



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201829521 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：106136710

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C08G18/72 (2006.01)

C08G18/28 (2006.01)

C08K3/34 (2006.01)

C08L75/00 (2006.01)

C09K3/00 (2006.01)

B01J13/00 (2006.01)

(30)優先權：2016/10/28

歐洲專利局

16196376.4

(71)申請人：德商漢高股份有限及兩合公司(德國) HENKEL AG & CO. KGAA (DE)

德國

德商漢高智慧財產控股公司(德國) HENKEL IP & HOLDING GMBH (DE)

德國

(72)發明人：德 桑托 伊拉里亞 DE SANTO, ILARIA (IT)；沙加萊特 愛斯塔 SAKALYTE,

ASTA (LT)；德 薩 奧茲可 貝倫 (ES)；托勒斯 凱莫 伊麗莎白 TORRES

CANO, ELISABET (ES)；薩爾海 法德 SALHI, FOUAD (FR)

(74)代理人：徐火明；楊敏玲

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 59 頁

(54)名稱

以異氰酸酯—環醚—黏土網狀物為基礎之共聚合物混合氣凝膠

COPOLYMER HYBRID AEROGELS BASED ON ISOCYANATE-CYCLIC ETHER-CLAY NETWORKS

(57)摘要

本發明之氣凝膠係藉由將在黏土之表面上之矽烷醇成分(silanol moieties)、異氰酸酯化合物 A (isocyanate compound A)、異氰酸酯化合物 B、環醚化合物(cyclic ether compound)、溶劑 A 和溶劑 B 反應而得。本發明之氣凝膠具有良好機械性質和良好隔熱性質。

An aerogel according to the present invention is obtained by reacting silanol moieties on a surface of a clay; an isocyanate compound A; an isocyanate compound B; a cyclic ether compound; a solvent A; and a solvent B. Aerogels according to the present invention have good mechanical properties and good thermal insulation properties.

指定代表圖：

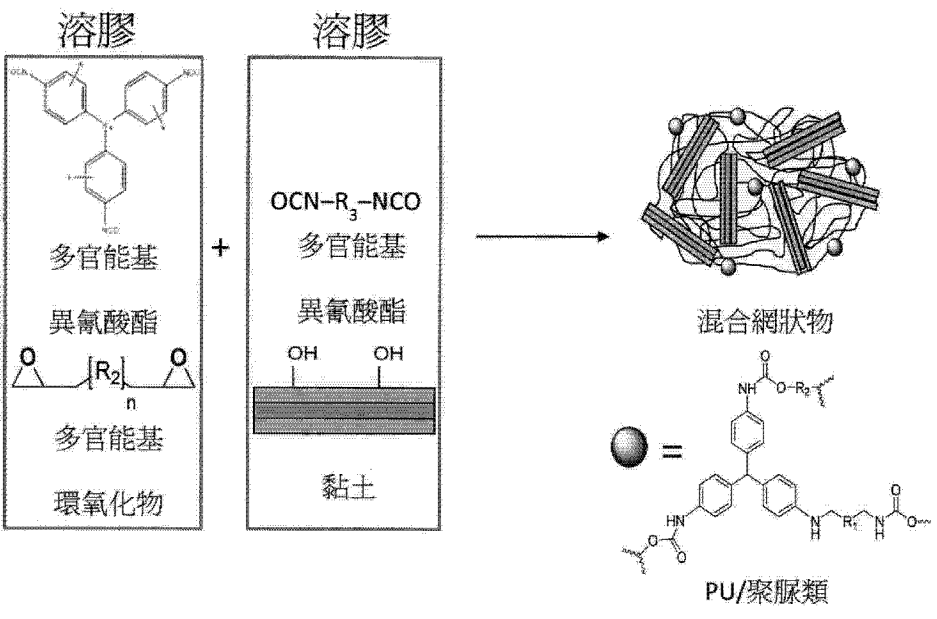


圖 2

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 以異氰酸酯-環醚-黏土網狀物為基礎之共聚合物混合氣凝膠
Copolymer hybrid aerogels based on isocyanate – cyclic ether –
clay networks

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種氣凝膠，藉由將在黏土之表面上之矽烷醇成分(silanol moieties)、異氰酸酯化合物A(isocyanate compound A)、異氰酸酯化合物B、環醚化合物(cyclic ether compound)、溶劑A和溶劑B反應而得。本發明之氣凝膠具有良好機械性質和良好隔熱性質。

【先前技術】

【0002】 氣凝膠為合成多孔材料，由奇斯勒(Kistler)在嘗試將濕凝膠之溶劑取代成氣體而不造成收縮時所發現，從那時起，已經有好幾種不同材料與乾燥技術被研究，以簡化生產程序，以及將許多氣凝膠改質，以適用於各種應用。

【0003】 傳統隔熱體很多係以玻璃纖維(fiberglass)、礦棉(mineral wool)、纖維素(cellulose)、經擠壓或經膨脹之聚苯乙烯(polystyrene)和聚氨酯(polyurethane)發泡體(foams)為基礎。儘管其製造成本很低，但是這些絕熱材料在性能方面有一些限制。另一方面，氣凝膠係以不同製程來生產，這導致材料具有發展良好之奈米結構，比那些傳統絕熱體中所存在之細孔明顯更小。因為此理由，許多氣凝膠勝過許多傳統隔熱材料。

【0004】 全球隔熱市場被強烈地聚焦於節約能源和逐漸體認到絕熱之重要性所推動，以改善工業、國家與運輸效率。在某些應用中，可能使

用厚絕熱體板來降低熱傳導；然而，其他應用因為尺寸限制，可能需要較薄絕熱層。在這些案例中，材料之導熱係數必須極低以獲得與較薄層相同之絕熱性質。最近在市場中，氣凝膠為呈現該些隔熱體之最低導熱係數之輕質材料，因此，相較於傳統絕熱材料，可減少該絕熱層之厚度，同時獲得相當之絕熱性質。此外，在某些案例中，並且取決於應用，也需要高機械性質。

【0005】 大多數已知之氣凝膠為無機氣凝膠。許多無機氣凝膠(其主要以矽石(silica)為基礎)顯現出非常良好之隔熱性質，然而，其非常脆，而且造成很多灰塵。許多矽石類氣凝膠之低機械性質，通常歸因於界限分明之狹窄粒子間頸(inter-particle necks)。另一方面，許多有機氣凝膠係堅固耐用且機械穩定，這對許多應用而言，代表一項優點。然而，其隔熱性質並不如那些矽石類氣凝膠之性質一樣好。儘管無機氣凝膠隔熱性質很高，由於其易碎性(fragility)和機械性質差，已經觀察到其商業化緩慢。

【0006】 許多有機氣凝膠在1990年代出現，而且係以聚合網狀物為基礎，其係在溶液中藉由交聯有機結構單元(building blocks)而形成，以產生凝膠。最初，有機氣凝膠係以酚甲醛樹脂(phenol-formaldehyde resins)為基礎，其亦可藉由熱裂解(pyrolysis)來製備碳氣凝膠(carbon aerogels)。其他用來形成有機氣凝膠之重要材料為聚醯亞胺(polyimides)、聚醯胺(polyamides)和聚脲(polyureas)。近來，許多氣凝膠也已經由生物聚合物，如纖維素來製成。雖然這些材料通常更耐用，而且有更好之機械性質，但是其所顯現之隔熱性能卻比矽石類氣凝膠差。

【0007】 混合氣凝膠利用這兩種方法。到目前為止，以各種策略為基

礎來強化無機材料會有廣闊之氣凝膠前景。爲了將無機氣凝膠之低導熱係數與有機氣凝膠之良好機械性質結合，已經有各種嘗試被敘述，例如：藉由將這些矽石氣凝膠與一些有機聚合物交聯，或藉由聚合物在整個濕凝膠(wet-gel)奈米結構之內部多孔表面上塗佈之後膠凝塗佈(post-gelation casting)。在此概念下，使用異氰酸酯來強化矽石類氣凝膠，其藉由將異氰酸酯與該些矽石顆粒之經-OH官能基化表面反應，來獲得聚氨酯。憑藉這些手段，該些機械性質比純矽石氣凝膠增加達300倍，同時密度乘上3。以類似方法，將胺官能基化(amino-functionalized)之矽石氣凝膠與異氰酸酯交聯，獲得一聚脲(polyurea)，這些經聚合物交聯之氣凝膠，試圖結合一些良好機械性質，同時維持低導熱係數(thermal conductivity)。此外，聚醯亞胺類氣凝膠已經使用一些胺官能基化之聚矽倍半氧烷(polysilsesquioxanes)來製備，以提供材料具有與先前已經被報導之經矽石強化材料一樣高或較高之係數(modulus)，另一種方法包括將黏土粉末與聚合物鏈交聯，以獲得一自常駐結構(self-standing structure)，然後可將其乾燥而獲得多孔結構。

【0008】 除上述之外，將聚(二甲基矽氧烷)(poly(dimethyl siloxane))單體併入烷氧基矽氧烷(alkoxysiloxane)反應混合物中，獲得一些具有許多軟與硬片段之無機材料。

【0009】 另一種策略爲將具有不同材料性質之各種材料共聚合在一起，實際上，幾種聚合物之共聚合反應係一種技術，以發生在反應中之各種單體之性質組合爲基礎，用來改善最終聚合網狀物之各種性質，例如：將聚醯亞胺透過許多尿素連接(urea linkages)之交聯，獲得聚醯胺與尿素(urea)之共聚合物。由於有尿素連接存在，相較於聚醯胺氣凝膠，經交聯之

聚醯胺-尿素氣凝膠已經證實柔軟性增加，此外，證實收縮低，缺點為合成需要客製化之反應物及必然包含許多步驟。另一實例為苯并噁嗪(benzoxazines)與其他單體之交聯，以獲得聚苯并噁嗪共聚合物氣凝膠。苯并噁嗪與共單體，如環氧樹脂、二酐(dianhydrides)、二羧酸(dicarboxylic acids)和二異氰酸酯之混合物已經被合成，相較於純聚苯并噁嗪氣凝膠，所產生之氣凝膠脆性降低，不過，需要反應時間相對地長和溫度高，來獲得這些氣凝膠。

【0010】 為了從溶膠-凝膠化學獲得一些多孔結構，也已經研究各種乾燥技術(圖1說明氣凝膠形成步驟)，這些乾燥程序可分類成次臨界與超臨界乾燥技術。有關次臨界乾燥(subcritical drying)之主要方法為環境乾燥(ambient drying)，其需要選擇適當之溶劑與溫度條件。最有效之乾燥方法為超臨界乾燥，其克服一些次臨界乾燥之問題，該程序藉由使用超臨界流體來移除起始之溶劑。利用這些方法，由該溶劑因其揮發所施加之毛細作用力，被降至最小，而且完成具有大內部空洞空間之結構。

