocknung mit Kohlendioxid deutlich schneller und schonender durchzuführen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird es auch bevorzugt, wenn durch den Lösemittelaustausch insbesondere der Wassergehalt des Lyogels auf einen Wert von weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 15 Gew.-%, bevorzugt weniger als 10 Gew.-%, bezogen auf das Lyogel, gesenkt wird. Durch eine Senkung des Anteils an insbesondere Wasser in dem Lyogel wird eine zielführende und schonende Trocknung mit Kohlendioxid im überkritischen Bereich möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es vorzugsweise vorgesehen, dass der Lösemittelaustausch, insbesondere das Inkontaktbringen des Lyogels mit dem Lösemittel, unter erhöhtem Druck vorgenommen wird. Durch einen Lösemittelaustausch unter erhöhtem Druck wird der Lösemittelaustausch deutlich beschleunigt, insbesondere können einer komprimierten und unter Druck stehenden Gasphase nur geringe Mengen an insbesondere gasförmigen organischen Lösemitteln beigemischt werden, welche dann trotzdem ausreichen, um Wasser oder andere Lösemittel aus den Poren des Lyogels zu verdrängen. Vorzugsweise wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung während des Lösemittelaustauschs entweder flüssiges Lösemittel bzw. ein Gemisch aus Wasser und organischem Lösemittel aus der Vorrichtung entfernt oder die mit Wasser verunreinigte Gasphase wird zumindest teilweise aus dem Reaktor entfernt und neues Lösemittel in gasförmigem Zustand in den Reaktor eingebracht, um einen möglichst vollständigen Lösemittelaustausch zu erhalten.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden besonders gute Ergebnisse erhalten, wenn der Lösemittelaustausch, insbesondere das Inkontaktbringen des Lyogels mit dem Lösemittel, bei Drücken von mehr als 30 bar, insbesondere mehr als 50 bar, vorzugsweise mehr als 70 bar, bevorzugt mehr als 100 bar, besonders bevorzugt mehr als 120 bar, durchgeführt wird.

Gleichermaßen ist es möglich, dass der Lösemittelaustausch, insbesondere das Inkontaktbringen des Lyogels mit dem Lösemittel, bei Drücken im Bereich von 30 bis 300 bar, insbesondere 50 bis 250 bar, vorzugsweise 70 bis 200 bar, bevorzugt 100 bis 180 bar, besonders bevorzugt 120 bis 170 bar, durchgeführt wird.

Was nun den Temperaturbereich anbelangt, mit welchem der Lösemittelaustausch durchgeführt wird, so hat es sich bewährt, wenn der Lösemittelaustausch bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn der Lösemittelaustausch, insbesondere das Inkontaktbringen des Lyogels mit dem Lösemittel, bei Temperaturen oberhalb von 50 °C, insbesondere oberhalb von 70 °C, vorzugsweise oberhalb von 90 °C, bevorzugt oberhalb von 100 °C, besonders bevorzugt oberhalb von 110 °C, durchgeführt wird. Durch eine hohe Temperatur wird speziell in Verbindung mit einem hohen Druck eine möglichst rascher und vollständiger Lösemittelaustausch erreicht.

In diesem Zusammenhang kann es gleichermaßen vorgesehen sein, dass der Lösemittelaustausch, insbesondere das Inkontaktbringen des Lyogels mit dem Löse-

mittel, bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 180 °C, insbesondere 70 bis 160 °C, vorzugsweise 90 bis 150 °C, bevorzugt 100 bis 140 °C, besonders bevorzugt 110 bis 130 °C, durchgeführt wird.

5 Was nun das organische Lösemittel anbelangt, so hat es sich bewährt, wenn das Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe der hydrophilen organischen Lösemittel, der hydrophoben organischen Lösemittel und deren Mischungen. Besonders bevorzugt wird es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn das organische Lösemittel in Kohlendioxid löslich ist.

10

Unter einem organischen Lösemittel ist dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Löse- oder Dispersionsmittel zu verstehen, welches organische Gruppe aufweist.

15

Was nun das organische Lösemittel anbelangt, so hat es sich bewährt, wenn das organische Lösemittel ausgewählt ist aus der Gruppe der von Gruppe von Alkoholen, Ethern, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, C₅- bis C₈-Alkanen und deren Mischungen. Besonders gute Ergebnisse werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung erhalten, wenn das organische Lösemittel ausgewählt ist aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylsulfoxid, *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Heptan, *cyclo*-Hexan und deren Mischungen. Mit den vorgenannten Lösemitteln lässt sich nicht nur ein Lösemittelaustausch und eine einfache nachfolgende Trocknung erzielen. Die Lösemittel eignen sich auch hervorragend, um das Lyogel mit Modifizierungsreagenzien in Kontakt zu bringen.

25

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es insbesondere vorgesehen sein, dass das organische Lösemittel gemeinsam mit einem Hydrophobierungsmittel, insbesondere einem Silanisierungsmittel, mit dem Lyogel in Kontakt gebracht wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es somit möglich, auch während des Lösemittelaustausches eine Hydrophobierung, insbesondere Silanisierung, des Lyogels vorzunehmen, um so nachfolgend eine einfache Trocknung und Überführung des Hydrogels in ein Aerogel zu ermöglichen. Um eine besonders wirksame Hydrophobierung, insbesondere Silanisierung, zu erreichen, ist es von Vorteil, wenn zu Beginn des Inkontaktbringens des organischen Lösemittels und des Hydrophobierungsmittels Lyogel der Wasseranteil des Lyogels mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 60 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 70 Gew.-% beträgt. Auf diese Weise ist eine schnelle Hydrolyse und Reaktion der reaktiven

30

35

Gruppen des Hydrophobierungsmittels, insbesondere des Silanisierungsmittels, gegeben.

Was nun die chemische Natur des Hydrophobierungsmittels anbelangt, so hat es sich bewährt, wenn das Hydrophobierungsmittel ausgewählt ist aus Organosilanen, insbesondere Monoorganosilanen, Diorganosilanen, Triorganosilanen, Silazanen, Silanolen, insbesondere, Monoorganosilanolen, Diorganosilanolen und deren Mischungen.

