



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131332** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)
C01B 33/158 (2006.01)
B01J 13/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

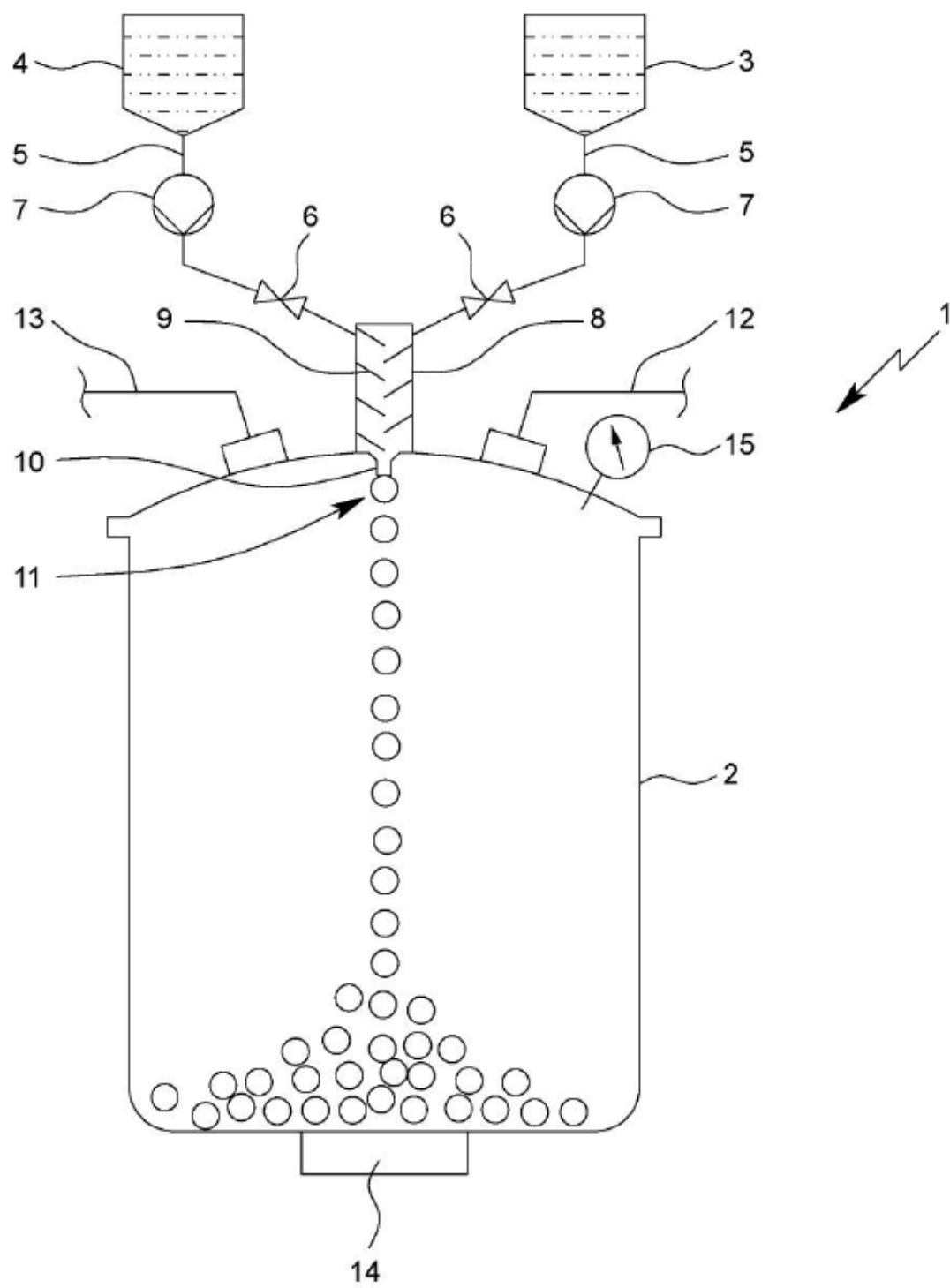
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2022 04694	(72) Винахідник(и): Гінтеманн Даміан (DE), Мьольдерс Нільс (DE), Реннер Манфред (DE), Зенгешпайк Андреас (DE), Вайднер Екхард (DE)
(22) Дата подання заявки: 11.05.2021	(73) Володілець (володільці): ФРАУНГОФЕР-ГЕЗЕЛЛЬШАФТ ЦУР ФЕРДЕРУНГ ДЕР АНГЕВАНДТЕН ФОРШУНГ Е.Ф., Hansastraße 27c, 80686 München, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 22.10.2026	(74) Представник: Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 10 2020 112 973.4	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 20030207950 A1, 06.11.2003 CN 105778775 A, 20.07.2016 US 20090244709 A1, 01.10.2009 MONTES A. Silica microparticles precipitation by two processes using supercritical fluids / A. MONTES et al. // The Journal of Supercritical Fluids. 2013. Vol. 75. №29. P. 88-93 US 3872217 A, 18.03.1975 WO 2020/053349 A1, 19.03.2020 DE 102015117035 A1, 24.11.2016 DE 19801004 A1, 15.07.1999 US 2017014792 A1, 19.01.2017 MONER-GIRONA M. Sol-Gel Route to Direct Formation of Silica Aerogel Microparticles Using Supercritical Solvents // M. MONER- GIRONA et al. // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2003. Vol. 26. P. 645–649
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 13.05.2020	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: DE	
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.05.2023, Бюл.№ 19	
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 21.10.2026, Бюл.№ 42	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: PCT/EP2021/062439, 11.05.2021	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ АЕРОГЕЛІВ І АЕРОГЕЛІ, ЯКІ ОТРИМУЮТЬСЯ ЗА НИМ**(57) Реферат:**

Винахід стосується способу отримання аерогелю за золь-гель-технологією, причому спочатку формують ліогель щонайменше з двох прекурсорних золів і потім ліогель перетворюють на аерогель.

UA 131332 C2



Даний винахід стосується технічної галузі отримання аерогелів. Зокрема, даний винахід стосується способу отримання аерогелю по золь-гель-технології.

Крім того, даний винахід стосується аерогелів, які, зокрема, отримані способом, який відповідає винаходу, а також їхнього застосування, зокрема, як ізоляційних матеріалів або в їхньому складі.

Крім того, даний винахід стосується установки для отримання аерогелів.

Нарешті, даний винахід стосується способу отримання ліогелю по золь-гель-технології.

Аерогелі являють собою високопористі тверді тіла, об'єми яких до 99,98 % можуть складатися з пор. Аерогелі звичайно мають дендритні структури з сильним розгалуженням бічних ланцюгів, так, то утворюються дуже численні проміжні простори в формі відкритих пор. Ланцюги мають численні місця контакту так, що утворюється стабільна губчаста структура. Розміри пор звичайно складають величини в нанометровому діапазоні, і питома площа внутрішньої поверхні може становити до 1000 м²/г або більше. Аерогелі можуть складатися з різноманітних матеріалів, наприклад, таких як діоксид кремнію, синтетичний матеріал або вуглець, а також природні органічні полімери, наприклад, такі як альгінати, або оксиди металів.

Внаслідок високої пористості аерогелі часто використовують як ізоляційні матеріали, наприклад, для цілей теплоізоляції, або як фільтраційні матеріали. Однаково, аерогелі також знаходять застосування як акумулюючі матеріали, наприклад, для рідин або газів.

Відносно аерогелів мова йде про наноструктуровані, відкритопористі тверді тіла, які звичайно отримують золь-гель-способом.

Як правило, аерогелі отримують висушуванням желеподібного гелю, головним чином конденсованої кремнієвої кислоти. Отримані з кремнієвих кислот і подібних вихідних речовин, таких як золі кремнієвих кислот, силанові гідролізати або силікати, аерогелі мають структурні SiO₂-одиниці, і часто називаються силіка-аерогелями - також кремнеземними аерогелями. Про перший синтез кремнеземних аерогелів повідомив автор Steven Kistler в 1931/1932-рік. Він першим розробив спосіб висушування гелю, який при цьому не виявляв усадку (Kistler S. S., The Journal of Physical Chemistry, 1932, том 36 (№ 1): Coherent expanded Aerogels, стор. 52-64). В розробленому автором Kistler способі як вихідна речовина використане розчинне скло, з якого в першій стадії підкисленням мінеральною кислотою отримують кремнеземний гідрогель. У наступній стадії з цього гелю промиванням видаляють іони лужного металу. Після цього воду, яка міститься в гідрогелі, повністю витісняють етанолом або метанолом. Потім здійснюють надкритичне сушіння утвореного алкогелю в автоклаві.

Згодом були розроблені додаткові способи, наприклад, такі як описані в патентному документі DE 1811353 A. Патентний документ DE 1811353 A розкриває спосіб створення кремнеземних аерогелів, в якому гідролізують тетраетоксисилан (TEOS) в метанолі або етанолі точно дозованою кількістю води і з каталізатором. При гідролізі з відщепленням спирту і води утворюється SiO₂-гель в формі алкогелю. Алкогель потім піддають надкритичному сушінню в автоклаві. Згідно з цим способом, також можуть бути отримані органічні аерогелі з мелаїноформальдегідних смол і резорцино-формальдегідних смол. У способах надкритичного сушіння висушуваний гель знаходиться в умовах температури і тиску, при яких досягається щонайменше критична точка використовуваного розчинника.

Недоліками подібних способів надкритичного сушіння, які виходять з надкритичних умов застосовуваного розчинника, є умови температури і тиску, а також періодичний режим роботи. Наприклад, при висушуванні гелів, які містять воду, потрібні температури щонайменше 370 °C і тиску щонайменше 220 бар (22 МПа). При висушуванні гелів, які містять метанол, потрібні температури щонайменше 240 °C і тиску щонайменше 81 бар (8,1 МПа).

Альтернативу цьому способу надкритичного сушіння становить застосування стисненого діоксиду вуглецю. Спосіб з використанням надкритичного діоксиду вуглецю розкритий, наприклад, в патентному документі EP 171722 A. При цьому перед надкритичним сушінням органічний розчинник витісняють рідким діоксидом вуглецю. Тоді надкритичне сушіння з використанням CO₂ виконують при значно нижчих температурах, наприклад, при критичній температурі 31,1 °C, і при критичному тиску 73,9 бар (7,4 МПа) діоксиду вуглецю.

У промисловості аерогелі часто отримують способом фірми Cabot. Наприклад, він представлений в патентних документах DE 19 648 798 A і DE 69 903 913 T2. Для цього розбавлене натрієве рідке скло обробляють соляною кислотою за температури від 60 до 80 °C, причому час желювання, тобто, час гелеутворення, може бути відрегульований на кілька хвилин. Для зміцнення і дозрівання гелю потім гель термостатують за температури від 80 до 100 °C. Тривалість дозрівання вказана такою, що становить 30 хвилин. Під час процесу дозрівання або після нього здійснюють промивання гелю, поки промивна вода не перестане містити електроліти.

Услід за цим здійснюють силанування гідрогелю, щоб забезпечити можливість надкритичного сушіння. Як силанувальний реагент використовують триметилхлорсилан. Триметилхлорсилан реагує з переважно присутньої води в гідрогелі з утворенням триметилсиланолу, і додатково конденсується з утворенням гексаметилдисилоксану, який відкладається в порах і частково витісняє воду.

При цьому потрібно брати до уваги, що використовуваний силанувальний реагент треба додавати в дуже великих кількостях. Так, наприклад, 100 г гідрогелю обробляють з використанням 140 мл триметилхлорсилану. Тільки при цьому співвідношенні гідрогелю з триметилхлорсиланом досягають часткового перетворення гідроксильних груп на кремній. Як альтернативний силанувальний реагент застосовують гексаметилдисилоксан і соляну кислоту в потоці газу. При цьому відбувається часткова зворотна реакція гексаметилдисилоксану на триметилхлорсилан, який потім може реагувати з гідроксильними групами на кремній.

Якщо розглядати молярні співвідношення HCl і гексаметилдисилоксану у прикладах вказаних патентів, відповідно, патентних заявок, то виходить, що гексаметилдисилоксан повинен бути в п'яти-шестикратному надлишку, і тільки мала частина використовуюваного гексаметилдисилоксану може реагувати до триметилхлорсилану. Це показує важливість відкладення гексаметилдисилоксану в порах ліогелю. Тільки так може бути здійснене надкритичне сушіння. Саме сушіння потім відбувається в нагрітому до 200 °C потоці азоту.

У виданні *Aerogel-Handbook* (M. A. Aergerter і інш., *Aerogels Handbook, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, 2011, стор. 120) детальніше показане значення молярного відношення силанувальних реагентів до сітчастої SiO₂-структури. Стадія гідрофобізації з використанням великої кількості триметилхлорсилану, який є отруйним, вогнебезпечним і корозійно-активним, являє собою найбільш трудомістку стадію при отриманні аерогелів за Cabot-способом.

Крім того, в способі сушіння часто виявляється, що важлива заміна розчинника, зокрема, полярних розчинників на менш полярні розчинники, щоб тим самим забезпечити висушування.

З досліджень автора Kistler аерогелів на основі натрієвого рідкого скла відомо, що заміна розчинника з води на етанол не спричиняє значної зміни геометрії пор. Цей результат не залежить від того, чи здійснюють заміну розчинника в одну стадію або в багатьох стадіях, зі зростаючим вмістом етанолу. Для практикованого там безпосереднього надкритичного сушіння SiO₂-гелів з етанолу достатнім є скорочення маси етанолу до 95 ваг. %. Навпаки, для надкритичного сушіння за допомогою CO₂ не відоме ніяке значення.

Заміна розчинника, а саме, води на етанол, досліджена авторами Gurikov і інш. під дією стисненого CO₂. Використані гелі складаються з альгінату, і отримані індукованою дією CO₂ желюванням. Зразки мають діаметр від 10 до 12 мм, і розміщені в попередньо нагрітому автоклаві, і оточені надкритичним CO₂ (120 бар (12 МПа), 313 K). Після цього в автоклав в багатьох стадіях нагнітають суміші води і етанолу, і здійснюють заміну розчинника протягом в кожному випадку 2,5 годин на стадію, причому вміст етанолу досягає 30 ваг. % в першій стадії, 60 ваг. % по другій стадії, і 90 ваг. % в третій стадії. Потім гелі омивають етанолом в кількості 25 ваг. % в CO₂, щоб повністю екстрагувати воду з пор, поки гелі не будуть повністю висушені надкритичним сушінням протягом 3 годин. Протікання заміни розчинника аналізують по розрахованому з густини розчинника складу. Для цього з автоклава відбирають зразки в кожному випадку по 5 мл. При даних умовах час, необхідний для заміни розчинника в даних стадіях, був скорочений з 12 годин до 2,5 годин.

Застосуванням надкритичного діоксиду вуглецю під час заміни розчинника необхідний для сушіння час був додатково скорочений з 6 годин до 3 годин.