【0011】 雖然上述所有策略導致該些氣凝膠之性質有很大增強，但是對氣凝膠而言，仍然需要具有優良之隔熱性質，同時改善機械性質。

【發明內容】

【0012】 本發明係有關於一種氣凝膠，係藉由將在黏土之表面上之矽烷醇成分(silanol moieties)、異氰酸酯化合物A(isocyanate compound A)、異氰酸酯化合物B、環醚化合物(cyclic ether compound)、溶劑A和溶劑B反應而得。

【0013】 本發明亦有關於一種隔熱材料和/或一種隔音材料，包括本

發明之氣凝膠。

【0014】 本發明包含本發明之氣凝膠當作隔熱材料和/或隔音材料之用途。

【0015】 本發明亦包括用於製備根據本發明之氣凝膠之方法，其包括下列步驟：(1)將一黏土添加至溶劑A和溶劑B之混合物中，並且以高剪切速率混合；(2)將一環醚化合物溶入在步驟(1)中所製備之混合物中；(3)加入一異氰酸酯化合物B，並且混合；(4)加入一異氰酸酯化合物A，並且混合；(5)加入一催化劑，如果存在時，並且混合；(6)讓該混合物靜置，以形成一凝膠；(7)以一溶劑與該凝膠之溶劑交換，以及(8)藉由超臨界或環境乾燥，將該凝膠乾燥。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖1說明氣凝膠之形成步驟。

【0017】 圖2說明本發明之氣凝膠之形成。

【實施方式】

【0018】 本發明將在以下段落中更詳細地描述。除非明確指出相反，否則所述之每一部分可與其他任一部分或一些部分結合。特別地，任一敘述為較佳或有益之特性，可與敘述為較佳或有益之任一其他特性或一些特性結合。

【0019】 在本發明之上下文中，所使用之術語將依據下列定義來理解，除非上下文有不同要求。

【0020】 此處所使用之單數形「一(a)」、「一(an)」和「該(the)」，包括單數與複數之指示對象兩者，除非上下文明確地有不同要求。

【0021】 此處所使用之術語「包含(comprising)」、「包括(comprises)」和「由.....構成(comprised of)」係與「包含(including)」、「包括(includes)」或「包含(containing)」、「包括(contains)」同義，而且其係不排斥任何群體或無限制，並且不排除額外、未列舉之構件、元素或方法步驟。

【0022】 所列舉之數值終點包括所有包含在各範圍內之數字和分數，以及該些所列舉之終點。

【0023】 全部百分比、部分、比率以及此處後續提及之類似者，均以重量為基準，除非另有指示。

【0024】 當一數量、濃度或其他數值或參數，係以一範圍、較佳範圍或較佳上限值與較佳下限值之形式表達時，其應被理解為，被具體揭露之任何範圍，係藉由將任一上限或較佳值與任一下限或較佳值結合所得，不考慮該所得之範圍是否在上下文中明確提及。

【0025】 所有在本所說明書中所引用之參考文獻，以引用之方式將其全部併入。

【0026】 除非另有定義，所有用來揭露本發明之術語，包括技術與科學術語，具有此發明所屬技術領域中通常知識者通常所理解之意義。憑藉進一步之指導，所包含之術語定義，讓本發明之教示能有較佳之體會。

【0027】 本發明之目標為提供一種氣凝膠材料，克服該些無機氣凝膠之易碎性(fragility)，同時維持其良好之隔熱性質。在本發明之方法中，藉由將聚異氰酸酯與環醚基團及聚異氰酸酯與在黏土之表面上之矽烷醇成分反應，來進行該凝膠作用，所產生之共聚合3D網狀物，呈現出有機與無機材料性質之結合。本發明之氣凝膠具有良好之熱性能(thermal performance)，

同時具有可調整之機械性質及不會有灰塵。

【0028】 此外，藉由調整所使用物質之化學組成(chemistries)之比率，可修改本發明之氣凝膠之形態，例如：以異氰酸酯與環醚聚合物網狀物為基礎之有機氣凝膠，具有球狀之形態，其中該些粒子為奈米尺寸。另一方面，藉由在溶劑存在之情況下，將異氰酸酯化合物與黏土反應而得之混合氣凝膠，呈現出相互連接之奈米纖維之原纖維結構(fibrillary structure)。

【0029】 此外，本發明之氣凝膠能被輕易地以各種材料來強化，因需要製備其之凝膠作用條件很溫和。

【0030】 此處以術語「濕凝膠(wet gel)」意指一種凝膠，其係在反應試劑混合與反應後獲得，同時，溶劑尚未以超臨界條件萃取。

【0031】 此處以術語「氣凝膠(aerogel)」意指一種材料，係在將該濕凝膠之溶劑，於超臨界條件下乾燥之後而得。

【0032】 本發明之氣凝膠係藉由將在黏土表面上之矽烷醇成分、異氰酸酯化合物A、異氰酸酯化合物B、環醚化合物、溶劑A和溶劑B反應而得。

【0033】 在黏土之表面上之矽烷醇成分與異氰酸酯化合物B反應，生成聚氨酯成分。儘管其亦可生成聚脲和聚氨酯成分，不過，程度較小，為副反應。另一方面，異氰酸酯化合物A與環醚化合物反應生成聚氨酯，其係本發明之氣凝膠之共聚合物混合網狀物之一部分。

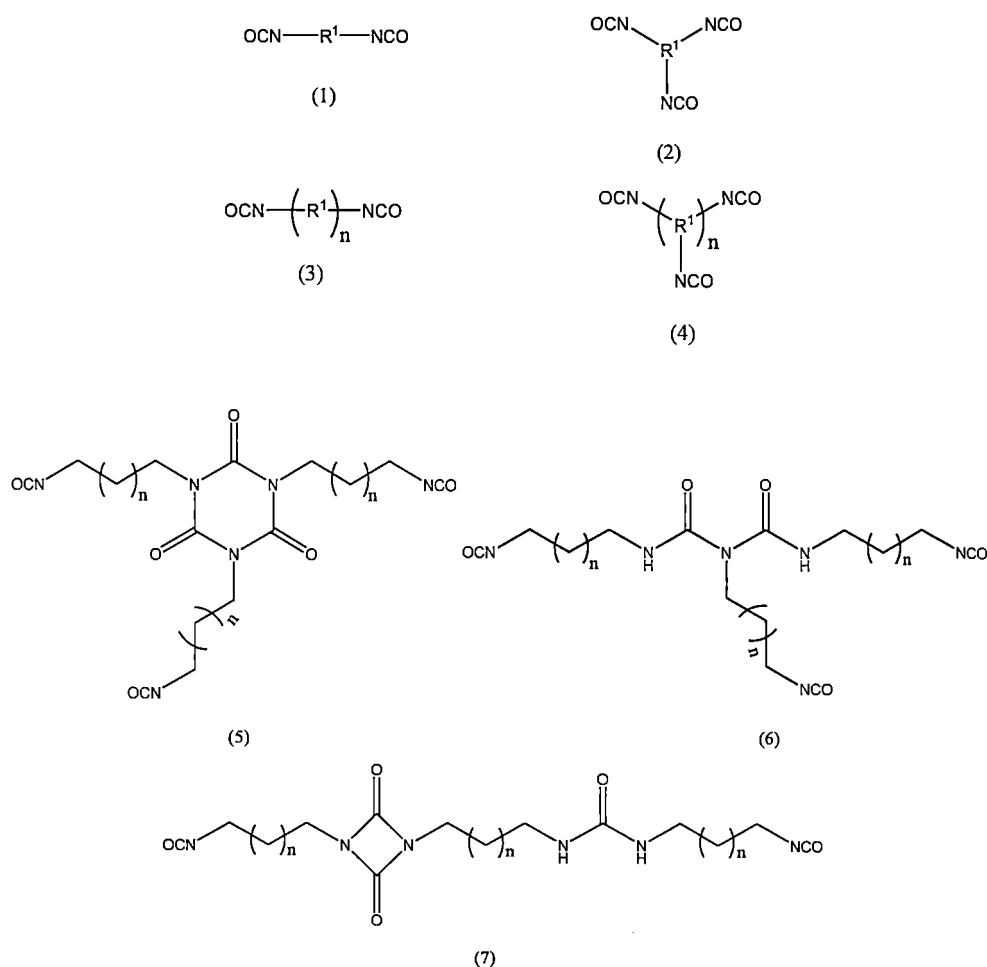
【0034】 圖2說明本發明之氣凝膠之生成。更具體地，圖2說明溶液A與溶液B係如何以不同體積比率來混合，並且接著獲得程度較小之聚氨酯與聚脲之混合網狀物。

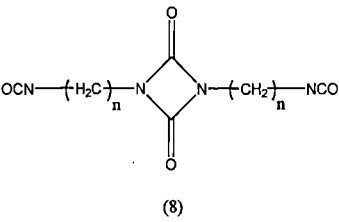
【0035】 使用於本發明之合適異氰酸酯化合物A和異氰酸酯化合物

B，獨立地為芳香族異氰酸酯化合物或脂肪族異氰酸酯化合物。較佳地，該異氰酸酯化合物A係芳香族異氰酸酯化合物，而且該異氰酸酯化合物B係脂肪族異氰酸酯化合物。

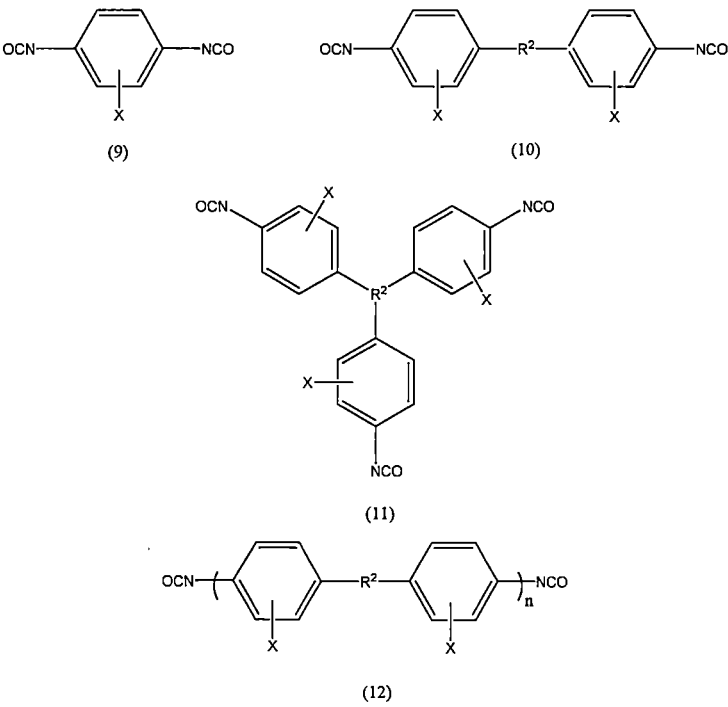
【0036】 該脂肪族異氰酸酯化合物B(脂肪族之)對該環氧化合物之反應性低，因此預期大部分異氰酸酯化合物A(芳香族之)會與該環氧化合物反應，而大部分異氰酸酯化合物B與在黏土表面上之矽烷醇成分反應。不過，該芳香族異氰酸酯化合物A對該黏土亦可能反應，不過僅為小副反應。