Wenn im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Silan als Hydrophobierungsmittel eingesetzt wird, so kann dessen chemische Natur in weiten Bereichen variieren. Besonders gute Ergebnisse werden jedoch erhalten, wenn ein Silan der allgemeinen Formel I



mit

$n = 1$ bis 3, insbesondere 1 oder 2, vorzugsweise 1;

$\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-bis C}_{30}\text{-Alkyl und/oder C}_6\text{-bis C}_{30}\text{-Aryl,}$
insbesondere $\text{C}_2\text{-bis C}_{20}\text{-Alkyl und/oder C}_6\text{-bis C}_{20}\text{-Aryl,}$
vorzugsweise $\text{C}_3\text{-bis C}_{20}\text{-Alkyl und/oder C}_6\text{-bis C}_{20}\text{-Aryl,}$
bevorzugt $\text{C}_4\text{-bis C}_{15}\text{-Alkyl und/oder C}_6\text{-bis C}_{15}\text{-Aryl,}$
besonders bevorzugt $\text{C}_5\text{-bis C}_{12}\text{-Alkyl und/oder C}_6\text{-bis C}_{12}\text{-Aryl,}$
ganz besonders bevorzugt $\text{C}_5\text{-bis C}_{12}\text{-Alkyl};$

$\text{R}^2 = \text{Halogenid, insbesondere Chlorid, Bromid und/oder Iodid,}$
 $\text{OX mit X = Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Polyether}$
und/oder Carbonsäurederivat,
insbesondere Alkyl, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-bis C}_8\text{-Alkyl,}$
bevorzugt $\text{C}_2\text{-bis C}_4\text{-Alkyl};$

verwendet wird.

Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn das Hydrophobierungsmittel ausgewählt ist aus Organochlorsilanen, insbesondere Monoorganochlorsilanen, Diorganochlorsilanen, Triorganochlorsilanen, Methoxyorganosilanen, insbesondere Trimethoxyorganosilanen, Dimethoxydiorganosilanen, Methoxytriorganosilanen, Ethoxyorganosilanen, insbesondere Triethoxyorganosilanen, Diethoxydiorganosilanen, Ethoxytriorganosilanen, Hexamethyldenisilazan, Trime-

thylsilanol, Diphenylsilandiol, Phenyltriethoxysilan, Trimethylisopropenoxysilan und deren Mischungen.

Die während des Lösemittelaustauschs bevorzugt eingesetzten Hydrophobierungsmittel entsprechen somit den Hydrophobierungsmitteln, welche auch bei der Hydrophobierung bzw. Silanisierung des Sols eingesetzt werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es besonders bevorzugt, wenn sowohl das Präkursorol mit einem Hydrophobierungsmittel, insbesondere einem Silanisierungsmittel, versetzt wird, als auch nach der Lyogelbildung eine weitere Hydrophobierung vorgenommen wird.

Durch die Hydrophobierung nach Bildung des Lyogels, insbesondere im Rahmen eines Lösemittelaustauschs oder als eigenständiger Verfahrensschritt, wird eine Hydrophobierung der Poren des Lyogels erzielt. Während des Lösemittelaustauschs kann eine Hydrophobierung der Poren, insbesondere eine Porensilanisierung, mit dem Einsatz weiterer Hydrophobierungsmittel, insbesondere Silanisierungsmittel erfolgen. Hierbei wurde insbesondere festgestellt, dass durch die Verwendung weiterer Hydrophobierungsmittel, wie z.B. Hexamethyldisilazan, ein benötigter Lösemittelaustauschschritt deutlich beschleunigt werden kann. Für eine erfolgreiche Silanisierung sollte der Restwassergehalt der Lyogele ausreichend hoch sein, vorzugsweise oberhalb von 50 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Lyogels.

Die pH-Werte der Lösungen oder Dispersion des Hydrophobierungsmittels, insbesondere der Silanisierungslösungen, können in Abhängigkeit der verwendeten Hydrophobierungsmittel, insbesondere der Silanisierungsmittel variieren. Beim Einsatz von Trimethylsilanol, Diphenylsilandiol, Hexamethyldisilazan und Hexamethyldisiloxan sowie weiterer Silanole oder Silanol bildender Substanzen haben sich pH-Werte größer 8 als vorteilhaft erwiesen. Als Silanisierungslösung können organische Lösungen wie unpolare Substanzen (Hexan), aprotische Lösemittel oder alkoholische Lösemittel, wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol oder dgl. eingesetzt werden, denen die zuvor genannten Hydrophobierungsmittel, insbesondere Silanisierungsmittel, zugesetzt werden. Die Lyogele können in der das Hydrophobierungsmittel enthaltenden Lösung oder Dispersion gebadet bzw. mit dieser übersichtet werden, wobei die Kontaktzeiten bei bis zu 30 Minuten liegen.

Alternativ können die Hydrophobierungsmittel, insbesondere Silanisierungsmittel auch in einer mit organischen Lösemittel gesättigten oder teilweise gesättigten ver-

5 dichten Phase, insbesondere dem Prozessmedium, vorzugsweise einer CO₂-Phase, eingesetzt werden, wobei die Phase sowohl eine unterkritische Gasphase als eine überkritische Phase sein kann. Als organische Lösemittel eignen sich sowohl unpolare Lösemittel, wie Hexan, aprotische Lösemittel, wie Dimethylsulfoxid, oder alkoholische Lösemittel, wie Ethanol. Die verwendeten Lösemittel können die Löslichkeit der Hydrophobierungsmittel, insbesondere der Silanisierungsmittel in der verdichteten CO₂-Phase verbessern. Bei ausreichender Löslichkeit der Hydrophobierungsmittel, insbesondere der Silanisierungsmittel im Prozessmedium, insbesondere im verdichteten CO₂, kann auf den Einsatz organischer Lösemittel verzichtet werden.

15 Im Rahmen des Lösemittelaustausches wird vorzugsweise ein CO₂-lösliches Lösemittel in das Verfahren eingebracht. Der Lösemittelaustausch erfolgt dann beispielsweise unter einem Druck von 80 bar und 120 °C. Bei dieser Verfahrensvariante reicht Einlösung des Lösemittels in die CO₂-Phase aus, um das Wasser aus den Poren zu verdrängen. Alternativ kann das insbesondere im Autoklaven lagern- de Gel mit flüssigen Lösemittel überschichtet werden. Dies erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von 160 bar und einer Temperatur von 120 °C.

20 Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es vorgesehen sein, dass der Lösemittelaustausch in mehreren Verfahrensstufen durchgeführt wird, insbesondere in 2 bis 15, vorzugsweise 3 bis 10, bevorzugt 3 bis 4, Verfahrensstufen. In diesem Zusammenhang kann es vorgesehen sein, dass das Lyogel mehrfach mit dem organischen Lösemittel in Kontakt gebracht wird. Vorzugsweise wird dabei vorgegeben, dass in jeder Verfahrensstufe zumindest ein Teil eines Gemisches aus Lösemittel und Wasser oder zu ersetzendem Lösemittel aus dem Reaktor entfernt wird und neues organisches Lösemittel eingebracht wird.