Густина гелів після заміни розчинника під дією стисненого CO₂ становить 0,021 г/см³, питома площа поверхні згідно з методом BET (Брунауера-Еммета-Теллера) становить 538 м²/г, і поровий об'єм згідно з методом BJG (Баррета-Джойнера-Халенді) становить 5,96 см³/г. Отримані аерогелі мають подібні властивості, як порівняльні зразки, сформовані заміною розчинника в умовах навколишнього середовища. Безпосередній вплив заміни розчинника під тиском на властивості отриманих аерогелів з наведених даних виявити не вдалося, оскільки для різних способів застосовували різні умови синтезу.

Нарівні з описаною вище вимогою стабілізації гелю під час процесу сушіння, додаткову проблему при отриманні аерогелів, зокрема, кремнеземних аерогелів, представляють тривалі технологічні процеси. Це здорожує отримання аерогелів, і тим самим перешкоджає використанню аерогелів в численних варіантах застосування, для яких аерогелі були б придатні внаслідок профілю їхніх фізичних властивостей. Так, дані тривалості обробки для окремих технологічних стадій при утворенні кремнеземних аерогелів з тетраетилортосилікату (TEOS) складають окремо:

- тривалості гідролізу і конденсації щонайменше 8 годин (порівняй роботу A. A. Twej Wesam, Temperature Influence on the Gelation Process of Tetraethylorthosilicate using Sol-Gel Technique, Iraqi Journal of Science, 2009),

5 - тривалості дозрівання гелю складають між 6 і 72 годинами (порівняй роботу Einarsrud, M.-A., Kirkedelen, M.B., Nilsen, E., Mortensen, K., Samseth, J., Structural Development of Silicagels aged in TEOS, Journal of Non-Cryst. Solids, том 231, 1998, стор. 10-16),

10 - тривалості надкритичного промивання/заміни розчинника близько 24 годин на цикл промивання (порівняй роботу Kerstin Quarch, Produktgestaltung an kolloidalen Agglomeraten und Gelen, Gelierung und Fragmentierung an anorganischen Siliciumdioxid, дисертація, Технологічний інститут Карлсруе (KIT), 2010),

- тривалості надкритичного сушіння дуже залежать від вищезазначених заміни розчинника і розміру зразка.

15 Явне поліпшення забезпечує розроблений інститутом Eidgenossischen Material-und Prufungsanstalt (EMPA) однореакторний спосіб, окремі стадії якого вимагають дотримання наступної тривалості:

- тривалість гелеутворення і дозрівання з використанням гексаметилдисилазану (HDMSO), аміаку, води, етанолу і TEOS становить близько 2 годин.

- Гідрофобізація вологого гелю за допомогою суміші HCl і HDMSO займає період часу - 1 година.

20 - Тривалість надкритичного сушіння становить близько 1 години.

Тривалості всієї обробки складають тим самим між 4 і 6 годинами.

25 Але ці тривалості обробки все ж створюють для великомасштабного промислового виробництва значні труднощі, причому, зокрема, при гідрофобізації також доводиться працювати з великими надлишками гідрофобізуючих матеріалів, щоб отримати необхідну гідрофобізацію для заміни розчинника.

30 Додатковою проблемою, яка є спільною для всіх вищезгаданих способів отримання аерогелю, є те, що звичайно утворюються невизначені частинки без регулярної зовнішньої форми, які лише важко можуть бути використані у вільній засипці або також для введення в системи теплоізоляційної штукатурки. Ці нерегулярні частинки мають набагато менш допустиме механічне навантаження і утворюють кульові упаковки з гіршою щільністю, ніж могла б бути очікувана щільність регулярних, зокрема, сферичних частинок. З цієї причини ефективність аерогелів в практиці часто відстає від розрахункових значень.

35 Крім того, тим самим в прототипі відсутня система, щоб отримувати відтворювані аерогелі з виразно скороченою тривалістю обробки, за допомогою якої можливе безперервне або практично безперервне формування при знижених витратах. Більше того, точно так само неможливо отримувати в промисловому масштабі і відтворювані аерогелі з чітко визначеною геометричною структурою. Зокрема, для багатьох варіантів застосування переважні кулеподібні, тобто, сферичні, частинки аерогелю, оскільки вони можуть мати набагато вище механічне допустиме навантаження. Однаково досі ще неможливо цілеспрямовано отримувати

40 частинки аерогелів із попередньо вибраними розмірами частинок.

У такому випадку, задача даного винаходу полягає в усуненні описаних пов'язаних з прототипом недоліків, однак щонайменше хоч би пом'якшити їх.

45 Зокрема, задача даного винаходу бачиться в створенні способу отримання частинок аерогелю, який може бути виконаний з явно більш короткою тривалістю обробки, і переважно в безперервному або практично безперервному режимі.

Додаткову задачу даного винаходу потрібно бачити в тому, щоб можна було цілеспрямовано отримувати аерогелі з певними властивостями, зокрема, також з певною зовнішньою формою і певним розміром частинок.

50 Крім того, додаткова задача даного винаходу полягає в отриманні в розпорядження аерогелю, який здатний витримувати механічне навантаження, і, зокрема, придатний для застосування в ізоляційних матеріалах.

55 Вказана вище постановка задачі згідно з винаходом вирішена за допомогою способу за пунктом 1 формули винаходу; причому додаткові переважні удосконалення і варіанти виконання способу, який відповідає винаходу, являють собою предмет залежних пунктів формули винаходу, що належать до цього.

Додатковим предметом даного винаходу згідно з другим аспектом даного винаходу є аерогель згідно з пунктом 15 формули винаходу. Додаткові переважні варіанти виконання цього аспекту винаходу являють собою предмет залежних пунктів формули винаходу, що належать до цього.

60 Знову ж, додатковим предметом даного винаходу згідно з третім аспектом даного винаходу

є застосування аерогелю згідно з пунктом 17 формули винаходу.

Додатковий предмет даного винаходу згідно з четвертим аспектом даного винаходу являє собою застосування аерогелю згідно з пунктом 18 формули винаходу.

3 іншого боку, додатковим предметом даного винаходу - згідно з п'ятим аспектом даного винаходу - є установка для отримання аерогелів згідно з пунктом 19 формули винаходу.

Нарешті, предмет даного винаходу - згідно з шостим аспектом даного винаходу - являє собою спосіб отримання ліогелю згідно з пунктом 20 формули винаходу.

Само собою зрозуміло, що особливості, ознаки, конфігурації і форми виконання, а також переваги або тому подібні, які далі - щоб уникнути непотрібних повторень - детально описані тільки для одного аспекту винаходу, зрозуміло, відповідно дійсні відносно інших аспектів, без необхідності в спеціальній згадці.

Крім того, дійсне те, що всі названі згодом чисельні і параметричні дані, або тому подібні, можуть бути розраховані, відповідно, визначені в принципі нормованими, відповідно, стандартизованими, або чітко вказаними методами визначення, або звичними фахівцю в цій галузі методами визначення.

Крім того, само собою зрозуміло, що всі наявні відношення до ваги або кількостей відсоткові дані вибираються фахівцем так, що в сумі становлять 100 %; однак це є само собою зрозумілим.

3 урахуванням вищевикладеного, далі даний винахід описаний детальніше. Предметом даного винаходу - згідно з першим аспектом даного винаходу - тим самим є спосіб отримання силіка-аерогелю золь-гель-способом, причому спочатку формують ліогель, і потім ліогель перетворюють на аергель, причому для утворення ліогелю змішують один з одним щонайменше два прекурсорні золі, переважно два прекурсорні золі, причому перший прекурсорний золь має кислотне значення pH або основне значення pH, і другий прекурсорний золь має відмінне від першого прекурсорного золю значення pH.

Тоді, як несподівано виявив заявник, на основі способу, який відповідає винаходу, особливо економічно за часом отримують спочатку, зокрема, однорідний, рівномірно структурований, а також одноманітно сформований ліогель, виходячи з якого потім можуть бути отримані переважно сферичні частинки аерогелю.

При цьому особлива перевага даного винаходу полягає в тому, що утворення ліогелю, зокрема, швидкість, з якою утворюється ліогель, на основі використовуваних в рамках формування, відповідно, утворення ліогелю прекурсорних золів, які, зокрема, мають конкретне встановлене значення pH, може бути відрегульовано точно і економічно за часом. При цьому виявилось ефективним, коли спосіб, який відповідає винаходу, зокрема, отримання ліогелю, здійснюють в межах конкретних діапазонів значень pH, причому вони за допомогою виконання способу, який відповідає винаходу, можуть бути точно налаштовані, а також відрегульовані. Так, наприклад, зміщенням значення pH від нейтрального до слабкокислотного, відповідно, слабоосновного діапазону досягають відносного сповільнення утворення, відповідно, гелеутворення на кілька секунд так, що можливо однорідне і рівномірне змішення прекурсорних золів безпосередньо перед початком гелеутворення. Навпаки, наприклад, відбувається по суті миттєве желювання, коли спосіб, який відповідає винаходу, виконують при нейтральному значенні pH. Даний винахід тим самим дозволяє використовувати, зокрема, залежність желювання, відповідно, швидкості гелеутворення, від величини pH, щоб на цій основі цілеспрямовано впливати на формування ліогелю, зокрема, відносно придання форми і розмірів частинкам гелю. Таким чином, способом, який відповідає винаходу, наприклад, можуть бути створені кулеподібні частинки ліогелю, діаметр яких може бути відрегульований на величину до багатьох міліметрів.

При цьому даний винахід відрізняється простим і неускладненим технологічним режимом, в рамках якого гелеутворення може бути здійснене, зокрема, без створення тиску, відповідно, при атмосферному тиску, або при злегка підвищеному тиску, переважно при тиску не більше 40 бар (4 МПа). Досі було неможливим отримання сферичних, відповідно, кулеподібних силіка-аерогелів, відповідно, ліогелів, без створення тиску, з переважно, щонайменше частково, прекурсорних золів на водній основі, щонайменше не в швидкому, а також просто виконуваному способі. Відомий тільки спосіб, в якому золь без прикладання тиску прикапують в масло так, що утворюються круглі частинки, які потім повільно желюються (порівняй роботу Lee, Kyoung-Jin, Fast Synthesis of Spherical Silica Aerogel Powders by Emulsion Polymerization from Water Glass, ChemistrySelect, том 3, випуск 4, 31 січня 2018 року). Однак, зокрема, застосування масла як розчинника, відповідно, навколишнього середовища, в рамках даного винаходу не потрібно, відповідно, не передбачене.

Крім того, в рамках способу, який відповідає винаходу, може бути досягнуте швидке

гелеутворення прекурсорного золю, зокрема, в межах небагатьох секунд. Тим самим може бути досягнуті короткі тривалості обробки при невеликих витратах на обладнання. Зокрема, в рамках даного винаходу тривалість виконання способу для отримання силіка-аерогелів від гелеутворення до заключного сушіння - коли всі технологічні стадії здійснюються в одній і тій же реакторній установці - може бути скорочена до тривалості від 1 до 2 годин, зокрема, менше 1,5 годин.

Зокрема, значна трудність, відповідно, проблема при отриманні аерогелів полягає в створенні рівномірних, одноманітних, а також структурно однорідно сформованих частинок. Способом, який відповідає винаходу, ця трудність може бути надійно подолана. Контрольоване дозування, відповідно, змішення різних прекурсорних золів дозволяє, зокрема, узгоджувати гелеутворення у часі так, що забезпечується рівномірно однорідне змішення, відповідно, розподіл прекурсорних золів один з одним. Однаково, в рамках даного винаходу можна таким чином керувати гелеутворенням, а також введенням, відповідно, додаванням прекурсорних золів, відповідно, утворюваного з них гелю, що може бути отриманий стабільний гель, зокрема, в формі сферичних гелевих частинок, причому ці частинки потім можуть бути перетворені, зокрема, на сферичні частинки аерогелю.

При цьому, зокрема, способом, який відповідає винаходу, також можна цілеспрямовано впливати, на розмір частинок ліогелю, відповідно, їхній розподіл частинок по величині, відповідно, регулювати їх. Зокрема, час гелеутворення, відповідно, тривалість утворення гелю, і умови режиму, в яких прекурсорні золі змішують один з одним і безпосередньо при цьому вводять у реакторну установку, яка відповідає винаходу, дозволяють забезпечувати спрямоване створення частинок ліогелю з певною формою і величиною. Ця, зокрема, кулеподібна, відповідно, сферична форма, і розмір не втрачаються потім також відповідними винаходу частинками, коли ліогель перетворюють на аерогель.

Отримані способом, який відповідає винаходу, зокрема, сферичні або циліндричні частинки аерогелю відрізняються від відомих аерогелів згідно з прототипом, які здебільшого утворені нерівномірними, відповідно, кубічними, кращою текучістю, вищою міцністю при одночасному стискаючому навантаженні, а також оптимальною щільністю упаковки, що особливо може бути зумовлено однорідною сферичною, відповідно, кулеподібною формою. Які відповідають винаходу, зокрема, сферичні, відповідно, кулеподібні сформовані аерогелі досі не були доступні відомими з прототипу способами отримання аерогелів. Тільки відповідний винаходу технологічний режим, відповідно, спосіб, який відповідає винаходу, забезпечують можливість надійно отримувати частинки аерогелів, зокрема, з кулеподібною формою і круглим поперечним перерізом.

Сформовані способом, який відповідає винаходу, сферичні частинки аерогелю завдяки їхнім визначним механічним властивостям, відповідно, характеристикам стійкості, а також можливості утворення щільних кульових упаковок, виключно придатні як теплоізоляційні матеріали, зокрема, при вільній засипці, але також для введення в системи теплоізолюючої штукатурки. На основі, зокрема, поліпшеної текучості, вищої міцності при одночасному стискаючому навантаженні, і вищій щільності упаковки, порівняно з традиційними порошками аерогелів, які, як правило, основані на неоднорідних або кубічних частинках, сферичні аерогелі, які відповідають винаходу, переважно можуть бути використані в порошкових засипках або порошкових сумішах, таких як теплоізолюючі штукатурки.

У рамках даного винаходу під золь-гель-способом потрібно розуміти спосіб, в якому неметалічні неорганічні або органічні матеріали, відповідно, неорганічні-органічні гібридні матеріали, отримують з колоїдних дисперсій, так званих золів. У золь-гель-способі звичайно з колоїдної дисперсії, золю, агрегуванням отримують частинки в нанометровому діапазоні, які потім внаслідок додаткової конденсації і агрегування утворюють гель, тобто, тривимірну сітчасту структуру, пори якої заповнені плинним середовищем, причому плинне середовище являє собою або рідину, або газ.