【0037】 使用於本發明之合適異氰酸酯化合物A和異氰酸酯化合物B，係獨立地選自以下群組：



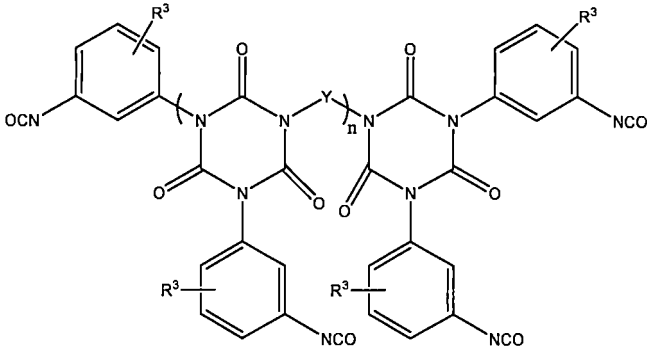


其中， R^1 係選自由單一鍵結之 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-S(PO_3)-$ ，經取代或未經取代之C1-C30烷基(alkyl group)，經取代或未經取代之C3-C30環烷基(cycloalkyl group)，經取代或未經取代之芳基(aryl group)，經取代或未經取代之C7-C30烷芳基(alkylaryl group)，經取代或未經取代之C3-C30雜環烷基(heterocycloalkyl group)和經取代或未經取代之C1-C30雜烷基(heteroalkyl group)，以及其組合所組成之群組，而且整數n係從1至30；

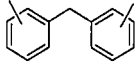


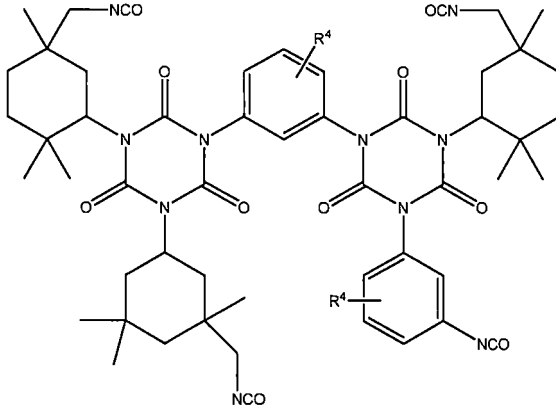
其中，X代表一取代基(substituent)，或各種取代基，而且係獨立地選自由氫(hydrogen)、鹵素(halogen)和直線或分支之C1-C6烷基所組成之群組，連接至其各自之苯環於該2-位置、3-位置或4-位置上，及其各自之異構物(isomers)，而且 R^2 係選自由單一鍵結之 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-S(PO_3)-$ ，經取代或未經取代之C1-C30烷基，經取代或未經取代之C3-C30環烷基，經

取代或未經取代之芳基，經取代或未經取代之C7-C30烷芳基，經取代或未經取代之C3-C30雜環烷基和經取代或未經取代之C1-C30雜烷基，以及其組合所組成之群組，而且整數n係從1至30；



(13)

其中，R³係獨立地選自由烷基、氫和烯基(alkenyl)所組成之群組，而且Y係選自由  和  所組成之群組，而且n係一從0至3之整數；



(14)

其中，R⁴係獨立地選自由烷基、氫和烯基所組成之群組。

【0038】 較佳地，異氰酸酯化合物A和異氰酸酯化合物B係獨立地選自由 1,3,5- 三 (6- 異 氰 酸 基 己 基)-1,3,5- 三 嗪 -2,4,6- 三 酮 (1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione)、6-[3-(6-異氰酸基己基)-2,4-二側氧基-1,3-二氮雜環丁-1-基]己基N-(6-異氰酸基己基)氨基甲酸酯 (6-[3-(6-isocyanatohexyl)-2,4-dioxo-1,3-diazetidin-1-yl]hexyl

N-(6-isocyanatohexyl) carbamate)、1,6-二異氰酸基己烷(1,6-diisocyanatohexane)、亞甲基二苯基二異氰酸酯(methylene diphenyl diisocyanate)、1-[雙(4-異氰酸基苯基)甲基]-4-異氰酸基苯(1-[bis(4-isocyanatophenyl)methyl]-4-isocyanatobenzene)、2,4-二異氰酸基-1-甲基-苯(2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene)、前述所提及者之寡聚物(oligomers)及其混合物所組成之群組。

【0039】更佳地，異氰酸酯化合物A係芳香族異氰酸酯化合物，並且選自由亞甲基二苯基二異氰酸酯(methylene diphenyl diisocyanate)、1-[雙(4-異氰酸基苯基)甲基]-4-異氰酸基苯(1-[bis(4-isocyanatophenyl)methyl]-4-isocyanatobenzene)、2,4-二異氰酸基-1-甲基-苯(2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene)、前述所提及者之寡聚物及其混合物所組成之群組；並且異氰酸酯化合物B係脂肪族異氰酸酯化合物，並且選自由1,3,5-三(6-異氰酸基己基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮(1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione)、6-[3-(6-異氰酸基己基)-2,4-二側氧基-1,3-二氮雜環丁-1-基]己基N-(6-異氰酸基己基)氨基甲酸酯(6-[3-(6-isocyanatohexyl)-2,4-dioxo-1,3-diazetidin-1-yl]hexyl N-(6-isocyanatohexyl) carbamate)、1,6-二異氰酸基己烷(1,6-diisocyanatohexane)、前述所提及者之寡聚物及其混合物所組成之群組。

【0040】可用於本發明之商業上可獲得之異氰酸酯包括，但不限於此，拜耳(Bayer)之Desmodur RE、Desmodur N3300、Desmodur N3200、Desmodur IL和Desmodur HL；默克(Merck)之二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯(Diphenylmethane 4,4'-diisocyanate, MDI)；以及撒比斯(Sapici)之Polurene

KC、Polurene HR，陶氏化學公司(Dow Chemical Company)之VORASTAR HB 6042。

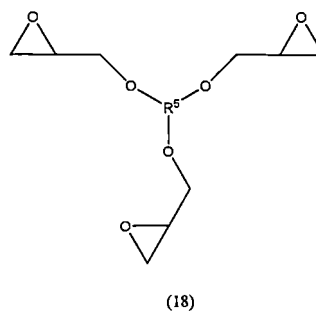
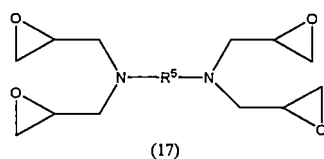
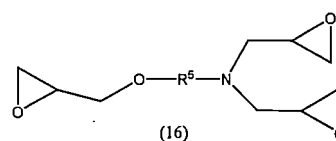
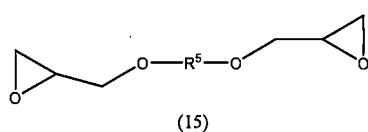
【0041】 本發明之氣凝膠，以該溶劑A之重量為基準，具有異氰酸酯化合物A含量從0.1至65%，較佳從1至40%，而且更佳從2至30%。

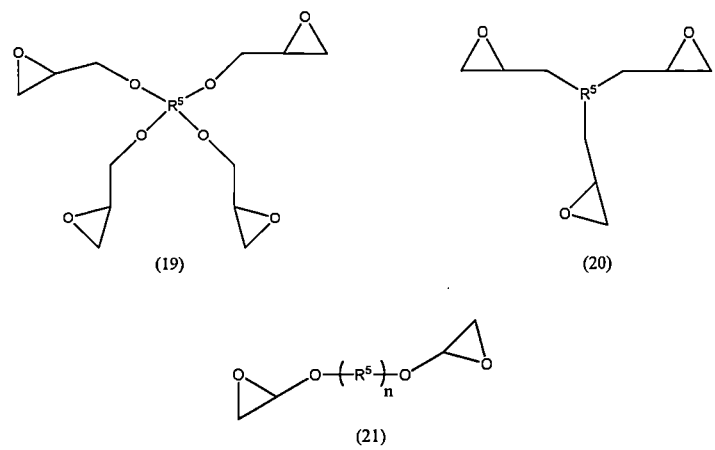
【0042】 本發明之氣凝膠，以該溶劑B之重量為基準，具有異氰酸酯化合物B含量從1至60%，較佳從2至40%，而且更佳從5至25%。

【0043】 這些範圍較佳係因可獲得所需材料：低導熱係數與收縮。此外，該材料之形態(morphology)與先前技術所描述之氣凝膠不同，如果該氣凝膠會超過異氰酸酯化合物A或B之數量，所獲得之材料將具有較高密度，結合太高之導熱係數。

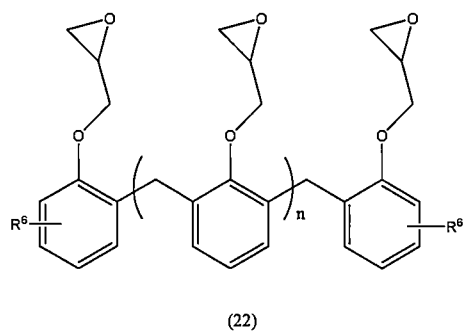
【0044】 環醚化合物與該異氰酸酯化合物A反應，生成氨基甲酸乙酯(urethane)，其係本發明之氣凝膠之共聚合物混合網狀物之一部分。適合使用於本發明之環醚化合物係環氧化合物或環氧丙烷化合物。

【0045】 當該環醚化合物係環氧化合物時，其較佳選自以下群組：

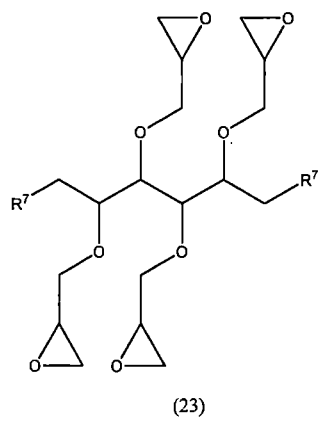




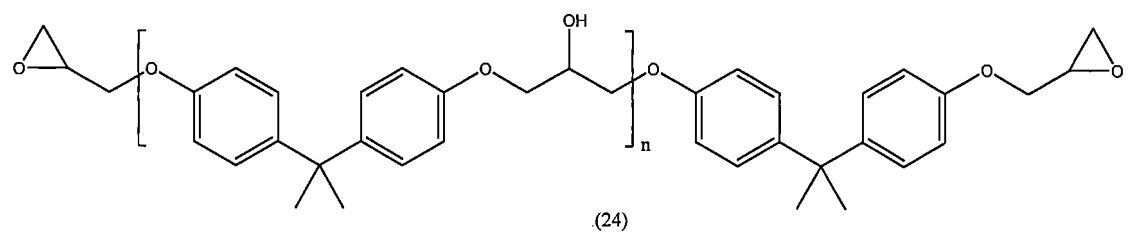
其中， R^5 係選自由一經取代或未經取代之C1-C30烷基、一經取代或未經取代之C3-C30環烷基、一經取代或未經取代之芳基、一經取代或未經取代之C7-C30烷芳基、一經取代或未經取代之C3-C30雜環烷基和一經取代或未經取代之C1-C30雜烷基所組成之群組，而且n係一從1至30之整數；