30 Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn durch den Lösemittelaustausch der Wassergehalt des Lyogels auf unter 20 Vol.-%, vorzugsweise unter 15 Vol.-%, bevorzugt unter 10 Vol.-%, bezogen auf das Gesamtvolumen an Löse- oder Dispersionsmitteln, gesenkt wird.

35 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann der Lösemittelaustausch durch den Einsatz von mit Wasser mischbaren Lösemitteln, wie beispielsweise Ethanol, Methanol, Isopropanol und Dimethylsulfoxid, erfolgen. Hierbei zeigt sich, dass der Restwassergehalt in den sphärischen Lyogelpartikeln vorzugsweise auf kleiner 10 Vol.-% gesenkt werden sollte, bevor eine nachgeschaltete Trocknung gestartet

wird. Alternativ und gleichermaßen bevorzugt können auch hydrophobe organische Lösemittel für diesen Prozessschritt eingesetzt werden, wie z. B. Hexan, Penthan oder Cyclohexan, welche bei einer ausreichenden Vorsilanisierung das in den Poren eingelagerte Wasser aus dem Lyogel verdrängen können. Der Lösemittelaustausch erfolgt vorzugsweise im verdichteten Kohlendioxid. Hierbei wird das Lösemittel in einem Reaktor, insbesondere in einem Autoklaven, unter Druck eindosiert. Überraschenderweise zeigt sich, dass ein Lösemittelaustausch auch dann erfolgreich durchgeführt werden kann, wenn das Lösemittel nicht in flüssiger Form mit den Gelpartikeln in Kontakt tritt. Es reicht vielmehr aus, wenn sich das Lösemittel im verdichteten CO₂ löst und so in das Gel eindringt und das Wasser aus den Poren verdrängt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Aeroegel wie zuvor beschrieben, wobei

- (a) in einem ersten Verfahrensschritt ein Sol, insbesondere eine Lösung oder Dispersion eines Präkursors, bereitgestellt wird,
- (b) in einem auf den ersten Verfahrensschritt (a) folgenden zweiten Verfahrensschritt das Sol in eine mit einem Druck von mehr als 30 bar beaufschlagte Vorrichtung eingebracht, insbesondere eingetropft oder eingedüst, wird, wobei ein partikelförmiges Lyogel erhalten wird, und
- (c) in einem auf den zweiten Verfahrensschritt (b) folgenden dritten Verfahrensschritt eine Lösemittelaustausch und/oder eine Hydrophobierung des Lyogels durchgeführt wird.

Der Lösemittelaustausch in Verfahrensschritt (c) kann dabei über einen Zeitraum von bis zu 50 Minuten, insbesondere bis zu 40 Minuten, insbesondere bis zu 30 Minuten erfolgen. Besonders bevorzugt ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn der Lösemittelaustausch über einen Zeitraum von 10 bis 50 Minuten, insbesondere 20 bis 40 Minuten, vorzugsweise 20 bis 30 Minuten, durchgeführt wird.

Für die zuvor beschriebene Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gelten alle zuvor genannten weiteren Ausführungsformen, Merkmale und Besonderheiten, welche zuvor genannt waren.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es üblicherweise vorgesehen, dass das Lyogel durch Entfernung des Löse- oder Dispersionsmittels in ein Aerogel überführt wird, insbesondere in einem nachfolgenden Verfahrensschritt (d).

5 In diesem Zusammenhang kann es vorgesehen sein, dass im Anschluss an einen Lösemittelaustausch und/oder eine Hydropobierung des Lyogels, insbesondere im Anschluss an Verfahrensschritt (c), das Lyogel in ein Aerogel überführt wird. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird es bevorzugt, wenn die Entfernung des Lösemittels unter erhöhtem Druck durchgeführt wird.

10

Im Allgemeinen ist es vorgesehen, dass zur Überführung des Lyogels in ein Aerogel das Lyogel mit einem Trocknungsmedium, insbesondere ein Trocknungsgas oder ein überkritisches Medium in Kontakt gebracht wird. Bevorzugt handelt es sich bei dem Trocknungsmedium um Kohlendioxid. In diesem Zusammenhang kann es
15 vorgesehen sein, dass das Lyogel kontinuierlich oder diskontinuierlich dem Trocknungsmedium, insbesondere dem Trocknungsgas oder dem überkritischen Medium, in Kontakt gebracht wird. Bei einem diskontinuierlichen Inkontaktbringen wird das Lyogel in einer Vorrichtung mit einer vorgegebenen Menge des Trocknungsmedium über einen vorgewählten Zeitraum in einer Vorrichtung in Kontakt gebracht.
20 Anschließend wird das mit Lösemittel verunreinigte Trocknungsmedium entfernt und gegebenenfalls gegen frisches Trocknungsmedium ausgetauscht bis der gewünschte Trocknungsgrad erreicht ist. Bei dem kontinuierlichen Inkontaktbringen des Lyogels mit dem Trocknungsmedium, auch kontinuierliche Trocknung genannt, wird das Lyogel in einer Vorrichtung von dem Trocknungsmediums überstrichen
25 oder durchströmt bis der gewünschte Trocknungsgrad erreicht ist.

Besonders gute Ergebnisse werden in diesem Zusammenhang erhalten, wenn die Entfernung des Lösemittels bei Drücken von mehr als 50 bar, insbesondere mehr als 60 bar, vorzugsweise mehr als 70 bar, bevorzugt mehr als 74 bar, durchgeführt wird. Gleichmaßen kann es vorgesehen sein, dass die Entfernung des Lösemittels im Bereich von 50 bis 180 bar, insbesondere 55 bis 160 bar, vorzugsweise 60 bis 140 bar, bevorzugt 70 bis 130 bar, besonders bevorzugt 74 bis 130 bar, durchgeführt wird.
30

35 Was nun die Temperaturen anbelangt, bei welchem die Entfernung des Lösemittels durchgeführt wird, so hat es sich bewährt, wenn diese bei erhöhten Temperaturen durchgeführt wird.

Üblicherweise wird die Entfernung des Lösemittels bei Temperaturen oberhalb von 50 °C, insbesondere oberhalb von 55 °C, vorzugsweise oberhalb von 60 °C, durchgeführt.