У рамках даного винаходу під гелем мають на увазі формостабільну, збагачену рідинами і/або газами дисперсну систему щонайменше з двох компонентів, яка складається щонайменше з однієї твердої, розділеної до колоїдного стану речовини з довгими або широкими розгалуженими частинками, наприклад, такими як желатин, кремнієва кислота, монтморилоніт, бентоніт, полісахариди, пектини, і інші, і плинного середовища, зокрема, газу і/або рідини, як диспергатора. При цьому тверда речовина є зв'язаною, тобто, вона утворює в дисперсійному середовищі просторову сітчасту структуру, причому частинки зчеплені одна з одною побічними або головними валентними зв'язками в різних точках, так званих точках зчеплення. Якщо проміжки між частинками заповнені рідиною, то виходить ліогель. Якщо мова відносно диспергатора йде про повітря, то гель називається аерогелем. Для додаткових подробиць

відносно поняття "гель" потрібно послатися на запис по ключовому слову "Гелі" в словнику ROEMPP Chemie Lexikon, 9-е розширене і знову перероблене видання, том 2, 1999, стор. 1511.

Відносно ліогелю мова йде про гель, тобто, тривимірну сітчасту структуру, пори якого заповнені рідиною. Особливими прикладами ліогелю є гідрогель, в якому рідина являє собою воду, або алкогель, в якому рідина являє собою спирт, звичайно етанол. Ліогелі, які містять органічний розчинник, також називаються органогелями.

У рамках даного винаходу під золам мають на увазі розчин або дисперсію дрібних частинок, тобто, колоїдну дисперсію.

У рамках даного винаходу під розчином мають на увазі однофазну суміш, в якій речовина - розчинена речовина - знаходиться однорідно розподіленою у другій речовині - розчиннику. Під дисперсією в рамках даного винаходу мають на увазі двофазну суміш, в якій перша фаза з диспергованою речовиною, так званою дисперсною фазою, знаходиться тонко розподіленою у другій фазі, дисперсійному середовищі, відповідно, суцільній фазі, зокрема, однорідно розподіленою. Перехід від розчинів до дисперсії є плавним, і вони не суворо розмежовані між собою, так, наприклад, колоїдні розчини не можуть бути однозначно віднесені ні до розчинів, ні до дисперсій. Також у разі "розчинів" молекул полімерів з високою молекулярною масою не можна чітко визначити, чи представляють вони собою розчин або дисперсію. Тому в рамках даного винаходу під золам переважно мають на увазі розчин або тонко дисперговану, тобто, колоїдну, дисперсію.

Що тепер стосується виконання способу, який відповідає винаходу, зокрема, то в рамках даного винаходу, зокрема, передбачено, що прекурсорні золі змішують один з одним і вводять в реакторну установку. Крім того, переважно, коли прекурсорні золі змішують, і потім, зокрема, безпосередньо після змішення, вводять в реакторну установку. У зв'язку з цим знову ж додатково є переважним, коли прекурсорні золі, зокрема, безпосередньо після змішення, вводять в реакторну установку в формі крапель, зокрема, по краплях.

При цьому, згідно з винаходом, особливо переважно, коли прекурсорні золі, зокрема, змішані, впорскують або прикапують в реакторну установку, зокрема, вводять по краплях.

Крім того, особливо сприятливим виявилось, коли прекурсорні золі вводять в реакторну установку, що знаходиться під тиском в формі крапель, зокрема, по краплях, переважно впорскують або прикапують, переважно вводять по краплях.

Крім того, в рамках даного винаходу виявилось сприятливим, коли прекурсорні золі для утворення ліогелю безперервно змішують один з одним, зокрема, за допомогою подавальної системи, переважно з використанням системи подачі двох речовин.

На основі цього відповідного винаходу варіанту виконання способу, зокрема, може бути досягнуте те, що два прекурсорні золі будуть настільки рівномірно і однорідно змішані один з одним, що гелеутворення, відповідно, желювання відбувається контролюється, зокрема, з керованою, відповідно, регульованою тривалістю, переважно за кілька секунд.

При цьому способі, який відповідає винаходу, конфігурований так, що гелеутворення, відповідно, желювання, зокрема, починається, відповідно, відбувається в момент, в який змішані один з одним прекурсорні золі, переважно в формі крапель, відповідно, при прикапуванні, повинні бути введені в установку, відповідно, зокрема, впорскуванням або прикапуванням, переважно по краплях, тобто, вміщені в момент, в який прекурсорні золі надходять в установку через впускний отвір, зокрема, сопло. Тим самим в момент краплеутворення в результаті виникаючого желювання, можна надійно настроювати і регулювати як форму, так і величину утворених частинок ліогелю. Згідно з винаходом, це, зокрема, становить основу для створення одноманітного відносно розподілу його частинок ліогелю, який в результаті, зокрема, введення його по краплях в реакторну установку, переважно сформований кулеподібним, відповідно, сферичним. На цій основі однаково можливе створення, зокрема, сферичних, відповідно, кулеподібних частинок аерогелю, що також переважно передбачено в рамках даного винаходу.

Згідно з одним переважним варіантом здійснення даного винаходу, при цьому виявилось сприятливим, коли утворення ліогелю здійснюють при атмосферному тиску, відповідно, тільки при злегка підвищеному тиску, зокрема, при тиску в діапазоні менше 40 бар (4 МПа), зокрема, менше 30 бар (3 МПа), переважно при тиску менше 20 бар (2 МПа), переважно при менше 10 бар (1 МПа), найбільш переважно при атмосферному тиску, тобто близько 1 бар (0,1 МПа). Ще більш переважно в рамках даного винаходу, коли утворення ліогелю відбувається при тиску в діапазоні від 1 до 40 бар (0,1-4 МПа), зокрема, від 1 до 30 бар (0,1-3 МПа), переважно від 1 до 20 бар (0,1-2 МПа), переважно від 1 до 10 бар (0,1-1 МПа). Вищезгаданий переважний тиск, відповідно, діапазони тиску при цьому в рамках даного винаходу потрібно розуміти, як абсолютний тиск, відповідно, діапазони тиску.

Відповідно цьому, в рамках даного винаходу виявилось сприятливим, коли утворення ліогелю відбувається в придатній для створення тиску установці, зокрема, в автоклаві, наприклад, введенням прекурсорних золів в автоклав.

Крім того, відносно утворення ліогелю виявилось сприятливим, коли формування ліогелю здійснюють в контрольованій атмосфері, зокрема, в атмосфері CO_2 , N_2 або аргону (Ar), або в атмосфері з суміші цих газів, при необхідності, в комбінації з додатковими газами, відповідно, речовинами. Зокрема, виявилось корисним, коли застосовують CO_2 і/або N_2 , по обставинах, в комбінації з додатковими газами, відповідно, речовинами. Звичайно використовують CO_2 , суміші CO_2 і N_2 , або суміші з N_2 і аміаку (NH_3) як робоче середовище, відповідно, контрольованої атмосфери. При цьому в рамках даного винаходу під речовиною потрібно розуміти, зокрема, хімічну речовину, тобто, хімічну сполуку або елемент з конкретними фізичними або хімічними властивостями.

Відносно отримання прекурсорних золів в рамках даного винаходу тепер звичайно переважно, коли прекурсорні золі формують окремо один від одного.

Крім того, для способу, який відповідає винаходу, виявилось сприятливим, коли розчини прекурсорів для утворення ліогелю дозують окремо один від одного і безперервно подають один в один.

Спосіб, який відповідає винаходу, відрізняється згідно з цим, тобто, зокрема, тим, що застосовувані прекурсорні золі, які мають відмінні між собою значення pH, утримують окремо один від одного, а також дозують окремо один від одного, перш ніж вони потім будуть безперервно дозовані, зокрема, через впускну систему, переважно систему подачі двох речовин, зі змішенням між собою, і тим часом або згодом, зокрема, в змішувальному каналі, будуть змішані один з одним. На основі цього варіанту виконання способу може бути досягнуто особливо однорідне і рівномірне змішення прекурсорних золів, на яке, зокрема, тим самим може бути наданий додатковий позитивний вплив в тому плані, що всередині змішувального каналу розміщують елементи статичного змішувача, які сприяють ґрунтовному завихренню і змішуванню розчинів прекурсорів в змішувальному каналі.

Для формування однорідного, одноманітного гелю при цьому в рамках даного винаходу виявилось особливо істотним регулювання швидкості гелеутворення на основі значення pH, яке мають, зокрема, змішані, прекурсорні золі.

У зв'язку з цим виявилось особливо сприятливим, коли перший прекурсорний золь має кислотне значення pH, і другий прекурсорний золь має основне значення pH.

Конкретні значення pH, на які для цього регулюють прекурсорні золі, при цьому можуть варіювати в широких межах діапазонів кислотних, відповідно, основних значень pH. Однак в рамках даного винаходу особливо хороші результати отримані, коли кислотне значення pH складало величину в діапазоні pH від 0 до 6, зокрема, pH від 1 до 4, переважно pH від 1,5 до 2,5. Однаково, для способу, який відповідає винаходу, виявилось особливо сприятливим, коли основне значення pH становить величину в діапазоні pH від 7 до 13, зокрема, pH від 8 до 12, переважно pH від 9 до 11.

Нарешті, при цьому для способу, який відповідає винаходу, є, зокрема, вирішальним, яке значення pH мають змішані один з одним прекурсорні золі. У зв'язку з цим виявилось особливо сприятливим, коли змішані один з одним прекурсорні золі мають значення pH в діапазоні pH від 4,5 до 9,5, зокрема, від pH 5 до pH 9, переважно pH від 5,3 до 8,5.

Найбільш переважно, коли змішані один з одним прекурсорні золі мають слабкокислотне значення pH, зокрема, в діапазоні pH від 4,5 до 6,8, переважно pH від 5 до 6,5, або слабкоосновне значення pH, зокрема, в діапазоні pH від 7,5 до 9,5, переважно pH від 7,8 до 9.

Нарешті, в рамках даного винаходу отримані найбільш хороші результати, коли змішані один з одним прекурсорні золі мають слабкокислотне значення pH, зокрема, в діапазоні pH від 4,5 до 6,8, переважно pH від 5 до 6,5.

У зв'язку з цим в рамках даного винаходу може бути додатково передбачено, що, зокрема, до змішаних один з одним прекурсорних золів доданий буфер. При цьому під буфером мають на увазі суміш речовин, значення pH якої при додаванні кислоти або основи змінюється в значно меншій мірі, ніж це мало б місце в незабуференій системі. В результаті додаткового додавання буфера, зокрема, до змішаних прекурсорних золів, тим самим можуть бути забезпечені точніше регулювання значення pH, відповідно, ще ефективніша стабілізація значення pH, яке, зокрема, виникає після змішування прекурсорних золів.

Для вищезгаданих діапазонів значень pH можна побачити, що утворюється високопрозорий ліогель, відповідно, зокрема, гідрогель, причому він в основному діапазоні значень pH додатково має пружні властивості. На відміну від цього, гелі, які були сформовані в кислотах, відрізняються вищою твердістю, відповідно, зменшеною еластичністю, порівняно з утвореними в

основному діапазоні гелями. Для отриманих з цих ліогелів аерогелів виявилось, що утворені як в кислотних, так і в основних умовах частинки ліогелю приводять до високопористих гелів, які, наприклад, мають пористість 95,7 % і більшу. Крім того, можна було спостерігати, що, зокрема, аерогелі з утворених в кислотах частинок ліогелів, порівняно з аерогелями зі сформованих в

5

основах ліогелів, мають підвищену питому площу поверхні згідно з методом BET, а також більший поровий об'єм, причому тут відносно площі поверхні по BET відмінність може досягати майже подвоєної величини, а також відносно порового об'єму може бути досягнута відмінність в 1,3 рази.

10

Крім того, особливо хороші результати способу, який відповідає винаходу, також отримані, коли формування ліогелю здійснюють при температурах вище 50 °C, зокрема, 60 °C, переважно 70 °C, переважно 80 °C.

15

При вищезгаданих значеннях рН, тиску і температурах може бути досягнуто особливо швидке, а також однаково регульоване протікання гелеутворення, завдяки чому, наприклад, виходять майже сферичні ліогелі, які формостабільні, і їхня форма також може зберігатися в подальшій стадії способу.

20

При цьому, згідно з винаходом, виявилось особливо сприятливим, коли утворення ліогелю зі змішаних прекурсорних золів відбувається протягом менше 60 секунд, зокрема, менше 30 секунд, переважно менше 20 секунд, переважно менше 10 секунд, більш переважно менше 5 секунд.

25

Однаково в рамках даного винаходу переважно передбачено, що утворення ліогелю зі змішаних прекурсорних золів відбувається в межах більше 0,1 секунди, зокрема, більше 0,5 секунди, переважно більше 1 секунди. При цьому найбільш переважними для способу, який відповідає винаходу, є проміжки часу для утворення ліогелю в діапазоні від 1 до 5 секунд.

30

Крім того, згідно з одним переважним варіантом здійснення даного винаходу переважно передбачено, що утворення ліогелю і перетворення ліогелю на аерогель виконують безперервно або практично безперервно. А саме, на основі способу, який відповідає винаходу, зокрема, може бути досягнуте те, що тривалість обробки, зокрема, тривалість окремих технологічних стадій, скорочується таким чином, що можливо безперервне або щонайменше практично безперервне формування аерогелів, зокрема, силіка-аерогелів. При цьому формування може бути здійснене як одnoreакторний спосіб, тобто в одній установці для проведення реакції, зокрема, в автоклаві, або в установках, які йдуть одна за одною, зокрема, багатьох автоклавах.

35

Що тепер стосується складу і стану прекурсорних золів, в рамках даного винаходу звичайно переважно, коли прекурсорні золі знаходяться в формі розчину або дисперсії.

40

При цьому в рамках даного винаходу під прекурсором потрібно розуміти речовину-попередник, з якої в результаті хімічної реакції, зокрема, наприклад, гідролізу або сольволізу, і подальшої конденсації, утворюється бажана цільова сполука, зокрема, сітчаста SiO₂-структура.

45

Відповідно до цього, в рамках даного винаходу як прекурсор можуть бути застосовані в принципі всі сполуки, які здатні утворювати гель.

50

При цьому, згідно з винаходом, особливо переважно, коли прекурсорні золі містять прекурсор на основі кремнію. Відносно складу використовуваних згідно з винаходом прекурсорних золів, крім того, виявилось особливо сприятливим, коли прекурсорні золі містять кремній в кількостях в діапазоні від 3 до 20 ваг. %, зокрема, від 4 до 15 ваг. %, переважно від 5 до 10 ваг. %, в розрахунку на прекурсорні золі.

55

У цьому значенні в рамках даного винаходу переважно застосовують пересичені розчини прекурсорів, оскільки було виявлено, що, зокрема, при використанні пересичених розчинів може бути досягнуто досить швидке гелеутворення. Наприклад, концентрація насичення відповідного прекурсора, такого як мономерна кремнієва кислота, при рН=7 становить близько 0,002 моля/л. Навпаки, згідно з винаходом переважно, коли концентрація кремнію в зразковому прекурсорному золі на основі кремнієвої кислоти становить між 0,83 моля/л (5 ваг. %) і 1,66 моля/л (10 ваг. %). По розрахунках, з цього виходить пересичення більш ніж в 400 разів.