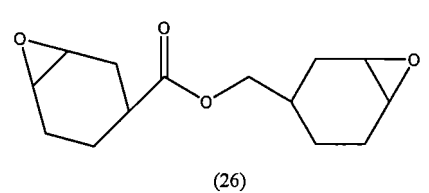
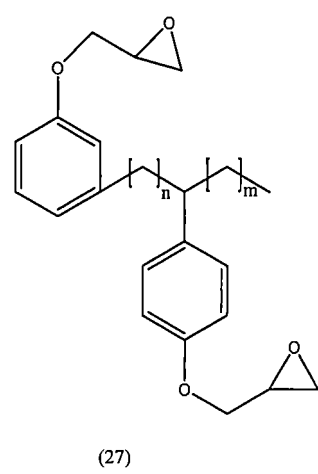
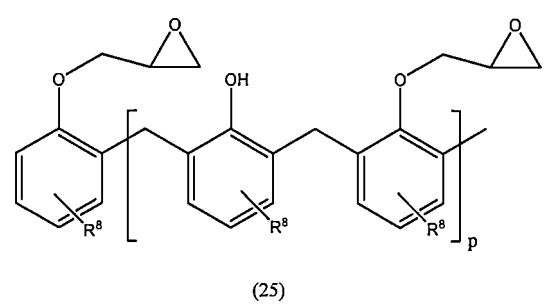
其中， R^6 係獨立地選自由氫、鹵素、烷基和烯基所組成之群組，而且n係從1至10之整數；



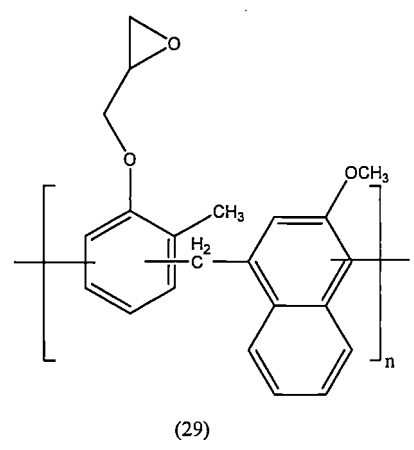
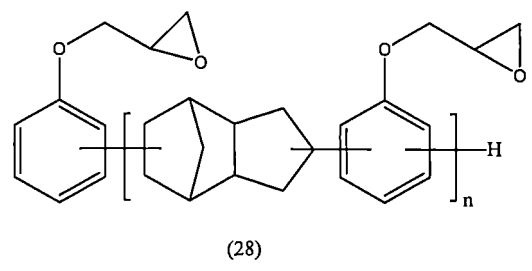
其中， R^7 係獨立地選自由氫、羥基(hydroxyl)、鹵素、烷基和烯基所組成之群組；



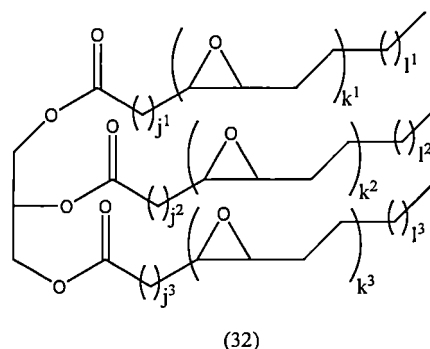
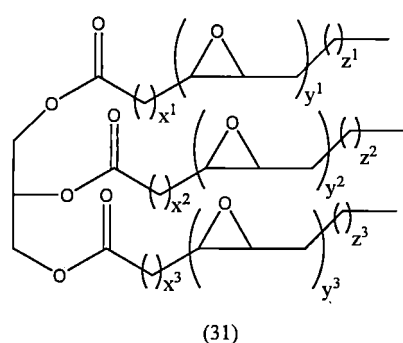
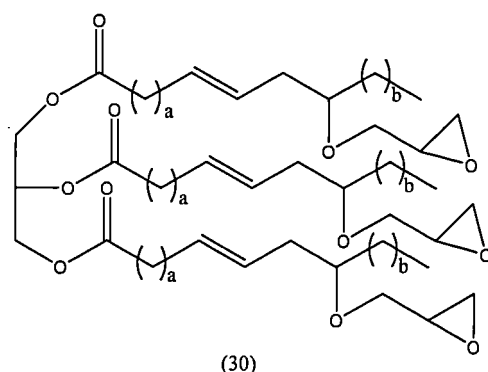
其中， n 係一從0至16之整數；



其中， R^8 代表一取代基或各種取代基，而且係獨立地選自由氫、鹵素和直線或分支之C1-C15烷基或烯基所組成之群組，連接至其各自之苯環於該3-、4-或5-位置，以及其各自之異構物，而且 P 係一從1至5之整數，其中 n 和 m 係從1至10之整數；



其中， n 係一從1至5之整數；



其中， a 和 b 獨立地為從1至12，其中， x^1 、 x^2 、 x^3 獨立地為從1至26， y^1 、 y^2 、 y^3 獨立地為從0至6，已知 $y^1+y^2+y^3$ 至少為2，而且 z^1 、 z^2 、 z^3 獨立地為從0至25；其中， j^1 、 j^2 、 j^3 獨立地為從1至26， k^1 、 k^2 、 k^3 獨立地為從0至6，已知 $k^1+k^2+k^3$ 至少為2，而且 l^1 、 l^2 、 l^3 獨立地為從0至25；

【0046】 在較佳實施例中，以公式(31)或(32)表示之化合物，在個別之鏈中，可能沒有大於28個碳原子，例如：在含有 x^1 、 y^1 和 z^1 之鏈中，從羰基 x^1 之碳開始， y^1 和 z^1 所具有之數值，使該鏈沒有大於28個碳原子。

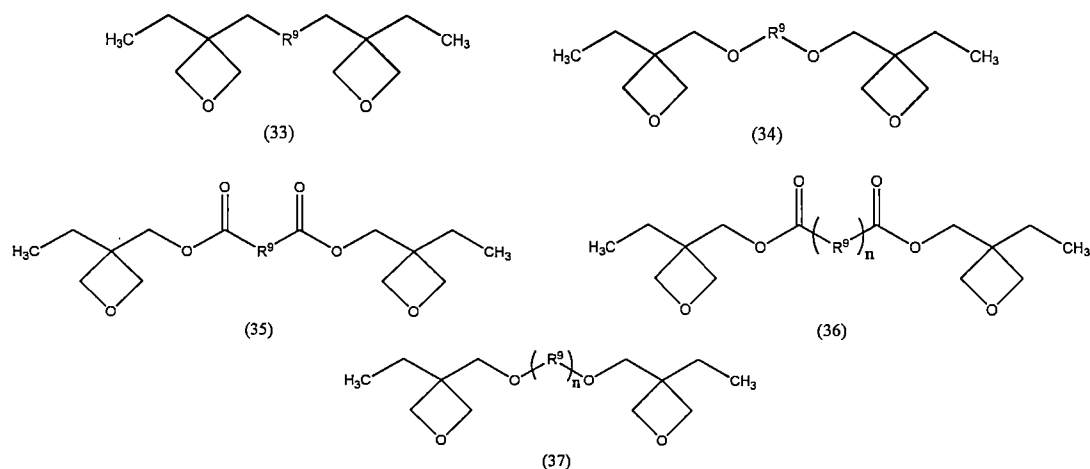
【0047】 更佳地，該環氧化合物係選自由N,N-二縮水甘油基-4-縮水甘油氧基苯胺(N,N-diglycidyl-4-glycidyl oxyaniline)、山梨糖醇縮水甘油醚-脂肪族多官能基環氧樹脂(sorbitol glycidyl ether-aliphatic polyfunctional epoxy resin)、4,4'-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺)(4,4'-methylenebis(N,N-diglycidyl aniline))、2-[[4-[2-[4-(環氧乙-2-基甲氧基)苯基]丙-2-基]苯氧基]甲基]環氧乙烷

(2-[[4-[2-[4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl]propan-2-yl]phenoxy]methyl]oxirane) 和聚[(鄰甲苯酚基縮水甘油醚)-共-甲醛](poly[(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldehyde])所組成之群組。

【0048】 用於本發明之合適商業上可獲得之環氧化合物包括，但不限於西維西熱固性樹脂(CVC Thermoset resins)之1,4-丁二醇二縮水甘油醚(1,4 butanediol diglycidyl ether) (Erisys™ GE21)、環己烷二甲醇二縮水甘油醚(cyclohexandimethanol diglycidyl ether) (Erisys™ GE22)、乙二醇二縮水甘油醚(ethylene glycol diglycidyl ether) (Erisys™ EDGE)、二丙烯甘醇二縮水甘油醚(dipropylene glycol diglycidyl ether) (Erisys™ GE23)、1,6-己二醇二縮水甘油醚(1,6 hexanediol diglycidyl ether)(Erisys™ GE25)、三羥甲丙烷三縮水甘油醚(trimethylolpropane triglycidyl ether) (Erisys™ GE30)、聚甘油-3-聚縮水甘油醚(polyglycerol-3-polyglycidyl ether) (Erisys™ GE38)、山梨糖醇縮水甘油醚-脂肪族多官能基環氧樹脂(sorbitol glycidyl ether-aliphatic polyfunctional epoxy resin) (Erisys™ GE60)、苯酚酚醛環氧樹脂(phenol novolac epoxy resins) (Epalloy™ 8220, 8230, 8240, 8250, 8280, 8330, 8350, 8370)；亨斯邁(Huntsman) 之 1,1,2,2-四(羥基苯基)乙烷(1,1,2,2-tetrakis(hydroxyphenyl)ethane) 之四縮水甘油醚(tetraglycidyl ether)(Araldite® XB-4399-3)、N,N,N',N'-四縮水甘油基-4,4'-亞甲基雙苯胺(N,N,N',N'-Tetraglycidyl-4,4'-methylenebisbenzenamine) (Araldite® MY720)、三(羥基苯基)甲烷類環氧樹脂(tris-(hydroxyl phenyl) methane-based epoxy resin) (Tactix® 742)、間氨基苯酚(meta-aminophenol)之三縮水甘油醚(triglycidyl ether)(Araldite® MY0610, MY0600)、對氨基苯酚