5 In diesem Zusammenhang kann es gleichermaßen vorgesehen sein, dass die Entfernung des Lösemittels bei Temperaturen im Bereich von 50 bis 160 °C, insbesondere 70 bis 160 °C, vorzugsweise 90 bis 150 °C, bevorzugt 100 bis 140 °C, besonders bevorzugt 110 bis 130 °C, durchgeführt wird.

10 Durch eine Entfernung des Lösemittels bei den vorgenannten Drücken und Temperaturen kann insbesondere durch eine überkritische Trocknung mittels CO₂ besonders rasch ein Aeorgel erhalten werden. Üblicherweise ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen, dass das Lösemittel innerhalb von 10 bis 50 Minuten, vorzugsweise 20 bis 30 Minuten, aus dem Lyogel entfernt wird.

15 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist vorzugsweise ein Verfahren zur Herstellung eines Aerogels wie zuvor beschrieben, wobei

- 20 (a) in einem ersten Verfahrensschritt ein Sol, insbesondere eine Lösung oder Dispersion eines Präkursors, bereitgestellt wird,
- (b) in einem auf den ersten Verfahrensschritt (a) folgenden zweiten Verfahrensschritt das Sol in eine mit einem Druck von mehr als 30 bar beaufschlagte Vorrichtung eingebracht, insbesondere eingetropft oder eingedüst, wird, wobei ein partikelförmiges Lyogel erhalten wird,
- 25 (c) gegebenenfalls in einem auf den zweiten Verfahrensschritt (b) folgenden dritten Verfahrensschritt ein Lösemittelaustausch und/oder eine Hydrophobierung des Lyogels durchgeführt wird, und
- 30 (d) in einem nachfolgenden Verfahrensschritt (d) das Lyogel durch Entfernung des Löse- oder Dispersionsmittels in ein Aerogel überführt wird.

35 Auf diese besondere und bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung lassen sich sämtliche zuvor genannten Verfahrensmerkmale und Ausführungsformen, insbesondere auch Vorteile und Besonderheiten, ohne Einschränkung lesen.

Was nun die Gesamtdauer des zuvor beschriebenen Verfahrens anbelangt, so wird das erfindungsgemäße Verfahren üblicherweise mit einer Gesamtdauer über die

Verfahrensschritte (a) bis (d) unter Verwirklichung des Verfahrensschrittes (c) in einem Zeitraum von 1 bis 2 Stunden, vorzugsweise 1 bis 1,5 Stunden, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei entweder als Eintopfsynthese bzw.
5 -verfahren durchgeführt werden, d. h. in einem Autoklaven. Gleichmaßen ist es jedoch auch möglich, dass die einzelnen Schritte in mehreren hintereinandergeschalteten Vorrichtungen, insbesondere Autoklaven durchgeführt werden. Besonders bevorzugt ist es jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung, wenn sämtliche Verfahrensschritte unter erhöhtem Druck, insbesondere in einer CO₂-
10 Atmosphäre, durchgeführt werden.

Die Trocknung der Partikel erfolgt vorzugsweise in überkritischem CO₂. Die Trocknungszeit der von erhaltenen sphärischen Gelpartikeln mit einer Größe von 0,5 bis 5 mm kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Hydrophobierung der
15 Lyogele auf 10 bis 30 Minuten gesenkt werden.

Insbesondere durch eine Einspeisung von komprimiertem Kohlendioxid als Trocknungsmedium kann der Gasstrom zur gezielten kontinuierlichen Trocknung der Organogele genutzt, und eine einstufige Aerogelpartikelerzeugung, d. h. in einem Reaktorgefäß bzw. Reaktor, sichergestellt werden.
20

Durch die kugelige Partikelform und die typischen Partikeldurchmesser zwischen 0,5 und 5 mm kann die überkritische Trocknung in einem Zeitfenster von bis zu 30 Minuten durchgeführt werden bei einem Druck von 120 bar und einer Temperatur
25 von 60 bis 120 °C.

Es zeigen die Figurendarstellungen gemäß

Fig.1 einen Querschnitt einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung
30 des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Fig. 2 Sorptionsisothermen des kommerziell erhältlichen Aerogels P300 und des erfindungsgemäßen hydrophobierten Aerogels H-8.

35 Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem **zweiten** Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Aerogel, insbesondere nach den zuvor beschriebenen Verfahren erhältlich, wobei das Aerogel in Form von Partikeln mit insbesondere im Wesentlichen kreisförmigem Querschnitt vorliegt.

Wie zuvor bereits dargelegt, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Aerogele durch einen insbesondere kreisförmigen Querschnitt aus, wodurch zum einen die mechanische Belastbarkeit und zum anderen die Fähigkeit zur Bildung dichter Kugelpackungen deutlich erhöht wird.

5

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es üblicherweise vorgesehen, dass die Aerogelpartikel sphärisch oder zylindrisch sind.

10

Die erfindungsgemäßen Aerogele bieten aufgrund ihrer Form Vorteile bei der Verarbeitung. So lassen sich die sphärischen Aerogele deutlich besser in Pulvermischungen einmischen. Aufgrund ihrer verbesserten Fließfähigkeit, höheren Festigkeiten bei uniaxialer Druckbelastung und höherer Packungsdichte gegenüber konventionellen Aerogelpulvern, welche auf unförmigen oder kubischen Partikeln basieren, lassen sich die erfindungsgemäßen, vorzugsweise sphärischen, Aerogele bevorzugt in Pulverschüttungen oder Pulvermischungen, wie Wärmedämmputzen einsetzen.

15

20

Was nun die Partikelgröße der Aerogelpartikel anbelangt, so können diese naturgemäß in weiten Bereichen variieren. Es hat sich jedoch bewährt, wenn das Aerogel Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 10 mm, insbesondere 0,2 bis 8 mm, vorzugsweise 0,3 bis 7 mm, bevorzugt 0,5 bis 5 mm, aufweist.

25

Gleichermaßen kann es im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen sein, dass die Aerogelpartikel eine monodisperse Teilchengrößenverteilung aufweisen.

30

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung jedoch auch möglich, dass die Aerogelpartikel eine polydisperse Teilchengrößenverteilung aufweisen. Die Teilchengrößenverteilung kann insbesondere gezielt über eine Variation der Eindüs- oder Eintropfbedingungen in den Reaktor gesteuert werden.

