



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 352** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 01 B 33/155, 33/16**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98104413/12, 04.03.1998
(24) Дата начала действия патента: 04.03.1998
(30) Приоритет: 05.03.1997 US 811633
(43) Дата публикации заявки: 10.01.2000
(46) Дата публикации: 20.09.2002
(56) Ссылки: DE 4439217 A1, 09.05.1996. АЙЛЕР Р.
Химия кремнезема. - М.: Мир, 1982, т.2.,
с.442. US 3468813 A, 23.09.1969.
(98) Адрес для переписки:
101000, Москва, Малый Златоустинский пер.,
д.10, кв.15, "ЕВРОМАРКПАТ", И.А.Веселицкой

(71) Заявитель:
"ОРИОН" ЦВАЙУНДФИРЦИГСТЕ
БЕТАЙЛИГУНГСГЕЗЕЛЬШАФТ МБХ (DE)
(72) Изобретатель: ДЕСПАНДЕ Равинда (US),
СТОУВЕР Лайза А. (US)
(73) Патентообладатель:
"ОРИОН" ЦВАЙУНДФИРЦИГСТЕ
БЕТАЙЛИГУНГСГЕЗЕЛЬШАФТ МБХ (DE)
(74) Патентный поверенный:
Веселицкая Ирина Александровна

(54) МОКРЫЕ СИЛИКАГЕЛИ ДЛЯ АЭРОГЕЛЬНОЙ И КСЕРОГЕЛЬНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ И СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МОКРЫХ ГЕЛЕЙ

(57)
Изобретение относится к области неорганической химии. Способ приготовления мокрого силикагеля включает контакт водной кремнийдиоксидной системы с рН более 7,5 с ионообменной смолой. Ионообменная смола удаляет ионы металлов и замещает их ионами H^+ и снижает рН системы до значения

ниже 5,0. В водную кремнийдиоксидную систему добавляют органическую жидкость, которая не вызывала бы осаждения диоксида кремния, и приливают основание до рН системы 7,5. Полученный мокрый силикагель характеризуется высоким содержанием органического растворителя и низкой концентрацией ионов щелочного металла. 2 с. и 19 з.п.ф-лы.

RU 2 189 352 C 2

RU 2 189 352 C 2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 189 352** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 01 B 33/155, 33/16**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98104413/12, 04.03.1998
(24) Effective date for property rights: 04.03.1998
(30) Priority: 05.03.1997 US 811633
(43) Application published: 10.01.2000
(46) Date of publication: 20.09.2002
(98) Mail address:
101000, Moskva, Malyj Zlatoustinskij per.,
d.10, kv.15, "EVROMARKPAT", I.A.Veselitskoj

(71) Applicant:
"ORION" TsVAJUNDFIRTsIGSTE
BETAJLIGUNGSGEZEL'ShAFT MBKh (DE)
(72) Inventor: DESPANDE Ravinda (US),
STOUVER Lajza A. (US)
(73) Proprietor:
"ORION" TsVAJUNDFIRTsIGSTE
BETAJLIGUNGSGEZEL'ShAFT MBKh (DE)
(74) Representative:
Veselitskaja Irina Aleksandrovna

(54) **WET SILICA GELS FOR AIR GEL AND XEROGEL HEAT INSULATION AND A METHOD FOR PREPARING WET SILICA GELS**

(57) Abstract:

FIELD: inorganic materials technology.
SUBSTANCE: preparation involves bringing aqueous silicon dioxide system, pH>7.5, into contact with ion-exchange resin. The latter removes metal ions and replaces them with hydrogen ions until pH of the system drops

below 5.0. Aqueous silicon dioxide system is completed by an organic liquid not leading to precipitation of silicon dioxide and a base is also added to adjust pH to 7.5. EFFECT: increased level of organic solvent and lowered alkali metal level in wet silica gel. 21 cl, 5 ex

RU 2 189 352 C 2

RU 2 189 352 C 2

Предпосылки создания изобретения
Область техники, к которой относится изобретение

Кремнийдиоксидные аэрогели и высокопористые ксерогели являются эффективными теплоизоляционными материалами. Однако приготовление таких материалов связано с большими затратами времени и является дорогостоящим. Приготовление мокрых силикагелей, которые можно эффективно сушить в сверхкритическом режиме или под атмосферным давлением, включает стадии, осуществление которых связано как с большими затратами времени, так и со значительными материальными расходами. Так, например, вымывание из геля воды в количестве, необходимом для подготовки к сушке, сопряжено как с большими затратами времени, так и со значительными материальными расходами. Вследствие таких проблем промышленное получение кремнийдиоксидных аэрогелей и ксерогелей до настоящего времени не достигло достаточной эффективности.