(para-aminophenol)之三縮水甘油醚(Araldite® MY0510, MY0500)、雙酚A(bisphenol-A)類之環氧樹脂(Araldite® GY6004, GY6005, GY9513, GY9580, GY9613, GY9615, GT6243, GT4248, GT6097, GT7072, Tactix® 123)和苯酚酚醛環氧樹脂(Araldite EPN 1179, 1180)和Araldite® CY5622；陶氏化學(Dow Chemical)之雙酚A類環氧樹脂(D.E.R.™ 317, 330, 331, 332, 337, 362, 383)和聚丙二醇環氧化合物(polypropylene glycol epoxy)(D.E.R.™ 732, 736)、苯酚酚醛環氧樹脂(D.E.N.™ 425, 431, 438, 439, 440)；卡德萊(Cardolite)之卡德萊(NC-547, NC-514和NC-514S)；迪艾西公司(DIC Corporation)之Epiclon(HP-5000、HP7200H和HP-9500)；西維西熱固性(CVC thermoset)之蓖麻油三縮水甘油醚(castor oil triglycidyl ether)(Erisys GE35)；大昌華嘉(DKSH)之CER 4221；阿科瑪(Arkema)之經環氧化棕櫚油(palm oil)、經環氧化大豆油(soybean oil)(Vikoflex 7170)和經環氧化亞麻子油(linseed oil)(Vikoflex 7190)。

【0049】 當該環醚化合物係環氧丙烷化合物時，其較佳選自以下群組：



其中， R^9 係選自由一經取代或未經取代之C1-C30烷基、一經取代或未經取

代之C3-C30環烷基、一經取代或未經取代之芳基、一經取代或未經取代之C7-C30烷芳基、一經取代或未經取代之C3-C30雜環烷基和一經取代或未經取代之C1-C30雜烷基所組成之群組，而且n係一從1至30之整數。

【0050】 更佳地，該環氧丙烷化合物係選自由1,4-雙[(3-乙基-3-環氧丙基甲氧基)甲基]苯(1,4-bis[(3-ethyl-3-oxetanylmethoxy)methyl]benzene)和雙[1-乙基(3-環氧丙基)]甲基醚(bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether)所組成之群組。

【0051】 使用於本發明之合適商業上可獲得之環氧丙烷化合物包括，但不限於東亞合成美國公司(Toagosei America INC.)之1,4-雙[(3-乙基-3-環氧丙基甲氧基)甲基]苯(1,4-bis[(3-ethyl-3-oxetanylmethoxy)methyl]benzene) (Eternacoll OXBP)、雙[(3-乙基-3-環氧丙基)甲基]對苯二甲酸酯(bis[(3-ethyl-3-oxetanyl)methyl]terephthalate)(Eternacoll OXTP)、雙[1-乙基(3-環氧丙基)]甲基醚(bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether) (Aron OXT 221)和1,4-雙[(3-乙基-3-環氧丙基甲氧基)甲基]苯(1,4-bis[(3-ethyl-3-oxetanylmethoxy)methyl]benzene) (Aron OXT 121)。

【0052】 本發明之氣凝膠具有環醚含量從該起始溶劑A之重量之0.1至65重量%，較佳從1至40%，以及更佳從2至30%。

【0053】 如本發明所述之氣凝膠具有環氧基或環氧丙烷基團對異氰酸酯化合物A之異氰酸酯基團之當量比率為15:1至1:15，較佳為10:1至1:10，更佳為5:1至1:5。

【0054】 需要之較佳比率，因所獲得之氣凝膠具有低導熱係數和較小

收縮。在較高比率，如20:1或1:20或50:1或1:50時，所獲得之氣凝膠會含有較多未反應之化合物。

【0055】 本發明之氣凝膠係由在黏土表面上之矽烷醇成分與異氰酸酯化合物B反應，生成聚氨酯成分，其係本發明之氣凝膠之混合網狀物之一部分，儘管其亦可生成聚脲和聚氨酯成分，不過程度較小。

【0056】 在非常高之部分比率(aspect ratio)被實現時，黏土對最終材料之性質有很重要之影響，尤其是當其處於被分成細層之狀態。此外，適當地分散與排列黏土片，已經證實能非常有效地增加剛性(stiffness)，因此，黏土類氣凝膠能結合無機與有機材料兩者之優點，維持低導熱係數和良好機械性質，同時使灰塵最少。

【0057】 黏土係一種鋁矽酸鹽(aluminosilicate)礦物，屬天然親水性，其含有許多鋁矽酸鹽片，每一片係由兩矽酸鹽層，將一氧化鋁層以三明治之方式夾於其間而形成，某些鋁原子被鎂所取代，產生整體之負電荷。小離子，如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等，停留在該些片間之通道中，以平衡該電荷。在有機黏土中，這些陽離子存在於具有碳氫化合物取代基之四級銨鹽(quaternary ammonium salts)中，每一片之部分比率(aspect ratio)非常高，橫向尺寸在微米尺寸範圍內，而厚度大約在一奈米。許多強靜電交互作用將該些片堆疊在一起，形成聚合體(aggregates)和半晶體(tactoids)。

【0058】 當黏土與溶劑或聚合物接觸時，會得到兩種主要情況：(1) 夾層現象(intercalation)，其中，該溶劑或該聚合物係位於兩不同片間；(2) 分層作用(delamination)，其中，一些片呈片狀剝落，並且分散於連續之溶劑或聚合物基材中。在溶劑或疏水(hydrophobic)聚合物存在下，為了有助於分

層作用(delamination)，黏土可經有機改質，在這些有機黏土中，該些通道間之陽離子被四級烷基銨(quaternary alkyl ammoniums)所取代，增加其與有機系統之相容性(compatibility)。

【0059】 依據本發明，該些黏土必需在反應前被分層，以完成該網狀物，其係由位於該黏土表面上之矽烷醇基團與該異氰酸酯化合物B之異氰酸酯基團間之反應所形成。

【0060】 分層作用讓該些矽烷醇基團侷限於該些凝聚片間中，來跟異氰酸酯反應，因此，在該氣凝膠製備過程中，分散與分層作用為一關鍵步驟，以完成所需之氣凝膠。此外，唯有在完成高度分層作用時，才能觀察到因黏土之存在而強化該最終材料之性質。

【0061】 適合用於本發明之該些黏土，主要為經有機改質者，以增強黏土與非水介質(non-aqueous media)之相容性，不過，未經改質之黏土在某些非水溶劑中，亦可供給一些氣凝膠。

【0062】 在本發明之氣凝膠中，該黏土本身透過交聯架橋(crosslinking bridges)，有助於提升該氣凝膠之強3D網狀物之形成。為了獲得適當之超分子作用力(supramolecular interaction)，以引導該凝膠之形成，需要小心地設計該固含量與該溶劑，使黏土、該反應異氰酸酯化合物A和B、該反應環醚間有良好之綜合平衡。

【0063】 適合用於本發明之黏土為層狀矽酸鹽(phyllosilicate)礦物種。較佳地，黏土係選自由2:1之層狀矽酸鹽所組成之群組，而且更佳地選自由蒙脫土(montmorillonite)或海泡石(sepiolite)及其混合物所組成之子群

組。

【0064】 在非常較佳之實施例中，該黏土係四級鉍烷基和/或芳基改質黏土。

【0065】 一些較佳之黏土具有良好之分散與良好之溶劑相容性，這使得產生許多均勻材料。

【0066】 用於本發明之商業上可獲得之黏土實例包括，但不限於畢克(BYK)之Tixogel VZ、Tixogel MPZ、Tixogel VP、Tixogel MP250、Cloisite 30B、Cloisite 10A、Cloisite 15、Cloisite 20、Cloisite 93、Cloisite 116、Optigel CL、Claytone AF、Claytone 40、Laponite EP、Laponite B、Laponite RD、Laponite RDS和Garamite 1958；奈諾可(Nanocor)之Nanocor I30P 和Nanocor PGN；托爾撒(Tolsa)之Pangel S9、Pangel W、Pangel 20B、Pangel 40B、Pansil 400。

【0067】 本發明之氣凝膠具有黏土含量為該起始溶劑B之重量之從0.5至30重量%，較佳從0.5至20%，而且更佳從0.5至10%。

【0068】 如果該黏土含量少於0.5%，所獲得之黏土性能差，另一方面，如果該黏土含量高於30%，所獲得之黏土將會具有較高之密度和太高之導熱係數。

【0069】 本發明之氣凝膠係在溶劑A和溶劑B存在下獲得。溶劑A和溶劑B可為相同或不同之溶劑，較佳地，溶劑A和溶劑B為相同之溶劑。

【0070】 適合用於本發明之溶劑為極性溶劑，較佳為非質子極性溶

劑，較佳地，溶劑A和溶劑B為極性溶劑，較佳為極性非質子溶劑。更佳地，溶劑A和溶劑B係獨立地選自由二甲基乙醯胺(dimethylacetamide, DMAc)、二甲基甲醯胺(dimethylformamide, DMF)、1-甲基-2-吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone, NMP)、二甲亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)、乙腈(acetonitrile)、丙酮(acetone)、甲乙酮(methyl ethyl ketone, MEK)、甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone, MIBK)及其混合物所組成之群組。

【0071】 本發明之氣凝膠具有溶液A對溶液B之體積比率從10:1至1:10，較佳從6:1至1:6，而且更佳從3:1至1:3。

【0072】 本發明之氣凝膠可在催化劑存在下獲得。該催化劑之存在取決於反應條件。

【0073】 當總固含量低於20%時，需要催化劑，此係因在較低固含量時，凝膠作用時間增加之緣故。雖然在正常條件下，催化劑係用來加速凝膠作用時間與控制反應性。

【0074】 適合用於本發明之催化劑係選自由烷基胺(alkyl amines)、芳香胺(aromatic amines)、咪唑衍生物(imidazole derivatives)、氮雜化合物(aza compounds)、胍衍生物(guanidine derivatives)和脒(amidines)所組成之群組，較佳地，該催化劑係選自由三乙胺(triethylamine)、三甲胺(trimethylamine)、苄基二甲胺(benzyl dimethylamine, DMBA)、N,N-二甲基-1-苯基甲胺(N,N-dimethyl-1-phenylmethanamine)、2-乙基-4-甲基咪唑(2-ethyl-4-methylimidazole)、2-苯基咪唑(2-phenylimidazole)、2-甲基咪唑(2-methylimidazole)、1-甲基咪唑(1-methylimidazole)、4,4'-亞甲基-雙(2-乙基-5-甲基咪唑)(4,4'-methylene-bis(2-ethyl-5-methylimidazole))、3,4,6,7,8,9-六氫