35

Bei den erfindungsgemäßen Aerogelpartikeln handelt es sich um hochporöse Feststoffe. Üblicherweise weist das Aerogel eine Porosität von über 94 %, insbesondere von über 95 %, vorzugsweise von über 96 %, auf.

Gleichermaßen kann es vorgesehen sein, dass das Aerogel eine Porosität von 94 bis 99,5 %, insbesondere 95 bis 99 %, vorzugsweise 96 bis 98 %, aufweist.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Aerogele hohe innere Oberflächen auf. So kann es vorgesehen sein, dass das Aerogel eine BET-Oberfläche von mindestens 500 m²/g, insbesondere 600 m²/g, vorzugsweise 650 m²/g, bevorzugt 700 m²/g, besonders bevorzugt 800 m²/g, aufweist.

5

Gleichmaßen kann es vorgesehen sein, dass das Aerogel eine BET-Oberfläche im Bereich von 500 bis 1.000 m²/g, insbesondere 600 bis 1.050 m²/g, vorzugsweise 650 bis 1.000 m²/g, bevorzugt 700 bis 950 m²/g, besonders bevorzugt 800 bis 900 m²/g, aufweist.

10

Was nun die Wärmeleitfähigkeit des Aerogels anbelangt, so kann diese in weiten Bereichen variieren. Üblicherweise weist das Aerogel jedoch im Rahmen der vorliegenden Erfindung sehr niedrige Wärmeleitfähigkeiten auf. Besonders gute Ergebnisse werden erhalten, wenn das Aerogel eine Wärmeleitfähigkeit von höchstens 0,025 W/mK, insbesondere höchstens 0,022 W/mK, vorzugsweise 0,020 W/mK, bevorzugt 0,019 W/mK, aufweist.

15

Üblicherweise weist das Aerogel eine Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 0,012 bis 0,025 W/mK, insbesondere 0,013 bis 0,022 W/mK, vorzugsweise 0,014 bis 0,020 W/mK, bevorzugt 0,015 bis 0,019 W/mK, auf.

20

Darüber hinaus kann es im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgesehen sein, dass das Aerogel eine Dichte im Bereich von 0,01 bis 0,60 g/cm³, insbesondere 0,11 bis 0,55 g/cm³, vorzugsweise 0,12 bis 0,50 g/cm³, bevorzugt 0,13 bis 0,50 g/cm³, aufweist.

25

Für weitergehende Einzelheiten zu dem erfindungsgemäßen Aerogel kann auf die obigen Ausführungen zu dem erfindungsgemäßen Verfahren verwiesen werden, welche im Bezug auf das erfindungsgemäße Aerogel entsprechend gelten.

30

Wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem **dritten** Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des zuvor beschriebenen Aerogels zu Isolationszwecken, insbesondere zur Schallisolierung, elektrischen Isolierung oder Wärmeisolierung, insbesondere zur Wärmedämmung.

35

Für weitergehende Einzelheiten zu der erfindungsgemäßen Verwendung kann auf die Ausführungen zu den weiteren Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche im Bezug auf die erfindungsgemäße Verwendung entsprechend gelten.

Wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung gemäß einem **vierten** Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines Aerogels, wie zuvor beschrieben, zu Dämmzwecken, insbesondere als oder in Wärmedämmungen.
5

In diesem Zusammenhang kann es vorgesehen sein, dass das Aerogel in loser Schüttung, in einer Pulvermischung oder einer Dämmmasse, beispielsweise einem Dämmputz, eingesetzt wird.
10

Für weitergehende Einzelheiten zu der erfindungsgemäßen Verwendung kann auf die obigen Ausführungen zu den weiteren Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche im Bezug auf die erfindungsgemäße Verwendung entsprechend gelten.

Wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem **fünften** Aspekt der vorliegenden Erfindung – ist eine Vorrichtung zur Herstellung von Aerogel unter Druck, wobei die Vorrichtung
15

- a) mindestens einen mit Druck beaufschlagbaren Reaktor,
20
- (b) mindestens eine an dem Reaktor angeordnete Einlassöffnung, insbesondere eine Düse, zur Einbringung von Fluiden, insbesondere Flüssigkeiten, in den Reaktor, und
- 25 (c) mindestens eine an dem Reaktor angeordnete Auslassöffnung, insbesondere eine Schleuse, zur Entfernung von Flüssigkeiten oder Feststoffen aus dem Reaktor aufweist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann es insbesondere vorgesehen sein, dass über mindestens eine Einlassöffnung ein Sol zur Herstellung eines Lyogels in den Reaktor eingetropft oder eingedüst wird. Vorzugsweise weist der Reaktor jedoch mehrere Einlassöffnungen zur Einbringung von Fluiden, insbesondere Flüssigkeiten, auf, nämlich mindestens eine Düse zur Einbringung des Sols in den Reaktor sowie mindestens eine Düse zur Einbringung weiterer Lösemittel.
30

Die Auslassöffnung des Reaktors ist vorzugsweise in Form einer Schleuse ausgebildet, um das Lyogel oder Aerogel schnell aus dem Reaktor entfernen zu können oder auch um einen mehrfachen Lösemittelaustausch durch Überschichten und
35

anschließendes Ablassen des verunreinigten Lösemittels aus dem Reaktor zu gewährleisten.

5 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es vorgesehen, dass die Vorrichtung mindestens eine an dem Reaktor angeordnete Ein- und/oder Auslassöffnung zur Einbringung und/oder Entfernung von Gasen in und/oder aus dem Reaktor aufweist.

10 Vorzugsweise wird der Druck in dem Reaktor über die Stoffmengen, insbesondere in der Gasphase und/oder einer überkritischen Phase und/oder die Temperatur reguliert. Eine Druckregulierung kann beispielsweise derart erfolgen, dass Gas in den Reaktor eingebracht oder aus diesem entfernt wird.

15 Darüber hinaus ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung üblicherweise vorgesehen, dass die Vorrichtung eine Einrichtung zur Temperaturregulierung aufweist. Auch über eine Temperaturregulierung können die Prozesse in dem Reaktor und somit in der Vorrichtung insgesamt gezielt beeinflusst und gesteuert werden. Dabei ist es insbesondere möglich, dass der Reaktor beheizt oder gekühlt wird.

20 Üblicherweise besitzt die Vorrichtung auch eine Steuerungseinrichtung, insbesondere zur Steuerung des Drucks und/oder der Temperatur im Reaktor.