60

Тепер в рамках даного винаходу отримані особливо хороші результати, коли прекурсори вибрані з групи кремнієвих кислот, зокрема, колоїдних кремнієвих кислот, кремнеземних золів, силіказолів, силанів, зокрема, тетраалкоксисиланів, силосанів, силікатів, і їхніх сумішей.

65

Вищезгадані сполуки при гідролізі утворюють, за обставинами, модифіковану органічними сполуками, сітчасту структуру з діоксиду кремнію, яка виявилася виключно придатною для отримання силіка-аерогелів.

70

У зв'язку з цим особливо хороші результати отримані, коли прекурсор вибраний з кремнієвих кислот, зокрема, колоїдних кремнієвих кислот, кремнеземних золів і тетраалкоксисиланів, переважно тетраетоксисиланів і/або тетраметоксисиланів. При цьому

особливо переважно, коли прекурсор являє собою кремнієву кислоту.

При цьому в рамках переважного варіанту здійснення даного винаходу виявилось особливо сприятливим, коли для відрегульованого на кислотне значення прекурсорного золю як прекурсора застосовують кремнієву кислоту, яка, наприклад, отримана з натрієвого рідкого скла за допомогою іонного обміну, а також, зокрема, має вміст твердих речовин до 10 ваг. %. Значення pH такого розчину кремнієвої кислоти становить величину pH від 3,5 до 2,0. Для кращої стабільності при зберіганні значення pH при необхідності також може бути ще більш знижене, наприклад, соляною кислотою до значення близько pH 1.

Для отриманого в основних умовах прекурсорного золю згідно з винаходом, є найбільш переважним, коли як прекурсор застосовують відрегульований на основні умови розчин кремнієвої кислоти, який, наприклад, отриманий з натрієвого рідкого скла, і потім з використанням основи, наприклад, натрієвого лугу і/або аміаку, значення pH може бути доведено до величини від 8,5 до 9,5. При цьому вміст твердих речовин переважно може становити до 10 ваг. %.

У альтернативному варіанті, також особливо сприятливим виявилось, коли для утвореного в основних умовах прекурсорного золю як прекурсора застосовують розчин рідкого скла на основі натрієвого і/або калієвого розчинного скла, зокрема, із вмістом SiO_2 10 ваг. %.

Також в рамках даного винаходу найбільш переважно може бути передбачено, що для утвореного в основних умовах прекурсорного золю як водна колоїдна суспензія використовують майже кулеподібні молекули полікремнієвої кислоти із вмістом SiO_2 від 20 до 40 ваг. %, зокрема, зі значенням pH в діапазоні pH від 8 до 10.

Не в останню чергу для способу, який відповідає винаходу, виявилось також особливо придатним, коли для утвореного в основних умовах прекурсорного золю як прекурсор застосовують, зокрема, попередньо гідролізований і частково конденсований розчин алкоксисилану, переважно із вмістом твердих речовин між 10 і 20 ваг. %. Відносно такого розчину мова йде, зокрема, про частково водний розчин, причому вміст води може бути відрегульований залежно від використовуваного алкоксисилану, і молярне співвідношення " H_2O :число алкоксигруп" переважно становить від 1:1 до 2:1. Крім того, для цього переважного варіанту здійснення даного винаходу виявилось сприятливим, коли до утвореного в основних умовах прекурсорного золю додають поверхнево-активну речовину, наприклад, таку як хлорид цетилтриметиламонію, зокрема, оскільки воно може підвищувати розчинність частково органічного розчину алкоксисилану в кислотному прекурсорному золі, наприклад, у водному кислотному розчині кремнієвої кислоти.

Крім того, в рамках даного винаходу звичайно передбачено, що прекурсорні золі в кожному випадку мають щонайменше один розчинник або диспергатор.

У зв'язку з цим виявилось корисним, коли розчинник або диспергатор вибирають зі спиртів, зокрема, метанолу, етанолу, ізопропанолу, простих ефірів, диметилсульфоксиду (DMSO), N, N-диметилформаміду (DMF), ацетону, пропіленкарбонату, етилового складного ефіру оцтової кислоти, води, і їхніх сумішей.

У зв'язку з цим особливо хороші результати отримані, коли розчинник або диспергатор складається зі спиртів, зокрема, метанолу, етанолу, ізопропанолу, води, і їхніх сумішей. Зокрема, в рамках даного винаходу особливо переважні суміші з органічних розчинників і води, зокрема, етанолу і води, оскільки, з одного боку, під дією води відбувається швидкий гідроліз і конденсація прекурсорних сполук, і, з іншого боку, органічні розчинники, що містяться, сприяють видаленню розчинника або диспергатора з пор ліогелю.

Застосування органічних розчинників, таких як етанол, ацетон, диметилсульфоксид, для синтезу гелю, крім того, забезпечує можливість застосування гідрофобізувального агента, наприклад, такого як триметилсиланол, метилтриетоксисилан, дифенілсиландіол, гексаметилдисилазан, і тому подібні, також безпосередньо під час процесу желювання.

Згідно з винаходом, для отримання силіка-аерогелів, відповідно, силіка-ліогелів, зокрема, спочатку формують прекурсорні розчини на основі переважно кремнеземних золів, колоїдних кремнієвих кислот і тетраетилкових складних ефірів кремнієвої кислоти, і залишають на зберігання. У випадку кремнеземних золів і кремнієвої кислоти мова йде про попередньо окремненілому розчинному склі (полікремнієвих кислотах) з різним ступенем окремнення і зі скороченим вмістом лугу. Як правило, монокремнієві кислоти, що отримуються за допомогою іонного обміну, при цьому внаслідок процесів конденсації переважно присутні як ди- і тримерні кремнієві кислоти.

Навпаки, кремнеземні золі звичайно мають явно вищий ступінь окремнення, і, як правило, мають розмір первинних частинок між 5 і 40 нм. Порівняно з часто використовуваними для отримання аерогелів тетраетилковими складними ефірами кремнієвої кислоти (TMOS, TEOS) і

калієвими розчинним склом, застосування кремнеземних золей забезпечує можливість цілеспрямованого регулювання процесів желювання і подальшого дозрівання ліогелів, відповідно, зокрема, гідрогелів. У кремнеземних золях і кремнієвих кислотах наночастинки кремнієвої кислоти, як правило, присутні в розчинах стабілізованими іонним обміном.

Можливість отримання полікремнієвих кислот з незначним вмістом води і вищим вмістом органічних розчинників створюється застосуванням спиртового тетраетилієвих складних ефірів кремнієвої кислоти, який, однак, повинні бути спочатку попередньо гідролізовані, щоб забезпечити швидку поліконденсацію утвореної монокремнієвої кислоти. Щоб підвищити вміст монокремнієвих кислот в розчині прекурсора, відповідно, прекурсорному золі, після виконання гідролізу тетраетилієвих складних ефірів кремнієвої кислоти можуть бути додані водні розчини кремнієвої кислоти, після чого потім може бути ініційоване гелеутворення, щоб тим самим сформувати органогель з незначним вмістом води.

Як вже було викладено, згідно з винаходом переважно, коли прекурсорні золі являють собою пересичені золі. Крім того, в зв'язку з цим виявилось сприятливим, коли, зокрема, пересичення, прекурсорні золі мають відомий вміст твердих речовин так, що це приводить до формування формостабільного гелю. При цьому під вмістом твердих речовин в золі потрібно розуміти частку золю, яка залишається після видалення всіх рідинних компонентів.

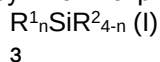
При цьому в рамках даного винаходу виявилось сприятливим, коли прекурсорні золі, зокрема, окремо, відповідно, незалежно один від одного, мають вміст твердих речовин щонайменше 2 ваг. %, зокрема, 2,5 ваг. %, переважно 3 ваг. %, переважно 4 ваг. %, особливо 5 ваг. %, в розрахунку на даний золь.

У зв'язку з цим, згідно з одним переважним варіантом здійснення даного винаходу, передбачено, що прекурсорні золі, зокрема, окремо, відповідно, незалежно один від одного, мають вміст твердих речовин в діапазоні від 2 до 30 ваг. %, зокрема, від 2,5 до 20 ваг. %, переважно від 3 до 15 ваг. %, переважно від 4 до 10 ваг. %, особливо переважно від 5 до 9 ваг. %, в розрахунку на даний золь. З рівнями вмісту твердих речовин у вищезгаданих діапазонах можуть бути особливо швидко отримані формостабільні ліогелі, які також мають бажаний високий вміст пор.

У рамках даного винаходу може бути передбачено, що прекурсорні золі, зокрема, щонайменше один з прекурсорних золей, містить гідрофобізувальний агент, зокрема, силанувальний реагент. Введення гідрофобізувального агента, зокрема, силанувального реагенту, в прекурсорний золь, відповідно, прекурсорні золі, приводить, зокрема, до вбудовування гідрофобних груп в каркас ліогелю. Це знову ж зумовлює еластичну структуру гелю, яка, наприклад, при заміні розчинника або також при висушуванні з утворенням аерогелю стає такою, що витримує явно вище навантаження, ніж, наприклад, чиста SiO_2 -структура.

При цьому в рамках даного винаходу переважно, коли гідрофобізувальний агент вибирають з органосиланів, зокрема, моноорганосиланів, діорганосиланів, триорганосиланів, силанів, зокрема, моноорганосиланів, діорганосиланів, і їхніх сумішей. Під органосиланами або органосиланолами в рамках даного винаходу потрібно розуміти силани, відповідно, силаноли з органічними групами, зокрема, гідрофобними органічними групами, наприклад, такими як алкіл, алкеніл або арил.

Коли в рамках даного винаходу застосовують силан як гідрофобізувальний агент, то його хімічна природа в кожному випадку може варіювати в широких межах. Однак особливо хороші результати отримані, коли використовують силан із загальною формулою I



з

n =від 1 до 3, зокрема, 1 або 2, переважно 1;

R^1 =від C_{1-} до C_{30-} алкілу і/або від C_{6-} до C_{30-} арилу,

зокрема, від C_{2-} до C_{20-} алкілу і/або від C_{6-} до C_{20-} арилу,

переважно від C_3- до C_{20-} алкілу і/або від C_{6-} до C_{20-} арилу,

переважно від C_4- до C_{15-} алкілу і/або від C_{6-} до C_{15-} арилу,

особливо переважно від C_5- до C_{12-} алкілу і/або від C_{6-} до C_{12-} арилу,

найбільш переважно від C_5- до C_{12-} алкілу;

R^2 =галогенід, зокрема, хлорид, бромід і/або йодид,

ОХ з Х=атом водню, алкілом, арилом, простим поліефіром,

і/або похідним карбонової кислоти,

зокрема, алкілом, переважно від C_{1-} до C_8- алкілу,

переважно від C_{2-} до C_4- алкілу.

Особливо хороші результати в рамках даного винаходу отримані, коли гідрофобізувальний агент вибирають з органохлорсиланів, зокрема, моноорганохлорсиланів, діорганохлорсиланів,

триорганохлорсиланів, метоксіорганосиланів, зокрема, триметоксіорганосиланів, диметоксидіорганосиланів, метокситриорганосиланів, етоксіорганосиланів, зокрема, триетоксіорганосиланів, діетоксидіорганосиланів, етокситриорганосиланів, гексаметилендисилазану, триметилсиланолу, дифенілсиландіолу, фенілтриетоксисилану, триметилізопропаноксисилану, і їхніх сумішей. За допомогою завчасного введення гідрофобізувального агента, зокрема, силанувального реагенту, перед гелеутворенням можна вплинути на утворювану сітчасту структуру, і регулювати розміри виникаючих пор. Крім того, може бути досягнуте підвищення еластичності сітчастої структури гелю введенням моно- і біфункціональних силанувальних реагентів. Можуть бути використані обидва підходи, щоб, наприклад, прискорити подальшу заміну розчинника отриманого гідрогелю.

У рамках даного винаходу - як вже викладено раніше - переважно, коли прекурсорні золі, зокрема, змішані, вводять в формі крапель в установку, зокрема, що створює тиск, зокрема, уприскуванням або прикапуванням, переважно прикапуванням.

В результаті введення в формі крапель, наприклад, прикапуванням або уприскуванням, зокрема, в установку, яка створює тиск, зокрема, наприклад, в автоклав, можна синтезувати аерогель з майже круглим поперечним перерізом. Залежно від швидкості прикапування, тобто, дозування прекурсорних золів, відповідно, умов уприскування, зокрема, змішаних прекурсорних золів, в установку можуть бути отримані майже сферичні і/або також циліндричні частинки. При цьому сопло може бути утворене, наприклад, в формі плоскощілинної форсунки або капіляра, і, зокрема, змішані, прекурсорні золі вводять в установку за допомогою насосів, зокрема, високонапірних насосів.

При цьому розмір крапель може бути відрегульований, зокрема, вибором величини отвору сопла і/або швидкості желювання, і при використанні сопла величиною 2 мм, як правило, в діапазоні між 0,5 до 5 мм. Вибором меншої форсунки можна додатково скоротити розмір частинок гелю. Утворені частинки переважно мають кулеподібну форму, і зберігають форму також в подальших технологічних стадіях.

Таким чином, введення, зокрема, змішаних, золів в формі крапель, зокрема, в установку, яка створює тиск, забезпечує можливість отримувати майже сферичні частинки ліогелю, які також залишаються формостабільними в подальшому процесі. Завдяки цьому можуть бути отримані кулеподібні аерогелі, які, порівняно з прототипом, мають поліпшені механічні властивості, і можуть створювати більш щільні кульові упаковки, і тим самим краще придатні як теплоізоляційні матеріали, як при вільному засипанні, так і, наприклад, для вбудовування в системи теплоізоляційної штукатурки.

Згідно з одним особливим варіантом здійснення даного винаходу, може бути передбачено, що прекурсорні золі попередньо желювані перед введенням, зокрема, в установку, яка створює тиск. Під попереднім желюванням, відповідно, попередньою конденсацією, потрібно розуміти утворення більших сітчастих структур і агрегатів, причому, однак, ще не отримують суцільну просторову сітчасту структуру. Попереднє желювання, зокрема, змішані один з одним, золі також все ще є текучими, і відповідно до цього можуть бути вприснуті або прикапані в установку. Попереднє желювання може бути виконане, наприклад, адаптацією ділянки шляху, відповідно, змішувального каналу, аж до введення прекурсорних золів в реакторну установку. Тривалість попереднього желювання при цьому залежить від типу і концентрації прекурсора, значення рН, і/або розміру і форми утворюваних частинок ліогелю, відповідно, аерогелю.