-2H- 嘧 啶 并 [1,2-a] 嘧 啶
(3,4,6,7,8,9-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine)、2,3,4,6,7,8,9,10-八氫嘧
啶并[1,2-a]氮呋(2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido [1,2-a]azepine)、1,8-二氮
雜雙環[5.4.0]十一-7-烯(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU)、1,5,7-三
氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, TBD)、1,4-二氮
雜雙環[2.2.2]辛烷(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, DABCO)、1,5-二氮雜雙環
[4.3.0]壬-5-烯(1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene)、奎寧(quinuclidine)、二丁基
錫二月桂酸酯(dibutyltin dilaurate, DBTDL)及其混合物所組成之群組。

【0075】 當催化劑存在時，該催化劑含量係異氰酸酯化合物A和環醚
化合物之總重之從0.01至30重量%，較佳從0.1重量%至20重量%，更佳從1
至15重量%，而且更佳從1至10重量%。

【0076】 爲了改善該些氣凝膠之機械性質，可使用各種材料當作結構
強化劑(reinforcing agents)，爲了強化該些氣凝膠，一旦所有反應物已經溶
解，就在合成中引入該強化劑，但是要在該凝膠作用開始之前，這讓該強
化劑在系統中均勻分布。

【0077】 在另一實施例中，該強化劑亦可在其他反應物添加前或添加
時引入該合成中。

【0078】 因此，本發明之氣凝膠可進一步包括至少一增強劑
(reinforcement agent)，其中該增強劑係選自由纖維、顆粒、非織和織纖維布、
經切斷之玻璃纖維股簇(strand mats)、3D結構物及其混合物所組成之群組。

【0079】 更具體地，合適之增強劑可包括蜂巢心(以聚芳醯胺纖維
(aramid fibre)或其他爲基礎)、玻璃纖維、玻璃棉纖維素纖維、黃麻纖維布(jute

fibre fabrics)、炭黑(carbon black)或其他。

【0080】 以該總起始溶液之總重為基準，本發明之氣凝膠具有固含量從4至32%，較佳從5至20%，更佳從5至10%。在本文中，總起始溶液係意指溶液A和溶液B之總和。

【0081】 如果固含量少於4%，無法觀察到凝膠作用，而且另一方面，如果固含量高於32%，該導熱係數會增加太多。

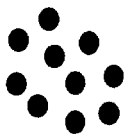
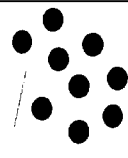
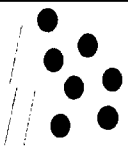
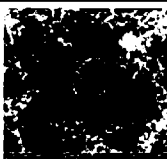
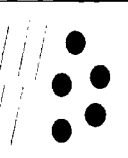
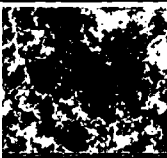
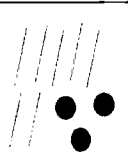
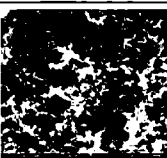
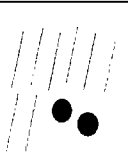
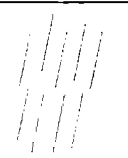
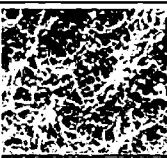
【0082】 本發明之氣凝膠具有導熱係數小於75 mW/m · K，較佳小於55 mW/m · K，更佳小於50 mW/m · K，以及甚至更佳小於40 mW/m · K。導熱係數係以如下所述之擴散性感應器法(diffusivity sensor method)之手段來量測。

【0083】 擴散性感應器法(Diffusivity sensor method)：

【0084】 導熱係數係使用擴散性感應器來量測，熱源和量測感應器係位於該裝置之同側，該些感應器量測從該感應器擴散穿透該些材料之熱能，擴散性感應器法係適用於實驗室規模之試驗，所使用之該擴散性感應器為一台C- Therm Tci (析熱科技(C-Therm Technologies))。

【0085】 本發明可藉由改變該氣凝膠之配方變數，來調整該氣凝膠之導熱係數和壓縮楊氏係數(Young's modulus)。舉例來說，表1說明改變體積比率之影響。

【0086】 表1

體積 比率	導熱係數 (mW/m·K)	線性收 縮(%)	密度 (g/cm³)	壓縮楊 氏係數 (MPa)	形態 簡圖	形態SEM (100,000X)
溶液A	40.0	6.9	0.102	0.06		
3比1	39.7	10.9	0.162	0.49		
2比1	38.7	7.4	0.143	0.48		
1比1	38.4	7.2	0.116	0.56		
1比2	38.7	7.7	0.121	0.89		
1比3	39.7	9.4	0.124	1.23		
溶液B	41.7	21.2	0.192	7.24		

【0087】 上述表1說明一些共聚合物混合氣凝膠之比較，該些氣凝膠係以各種體積比率混合兩種不同溶液—溶液A和溶液B而得。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)和芳香族異氰酸酯(Desmodur RE)在丙酮中所組成，該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)在丙酮中所組成。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為12wt%。

【0088】 以100%之溶液A所獲得之氣凝膠，氣凝膠導熱係數從40.0

mW/mK減少至當使用溶液A和溶液B之體積比為1/1時之38.4mW/mK。當使用100%之溶液B時，該氣凝膠之導熱係數增加到41.7 mW/mK。

【0089】 一些共聚合物混合氣凝膠之氣凝膠收縮，從10.9% (體積比率3/1)減少至使用體積比率1/1時之7.2%。藉由增加溶液B之體積，在線性收縮方面，可以觀察到增加到21%。

【0090】 當使用100%溶液A時，該氣凝膠之形態從所得之完全顆粒類形態，轉變為在使用較高體積比率之溶液B時之混合像纖維和顆粒般形態。

【0091】 本發明之氣凝膠具有壓縮楊氏係數大於0.01 MPa，較佳大於0.1 MPa，更佳大於15 MPa，而且最佳大於30 MPa。壓縮楊氏係數係依據美國材料與試驗協會D1621 (ASTM D1621)方法來測量。

【0092】 本發明之氣凝膠具有容積密度(bulk densities)範圍從0.01至0.8 g/cc。該容積密度係以經秤重之質量除以經量測該氣凝膠之體積之比率來加以量測。

【0093】 本發明之氣凝膠較佳具有比表面積(specific surface area)範圍從10 m²/g至300 m²/g。表面積係使用布厄特(Brunauer-Emmett-Teller, BET)法，在特定表面分析儀Micromeritics ASAP 2000中，由N₂在-196°C之吸附分析所測定。高表面積數值較佳，因為其指出小細孔尺寸，可為低導熱係數數值之徵兆。

【0094】 本發明之氣凝膠較佳具有平均細孔尺寸(average pore size)範圍從5至50 nm。細孔尺寸分布係由巴瑞特-喬依奈-海連達(Barret-Joyner-Halenda, BJH)模型來計算，此模型應用於N₂吸附分析所測量

之等溫線之脫附(desorption)分支。平均細孔尺寸係應用下列方程式來測定：
 平均細孔尺寸 $= (4 \cdot V / SA)$ ，其中V係總細孔體積，而且SA係由BJH所計算之
 表面積。該些樣品之細孔率(Porosity)亦能由He比重測定法(He picnometry)
 來估計。

【0095】 氣凝膠之細孔尺寸需要低於空氣分子之平均自由徑(mean free path)(其係70 nm)，因為這讓所獲得之高性能隔熱氣凝膠具有非常低之導熱係數數值。

【0096】 本發明之氣凝膠具有可調整之形態，其包含互相連接之奈米尺寸顆粒和奈米寬度之原纖維(fibrils)，或者可獲得顆粒和原纖維兩者。表1說明如何藉由改變各成分之體積比率，可調整該氣凝膠之形態。

【0097】 許多氣凝膠之製備已廣為人知，而且可分成三主要步驟。首先，溶膠-凝膠程序，其中，一些反應單體反應生成一些寡聚物，而且隨著時間經過，這些寡聚物間之超分子作用力產生凝膠。接續步驟包括溶劑交換，其中該起始溶劑用新鮮溶劑取代一或數次，以移除一些不純物，以及最後，乾燥步驟，其中，藉由將固體骨幹內之應力降至最小，進行該溶劑之移除，以產生具有高細孔率和低密度之材料，該乾燥步驟可經由各種技術來完成，其通常被分成次臨界或超臨界。圖1說明氣凝膠之一般形成步驟。

【0098】 有關次臨界乾燥之主要方法為室溫乾燥，其中讓適當溶劑在環境條件下乾燥。雖然此程序相對地並不昂貴，但是其導致許多問題。當該凝膠中原有之溶劑揮發時，在該凝膠細孔中之毛細應力，會引起該細孔網狀物之支撐崩塌，以及該材料收縮，增加該氣凝膠之密度，並且因此獲得絕熱較差之材料。最有效之方法—超臨界乾燥，克服這些問題，藉由使

用超臨界流體，此程序利用來移除起始溶劑。藉由這些手段，由溶劑揮發所產生之該些毛細作用力被降至最小，而且完成具有大內部孔洞空間之結構。此處所介紹之材料能以這兩種程序乾燥—環境乾燥和超臨界乾燥，允許乾燥技術能依應用之需要來加以選擇。

【0099】 本發明之氣凝膠有很多性質能藉由修改生產程序來調整。容積密度係這些性質之良好實例，其可藉由製作多少有一點經過濃縮之前導凝膠(precursor gel)，來簡單調整。氣凝膠之導熱係數亦能以此方式調整，因為該導熱係數與密度有關。

【0100】 用來製備本發明之氣凝膠之方法包括下列步驟：

- (1) 將黏土添加至溶劑A和溶劑B之混合物中，並且以高剪切速率混合；
- (2) 將環醚化合物溶入在步驟(1)中所製備之混合物中；
- (3) 加入異氰酸酯化合物B，並且混合；
- (4) 加入異氰酸酯化合物A，並且混合；
- (5) 加入催化劑，如果存在時，並且混合；
- (6) 讓該混合物靜置，以形成凝膠；
- (7) 以溶劑與該凝膠之溶劑交換，以及
- (8) 藉由超臨界或環境乾燥，將該凝膠乾燥。

【0101】 包含添加異氰酸酯化合物A和B之步驟(3)和(4)能以任何次序執行，不過較佳地，反應性較小之異氰酸酯化合物先加入，意指該脂肪族異氰酸酯化合物先加入，而且其次加入該芳香族異氰酸酯化合物。