25 Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann entweder einen Reaktor aufweisen oder jedoch auch mehrere, insbesondere nacheinander folgende und/oder miteinander verbundene Reaktoren aufweisen, so dass die einzelnen Verfahrensschritte des erfindungsgemäßen Verfahrens jeweils in getrennten Reaktoren durchgeführt werden. Auf diese Weise kann eine kontinuierliche Aerogelproduktion erfolgen.

30 Für weitergehende Einzelheiten zu der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann auf die obigen Ausführungen zu den weiteren Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche im Bezug auf die erfindungsgemäße Vorrichtung entsprechend gelten.

35 Schließlich ist wiederum weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung – gemäß einem **sechsten** Aspekt der vorliegenden Erfindung – ein Verfahren zur Herstellung eines Lyogels mittels eines Sol-Gel-Verfahrens, wobei die Bildung des Lyogels zumindest teilweise unter einem Druck von mehr als 30 bar durchgeführt wird.

Im Hinblick auf die Herstellung des Lyogels gelten sämtliche Vorteile, Besonderheiten und Ausführungsformen, welche zuvor im Rahmen des Verfahrens zur Herstellung eines Aerogels in Bezug auf das Lyogel genannt wurden entsprechend.

- 5 Für weitergehende Einzelheiten zu dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines Lyogels kann auf die obigen Ausführungen zu den weiteren Erfindungsaspekten verwiesen werden, welche im Bezug auf das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Lyogels entsprechend gelten.

10

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend in nicht beschränkender Weise und exemplarisch anhand der Figurendarstellungen sowie der Ausführungsbeispiele in beispielhafter und nicht beschränkender Weise verdeutlicht.

15

Es zeigt Fig. 1 schematisch eine erfindungsgemäße Vorrichtung 1 mit einem Reaktor 2. Der Reaktor 2 weist mehrere Einlassöffnungen, insbesondere Düsen 3, 4, 5 zum Einlass von Flüssigkeiten und/oder Gasen auf und besitzt eine Auslassöffnung 6 zur Entfernung von Stoffen aus dem Reaktor 2, wie beispielsweise Aerogelen bzw. Lyogelen oder flüssigen Lösemitteln.

20

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Präkursorlösung 7 bereitgestellt, welche in einem Behältnis 8 vorgelegt wird und mittels der Einlassöffnung 7, insbesondere einer Düse, in den Reaktor 2 eingebracht bzw. eingedüst wird. Bei der Präkursorlösung 7 handelt es sich insbesondere um eine wässrige Lösung einer Kieselsäure, eines Kieselols oder eines Silanhydrolysats, welche einen pH-Wert im basischen Bereich, vorzugsweise zwischen 8,5 und 10, aufweist.

25

Der Reaktor 2 weist vorzugsweise eine Atmosphäre 9 aus überkritischen CO₂, insbesondere mit einem Druck von 80 bis 120 bar und einer Temperatur von 120 °C, auf. Hierdurch bildet sich aus dem Sol unmittelbar ein nahezu sphärisches und formstabiles Lyogel 10. Die Lyogelpartikel 10 sammeln sich auf dem Boden des Reaktors 2 und können entweder aus dem Reaktor 2 entfernt oder im Reaktor weiterverarbeitet werden. Vorzugsweise wird nach Bildung des Lyogels 10 ein Lösemittelaustausch unter gleichzeitiger Hydrophobierung des Lyogels 10 mittels eines geeigneten organischen Lösungsmittels sowie eines Hydrophobierungsmittels, insbesondere eines Silanisierungsmittels, vorgenommen. Lösemittel und Hydrophobierungsmittel werden über die Einlassöffnung 5 in den Reaktor 2 eingebracht. Hierbei wird es bevorzugt, wenn das organische Lösemittel im CO₂ löslich ist, um

30

35

eine umschließende überkritische Trocknung mit CO₂ zu ermöglichen. Über die Einlassöffnung 5 können Gase, wie beispielsweise CO₂, in den Reaktor eingebracht und gegebenenfalls auch wieder entfernt werden. Nach erfolgtem Lösemittelaustausch wird das Lyogel 10 getrocknet bzw. insbesondere indem zuerst das
5 Lösemittel durch die Auslassöffnung 6 abgelassen wird und anschließend eine überkritische Trocknung des Lyogels mittels CO₂ durchgeführt wird, so dass ein Aerogel erhalten wird.

Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen in nicht beschränkender Weise erläutert:
10

Ausführungsbeispiele

Silica-Aerogele werden aus Kieselsäuren hergestellt und auf Ihre Eigenschaften hin untersucht:

5

1. Herstellung der Aerogele

Herstellung des Eduktes:

10

Die Herstellung der Kieselsäure erfolgt aus Natronwasserglas mittels Ionentauscher. Der Feststoffgehalt wird auf 5 bis 10 Gew.-% eingestellt, bevorzugt 7 bis 8 Gew. %. Zur Lagerung der Kieselsäure kann diese mittels HCl auf einen pH-Wert von 1-2 stabilisiert werden. Der pH-Wert der Kieselsäure wird wenige Minuten vor der Verwendung dann mittels Zugabe von NH_3 auf einen pH von 8,5 bis 10,5 eingestellt.

15

Verfahrensbeschreibung:

Die hergestellte Kieselsäure wird mittels einer Hochdruckpumpe in einen mit CO_2 -Druck beaufschlagten Behälter eingetropt. In Abhängigkeit von der gewählten Kapillare entstehen Tropfen mit einem Durchmesser von 2 bis 6 mm. Der Druck innerhalb des Behälters kann für die Gelierung zwischen 30 bar und 300 bar variiert werden, bei einer Mindesttemperatur von 60 °C. Die Gelierung erfolgt unmittelbar beim Eintritt der Kieselsäure in den Druckbehälter durch die Änderung des pH-Werts durch das in das Wasser eindiffundierende CO_2 .