У доповнення до відповідного винаходу желювання, переважно контрольованого, відповідно, ініційованого, шляхом регулювання величини рН, на желювання, зокрема, також попереднє желювання, прекурсорних золів може бути додатково наданий вплив додаванням електролітів, наприклад, солей багатовалентних металів, і денатуруючого розчинника, такого як етанол і ацетон, відповідно, зокрема, може бути підвищена швидкість гідролізу і конденсації силіказолу. Здатність прекурсора до поліконденсації, наприклад, зокрема, кремнієвих кислот, при цьому являє собою визначальну швидкість стадію при утворенні формостабільної тривимірної сітчастої структури. Було показано, що застосуванням етанолу і/або електролітів можна забезпечити цілеспрямоване желювання прекурсорних золів, відповідно, зокрема, кремнієвих кислот і/або кремнеземних золів. Так, можуть бути синтезовані органогелі з 66 об. % вмістом етанолу. Вони відрізняються високою швидкістю гідролізу і конденсації, а також утворенням формостабільної сітчастої структури органогелю.

Переважні складні тетраетилкові ефіри кремнієвих кислот, наприклад, такі як тетраетилортосилікат (TEOS) і тетраметилортосилікат (TMOS) - як викладено раніше - створюють можливість отримання органогелів з незначним вмістом води, що, наприклад, може явно прискорювати подальшу заміну розчинника. Щоб підвищити швидкість желювання цих прекурсорних золів, може бути виконаний попередній гідроліз алкоголяту металу, який може

бути проведений як в кислотному, так і в основному діапазоні значень рН, причому утворенню тривимірних сітчастих структур сприяє виконання в кислотах.

Як каталізатори для попереднього желювання, відповідно, попередньої конденсації можуть бути використані мінеральні кислоти, такі як соляна кислота. Зокрема, попередня конденсація може бути прискорена введенням каталізаторів, наприклад, таких як органічні кислоти, зокрема, оцтова кислота, неорганічні кислоти, така як соляна кислота, або кислоти Льюїса, наприклад, такі як тетрабутилат титану.

Попередній гідроліз складних ефірів кремнієвих кислот може бути проведений в основному діапазоні значень рН з використанням, наприклад, аміаку, при значенні рН 9, щоб прискорити подальший гідроліз.

Попередня конденсація з використанням оцтової кислоти при значеннях рН від 3,5 до 4,5 і стехіометричному відношенні вмісту води до тетраетилортосилікату від 2,5 до 3,5 відбувається в межах небагатьох годин для прекурсорних золів, які можуть бути желювані зміщеннями значення рН і додаванням води. Додатково при цих попередньо конденсованих розчинах, відповідно, золях, тетраетилортосилікату, може бути можливим зміщення значення рН в основний діапазон.

Згідно з одним переважним варіантом здійснення даного винаходу, даний винахід стосується описаного досі способу, причому

(а) в першій стадії способу щонайменше два прекурсорні золі, переважно два прекурсорні золі, змішують один з одним, причому перший прекурсорний золь має кислотне значення рН або основне значення рН, і другий прекурсорний золь має відмінне від першого прекурсорного золю значення рН, і

(b) в наступній після першої стадії (а) способу другій технологічній стадії змішані між собою, зокрема, безпосередньо після змішення, вводять в реакторну установку, переважно в формі крапель, переважно по краплях, причому отримують ліогель в формі частинок.

У цьому спеціальному варіанті виконання способу, який відповідає винаходу, можуть бути однаково використані всі переваги і особливості, а також ознаки, які були досі вказані.

Більше того в рамках даного винаходу може бути передбачено, що ліогель після його утворення залишають для дозрівання. У випадку залишення ліогелю для дозрівання буде переважним, коли ліогель залишають для дозрівання на період часу від 1 хвилини до 1 години, зокрема, від 5 до 50 хвилин, переважно від 10 до 45 хвилин, переважно від 15 до 40 хвилин. Зокрема, в результаті дозрівання ліогелю зміцнюються структури гелю, так що вони в подальшому процесі сушіння стають явно більш стабільними і стійкими.

Дозрівання ліогелю переважно здійснюють при температурі, при якій відбувається утворення ліогелю. У зв'язку з цим переважно, коли дозрівання ліогелю здійснюють при температурах вище 50 °C, зокрема, 60 °C, переважно 70 °C, переважно 80 °C. При цьому особливо хороші результати згідно з винаходом отримані, коли дозрівання ліогелю виконують в температурному діапазоні від 50 до 150 °C, зокрема, від 60 до 140 °C, переважно від 70 до 130 °C.

Тиск, при якому здійснюють процес дозрівання, може варіювати в широких межах. Однак в рамках даного винаходу переважно, коли дозрівання ліогелю здійснюють при тиску, яке також застосовують при утворенні ліогелю.

Тим самим в рамках даного винаходу час дозрівання ліогелю, що звичайно продовжується щонайменше 2 години, зокрема, гідрогелю, можна скоротити до близько 30 хвилин.

У рамках даного винаходу може бути передбачено, що після утворення ліогелю, зокрема, після завершення стадії (b) способу, роблять заміну розчинника, зокрема, в третій технологічній стадії (c). Зокрема, заміна розчинника може бути необхідною, щоб полегшити подальше сушіння ліогелю до аерогелю.

Зокрема, додану до прекурсорних золів воду лише складно можна видалити в процесі сушіння з підведенням теплової енергії зі звичайно гідрофільної сітчастої структури, зокрема, сітчастої SiO₂-структури, ліогелю. Це дійсне також, коли ліогель був гідрофобізований. Створені і переважно сформовані з круглим поперечним перерізом частинки ліогелю, зокрема, частинки гідрогелю, тобто, як правило, містять воду, яка утруднює висушування. Однак було показано, що при зниженні вмісту води у вже спочатку використаних прекурсорних золях, зокрема, наприклад, розчинах кремнієвої кислоти, швидкість сушіння частинок ліогелю може бути значно підвищена залежно від доданого органічного розчинника. Альтернативно або додатково, тоді за допомогою заміни розчинника, зокрема, води, на більш леткий розчинник можна полегшити подальший процес сушіння.

Таким чином, зокрема, щоб знизити вміст води в отриманих перед цим ліогелях, зокрема, гідро- або органогелях, перед власне стадією сушіння, може бути потрібне піддавання гелів

заміні розчинника, для чого частинки, наприклад, покривають органічним розчинником.

У зв'язку з цим переважно, коли для проведення заміни розчинника ліогель приводять в контакт з рідким або газоподібним органічним розчинником.

При цьому органічний розчинник може бути введений газоподібним в реакційний об'єм, і потім він витісняє воду, що міститься в порах, або інший органічний розчинник, що там знаходиться. Однаково, також можливо, що ліогель приводять в контакт з рідким розчинником, зокрема, диспергують в ньому або покривають ним, і тоді, наприклад, багаторазовими заливаннями розчинника і видаленням суміші води і/або органічного розчинника досягають повної заміни розчинника. Переважно розчинник, за допомогою якого здійснюють заміну розчинника, розчинний в сушильному газі, зокрема, діоксид вуглецю. Цим шляхом, наприклад, можна провести надкритичне сушіння діоксидом вуглецю значно швидше і дбайливіше.

Крім того, в рамках даного винаходу переважно, коли в результаті заміни розчинника, зокрема, вміст води в ліогелі знижують до значення менше 30 ваг. %, зокрема, менше 20 ваг. %, переважно менше 15 ваг. %, переважно менше 10 ваг. %, в розрахунку на ліогель. Зниженням частинки, зокрема, води в ліогелі можна забезпечити доцільне і дбайливе висушування діоксидом вуглецю в надкритичній ділянці.

У рамках даного винаходу переважно передбачено, що заміну розчинника, зокрема, приведення ліогелю в контакт з розчинником, здійснюють при атмосферному тиску, відповідно, помірно підвищеному тиску, зокрема, в діапазоні від 1 до 40 бар (0,1-4 МПа). При цьому несподівано виявилось, що вже тиски дещо вищі тиску пари використовуваного розчинника при температурах, зокрема, вище 80 °С, достатні, щоб досягнути заміни розчинника. У рамках даного винаходу під час заміни розчинника переважно видаляти або розчинник, відповідно, суміш з води і органічного розчинника з установки, або забруднену водою газову фазу, щонайменше частково, з реакторної установки, і вводити в реакторну установку свіжий розчинник в газоподібному стані, щоб досягти по можливості повної заміни розчинника.

Таким чином, в рамках даного винаходу особливо хороші результати отримані, коли заміну розчинника, зокрема, приведення ліогелю в контакт з розчинником, здійснюють при атмосферному тиску, відповідно, помірно підвищеному тиску, зокрема, при тиску, підвищеному на величину в діапазоні від 0 до 40 бар (0-4 МПа), переважно від 0 до 30 бар (0-3 МПа). Крім того, в зв'язку з цим виявилось сприятливим, коли заміну розчинника здійснюють в контрольованій атмосфері, зокрема, в атмосфері CO₂, N₂ або аргону (Ar), або в атмосфері з суміші цих газів, як це, зокрема, також переважно передбачене для формування ліогелю.

Що тепер стосується температурного діапазону, в межах якого здійснюють заміну розчинника, то, наприклад, виявилось сприятливим, коли заміну розчинника виконують при підвищеній температурі. Особливо хороші результати в зв'язку з цим отримані, коли заміну розчинника, зокрема, приведення ліогелю в контакт з розчинником, здійснюють при температурах вище 70 °С, зокрема, вище 80 °С, переважно вище 90 °С, переважно вище 100 °С, особливо переважно вище 110 °С. Внаслідок високої температури, особливо при переважно застосовуваних тисках, несподіваним чином можна досягнути по можливості швидкої і повної заміни розчинника.

У рівній мірі, в зв'язку з цим може бути передбачено, що заміну розчинника, зокрема, приведення ліогелю в контакт з розчинником, здійснюють при температурах в діапазоні від 70 до 180 °С, зокрема, від 80 до 160 °С, переважно від 90 до 150 °С, переважно від 100 до 140 °С, особливо переважно від 110 до 130 °С.

Що тепер стосується органічного розчинника, який використовують в ході заміни розчинника, то виявилось сприятливим, коли розчинник вибирають з групи гідрофільних органічних розчинників, гідрофобних органічних розчинників, і їхніх сумішей. Особливо переважно в рамках даного винаходу, коли органічний розчинник розчинимо в діоксиді вуглецю.

При цьому в рамках даного винаходу під органічним розчинником потрібно розуміти розчинник або диспергатор, який має органічні групи.

Що тепер стосується органічного розчинника, то виявилось сприятливим, коли органічний розчинник вибраний з групи спиртів, простих ефірів, диметилсульфоксиду, N, N-диметилформаміду, C₅-C₈-алканів, і їхніх сумішей. Особливо хороші результати в рамках даного винаходу отримані, коли органічний розчинник вибраний з метанолу, етанолу, ізопропанолу, диметилсульфоксиду, н-пентану, н-гексану, н-гептану, циклогексану, і їхніх сумішей. За допомогою вищезгаданих розчинників можна не тільки досягнути заміни розчинника і спростити подальше сушіння. Розчинники також виключно придатні для того, щоб приводити ліогель в контакт з модифікуючими реагентами.

У рамках даного винаходу, зокрема, також може бути передбачено, що органічний розчинник вводять в контакт з ліогелем спільно з гідрофобізуювальним агентом, зокрема,

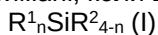
силанувальним реагентом. Тим самим в рамках даного винаходу можна також під час заміни розчинника провести гідрофобізацію, зокрема, силанування, ліогелю, щоб згодом забезпечити можливість простого висушування і перетворення гідрогелю на аерогель. Щоб досягнути особливо ефективної гідрофобізації, зокрема, силанування, переважно, коли на початок

5 приведення в контакт органічного розчинника і гідрофобізувального агента з ліогелем вміст води в ліогелі становив щонайменше 50 ваг. %, зокрема, щонайменше 60 ваг. %, переважно щонайменше 70 ваг. %. Цим шляхом забезпечують швидкий гідроліз і реакцію реакційноздатних груп гідрофобізувального агента, зокрема, силанувального реагенту.

10 Що тепер стосується хімічної природи гідрофобізувального агента, то виявилось сприятливим, коли гідрофобізувальний агент вибирають з органосиланів, зокрема, моноорганосиланів, діорганосиланів, триорганосиланів, силанів, силанолів, зокрема, моноорганосиланолів, діорганосиланолів, і їхніх сумішей.

Коли в рамках даного винаходу застосовують силан як гідрофобізувальний агент, то його хімічна природа може варіювати в широких межах. Однак особливо хороші результати

15 отримані, коли використовують силан із загальною формулою I



3

n=від 1 до 3, зокрема, 1 або 2, переважно 1;

R¹=від C₁- до C₃₀-алкілу і/або від C₆- до C₃₀-арилу,

20 зокрема, від C₂- до C₂₀-алкілу і/або від C₆- до C₂₀-арилу,

переважно від C₄- до C₁₅-алкілу і/або від C₆- до C₁₅-арилу,

особливо переважно від C₅- до C₁₂-алкілу і/або від C₆- до C₁₂-арилу,

найбільш переважно від C₅- до C₁₂-алкілу;

R²=галогенід, зокрема, хлорид, бромід і/або йодид,

25 ОХ з Х=атом водню, алкілом, арилом, простим поліефіром,

і/або похідним карбонової кислоти,

зокрема, алкілом, переважно від C₁- до C₈-алкілу,

переважно від C₂- до C₄-алкілу.

У зв'язку з цим особливо хороші результати отримані, коли гідрофобізувальний агент

30 вибирають з органохлорсиланів, зокрема, моноорганохлорсиланів, діорганохлорсиланів, триорганохлорсиланів, метоксіорганосиланів, зокрема, триметоксіорганосиланів, диметоксидіорганосиланів, метокситриорганосиланів, етоксіорганосиланів, зокрема, триетоксіорганосиланів, діетоксидіорганосиланів, етокситриорганосиланів, гексаметилendisилазану, триметилсиланолу, дифенілсиландіолу, фенілтриетоксисилану,

35 триметилізопропаноксисилану, і їхніх сумішей.

Переважно гідрофобізувальні агенти, що застосовуються під час заміни розчинника, тим самим відповідають гідрофобізувальним агентам, які також використовують при гідрофобізації, відповідно, силануванні, зокрема, змішаних, прекурсорних золів. У рамках даного винаходу особливо переважно, коли виконують як обробку прекурсорного золю гідрофобізувальним

40 агентом, зокрема, силанувальним реагентом, так і після утворення ліогелю здійснюють додаткову гідрофобізацію.