【0102】 以預設時間與溫度執行凝膠作用步驟一步驟(6)。雖然在步驟(6)中，凝膠作用在室溫下進行較佳，但是在本發明之方法中，凝膠作用

係在從20°C至160°C之溫度下完成，更佳從35°C至155°C。在大部分案例中，步驟(6)之凝膠作用在小於24小時內完成。在本發明之方法中，通常凝膠作用時間在10分鐘與48小時之間，較佳在10分鐘與24小時之間，更佳在10分鐘與5小時之間。

【0103】 在步驟(7)之凝膠作用後，濕凝膠之溶劑被交換一或數次。而且如果需要，該溶劑被逐漸交換為對乾燥程序較佳之溶劑。

【0104】 在一實施例中，該溶劑被逐漸交換如下：(1)N,N-二甲基乙醯胺(N,N-dimethylacetamide)；(2) N,N-二甲基乙醯胺:丙酮=3:1；(3) N,N-二甲基乙醯胺:丙酮=1:1；(4) N,N-二甲基乙醯胺:丙酮=1:3；(5)丙酮。

【0105】 在步驟(7)中，溶劑交換時間係從12小時至96小時，較佳從24小時至72小時。

【0106】 當步驟(7)中，該濕凝膠保持在該適當溶劑中，其在步驟(8)中以超臨界(CO₂)或環境條件乾燥，而獲得氣凝膠材料，舉例來說，如果該些所得之凝膠係以CO₂乾燥，該取代溶劑為丙酮，然而如果該些所得之凝膠係在環境條件下乾燥，該取代溶劑為己烷(hexane)。

【0107】 在超臨界條件下操作乾燥程序，係以CO₂或其他合適溶劑，在其超臨界狀態下來交換該凝膠中之溶劑。因此，在該些奈米細孔中，溶劑蒸發時所施加之毛細作用力被減至最小，而且減少該凝膠之收縮。

【0108】 當物質之液相與氣相變得無法區別時，其達到超臨界狀態。該物質進入此相之壓力與溫度被稱為臨界點，在此相中，流體呈現出氣體之低黏度及液體之高密度，其可如氣體一般擴散穿透固體，而且如液體一般溶解材料。考慮一氣凝膠，當該濕凝膠細孔內之液體達到該臨界相，其

分子不具有足夠之分子間作用力，來產生所必需之表面張力，其產生毛細應力，因此，能將該凝膠乾燥，而將該凝膠網狀物之收縮與可能之崩塌減至最小。

【0109】 此外，一些濕凝膠能在環境條件下乾燥，其中，溶劑在室溫下揮發。不過，當液體從該些細孔揮發時，會產生一彎月面，其因界面能(interfacial energies)之差異而縮回該凝膠內，這會對該凝膠產生毛細應力，其以收縮來反應。如果這些作用力夠強，其甚至能夠導致整個結構崩塌或破裂，然而有各種可能來將這些現象減至最小。一種實用溶液包括使用具有低表面張力之溶劑，來將該液體與該細孔間之界面能降至最小。己烷通常用來當作環境乾燥之方便溶劑，因為其表面張力在傳統溶劑中，為最低者之一。不幸地，並非所有溶劑會導致凝膠作用之結果，這意指某些案例將需要溶劑交換，從起始溶劑換成形成凝膠所需要、最適合乾燥程序之第二種溶劑。

【0110】 已經發現，在使用本發明之方法來製備之氣凝膠中，最終氣凝膠結構之收縮(相較於該濕凝膠之起始體積)非常有限，對由超臨界乾燥所乾燥之樣品，該收縮大約為5至10%，以及對在環境條件下乾燥之樣品，該收縮大約為15至20%。

【0111】 本發明之氣凝膠能用來當作隔熱和/或隔音材料。

【0112】 本發明亦有關一種隔熱和/或一種隔音材料，其包括本發明之氣凝膠。

【0113】 本發明之氣凝膠可用於各種應用，如建築物建造、電子或航太(aerospace)工業。本發明之氣凝膠能用來當作冰箱(refrigerators)、冷凍櫃

(freezers)、汽車引擎(automotive engines)和電子設備之隔熱材料。其他氣凝膠之潛在應用為當作吸音材料和催化劑支架。

【0114】 依據本發明，在各種應用，如飛機(aircrafts)、太空船(space crafts)、管線(pipelines)、油輪(tankers)和海運船隻(maritime ships)中，本發明之氣凝膠可用來當作隔熱材料，以取代近年來所使用之發泡體板(foam panels)和其他發泡體產品，其使用於汽車電池外殼中和引擎蓋內襯下、燈及包括罐子和箱子之冷包裝技術(cold packaging technology)中、夾克和鞋類和帳篷。

【0115】 依據本發明，本發明之氣凝膠，因其質輕、強度、能形成各種所需形狀，以及優越之隔熱性質，亦能用於建築材料中。

【0116】 依據本發明，本發明之氣凝膠亦能於冷凍劑(cryogens)儲存與運輸中，當作隔熱材料。

【0117】 依據本發明，本發明之氣凝膠亦能用來當作漏油清除之吸收劑，因其高吸油速率(oil absorption rate)。

【0118】 依據本發明，本發明之氣凝膠亦能用於安全與保護設備，來當作吸收衝擊之介質。

【0119】 各種實例

【0120】 實例1：共聚合物混合氣凝膠，無催化劑，以經切斷玻璃纖維強化

有關合成該些氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—溶液A和溶液B之混合物為基礎，溶液A和B之體積比率為1:1。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(丙酮)和三官能基芳香族異氰酸酯

(Desmodur RE)所組成，此溶液係以環氧化合物/異氰酸酯1:1之當量比率製備。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為27wt%。

【0121】 爲了製備20ml之樣品，將7.48g溶劑(0.09g丙酮在溶液A中及7.39g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加Tixogel VZ(0.19g)及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。此系統在高速混合機中，以3500 rpm混合3分鐘，將該些瓷珠從所得之分散液中移除，並且加入Araldite MY0510 (1.87 g)，並且手動攪拌，接著併入Desmodur N3300 (0.63 g)，並且手動攪拌，最後，加入Desmodur RE (8.35 g，含2.25 g之純異氰酸酯)，並且手動攪拌。

【0122】 將長度範圍從0.5至2cm之經切斷玻璃纖維1wt%(以總起始溶液—A和B之重量爲基準)併入該混合物中，並且以木製刮勺小心分散。讓最終混合物在相同容器中，靜置於45℃烘箱中隔夜來凝膠化。所得之凝膠以丙酮沖洗數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表2概述該氣凝膠所獲得之性質。

【0123】 表2

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數 (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
丙酮	0.255	8.7	42.0	5.1

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

****機械性質係依據ASTM D1621來測定**

【0124】 實例2：共聚合物混合氣凝膠，在高溫(155°C)下製備

有關合成該些氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—溶液A和溶液B之混合物為基礎，溶液A和B之體積比率為1:1。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(N,N-二甲基乙醯胺，DMAc)、芳香族異氰酸酯(二苯甲烷-4,4'-二異氰酸酯，MDI)和催化劑(N,N-二甲基苯甲胺，DMBA)所組成，此溶液係以環氧化合物/異氰酸酯3:1之當量比率製備。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(DMAc)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為19wt%。

【0125】 為了製備30ml之樣品，將21.83g溶劑(10.44 gDMAc在溶液A中及11.39 gDMAc在溶液B中)倒入一聚丙烯容器(120mL)中，接著添加Tixogel VZ(0.33g)及20份研磨瓷珠(Zyrl Y)，以增加混合時之剪切作用。此系統在高速混合機中，以3500 rpm混合3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入Araldite MY0510 (2.64 g)，並且手動攪拌，接著併入Desmodur N3300 (1.10 g)，並且手動攪拌，將MDI(1.09g)加入該分散液中，並且手動攪拌，最後，將DMBA (0.75 g)併入該系統中，並且手動攪拌。

【0126】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於155°C烘箱中1.5小時來凝膠化。以數步驟：DMAc，DMAc/丙酮= 3:1，1:1，1:3，以及丙酮，將溶劑(DMAc)改為丙酮。該些樣品以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表3概述該氣凝膠所獲得之性質。

【0127】 表3

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數 (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
N,N-二甲基乙醯胺	0.300	24.7	44.6	7.7

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量。

**機械性質係依據ASTM D1621來測定。

【0128】 實例3：共聚合物混合氣凝膠，以碳黑強化

有關合成該些氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—溶液A和溶液B之混合物為基礎，溶液A和B之體積比率為1:1。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(丙酮)、三官能基芳香族異氰酸酯(Desmodur RE)和催化劑(1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷，DABCO)所組成，此溶液係以環氧化合物/異氰酸酯1:1之當量比率製備。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為7.5wt%。

【0129】 為了製備20ml之樣品，將14.5g溶劑(7.1g丙酮在溶液A中及7.4g溶劑在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加Tixogel VZ(0.19g)及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。此混合物在高速混合機中，以3500 rpm混合3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入Araldite MY0510 (0.184 g)，並且手動攪拌，併入Desmodur N3300 (0.637 g)，並且手動攪拌，將Desmodur RE (0.82 g，含0.22 g之純異氰酸酯) 加到該分散液，並且手動攪拌，最後，併入DABCO (0.04 g)，並且手動攪拌。

【0130】 將0.1wt%(以總起始溶液—A和B之重量為基準)碳黑併入該系統中，並且在高速混合機中，以3500 rpm混合3分鐘。讓最終混合物在相同容器中，靜置於45℃烘箱中2小時來凝膠化。該凝膠以丙酮沖洗數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表4概述該氣凝膠所獲得之性質。

【0131】 表4

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數 (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
丙酮	0.134	23.0	37.0	1.23

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0132】 實例4：共聚合物混合氣凝膠，以玻璃纖維布強化

有關合成該些氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—溶液A和溶液B之混合物為基礎，溶液A和B之體積比率為1:1。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(丙酮)、三官能基芳香族異氰酸酯(Desmodur RE)和催化劑(1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷，DABCO)所組成，此溶液係以環氧化合物/異氰酸酯1:1之當量比率製備。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為7.5wt%。

【0133】 為了製備20ml之樣品，將14.5g溶劑(7.1g丙酮在溶液A中及

7.4g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加Tixogel VZ(0.19g)及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。此系統在高速混合機中，以3500 rpm混合3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入Araldite MY0510 (0.184 g)，並且手動攪拌，併入Desmodur N3300 (0.637 g)，並且手動攪拌，將Desmodur RE (0.82 g，含0.22 g純異氰酸酯) 加到該分散液，並且手動攪拌，最後，併入DABCO (0.04 g)，並且手動攪拌。

【0134】 將25wt%(以總起始溶液—A和B之重量為基準)玻璃纖維布(10層布)置入該系統中。讓最終混合物在相同容器中，靜置於45°C烘箱中2小時來凝膠化。該凝膠以丙酮沖洗數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表5概述該氣凝膠所獲得之性質。

【0135】 表5

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數 (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
丙酮	0.421	2.6	35.9	0.45