20

Die Hydrogelpartikel in sphärischer Form sammeln sich am Behälterboden. Das in den Hydrogelen befindliche Wasser stört den Trocknungsprozess und muss daher gegen ein geeignetes CO_2 -lösliches Lösemittel ausgetauscht werden. Hierzu wird der Druck vorzugsweise im überkritischen Bereich eingestellt, beispielsweise auf 140 bar, und Ethanol mit 5 % Hexamethyldizisilazan (HDMZ) in den Behälter eindosiert. Dies führt zunächst zur Ausbildung einer flüssigen Ethanolphase am Behälterboden sowie einer mit Ethanol gesättigten CO_2 -Phase. Es hat sich gezeigt, dass sowohl eine Überlagerung der Gele mit dem flüssigen Ethanol-HDMZ-Gemisch als auch der ausschließliche Kontakt der Gele mit der mit Ethanol gesättigten Gasphase zu einem hinreichenden Lösungsmitteltausch führt. Die zeitgleiche Zugabe von HDMZ führt zu einer Hydrophobierung der Gele. Nach einer Verweilzeit von 30 Mi-

25

30

35

nuten wird das flüssige Ethanol aus dem Behälter abgelassen. Es folgen zwei weitere Zyklen der Zugabe von Ethanol in den Behälter mit dem Ziel, die CO₂-Phase mit Ethanol zu sättigen. Nach jeweils 20 Minuten erfolgt ein Austausch der gesättigten Gasphase sowie der flüssigen Ethanolphase. Als besonders vorteilhaft hat sich
5 gezeigt, dass der erste Lösemittelaustausch derart ausgeführt wird, dass die Gele mit der flüssigen Ethanolphase überschichtet werden.

Nach Ende des Lösemitteltausches unter Druck enthalten die Gele weniger als 5 % Wasser und können überkritisch getrocknet werden. Hierzu wird der Druck in der
10 Kolonne vorzugsweise für 45 Minuten zwischen 100 bis 160 bar, vorzugsweise 120 bar und 160 bar, variiert, bei einer Behältertemperatur von 80 °C bis 120 °C. Die überkritische Trocknung kann dabei entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bei der diskontinuierlichen wird das Gel mit einer definierten Menge des Trocknungsmediums, insbesondere Kohlendioxid, in der Kolonne in Kontakt
15 gebracht und nach einer einstellbaren Verweilzeit das mit Lösemittel angereicherte Trocknungsmediums teilweise oder vollständig aus der Kolonne entfernt und durch frisches Trocknungsmedium ersetzt wird, wobei der Vorgang sooft wiederholt wird, bis der gewünschte Trocknungsgrad erreicht ist. Alternativ kann die Kolonne bei der kontinuierlichen Trocknung auch kontinuierlich mit dem Trocknungsmedium,
20 insbesondere Kohlendioxid, durchspült werden. Bei der kontinuierlichen Trocknung kann der Druck entweder konstant gehalten werden oder variiert werden, insbesondere periodisch variiert werden. Nach Beendigung des Trocknungsschrittes können trockenen sphärische Aerogele entnommen werden.

25 **2. Eigenschaften der Aerogele**

Mittels Untersuchung des Lösemitteltausches in Hydrogelen unter Verwendung von verdichtetem Kohlendioxid, wird der Einfluss von Silanisierungsmitteln und dessen Zeitpunkt der Zugabe während des Herstellungsprozesses untersucht.

30 Hierbei zeigt sich, dass die Zugabe von Silanisierungsmitteln vor der Gelbildung positive Effekte auf die sich ausbildende Gelmatrix aufweist. Das Silanisierungsmittel wird in das sich ausbildende Si-O-Netzwerk eingebaut. Dies führt zu einer Teil-elastifizierung des Netzwerkes, was sich in kleineren Porenradien und einem beschleunigten Lösungsmittelaustausch und geringerer Schrumpfung widerspiegelt.
35

Zur Beurteilung des Hydrophobierungsgrads werden die hergestellten Aerogelproben in flüssigem Wasser und 98 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert.

Im Ergebnis zeigt sich, dass eine Vorsilanisierung zwar vorteilhaft für den Struktur-
 aufbau, aber oftmals nicht ausreichend für eine vollständige Silanisierung ist. Durch
 eine Nachsilanisierung während des Trocknungsprozesses, werden über eine La-
 5 gerdauer von 4 Wochen in Wasser nur geringe Mengen an Feuchtigkeit in den Po-
 ren der Aerogele aufgenommen.

Tabelle 1: Übersicht der Ergebnisse aus der Stickstoffadsorption BET

Proben	Porosität [%]	BET Oberflä- che [m ² /g]	Mittlerer Poren- radius [nm]	Bemerkung
ENOVA 3110	93,78	696,3	13	Referenz
ENOVA P-300	94,80	754,6	19	Referenz
Aerogel A-1	96,45	707,8	29	Unsilanisiert
Aerogel A-6	95,79	802,2	24	Vorsilanisiert
Aerogel A-7	94,95	866,7	24	Vorsilanisiert
Aerogel A-8	96,04	728,7	23	Vorsilanisiert
Aerogel H-6	97,07	705,5	18	Vorsilanisiert + Nachsilanisiert
Aerogel H-7	96,63	673,1	15	Vorsilanisiert + Nachsilanisiert
Aerogel H-8	97,23	656,3	21	Vorsilanisiert + Nachsilanisiert

Bei den Proben A5 bis A8 erfolgt eine Vorsilanisierung mittels Hexadimethyldisilazan bei pH-Werten von 7,0, im Gegensatz dazu werden die Proben H-5 bis H-8 vor- und nachsilanisiert. Im Ergebnis lässt sich der mittlere Porenradius zwischen 30 und 15 nm variieren. Die Schrumpfung durch die erfolgte Trocknung konnte bei den Proben mit Vor- und Nachsilanisierung verringert werden. Zudem weist die H-8 die geringste Schrumpfung und die höchste Porosität auf.

Wärmeleitfähigkeit

Zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wird ein Gerät von C3 Prozess und Analysetechnik GmbH vom Typ Hot Disk mit einer Empfindlichkeit bis zu $0,005 \text{ W / m}^2\text{K}$ eingesetzt. Der Hot Disk Sensor besteht hierbei aus einer Nickel-Doppelspirale, die sowohl als Heizquelle als auch zur Messung des Temperaturanstiegs während der Messung dient.

Tabelle 2: Übersicht der Ergebnisse aus Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Proben	Wärmeleitfähigkeit gemessen [$\text{W/m}^2\text{K}$]	Wärmeleitfähigkeit berechnet [$\text{W/m}^2\text{K}$]
Aerogel UMSICHT	0,019 bis 0,032	0,0169

Porenvolumen und Dichte

Zur Bestimmung der Dichte und des Porenvolumens wurden Untersuchungen mittels Quecksilber- porosimetrie durchgeführt. Hierbei wird die Probe mit bis zu 400 MPa Druck beaufschlagt, was die Probe zerstört, dadurch aber auch eine vollständige Detektion des inneren Porenvolumens ermöglicht.