Гідрофобізацією після утворення ліогелю, зокрема, в рамках заміни розчинника, або як самостійну стадію способу, забезпечують гідрофобізацію пор ліогелю. Під час заміни розчинника гідрофобізація пор, зокрема, силанування пор, можуть бути досягнуті

45 застосуванням додаткових гідрофобізувальних агентів, зокрема, силанувальних реагентів. При цьому, зокрема, було встановлено, що застосуванням додаткових гідрофобізувальних агентів, наприклад, таких як гексаметилдисилазан, може бути помітно прискорена необхідна заміна розчинника. Для успішного силанування залишковий вміст води в ліогелі повинен бути досить високим, переважно вище 50 ваг. %, з розрахунку на вагу ліогелю.

50 Значення рН розчинів або дисперсій гідрофобізувального агента, зокрема, розчинів силанувальних реагентів, можуть варіювати залежно від використовуваних гідрофобізувальних агентів, зокрема, силанувальних реагентів. При використанні триметилсиланолу, дифенілсиландіолу, гексаметилдисилазану і гексаметилдисилоксану, а також інших силанолів або речовин, які утворюють силанолі, виявилися сприятливими значення рН вище 8. Як

55 силанувальний розчин можуть бути використані органічні розчинники, наприклад, такі як неполярні алкани (гексан), апротонні розчинники або спиртові розчинники, наприклад, такі як метанол, етанол, ізопропанол, або тому подібні, за допомогою яких вводять вищезгадані гідрофобізувальні агенти, зокрема, силанувальні реагенти. Ліогелі можуть бути занурені в розчин, який містить гідрофобізувальний агент, або дисперсію, відповідно, з їх покриттям,

60 причому тривалість контакту переважно становить до 30 хвилин.

У альтернативному варіанті, гідрофобізувальні агенти, зокрема, силанувальні реагенти, також можуть бути введені в насиченій або частково насиченій органічним розчинником стисненій фазі, зокрема, в атмосфері CO₂, N₂ або аргону (Ar), переважно в CO₂-фазі, причому фаза може бути як докритичною газовою фазою, так і надкритичною фазою. Як органічний розчинник придатні як неполярні розчинники, такі як гексан, апротонні розчинники, такі як диметилсульфоксид, так і спиртові розчинники, такі як етанол. Застосовувані розчинники можуть поліпшувати розчинність гідрофобізувальних агентів, зокрема, силанувальних реагентів, в середовищі стисненої CO₂-фази. При достатній розчинності гідрофобізувальних агентів, зокрема, силанувальних реагентів, в технологічному середовищі, тобто, у вищезгаданих газах, які утворюють реакційну атмосферу, зокрема, в стисненому CO₂, можна відмовитися від застосування органічного розчинника.

У рамках даного винаходу може бути передбачено, що заміну розчинника здійснюють в багатьох технологічних стадіях, зокрема, в стадіях способу числом від 2 до 15, переважно від 3 до 10, переважно від 3 до 4. В цього зв'язку може бути передбачено, що ліогель багато разів приводять в контакт з органічним розчинником. При цьому переважно задано, що в кожній технологічній стадії щонайменше частину суміші з розчинника і води або замінюваного розчинника видаляють з реакторної установки, і вводять свіжий органічний розчинник.

У рамках даного винаходу особливо переважно, коли в результаті заміни розчинника вміст води в ліогелі знижують до рівня нижче 20 об. %, переважно нижче 15 об. %, переважно нижче 10 об. %, з розрахунку на загальний об'єм розчинника або диспергатора.

Згідно з одним переважним варіантом здійснення, заміна розчинника може бути проведена з використанням змішуваних з водою розчинників, наприклад, таких як етанол, метанол, ізопропанол і диметилсульфоксид. При цьому виявилось, що залишковий вміст води в сферичних частинках ліогелю переважно повинен бути знижений до рівня менше 10 об. %, перш ніж починають подальше сушіння. Альтернативно і однаково для цієї технологічної стадії переважно можуть бути також застосовані гідрофобні органічні розчинники, наприклад, такі як гексан, пентан або циклогексан, які при достатньому попередньому силануванні можуть витіснити воду з ліогелю, що відклася в порах. Заміну розчинника переважно здійснюють в стисненому діоксиді вуглецю. При цьому розчинник дозують в реакторну установку. Несподівано виявилось, що заміна розчинника може бути успішно проведена навіть тоді, коли розчинник приводять в контакт з частинками гелю не в рідинному стані. Навпаки, досить, коли розчинник розчинений в стисненому CO₂, і тим самим проникає в гель і витісняє воду з пор.

Згідно з одним переважним варіантом здійснення даного винаходу, даний винахід стосується способу отримання аерогелю, як досі описаному, причому

(а) в першій стадії способу щонайменше два прекурсорні золі, переважно два прекурсорні золі, змішують один з одним, причому перший прекурсорний золь має кислотне значення рН або основне значення рН, і другий прекурсорний золь має відмінне від першого прекурсорного зольного значення рН, і

(b) в наступній після першої стадії (а) способу другої технологічної стадії змішані між собою, зокрема, безпосередньо після змішення, вводять в реакторну установку, переважно в формі крапель, переважно по краплях, причому отримують ліогель в формі частинок, і

(с) в подальшій після другої стадії (b) способу третьої технологічної стадії здійснюють заміну розчинника і/або гідрофобізацію ліогелю.

Заміна розчинника в стадії (с) способу при цьому може бути виконана протягом періоду часу до 50 хвилин, зокрема, до 40 хвилин, зокрема, до 30 хвилин. У рамках даного винаходу особливо переважно, коли заміну розчинника здійснюють протягом періоду часу від 10 до 50 хвилин, зокрема, від 20 до 40 хвилин, переважно від 20 до 30 хвилин.

Для описаного раніше переважного варіанту виконання способу, який відповідає винаходу, дійсні всі вказані раніше додаткові варіанти виконання, ознаки і особливості.

У рамках даного винаходу звичайно передбачено, що ліогель в результаті видалення розчинника або диспергатора перетворюють на аерогель, зокрема, в подальшій технологічній стадії (d).

У зв'язку з цим може бути передбачено, що після завершення заміни розчинника і/або гідрофобізації ліогелю, зокрема, після завершення стадії (с) способу, ліогель перетворюють на аерогель. У рамках даного винаходу переважно, коли видалення розчинника здійснюють при підвищеному тиску.

Як правило, передбачено, що для перетворення ліогелю на аерогель ліогель приводять в контакт з сушильним агентом, зокрема, сушильним газом, або з надкритичним середовищем. Відносно сушильного агента переважно мова йде про діоксид вуглецю. У зв'язку з цим може бути передбачено, що ліогель безперервно або періодично приводять в контакт з сушильним

агентом, зокрема, з сушильним газом, або із надкритичним середовищем. При періодичному приведенні в контакт ліогель приводять в контакт в установці із попередньо визначеною кількістю сушильного агента протягом попередньо вибраного періоду часу. Потім забруднений розчинником сушильний агент видаляють, і при необхідності замінюють свіжим сушильним агентом, до досягнення бажаного ступеня висушування. При безперервному наведенні ліогелю в контакт з сушильним агентом, який також називається безперервним сушінням, ліогель в установці покривають сушильним агентом або пропускають через нього сушильний агент до досягнення бажаного ступеня висушування.

Особливо хороші результати в зв'язку з цим отримані, коли видалення розчинника здійснюють при тиску понад 50 бар (5 МПа), зокрема, більше 60 бар (6 МПа), переважно більше 80 бар (8 МПа), переважно понад 100 бар (10 МПа). У рівній мірі може бути передбачено, що видалення розчинника виконують при тиску в діапазоні від 50 до 180 бар (5-18 МПа), зокрема, від 80 до 175 бар (8-17,5 МПа), переважно від 100 до 170 бар (10-17 МПа), переважно від 110 до 165 бар (11-16,5 МПа), особливо переважно від 120 до 160 бар (12-16 МПа).

Що тепер стосується температур, при яких здійснюють видалення розчинника, то виявилось сприятливим, коли його виконують при підвищених температурах.

Звичайно видалення розчинника здійснюють при температурах вище 50 °C, зокрема, вище 55 °C, переважно вище 60 °C.

У зв'язку з цим однаково може бути передбачено, що видалення розчинника здійснюють при температурах в діапазоні від 50 до 160 °C, зокрема, від 70 до 160 °C, переважно від 90 до 150 °C, переважно від 100 до 140 °C, особливо переважно від 110 до 130 °C.

Видаленням розчинника при вищезгаданому тиску і температурах, зокрема, в результаті надкритичного сушіння за допомогою CO₂, може бути особливо швидко отриманий аерогель. Як правило, в рамках даного винаходу передбачено, що розчинник видаляють з ліогелю в межах часу від 10 до 50 хвилин, переважно від 20 до 30 хвилин.

Предметом даного винаходу переважно є спосіб отримання аерогелю, як раніше описаного, причому

(а) в першій стадії способу щонайменше два прекурсорні золі, переважно два прекурсорні золі, змішують один з одним, причому перший прекурсорний золь має кислотне значення рН або основне значення рН, і другий прекурсорний золь має відмінне від першого прекурсорного зольного значення рН, і

(b) в наступній після першої стадії (а) способу другої технологічної стадії змішані між собою, зокрема, безпосередньо після змішення, вводять в реакторну установку, переважно в формі крапель, переважно по краплях, причому отримують ліогель в формі частинок,

(с) в подальшій після другої стадії (b) способу третьої технологічної стадії здійснюють заміну розчинника і/або гідрофобізацію ліогелю, і

(d) в подальшій після третьої стадії (с) способу четвертої технологічної стадії ліогель перетворюють на аерогель за допомогою видалення розчинника або диспергатора.

На цей особливий і переважний варіант здійснення даного винаходу можуть бути поширені без обмеження всі вказані вище ознаки і варіанти виконання способу, зокрема, також переваги і особливості.

Що тепер стосується описаного раніше способу, то спосіб, який відповідає винаходу, звичайно виконують при сукупній тривалості технологічних стадій від (а) до (d) з виконанням стадії (с) способу протягом періоду часу від 1 до 2 годин, переважно від 1 до 1,5 годин.

При цьому спосіб, який відповідає винаходу, може бути виконаний або як синтез, відповідно, спосіб з прикапуванням, тобто, в одному автоклаві. Однак в рівній мірі також можливо, що окремі стадії здійснюють в багатьох послідовно з'єднаних установках, зокрема, автоклавах. Зокрема, спосіб, який відповідає винаходу, може бути виконаний, починаючи з введення змішаних прекурсорних золів в реакторну установку зі спеціальною атмосферою, зокрема, з CO₂-атмосферою, і, необов'язково, при підвищеному тиску. Однак переважно, коли щонайменше формування ліогелю виконують при тільки незначному тиску, переважно при атмосферному тиску.

Висушування частинок переважно здійснюють в надкритичному CO₂. Тривалість сушіння отриманих сферичних частинок гелю з розміром від 0,5 до 5 мм може бути скорочене способом, який відповідає винаходу, при гідрофобізації ліогелю до протяжності від 10 до 60 хвилин.

Зокрема, при подачі стисненого діоксиду вуглецю як сушильного агента може бути використаний газовий потік для цілеспрямованої безперервної сушіння органогелю, і цим забезпечують одностадійне створення частинок аерогелю, тобто, в одній реакційній посудині, відповідно, реакторі.

Завдяки кулеподібній формі частинок і типовому діаметру частинок між 0,5 і 5 мм

надкритичне сушіння може бути здійснене протягом періоду часу аж до 30 хвилин при тиску 120 бар (12 МПа) і температурі від 60 до 120 °С.

У єдиній фігурі креслення показаний вигляд в розрізі установки, яка відповідає винаходу, для виконання способу, який відповідає винаходу.

5 Додатковим предметом даного винаходу згідно з другим аспектом даного винаходу є аерогель, зокрема, отриманий вищеописаним способом, причому аерогель присутній в формі частинок, зокрема, по суті з круглим поперечним перерізом.

10 Як вже було представлено раніше, аерогелі, які відповідають винаходу, відрізняються, зокрема, круглим поперечним перерізом, завдяки чому, по-перше, істотно підвищується здатність витримувати механічне навантаження, і, по-друге, здатність створювати щільні кульові упаковки.

Звичайно в рамках даного винаходу передбачено, що частинки аерогелю є сферичними або циліндричними.

15 Завдяки своїй формі, аерогелі, які відповідають винаходу, забезпечують перевагу при переробці. Так, сферичні аерогелі явно краще можуть бути домішані в порошкові суміші. Завдяки своїй поліпшеній текучості, аерогелі, переважно сферичні, які відповідають винаходу, забезпечують вищу міцність при одночасному прикладанню тиску, і підвищену щільність упаковки, порівняно з традиційними аерогелевими порошками, які основані на безформних або кубічних частинках, переважно в порошкових засипках або порошкових сумішах, таких як теплоізоляційні штукатурки.

20 Що тепер стосується розмірів частинок аерогелів, то, природно, вони можуть варіювати в широких межах. Однак виявилось сприятливим, коли аерогель має частинки з розмірами в діапазоні від 0,1 до 10 мм, зокрема, від 0,2 до 8 мм, переважно від 0,3 до 7 мм, переважно від 0,5 до 5 мм. Для визначення розмірів частинок придатний, зокрема, аналіз частинок способом просіювання, а також для менших частинок в діапазоні менше 1 мм придатний аналіз з використанням оптичної мікроскопії.

У рівній мірі, в рамках даного винаходу може бути передбачено, що частинки аерогелю мають монодисперсний розподіл частинок по величині.

30 Однак в рамках даного винаходу також можливо, що частинки аерогелю мають полідисперсний розподіл частинок по величині. Розподіл частинок по величині, зокрема, може бути цілеспрямовано відрегульований варіацією умов уприскування або прикапування в реактор.

Відносно частинок аерогелю, які відповідають винаходу, мова йде про високопористу тверду речовину. Звичайно аерогель має пористість понад 90 %, зокрема, більше 91 %, переважно понад 93 %.

У рівній мірі може бути передбачено, що аерогель має пористість від 90 до 96 %, зокрема, від 91 до 95 %, переважно від 93 до 94 %. Пористість аерогелю, який відповідає винаходу, при цьому визначають методом ртутної порометрії.

40 Крім того, аерогелі, які відповідають винаходу, мають високі внутрішні площі поверхні. Так, може бути передбачено, що аерогель має питому площу поверхні по BET щонайменше 500 м²/г, зокрема, 600 м²/г, переважно 650 м²/г, переважно 700 м²/г, особливо переважно 800 м²/г.

Однаково може бути передбачено, що аерогель має питому площу поверхні по BET в діапазоні від 500 до 1000 м²/г, зокрема, від 600 до 1050 м²/г, переважно від 650 до 1000 м²/г, переважно від 700 до 950 м²/г, особливо переважно від 800 до 900 м²/м. Для визначення, відповідно, розрахунку питому площу поверхні по BET була досліджена адсорбція азоту частинками аерогелю, і відповідні результати використані для розрахунків по BET.