Таким образом, существует необходимость в разработке способа, который позволил бы сократить затраты времени, необходимого для приготовления мокрого силикагеля, который можно сушить либо в сверхкритических условиях, либо под атмосферным давлением. Задачей настоящего изобретения является разработка такого способа. В частности задачей настоящего изобретения является разработка способа приготовления мокрого геля, характеризующегося высоким содержанием органического растворителя, что позволяет упростить и ускорить удаление воды, наличие которой нежелательно для процесса сушки геля. Кроме того, другой задачей является получение такого геля с использованием недорогого источника диоксида кремния. Еще одной задачей настоящего изобретения является разработка способа приготовления мокрого геля, который позволил бы получать аэрогели и ксерогели, характеризующиеся более тонкой пористой структурой. Другие задачи и преимущества настоящего изобретения очевидны из следующего описания.

Краткое изложение сущности изобретения
Мокрый силикагель может быть приготовлен способом, включающим контактирование стабильной водной текучей кремнийдиоксидной системы, значение pH которой составляет более 7,5, с ионообменной смолой для удаления ионов металла и замещения их ионами H^+ и снижения за счет этого значения pH до уровня ниже 5,0 с последующим добавлением в водную кремнийдиоксидную систему органической жидкости, характеризующейся тем, что она остается в одной фазе с водной кремнийдиоксидной системой и не вызывает осаждения диоксида кремния, добавление в кремнийдиоксидную систему основания таким образом, чтобы значение pH этой кремнийдиоксидной системы находилось в интервале от примерно 5,0 до примерно 7,5, и образование мокрого силикагеля.

Мокрый силикагель, получаемый по предлагаемому способу, характеризуется высоким содержанием органического растворителя и низкой концентрацией ионов

щелочных металлов. Преимущество предлагаемого способа состоит в возможности быстрого получения такого мокрого силикагеля без существенных материальных затрат с применением ионообменной смолы и с последующим добавлением органического растворителя и основания. Было установлено, кроме того, что когда этот мокрый силикагелевый продукт промывают органическим растворителем для удаления воды и затем сушат для получения либо ксерогельного, либо аэрогельного продукта, такой высушенный продукт дополнительно примечателен тем, что обладает очень тонкой пористой структурой.

Подробное описание

Исходный материал для приготовления мокрых гелей по настоящему изобретению (водная текучая кремнийдиоксидная система) можно либо приобретать в готовом виде, либо получать совмещением растворимого силиката (предпочтительно силиката натрия) с водой. Исходные материалы включают коллоидный диоксид кремния и любую водную силикатную соль. При необходимости можно готовить смесь коллоидного диоксида кремния и водной силикатной соли.

Когда водную текучую кремнийдиоксидную систему приобретают в готовом виде, процентное содержание сухого вещества в водном силикате обычно находится в интервале от примерно 40 до примерно 45%, а иногда даже 50%. Когда способ по настоящему изобретению осуществляют с применением таких материалов, в предпочтительном варианте перед тем, как ввести текучую кремнийдиоксидную систему в контакт с ионообменной смолой, процентное содержание сухого вещества в исходном материале снижают добавлением воды. Таким образом, в предпочтительном варианте содержание сухого вещества понижают до уровня менее приблизительно 45%.

Предпочтительное процентное содержание сухого вещества в исходной водной силикатной системе по настоящему изобретению составляет от примерно 4 до примерно 20%. Наиболее предпочтительное процентное содержание сухого вещества составляет от примерно 4 до примерно 13%. Достижение процентного содержания сухого вещества в этом предпочтительном варианте помогает избежать преждевременной желатинизации текучей кремнийдиоксидной системы, когда осуществляют ее контактирование с ионообменной смолой. Таким образом, при необходимости в предпочтительном варианте в ходе проведения процесса добавляют воду в количестве, достаточном для доведения процентного содержания сухого вещества в водной текучей кремнийдиоксидной системе до интервала от примерно 4 до примерно 20%.

Другая методика, которую можно использовать с той целью, чтобы предотвратить преждевременную желатинизацию водной текучей кремнийдиоксидной системы, состоит в охлаждении либо водной кремнийдиоксидной системы, либо ионообменной смолы, либо их обеих. Выдержка либо диоксида кремния, либо смолы, либо их обоих при температуре, которая ниже комнатной, способствует сохранению текучей, нежелатинизированной

природы диоксида кремния во время ионообмена. В предпочтительном варианте температуру поддерживают в интервале от примерно 4 до примерно 22°C.

Значение pH водного текучего кремнийдиоксидного исходного материала превышает 7,5, а в действительности предпочтительное значение pH исходного материала обычно превышает приблизительно 10 или больше. Контактное такое водное текучего диоксида кремния осуществляют с ионообменной смолой, которая удаляет из диоксида кремния ионы металла. Этими ионами металла обусловлено высокое значение pH кремнийдиоксидной системы. В процессе ионообмена ионы металла замещаются ионами H^+ , которые снижают значение pH водного диоксида кремния. По завершении ионообмена значение pH кремнийдиоксидной системы обычно оказывается слишком низким для быстрой желатинизации при комнатной температуре. Конечное значение pH обычно составляет менее 5, предпочтительно оно равно приблизительно 3,5 или ниже.