Tabelle 3: Übersicht der Ergebnisse aus Quecksilber- porosimetrie

Proben	Dichte [g/cm ³]	Porosität [%]	Mittlerer Porenradius [nm]	Bemerkung
ENOVA 3110	0,147	94,3	76	Referenz
ENOVA P-300	0,142	95,1	75	Referenz
Aerogel 160222	0,133 - 0,149	91,2 - 97,3	68 - 111	

Als Referenz wird das kommerziell erhältliche, unterkritisch getrocknete und hydrophobierte Aerogel Enova P300 (Cabot Corporation), welches weist laut Datenblatt eine mittlere Dichte von 150 kg/m³ aufweist, sowie das Aerogel Enova 3110 (Cabot Corporation) verwendet.

Die Messwerte der analog durchgeführten Sorptionsmessung sind zusammen mit dem hydrophobierten Aerogel H-8 in Figur 2F dargestellt. Beide Aerogele weisen einen ähnlichen Verlauf der Isothermen auf. Dabei wird ebenfalls kein konstanter Wert des adsorbierten Volumens erreicht. Dieses Verhalten zeigt, dass auch im P300 Poren enthalten sind, die nicht durch die Sorptionsmessung und die Auswertung nach BET oder BJH erfasst werden. Zusätzlich weist das P300 eine zu niedrigeren Drücken erweiterte Hysterese auf, welche durch eine verstärkte Hemmung der Desorption des Stickstoffs verursacht wird.

Tabelle 4: Abgeleitete Eigenschaften aus den Sorptionsisothermen des kommerziellen Aerogels P300 und der Probe H-8

Probe	S_{BET} in m ² /g	$V_{P,Sorption}$ in cm ³ /g	$d_{P,Geo}$ in nm	$d_{P,BET}$ in nm	$d_{P,BJH,A}$ in nm	$d_{P,BJH,D}$ in nm
P300	754,6	3,61	37	19	25	8
H-8	656,3	3,38	97	20,6	40	10

Bezugszeichenliste:

	1	Vorrichtung	
	2	Reaktor	
5	3	Einlassöffnung	15
	4.	Einlassöffnung	
	5.	Einlassöffnung	
	6.	Auslassöffnung	
	7.	Präkursorlösung	
10	8.	Behältnis	20
	9.	Kohlendioxidatmosphäre	
	10.	Lyogelpartikel	

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Silica-Aerogels mittels eines Sol-Gel-Verfahrens, wobei zunächst aus einem Sol ein Lyogel hergestellt und das
5 Lyogel anschließend in ein Aerogel überführt wird,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Bildung des Lyogels zumindest teilweise unter einem Druck von
10 mehr als 30 bar durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bildung des Lyogels in einem verdichteten Gas oder einem überkritischen Stoff oder Stoffgemisch durchgeführt wird.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
dass der Druck mehr als 40 bar, insbesondere mehr als 50 bar, vorzugsweise mehr als 60 bar, bevorzugt mehr als 70 bar, besonders bevorzugt mehr als
20 74 bar, beträgt und/oder
dass die Herstellung des Lyogels bei Temperaturen oberhalb von 50 °C, insbesondere 60 °C, vorzugsweise 70 °C, bevorzugt 80 °C, durchgeführt wird.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Überführung des Lyogels in ein Aerogel bei einem Druck von mehr als 50 bar vorgenommen wird.
5. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
30 net, dass das Sol eine Lösung oder Dispersion eines Präkursors ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Präkursor ausgewählt ist aus Kieselsäuren, insbesondere kolloidaler Kieselsäure, Kiesel-solen, Silanen, Silikasolen, vorzugsweise Tetraalkoxysilanen, Siloxanen
35 und deren Mischungen.
7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sol ein Hydrophobierungsmittel, insbesondere ein Silanisierungs-mittel, enthält.

8. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Sol in Form von Tropfen in eine mit Druck beaufschlagte Vorrichtung eingebracht wird, insbesondere eingetropt und/oder eingedüst wird.
- 5 9. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Bildung des Lyogels ein Lösemittelaustausch vorgenommen wird.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Lösemittelaustausch, insbesondere ein Inkontaktbringen des Lyogels mit einem organischen Lösemittel, unter erhöhtem Druck vorgenommen wird.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösemittel gemeinsam mit einem Hydrophobierungsmittel, insbesondere einem Silanisierungsmittel, mit dem Lyogel in Kontakt gebracht wird.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an einen Lösemittelaustausch und/oder eine Hydrophobierung des Lyogels, insbesondere im Anschluss an Verfahrensschritt (c), das Lyogel in ein Aerogel überführt wird.
- 25 13. Aerogel, insbesondere erhältlich nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Aerogel in Form von Partikeln mit insbesondere zumindest im Wesentlichen kreisförmigen Querschnitt vorliegt.
- 30 14. Aerogel nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Aerogelpartikel sphärisch oder zylinderförmig sind.
- 35 15. Aerogel nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Aerogel Partikelgrößen im Bereich von 0,1 bis 10 mm, insbesondere 0,2 bis 8 mm, vorzugsweise 0,3 bis 7 mm, bevorzugt 0,5 bis 5 mm, aufweist.
16. Verwendung eines Aerogels nach einem der Ansprüche 13 bis 15 zu Isolationszwecken, insbesondere zur Schallisolierung, elektrischen Isolierung oder Wärmeisolierung, insbesondere zur Wärmedämmung, oder als Trägermaterial, als Absorptionsmittel oder als Adsorptionsmittel.

17. Verwendung eines Aerogels nach einem der Ansprüche 13 bis 15 zu Dämmzwecken, insbesondere als oder in Wärmedämmungen.
- 5 18. Vorrichtung (1) zur Herstellung von Aerogel unter Druck,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Vorrichtung (1)
- 10 (a) mindestens einen mit Druck beaufschlagbaren Reaktor (2),
(b) mindestens eine an dem Reaktor (2) angeordnete Einlassöffnung (3),
insbesondere eine Düse, zur Einbringung von Fluiden, insbesondere
Flüssigkeiten, in den Reaktor, und
- 15 (c) mindestens eine an dem Reaktor (2) angeordnete Auslassöffnung (4),
insbesondere eine Schleuse, zur Entfernung von Flüssigkeiten oder
Feststoffen aus dem Reaktor aufweist.
- 20 19. Verfahren zur Herstellung eines Silica-Lyogels mittels eines Sol-Gel-
Verfahrens,
dadurch gekennzeichnet,
- 25 dass die Bildung des Lyogels zumindest teilweise unter einem Druck von
mehr als 30 bar durchgeführt wird.