50 Що тепер стосується теплопровідності аерогелю, то вона може варіювати в широких межах. Однак звичайно аерогель в рамках даного винаходу має дуже низьку теплопровідність. Особливо хороші результати отримані, коли аерогель має теплопровідність не вище 0,025 Вт/мК, зокрема, не вище 0,022 Вт/мК, переважно 0,020 Вт/мК, переважно 0,019 Вт/мК.

Звичайно аерогель має теплопровідність в діапазоні від 0,012 до 0,025 Вт/мК, зокрема, від 0,013 до 0,022 Вт/мК, переважно від 0,014 до 0,020 Вт/мК, переважно від 0,015 до 0,019 Вт/мК.

60 Крім того, в рамках даного винаходу може бути передбачено, що аерогель має густину в діапазоні від 0,01 до 0,60 г/см³, зокрема, від 0,11 до 0,55 г/см³, переважно від 0,12 до 0,50 г/см³, переважно від 0,13 до 0,50 г/см³. Для визначення теплопровідності переважно застосовують прилад фірми "C3 Prozess und Analysetechnik-GmbH" типу гарячого диска з чутливістю до 0,005 Вт/м·К.

Для додаткових подробиць відносно аерогелю, який відповідає винаходу, можна послатися на вищезгадані варіанти виконання способу, який відповідає винаходу, які відповідно дійсні відносно аерогелю, який відповідає винаходу.

Знову ж, додатковим предметом даного винаходу згідно з третім аспектом даного винаходу є застосування описаного вище аерогелю для цілей ізоляції, зокрема, для звукоізоляція, електричної ізоляції або теплоізоляції, зокрема, теплової ізоляції.

Для додаткових подробиць відносно відповідного винаходу застосування можна послатися на варіанти виконання додаткових аспектів винаходу, які відповідно дійсні відносно відповідного винаходу застосування.

Знову ж, додатковим предметом даного винаходу згідно з четвертим аспектом даного винаходу є застосування аерогелю, як досі описаного, для цілей ізоляції, зокрема, як теплоізоляційних матеріали або в їхньому складі.

У зв'язку з цим може бути передбачено, що аерогель застосовують у вільній засипці, в порошковій суміші або в ізоляційному компаунді, наприклад, в теплоізоляційній штукатурці.

Для додаткових подробиць відносно відповідного винаходу застосування можна послатися на вищеописані варіанти виконання додаткових аспектів винаходу, які відповідно дійсні відносно застосування, які відповідають винаходу.

Знову ж, додатковим предметом даного винаходу - згідно з п'ятим аспектом даного винаходу - є установка для отримання аерогелів, причому установка має

(а) щонайменше один реактор,

(b) щонайменше один розміщений на реакторі впускний отвір, зокрема, сопло, для введення плинних середовищ, зокрема, рідин, в реактор,

(c) щонайменше два, зокрема, через змішувальний пристрій, з'єднаних з впускним отвором підвідних трубопроводів, і

(d) щонайменше один розміщений на реакторі випускний отвір, зокрема, шлюз, для видалення рідин або твердих речовин з реактора.

Зокрема, в рамках даного винаходу може бути передбачено, що щонайменше через два, зокрема, через один змішувальний пристрій, наприклад, в формі змішувального каналу, зі з'єднаними з впускним отвором щонайменше двома впускними каналами для подачі речовин, дозують щонайменше два прекурсорні золі, переважно два прекурсорні золі, для утворення ліогелю, зокрема, спочатку в кожному випадку окремо один від одного, а також в змішувальному пристрої змішують їх один з одним, і безпосередньо після цього, зокрема, змішані, прекурсорні золі вводять в реактор, зокрема, вприскують або прикапують.

Реактор переважно має не лише один, а багато впускних отворів для введення плинних середовищ, зокрема, рідин, а саме, щонайменше одне сопло для введення, зокрема, змішаних, прекурсорних золів в реактор, а також щонайменше одне сопло для введення додаткових розчинників, зокрема, в рідинній і/або газоподібній формі.

Випускний отвір реактора переважно виконаний в формі шлюзу, щоб було можливим швидке видалення ліогелю або аерогелю з реактора, або також щоб забезпечувати багаторазову заміну розчинника за допомогою заповнення і подальшого випускання забрудненого розчинника з реактора.

Крім того, переважно також передбачено, що в реакторі може бути створений тиск, зокрема, з тиском в діапазоні від 1 до 40 бар (0,1-4 МПа), переважно від 1 до 30 бар (0,1-3 МПа), переважно від 1 до 20 бар (0,1-2 МПа).

Згідно з одним переважним варіантом здійснення даного винаходу, передбачено, що установка має щонайменше один розміщений на реакторі впускний і/або випускний отвір для введення газів в реактор і/або виведення з реактора.

Тиск в реакторі переважно регулюють кількостями речовини, зокрема, в газовій фазі і/або в надкритичній фазі, і/або температурою. Регулювання тиску, наприклад, може бути виконане таким чином, що газ вводять в реактор або видаляють з нього.

Крім того, в рамках даного винаходу звичайно передбачено, що установка має пристрій для регулювання температури. За допомогою регулювання температури також можна цілеспрямовано впливати на процеси в реакторі і тим самим керувати установкою загалом. При цьому, зокрема, можливо, що реактор нагрівають або охолоджують.

Крім того, переважно передбачено, що установка має щонайменше один пристрій, зокрема, щонайменше два пристрої, для вимірювання значення рН. Пристрій для вимірювання значення рН при цьому може бути розміщений на впускних каналах для введення речовин, змішувальному пристрої і/або на реакторі. При цьому виявилось особливо сприятливим, коли пристрій для вимірювання значення рН розміщують на впускних каналах для введення речовин і/або в змішувальному пристрої. Крім того, зокрема, виявилось сприятливим, коли пристрій для вимірювання значення рН розміщують так, що вимірюють значення рН прекурсорних золів окремо і/або після змішення прекурсорних золів, зокрема, безперервно, причому дозування переважно прекурсорних золів виконують залежно від виміряних значень рН, і/або по

досягненні попередньо заданого цільового значення рН, переважно для змішаних один з одним прекурсорних золів.

Крім того, в зв'язку з цим переважно передбачено, що установка має щонайменше одне, зокрема, два, пристрої для дозування прекурсорних золів. Відносно пристроїв для дозування прекурсорних золів переважно мова йде про насоси. При цьому, зокрема, виявилось сприятливим, коли пристрої для дозування прекурсорних золів можуть бути керованими залежно від значення рН прекурсорних золів, зокрема, змішаних один з одним.

Для цього установка звичайно має керувальний, відповідно, регульовальний пристрій, зокрема, для керування, відповідно, регулювання тиску, значення рН і/або температур в реакторі, і/або у впускних каналах для введення речовин, відповідно, в змішувальному каналі.

Установка, яка відповідає винаходу, може мати або один реактор, або, однак, також багато, зокрема, які йдуть один за одним і/або з'єднані один з одним реактори, так, що окремі технологічні стадії способу, який відповідає винаходу, в кожному випадку виконують в окремих реакторах. Цим шляхом може бути здійснене безперервне формування аерогелю.

Для додаткових подробиць відносно установки, яка відповідає винаходу, можна послатися на вищеописані варіанти здійснення додаткових аспектів винаходу, які відповідно дійсні відносно установки, яка відповідає винаходу.

Для додаткових подробиць відносно установки, яка відповідає винаходу, можна послатися на вищеописані варіанти здійснення додаткових аспектів винаходу, які відповідно дійсні відносно установки, яка відповідає винаходу.

Нарешті, знову ж додатковим предметом даного винаходу - згідно з шостим аспектом даного винаходу - є спосіб отримання ліогелю по золь-гель-технології, причому для отримання ліогелю змішують щонайменше два прекурсорні золі, переважно два прекурсорні золі, причому перший прекурсорний золь має кислотне значення рН або основне значення рН, і другий прекурсорний золь має відмінне від першого прекурсорного зольного значення рН.

Застосовно до отримання ліогелю, дійсні всі переваги, особливості і варіанти виконання, які раніше були відповідно вказані в рамках способу отримання аерогелю відносно ліогелю.

Для додаткових подробиць відносно способу, який відповідає винаходу, отримання ліогелю можна послатися на вищеописані варіанти здійснення додаткових аспектів винаходу, які відповідно дійсні відносно способу, який відповідає винаходу, отримання ліогелю.

Предмет даного винаходу далі роз'яснений необмежувальним чином і як приклад за допомогою єдиного зображення в фігурі, а також прикладом здійснення зразковим і необмежувальним чином.

У Фігурі показаний вигляд в розрізі установки 1, яка відповідає винаходу, для виконання способу, який відповідає винаходу. Установка 1 має один реактор 2, в якому відбувається утворення ліогелю, відповідно, аерогелю.

Для виконання способу, який відповідає винаходу, переважно змішують один з одним два прекурсорні золі 3 і 4, причому перший прекурсорний золь має кислотне значення рН або основне значення рН, і другий прекурсорний золь має відмінне від першого прекурсорного зольного значення рН. Зокрема, в зв'язку з цим переважно, коли один з двох прекурсорних золів 3 і 4, зокрема, перший прекурсорний золь 3, має кислотне значення рН, і інший прекурсорний золь, зокрема, другий прекурсорний золь 4, має основне значення рН. Крім того, зокрема, відповідно цьому передбачено, що прекурсорні золі 3 і 4 сформовані окремо один від одного. Відносно переважно застосовуваних згідно з винаходом прекурсорів мова, зокрема, йде, зокрема, щонайменше частково, про водний розчин кремнієвої кислоти, кизельзоль або силановий гідролізат.

У рамках переважного варіанту здійснення даного винаходу відрегульований на кислотне значення прекурсорний золь 3 має при цьому значення рН в діапазоні рН від 0 до 6, зокрема, рН від 1 до 4, переважно рН від 1,5 до 2,5, тоді як відрегульований на основне значення прекурсорний золь 4 має значення рН в діапазоні рН від 7 до 13, зокрема, рН від 8 до 12, переважно рН від 9 до 11.

Прекурсорні золі 3 і 4 безперервно змішуються один з одним за допомогою подавальної системи, зокрема, двох підвідних трубопроводів 5. При цьому підвідні трубопроводи 5 можуть регулюватися, відповідно, відкриватися за допомогою вентилів 6. Крім того, за допомогою пристрою 7 для дозування, зокрема, за допомогою насосів, регулюються, відповідно, дозуються подача, відповідно, кількість прекурсорних золів 3 і 4, які змішуються один з одним для формування, відповідно, утворення ліогелю.

При цьому в рамках додаткового переважного варіанту здійснення даного винаходу дозування подачі прекурсорів відбувається залежно від значення рН, зокрема, змішаних, прекурсорних золів 3 і 4. При цьому згідно з винаходом виявилось сприятливим, коли змішані

один з одним прекурсорні золі 3 і 4 мають значення рН в діапазоні рН від 4,5 до 9,5, зокрема, від рН 5 до рН 9, переважно рН від 5,3 до 8,5. Особливо хороші результати, зокрема, особливо точне регулювання, а також узгодження формування ліогелю, можуть бути досягнуті в рамках даного винаходу, коли змішані один з одним прекурсорні золі 3 і 4 мають слабкокислотне значення рН, зокрема, в діапазоні рН від 4,5 до 6,8, переважно рН від 5 до 6,5, або слабокислотне значення рН, зокрема, в діапазоні рН від 7,5 до 9,5, переважно рН від 7,8 до 9. При цьому для способу, який відповідає винаходу, зокрема, відносно створених властивостей отриманого в кінцевому результаті аерогелю, найбільш переважно, коли змішані один з одним прекурсорні золі 3 і 4 мають слабкокислотне значення рН у вищезгаданому діапазоні.

Згідно з винаходом, установка 1 переважно має змішувальний пристрій 8. В зображенні на фігурі змішувальний пристрій, наприклад, представлений в формі змішувального каналу, який, зокрема, містить елементи 9 статичного змішувача. Змішувальний пристрій переважно переходить у впускний отвір, наприклад, зокрема, в формі сопла, відповідно, має його. У зв'язку з цим можливо, що змішувальний пристрій являє собою форсунку, тобто, що прекурсорні золі 3 і 4 змішуються в форсунці безпосередньо перед надходженням в реактор 2. Однак переважно, коли змішані прекурсорні золі 3 і 4 залишаються на відомий час в змішувальному пристрої так, щоб забезпечувати повне змішення прекурсорних золів 3 і 4, і при необхідності ініціювати бажане попереднє желювання. Конкретні параметри змішення в змішувальному пристрої 8 при цьому, зокрема, залежать від геометрії змішувального пристрою 8, хімічного і фізичного стану прекурсорних золів 3 і 4, а також від форми і властивостей частинок аерогелю, що формуються.

Крім того, при цьому переважно може бути передбачено, що підвідні трубопроводи 5 з'єднані через трійник зі змішувальним пристроєм 8. В змішувальному пристрої 8 відбувається змішення окремо сформованих, а також окремо один від одного, зокрема, безперервно, дозованих прекурсорних золів 3 і 4, причому за допомогою вбудованих змішувальних елементів 9 може бути досягнуте однорідне і рівномірне змішення. Безпосередньо при початку змішення прекурсорних золів 3 і 4, зокрема, одночасно, відбувається гелеутворення, а також, переважно по краплях, введення, переважно уприскування, прекурсорних золів 3 і 4 через впускний отвір 10, зокрема, сопло, в реактор 2. При цьому, згідно з геометрією впускного отвору 10, зокрема, сопла, зокрема, можливе також регулювання форми, відповідно, геометрія утворених частинок ліогелю.

Узгодженням у кожному разі дозованих в змішувальний пристрій 8 кількостей прекурсорних золів 3 і 4 залежно від, зокрема попередньо відрегульованого, значення рН для змішаних розчинів прекурсорів, при проході через змішувальний пристрій 8, а також елементи 9 статичного змішувача, ініціюється утворення ліогелю, переважно в межах проміжку часу менше 60 секунд, зокрема, менше 30 секунд, переважно менше 20 секунд, а також більше 0,1 секунди, зокрема, більше 0,5 секунди, переважно більше 1 секунди. При цьому особливо істотно, що на основі цілеспрямованого узгодження значення рН, а також рівномірного і регульованого однорідного змішення розчинів прекурсорів 3 і 4 в змішувальному пристрої 8, надійно і безвідмовно, можуть бути отримані, зокрема, сферичні, частинки 11 ліогелю з одноманітним розподілом по розміру, а також з цілеспрямовано регульованою величиною.