Ионообменную смолу можно либо получать по известным методам, либо приобретать в готовом виде. Приемлемая ионообменная смола представляет собой кислотную смолу на полистиролсульфоновой основе, такую как продукт Amberlite фирмы Rohm and Haas. Могут быть использованы также полиакриловая кислота и полисульфоновая кислота.

После ионообмена в водный силикат, значение pH которого на этом этапе составляет менее 5, добавляют органическую жидкость. По другому варианту можно вводить одновременно основание и органический растворитель.

После добавления органической жидкости приемлемое содержание органического растворителя в силикатной композиции может находиться в интервале от примерно 20 до примерно 80 мас.%. Предпочтительное содержание органического растворителя в силикатной системе обычно находится в интервале от примерно 40 до примерно 60 мас.%.
 В качестве органической жидкости, добавляемой в водный силикагель, можно выбрать любой органический растворитель, который остается в одной фазе с водной кремнийдиоксидной системой и который также не вызывает осаждения диоксида кремния. Приемлемую органическую жидкость готовят из растворителей, выбранных из группы, включающей спирт, ацетон, диоксан, тетрагидрофуран, ацетонитрил и этиленгликоль. Предпочтительно органическая жидкость включает органический растворитель, выбранный из группы, включающей спирт и ацетон. Наиболее предпочтительно, когда органическая жидкость включает растворитель, выбранный из группы, включающей этанол, метанол, пропанол, изопропанол, бутанол и ацетон.

Основание добавляют с целью вызвать желатинизацию системы. Можно применять любое основание. Предпочтительным основанием является гидроксид аммония. Ниже изобретение более подробно поясняется на примерах. Во всех случаях,

если не указано иное, количества материалов выражены в массовых частях или процентах.

ПРИМЕРЫ

Пример 1.

5 Одну массовую часть раствора силиката натрия (жидкое стекло фирмы PQ Corp.) разбавляли путем смешения с тремя массовыми частями деионизированной воды с получением раствора, который включал 10 мас.% сухого вещества.
 10 Полистиролсульфокислотной катионообменной смолой заполняли ионообменную колонку. Через эту ионообменную колонку с расходом потока 1 л/мин прокачивали 12 фунтов разбавленного раствора силиката натрия. Процесс ионообмена продолжали до тех пор, пока значение pH выходящего потока не достигло 2,5. С двумя частями деионизированного силикатного раствора смешивали одну часть этанола. Затем добавляли гидроксид аммония с целью довести значение pH
 20 раствора до интервала 6,5-7. Далее органозоль оставляли стоять и в течение часа при комнатной температуре происходила желатинизация.

25 Гель промывали этанолом и сушили в сверхкритических условиях с этанолом. Плотность готового аэрогеля составляла 0,09 г/см³, а удельная площадь поверхности равнялась приблизительно 850 м²/г.

Пример 2.

30 В раствор силиката натрия, который включал 40% сухого вещества, добавляли деионизированную воду, получая раствор с 12% сухого вещества. Этот раствор пропускали через катионообменную колонку, содержащую полистиролсульфокислотную смолу, для замещения ионов натрия ионами
 35 H^+ . Эту стадию ионообмена продолжали до тех пор, пока значение pH раствора не достигло 3,0.

40 Конечный раствор, полученный после ионообменной стадии, разделяли на пять образцов по 20 г каждый. В эти пять образцов добавляли ацетон в количествах соответственно 5, 10, 15, 20 и 30 г. Выпадения осадка не наблюдали. Затем добавляли гидроксид аммония с доведением значения pH до примерно 7. Далее образцы оставляли стоять для желатинизации.
 45 Образцы, которые содержали меньше ацетона, желатинизировались быстрее.

Пример 3.

50 Деионизированный силиказоль готовили добавлением воды к силикату натрия и пропусканием материала через ионообменную колонку. К деионизированному силиказолю добавляли этанол с получением золя, который включал 40 мас.% этанола. Этот золь желатинизировали, добавляя гидроксид аммония с доведением значения pH до 7, и оставляя золь стоять. После желатинизации гель промывали этанолом, после чего сушили в сверхкритическом режиме. Объемная плотность готового аэрогеля равнялась 0,14 г/см³, а его удельная площадь поверхности составляла
 55 781 м²/г.

Пример 4.