У зв'язку з цим в рамках даного винаходу, крім того, переважно передбачено, що формування ліогелю 11 здійснюють при тиск менше 40 бар (4 МПа), зокрема, менше 30 бар (3 МПа), переважно менше 20 бар (2 МПа), переважно при атмосферному тиску, тобто, близько 1 бар (0,1 МПа), а також при температурах вище 50 °С, зокрема, 60 °С, переважно 70 °С, переважно 80 °С. Крім того, виявилось сприятливим, коли в реакторі 2 створена регульована газова атмосфера, зокрема, атмосфера CO₂, N₂ або аргону (Ar), або атмосфера з суміші цих газів.

Утворені частинки 11 ліогелю збираються на дні реактора 2, причому, однак, зокрема, сферична форма, зокрема, залишається незмінною. Частинки 11 ліогелю можуть тут тепер або виведені з реактора 2, або бути додатково обробленими в реакторі. Після утворення ліогелю 11 переважно роблять заміну розчинника з одночасною гідрофобізацією ліогелю 11 за допомогою відповідного органічного розчинника, а також гідрофобізувального агента, зокрема, силанувального реагенту.

Розчинник і гідрофобізувальний агент вводять в реактор 2 через впускні отвори 12, відповідно, 13. При цьому переважно, коли органічний розчинник розчинний в CO₂, щоб забезпечити можливість створення навколишнього середовища для надкритичного сушіння за допомогою CO₂. Через впускні отвори 12, відповідно, 13 тим самим можуть бути введені в реактор, зокрема, також гази, наприклад, такі як CO₂, і при необхідності також знову виведені. Після проведеної заміни розчинника ліогель 11 висушують, зокрема, для цього спочатку виводять розчинник через впускний отвір 14, і потім здійснюють надкритичне сушіння за

допомогою CO₂ так, що отримують аерогель.

Відносно керування, відповідно, регулювання установки 1, яка відповідає винаходу, для виконання способу, який відповідає винаходу, нарешті, переважно, коли установка 1 має вимірювальні пристрої 15, зокрема, причому вони переважно призначені для вимірювання тиску, температури і/або значення pH.

Далі предмет даного винаходу роз'яснений за допомогою прикладів здійснення необмежувальним чином:

Приклади здійснення

Отримують силіка-аерогелі з кремнієвих кислот як прекурсорів способом, який відповідає винаходу, і отримані частинки аерогелю досліджують на предмет їхніх властивостей:

1. Отримання аерогелів

Отримання кислотних прекурсорних золів:

Для отримання відрегульованих на кислотне значення прекурсорних золів отримують кремнієву кислоту з натрієвого розчинного скла за допомогою іонного обміну на протони. Вміст твердих речовин регулюють на величину від 5 до 10 ваг. %, переважно від 7 до 8 ваг. %.

Отриманим таким чином кремнієва кислота має значення pH від 1,8 до 2,4, переважно 2,0. Для зберігання кремнієвої кислоти вона може бути стабілізована за допомогою HCl до значення pH від 1 до 1,5.

Отримання основних прекурсорних золів:

Для отримання основних прекурсорних золів спочатку, знову ж, отримують кремнієву кислоту з натрієвого розчинного скла за допомогою іонного обміну. Вміст твердих речовин регулюють на величину від 5 до 10 ваг. %, переважно від 7 до 8 ваг. %.

Значення pH кремнієвої кислоти встановлюють за кілька хвилин перед застосуванням шляхом додавання NH₃ (с_{ад} 25 %, близько 4,5 г/100 г розчину) на значення pH від 9 до 11, переважно на 10,5. При цьому вирішальне значення мають дуже швидке додавання, а також дуже швидке домішування водного розчину NH₃, щоб запобігти безпосередньому желуванню.

Додавання аміаку становить 7,0 мл 25 %-ного розчину аміаку на 100 г розчину кремнієвої кислоти. Тривалість зберігання такого розчину звичайно становить лише кілька годин, переважно максимально 2 години.

У альтернативному варіанті, як основний розчин можуть бути використані кизельзолі, які є в продажу на ринку. Тут, наприклад, придатні Ludox SM із вмістом твердих речовин 30 ваг. % і значенням pH близько 10, або LUDOX AS-40, який має більш низький вміст натрію, або їхні суміші.

Співвідношення компонентів сумішей прекурсорних золів для формування ліогелю:

У нижченаведеній таблиці перераховані співвідношення компонентів сумішей, при яких вищезгадані прекурсорні золі в рамках способу, який відповідає винаходу, використані для утворення ліогелю.

Таблиця 1

Масові баланси змішуваних розчинів кремнієвих кислот і відповідні цьому значення pH

Частка основного розчину [г]	Частка кислотного розчину [г]	B/S-СПІВВІДНОШЕННЯ	NH ₃ , ваг. %	Отримане значення pH
Розчин кремнієвої кислоти, 7 ваг. %, pH 11	Розчин кремнієвої кислоти, 7 ваг. %, pH близько 2			
3,50	50,0	0,070	0,39	5,75
3,75	50,0	0,075	0,41	6,11
4,00	50,0	0,080	0,45	6,55
Кизельзоль LUDOX SM, 7 ваг. %, pH 10,5	Розчин кремнієвої кислоти, 7 ваг. %, pH близько 2			
10,0	50,0	0,20		6,15
Кизельзоль LUDOX SM, 10 ваг. %, pH 9,1	Розчин кремнієвої кислоти, 7 ваг. %, pH 2			
25,0	50,0	0,50		6,45

Проведення формування ліогелю і аерогелю

Отримані, як описано вище, розчини кремнієвих кислот змішують у установці, яка відповідає винаходу, переважно через впускний канал для двох речовин за допомогою трійника і подальшого статичного змішувача у вигляді подачі по трубопроводу, а також з подачею двома насосами. Як статичний змішувач особливо придатні моделі для рідкоплинних систем, наприклад, з співвідношенням "діаметр:довжина", що становить 1:5, наприклад, з конструкцією "Kenics". Желювання відбувається переважно безпосередньо після змішення обох розчинів, так що змішані прекурсорні розчини при створених значеннях рН поблизу нейтральної ділянки можуть бути прикапані при короткій тривалості желювання. Утворені частинки ліогелю, зокрема, частинки гідрогелю, збираються на дні установки, переважно в формі сферичних частинок.

Оскільки вода, що знаходиться в ліогелях, відповідно, зокрема, гідрогелях утруднювала б процес сушіння для перетворення на аерогель, переважно її замінюють відповідним, зокрема, розчинним в CO₂, розчинником, наприклад, етанолом. Заміну розчинника для цього переважно здійснюють при тиску від близько 1 бар до 30 бар (0,1-3 МПа) і температурах між 30 °C і 150 °C. Накопичений в установці, яка відповідає винаходу, зокрема, в автоклаві, гель покривають розчинником, наприклад, етанолом, в рідинній формі. Для цього в автоклаві, зокрема, створюють підвищений тиск, щоб запобігти кипінню розчинника, причому для етанолу тиск пари становить 5,6 бар (0,56 МПа) при 130 °C, так що тут придатне підвищення тиску до 10 бар (1 МПа).

Крім того, в рамках заміни розчинника також може бути проведена гідрофобізація ліогелю. Для цього здійснюють заливку гелю сумішшю етанолу і гексаметилдисилазану (HDMZ), причому синхронне додавання HDMZ приводить до гідрофобізації гелю. У альтернативному варіанті, до достатньої заміни розчинника приводить також тільки контакт гелю з насиченою етанолом газовою фазою.

Після 30-хвилинного часу витримування рідкий етанол виводять з резервуара. Тоді можуть слідувати додаткові цикли промивання додаванням етанолу в резервуар, причому при цьому мета полягає в тому, щоб довести вміст води в гелі до величини нижче 10 об. %. У цьому випадку після кожних 20 хвилин виконують заміну етанольної фази. Особливо сприятливим при цьому виявилось, коли першу заміну розчинника виконують таким чином, що гель покривають рідкою етанольною фазою.

Після закінчення заміни розчинника, зокрема, коли гель містить менше 5 ваг. % води, частинки гелю можуть бути піддані надкритичному сушінню. Для цього здійснюють подачу стисненого діоксиду вуглецю як сушильного плинного середовища, причому газовий потік використовують для цілеспрямованого безперервного сушіння органогелю, і може бути забезпечене одностадійне формування частинок аерогелю. На основі кулеподібної форми частинок і типового діаметра частинок між 1 і 6 мм, надкритичне сушіння може бути здійснене протягом періоду часу від 10 до 60 хвилин при тиску в діапазоні від 120 до 160 бар (12-16 МПа) і температурі в діапазоні від 60 до 120 °C.

2. Охарактеризування аерогелів

Охарактеризування отриманих згідно з винаходом аерогелів здійснюють, як описано нижче:

Розміри частинок:

Для визначення розміру отриманих згідно з винаходом частинок аерогелю застосовують метод ситового аналізу. Дрібніші частинки в діапазоні величин нижче 1 мм додатково вимірюють з використанням оптичного мікроскопа.

Аналіз розміру частинок показав, що частинки аерогелю, які відповідають винаходу, мають розміри частинок в діапазоні від 0,1 до 10 мм, зокрема, від 0,2 до 8 мм, переважно від 0,3 до 7 мм.

Теплопровідність:

Для визначення теплопровідності використовують прилад фірми "C3 Prozess und Analysetechnik-GmbH" типу гарячого диска з чутливістю до 0,005 Вт/м·К. При цьому датчик гарячого диска складається з подвійної нікелевої спіралі, яка служить як джерело тепла, так і для вимірювання росту температури під час вимірювання.

Для аерогелів, які відповідають винаходу, теплопровідність виміряна в діапазоні від 0,012 до 0,025 Вт/м·К, зокрема, від 0,013 до 0,022 Вт/м·К, переважно від 0,014 до 0,020 Вт/м·К.

Поровий об'єм і густина:

Для визначення густини і порового об'єму були проведені дослідження методом ртутної порометрії. При цьому зразок вміщують в середовище з тиском 400 МПа так, що зразок хоч і руйнується, але тим самим забезпечує можливість повного детектування його внутрішнього порового об'єму.

Як порівняльний зразок служить докритично висушений і гідрофобізований аерогель Enova P300 (фірми Cabot Corporation, середня густина згідно з технічним паспортом близько 150 кг/м^3), який є в продажу на ринку, а також аерогель Enova 3110 (фірми Cabot Corporation).

Густина частинок аерогелю, який відповідає винаходу, згідно з результатами ртутної порометрії, становить величину в діапазоні від 0,01 до 0,60 г/см^3 , зокрема, від 0,11 до 0,55 г/см^3 , переважно від 0,12 до 0,50 г/см^3 .

Пористість, питома площа поверхні по BET, і середній радіус пор

Для визначення пористості, питомої площі поверхні по BET і середнього радіуса пор аерогелів, які відповідають винаходу, вимірювали, відповідно, визначали адсорбцію азоту аерогелями згідно з методом BET. Для цього вимірювання здійснювали, як правило, згідно зі стандартом DIN ISO 9277:2003-05 ("Визначення питомої площі поверхні твердих речовин по адсорбції газу згідно з методом BET").

Згідно з вищезгаданими методами, для аерогелів, які відповідають винаходу, отримані значення для пористості від 94 до 99,5 %, зокрема, від 95 до 99 %, переважно від 96 до 98 %. Крім того, аерогелі мають питому площу поверхні по BET в діапазоні від 500 до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$, зокрема, від 600 до 1050 $\text{м}^2/\text{г}$, переважно від 650 до 1000 $\text{м}^2/\text{г}$.

Перелік посилальних позицій:

- 1 установка
- 2 реактор
- 3 прекурсорний золь
- 4 прекурсорний золь
- 5 підвідний трубопровід
- 6 вентиль
- 7 дозувальний пристрій
- 8 змішувальний пристрій
- 9 елементи статичного змішувача
- 10 впускний отвір
- 11 частинка ліогелю
- 12 впускний отвір
- 13 впускний отвір
- 14 випускний отвір
- 15 вимірювальний пристрій

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб отримання силіка-аерогелю за золь-гель-технологією, причому спочатку формують ліогель і потім ліогель перетворюють на аерогель, який **відрізняється** тим, що для утворення ліогелю змішують один з одним щонайменше два прекурсорні золі, причому перший прекурсорний золь має кислотне значення pH в діапазоні від 1 до 4, і другий прекурсорний золь має основне значення pH в діапазоні від 8 до 12, причому змішані один з одним прекурсорні золі мають значення pH в діапазоні від 5 до 9.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що прекурсорні золі змішують один з одним і безпосередньо після змішування вводять в реакційну установку у формі крапель.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що прекурсорні золі для утворення ліогелю безперервно змішують один з одним за допомогою трубопроводу для двох речовин.
4. Спосіб за одним з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що прекурсорні золі отримують окремо один від одного.
5. Спосіб за одним з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що кислотне значення pH становить величину в діапазоні від 1,5 до 2,5.
6. Спосіб за одним з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що основне значення pH становить величину в діапазоні від 9 до 11.
7. Спосіб за одним з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що змішані один з одним прекурсорні золі мають значення pH в діапазоні від 5,3 до 8,5.
8. Спосіб за п. 7, який **відрізняється** тим, що змішані один з одним прекурсорні золі мають слабкокислотне значення pH в діапазоні від 5 до 6,5 або слабкоосновне значення pH в діапазоні від 7,8 до 9.
9. Спосіб за одним з пп. 1-8, який **відрізняється** тим, що утворення ліогелю здійснюють при тиску менше 40 бар (4 МПа).
10. Спосіб за одним з пп. 1-9, який **відрізняється** тим, що утворення ліогелю зі змішаних прекурсорних золів відбувається в межах часу менше 60 секунд.

11. Спосіб за одним з пп. 1-10, який **відрізняється** тим, що прекурсорні золи містять прекурсор на основі кремнію.
12. Спосіб за п. 11, який **відрізняється** тим, що прекурсорні золи містять кремній в кількостях в діапазоні від 3 до 20 мас. %.
- 5 13. Спосіб за одним з пп. 11 або 12, який **відрізняється** тим, що прекурсори вибирають із групи колоїдних кремнієвих кислот, кремнеземних золів, силіказолів, силанів і їхніх сумішей.
14. Силіка-аерогель, що отримується за одним з пп. 1-13, який **відрізняється** тим, що силіка-аерогель присутній у формі частинок з круглим поперечним перерізом, і що силіка-аерогель має частинки з розмірами в діапазоні від 0,1 до 10 мм.
- 10 15. Силіка-аерогель за п. 14, який **відрізняється** тим, що силіка-аерогель має частинки з розмірами в діапазоні від 0,2 до 8 мм.
16. Силіка-аерогель за одним з пп. 14 або 15, який **відрізняється** тим, що він використовується для звукоізоляції, електричної ізоляції або теплоізоляції як матеріал носія або як адсорбційний матеріал.
- 15 17. Силіка-аерогель за одним з пп. 14-16, який **відрізняється** тим, що він використовується як теплоізоляція або у складі теплоізоляції.