60 Раствор силиката натрия, который включал 14 мас.% силиката натрия, готовили разбавлением технически доступного раствора. Этот разбавленный раствор

силиката натрия охлаждали до 4 °С. Ионообменную колонку теплоизолировали и через нее пропускали охлажденный раствор с целью замещения ионов металла на ионы H^+ , вследствие чего значение pH уменьшалось до приблизительно 2. Несмотря на охлаждение в колонке наблюдали преждевременную желатинизацию. Таким образом, в предпочтительном варианте максимальное процентное содержание сухого вещества в силиказоле должно составлять приблизительно 12%.

Пример 5.

Готовили раствор силиката натрия, содержание сухого вещества в котором было равным 11%. К 20 г этого раствора добавляли 10 г полистиролсульфокислотной катионообменной смолы и смесь интенсивно перемешивали. Перемешивание продолжали до тех пор, пока значение pH смеси не достигло приблизительно 2,5. Ионообменную смолу удаляли фильтрованием. В деионизированный золь добавляли равное количество этанола. Путем повышения значения pH до 7 с помощью гидроксида аммония обеспечивалась желатинизация.

Формула изобретения:

1. Способ приготовления мокрого силикагеля, включающий (а) контактирование стабильной водной текучей кремнийдиоксидной системы, значение pH которой составляет более 7,5, с ионообменной смолой для удаления ионов металла и замещения их ионами H^+ и снижения за счет этого значения pH до уровня ниже 5,0, (б) добавление в водную кремнийдиоксидную систему органической жидкости, характеризующейся тем, что она остается в одной фазе с водной кремнийдиоксидной системой и не вызывает осаждения диоксида кремния, причем органическую жидкость добавляют в количестве, обеспечивающем содержание органического растворителя в системе от примерно 20 до примерно 80%, (в) добавление в кремнийдиоксидную систему основания таким образом, чтобы значение pH этой кремнийдиоксидной системы составляло от примерно 5,0 до примерно 7,5 и (г) образование мокрого силикагеля.

2. Способ по п. 1, где ионообменную смолу охлаждают.

3. Способ по п. 1, где водную текучую кремнийдиоксидную систему, которую вводят в контакт с ионообменной смолой, охлаждают.

4. Способ по п. 1, где охлаждают как ионообменную смолу, так и водную текучую кремнийдиоксидную систему, которую вводят в контакт с ионообменной смолой.

5. Способ по п. 4, где ионообменная смола и водная текучая кремнийдиоксидная система находятся при температуре в интервале от примерно 4 до примерно 22°C.

6. Способ по п. 1, где ионообменная смола представляет собой кислую смолу на

полисульфоновой основе.

7. Способ по п. 1, где процентное содержание сухого вещества в водной текучей кремнийдиоксидной системе составляет от примерно 4 до примерно 13%.

8. Способ по п. 1, где водная текучая кремнийдиоксидная система представляет собой коллоидный диоксид кремния.

9. Способ по п. 1, где водная текучая кремнийдиоксидная система представляет собой силикатную соль.

10. Способ по п. 9, где силикатная соль представляет собой силикат натрия.

11. Способ по п. 1, где органическая жидкость включает органический растворитель, выбранный из группы, включающей спирт и ацетон.

12. Способ по п. 11, где растворитель представляет собой ацетон.

13. Силикагель, полученный способом, включающим (а) контактирование стабильной водной текучей кремнийдиоксидной системы, значение pH которой составляет более 7,5, с ионообменной смолой для удаления ионов металла и замещения их ионами H^+ и снижения за счет этого значения pH до уровня ниже 5,0, (б) добавление в водную кремнийдиоксидную систему органической жидкости, характеризующейся тем, что она остается в одной фазе с водной кремнийдиоксидной системой и не вызывает осаждения диоксида кремния, причем органическую жидкость добавляют в количестве, обеспечивающем содержание органического растворителя в системе от примерно 20 до примерно 80%, (в) добавление в кремнийдиоксидную систему основания таким образом, чтобы значение pH этой кремнийдиоксидной системы составляло от примерно 5,0 до примерно 7,5 и (г) образование мокрого силикагеля.

14. Гель по п. 13, где ионообменная смола и водная текучая кремнийдиоксидная система находятся при температуре в интервале от примерно 4 до примерно 22°C.

15. Гель по п. 13, где ионообменная смола представляет собой кислую смолу на полисульфоновой основе.

16. Гель по п. 13, где процентное содержание сухого вещества в водной текучей кремнийдиоксидной системе составляет от примерно 4 до примерно 13%.

17. Гель по п. 13, где водная текучая кремнийдиоксидная система представляет собой коллоидный диоксид кремния.

18. Гель по п. 13, где водная текучая кремнийдиоксидная система представляет собой силикатную соль.

19. Гель по п. 18, где силикатная соль представляет собой силикат натрия.

20. Гель по п. 13, где органическая жидкость включает органический растворитель, выбранный из группы, включающей спирт и ацетон.

21. Гель по п. 20, где растворитель представляет собой ацетон.