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0136】 實例5：共聚合物混合氣凝膠，使用二官能基和三官能基異氰酸酯

有關合成該些共聚合物混合氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液(每一種10ml)之混合物為基礎。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(丙酮)、三官能基芳香族異氰酸酯(Desmodur RE)和催化劑

(1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷，DABCO)所組成，此溶液A係以環氧化合物/異氰酸酯1:1之當量比率製備。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和二官能基與三官能基脂肪族異氰酸酯之混合物(Desmodur N3200)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為26wt%。

【0137】 爲了製備20ml之樣品，將7.47g丙酮(0.08g丙酮在溶液A中及7.39g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加0.19g Tixogel VZ及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。該混合物以3500 rpm攪拌3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入1.73 g Araldite MY0510，並且手動攪拌，然後併入0.63g Desmodur N3200，並且手動攪拌，最後，將7.73gDesmodur RE (在乙酸乙酯中含2.09g純異氰酸酯) 加到該分散液，然後併入0.76g DABCO催化劑，並且手動攪拌該溶液。

【0138】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於室溫來凝膠化。該凝膠在5分鐘內形成，然後以一些溶劑沖洗該些凝膠數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表6說明所獲得之該氣凝膠經量測後之性質。

【0139】 表6

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數 (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
丙酮	0.29	5.0	44.0	9.4

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0140】 實例6：共聚合物混合氣凝膠，使用四官能基環氧化合物和四官能基異氰酸酯

有關合成該些共聚合物混合氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—溶液A和溶液B之混合物為基礎，溶液A和溶液B間之體積比率為1:1。該溶液A係由環氧化合物(Erisys GE60)、溶劑(DMAc)、異氰酸酯(Polurene HR)和當作催化劑之TBD所組成，環氧化合物/異氰酸酯之當量比率為1:1。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(DMAc)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為15wt%。

【0141】 為了製備20ml之樣品，將15.36gDMAc(6.72 gDMAc在溶液A中及8.64 gDMAc在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加0.22g Tixogel VZ及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。將該混合物以3500 rpm攪拌3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入0.8 g Erisys GE60，並且手動攪拌，然後併入Polurene HR (2.36 g，在乙酸丁酯中含1.18g純HR)，並且手動攪拌，然後將0.74g Desmodur N3300併入，並且手動攪拌，最後，將0.019 g該催化劑加入該分散液中，並且手動攪拌。

【0142】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於室溫下5小時來凝膠化。將所產生之凝膠逐步以丙酮1:3DMAc、丙酮1:1DMAc、丙酮3:1DMAc之混合物，以及丙酮沖洗，每一步驟持續時間為24小時，而且每一步驟使用該凝膠體積3倍之溶劑。接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來乾燥該凝膠。表7說明所獲得之氣凝膠經量測後之性質。

【0143】 表7

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數* (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
N,N-二甲基乙醯胺	0.585	39.0	57.0	30

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0144】 實例7：共聚合物混合氣凝膠，使用環氧化合物/異氰酸酯當量比率5:1

有關合成該些共聚合物混合氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—溶液A和溶液B之混合物為基礎。溶液A和溶液B間之體積比率為1:1。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(丙酮)、異氰酸酯(Desmodur RE)和當作催化劑之DMBA所組成，環氧化合物/異氰酸酯之當量比率為5:1。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為10wt%。

【0145】 為了製備20ml之樣品，將14.27g丙酮(6.88g丙酮在溶液A中及7.39g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加0.189g Tixogel VZ及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。該混合物以3500 rpm攪拌3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入0.65 g Araldite MY0510，並且手動攪拌，然後併入Desmodur RE (0.58 g，在乙酸乙酯含0.16 g純RE)，並且手動攪拌，然後併入0.63g Desmodur N3300，並且手動攪拌，最後，將0.161g該催化劑加入該分散液，並且亦手動攪拌。

【0146】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於40℃ 24小時來凝膠化。該些凝膠以丙酮沖洗數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表8說明該所得之氣凝膠經測量之性質。

【0147】 表8

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數* (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
丙酮	0.134	21.0	37.0	1.4

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0148】 實例8：共聚合物混合氣凝膠，使用環氧丙烷

有關合成該些共聚合物混合氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—溶液A和溶液B之混合物為基礎，溶液A和溶液B間之體積比率為1:1。該溶液A係由環氧丙烷(OXT-221)、溶劑(DMAc)、異氰酸酯(Polurene KC)和當作催化劑之TBD所組成，環氧丙烷/異氰酸酯之當量比率為1:1。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為15wt%。

【0149】 為了製備20ml之樣品，將13.74g(6.35g DMAc在溶液A中及7.39g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加0.189g Tixogel VZ及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。該混合物以3500 rpm攪拌3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入

0.56 g OXT-221，並且手動攪拌，然後併入Polurene KC (2.74 g，在乙酸丁酯中含1.37 g 純KC)，並且手動攪拌，然後將0.63g Desmodur N3300併入，並且手動攪拌，最後，將0.019g該催化劑加入該分散液，並且手動攪拌。

【0150】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於室溫下3小時來凝膠化。將該凝膠以丙酮1:1DMAc、丙酮3:1DMAc及丙酮沖洗，每一步驟持續時間為24小時，而且每一步驟使用該凝膠體積3倍之溶劑。接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來乾燥該凝膠。表9說明該所獲得之氣凝膠經量測之性質。

【0151】 表9

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數* (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
N,N-二甲基乙醯胺/丙酮	0.226	29	43.0	37

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0152】 實例9：共聚合物混合氣凝膠，使用體積比率1比6

有關合成該些共聚合物混合氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液A和B之混合物為基礎。溶液A和溶液B間之體積比率為1:6—2.86 ml 溶液A和17.14 ml溶液B。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(丙酮)、芳香族異氰酸酯(Desmodur RE)和當作催化劑之1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷，DABCO)所組成，此溶液係以環氧化合物/異氰酸酯1:1之當量比率製備。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成。在溶液B中，異氰酸酯/黏土

之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為10wt%。

【0153】 爲了製備20ml之樣品，將14.4g丙酮(1.77g丙酮在溶液A中及12.67g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加0.32g Tixogel VZ及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。該混合物以3500 rpm攪拌3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入0.11g Araldite MY0510，並且手動攪拌，然後併入Desmodur RE (0.48 g，在乙酸乙酯含0.13 g純RE)，並且手動攪拌，然後併入1.08g Desmodur N3300，並且手動攪拌，最後，將0.025g該催化劑加入該分散液，並且手動攪拌。

【0154】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於40℃下24小時來凝膠化。該些凝膠以丙酮沖洗數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表10說明該所得之氣凝膠經測量之性質。

【0155】 表10

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數* (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
丙酮	0.093	7.5	35.0	0.7

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0156】 實例10：共聚合物混合氣凝膠，使用體積比率2比1及四官能基環氧化合物

有關合成該些共聚合物混合氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—A和B之混合物爲基礎，溶液A和溶液B間之體積比率為2:1—13.3ml

溶液A和6.7ml溶液B。該溶液A係由環氧化合物(4,4-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺))(4,4,methylenebis N;N diglycidylaniline)、溶劑(丙酮)、芳香族異氰酸酯(Desmodur RE)和當作催化劑之DMBA所組成，此溶液係以環氧化合物/異氰酸酯1:1之當量比率配製。該溶液B係由經有機改質之黏土(Tixogel VZ)、溶劑(丙酮)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，在溶液B中，異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為7.3wt%。

【0157】 爲了製備20ml之樣品，將14.4g丙酮(9.45g丙酮在溶液A中及4.94g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加0.15g Tixogel VZ及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。該混合物以3500 rpm攪拌3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入0.27 g4,4'- 亞 甲 基 雙 (N,N- 二 縮 水 甘 油 基 苯 胺)(4,4'-Methylenebis(N,N-diglycidylaniline))，並且手動攪拌，然後併入Desmodur RE (1.03g，在乙酸乙酯含0.28g純RE)，並且手動攪拌，然後併入0.492g Desmodur N3300，並且手動攪拌，最後，將0.11g該催化劑加入該分散液，並且手動攪拌。

【0158】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於45℃下5小時來凝膠化。該些凝膠以丙酮沖洗數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表11說明該所得之氣凝膠經測量之性質。

【0159】 表11

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數* (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
----	----------------------------	-------------	-------------------	-----------------

丙酮	0.0507	5.2	32.8	0.2
----	--------	-----	------	-----

*導熱係數係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【0160】 實例11：共聚合物混合氣凝膠，以蜂巢狀之物強化

有關合成該些氣凝膠之各成分含量之計算，係以兩種不同溶液—A和B之混合物為基礎，溶液A和溶液B間之體積比率為1:2—6.7ml溶液A和13.3ml溶液B。該溶液A係由環氧化合物(Araldite MY0510)、溶劑(丙酮)、三官能基芳香族異氰酸酯(Desmodur RE)和催化劑(DMBA)所組成，此溶液係以環氧化合物/異氰酸酯1:1之當量比率配製。該溶液B係由經有機改質之黏土(Garamite 1958)、溶劑(丙酮)和三官能基脂肪族異氰酸酯(Desmodur N3300)所組成，此溶液之異氰酸酯/黏土之重量比率為10/3。全部溶液(溶液A+溶液B)之固含量為11wt%，被併入之該蜂巢狀之物係以聚芳醯胺纖維(aramid fibers)與酚樹脂(phenolic resin)為基礎，具有密度 $48\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 及巢尺寸4.8 mm。

【0161】 為了製備20ml之樣品，將13.93g丙酮(4.06g丙酮在溶液A中及9.87g丙酮在溶液B中)倒入一聚丙烯高速混合機杯(50mL)中，接著添加0.29g Garamite 1958及20份研磨瓷珠(Zirmyl Y)，以增加混合時之剪切作用。該混合物以3500 rpm攪拌3分鐘，將該些瓷珠從該分散液中移除，並且加入0.24g Araldite MY0510，並且手動攪拌，然後併入Desmodur RE (1.09g，在乙酸乙酯含0.29 g純RE)，並且手動攪拌，然後併入0.98g Desmodur N3300，並且手動攪拌，最後，將0.22g該DMBA催化劑加入該分散液，並且也手動

乙酸乙酯含0.29 g純RE)，並且手動攪拌，然後併入0.98g Desmodur N3300，並且手動攪拌，最後，將0.22g該DMBA催化劑加入該分散液，並且也手動攪拌。當該些反應物被分散時，併入該增強材料—蜂巢心(honeycomb core)，其以聚芳醯胺纖維(aramid fibers)與酚樹脂(phenolic resin)為基礎。

【0162】 讓最終混合物在相同容器中，靜置於45°C烘箱中2小時來凝膠化。該凝膠以丙酮沖洗數次，而且接著以CO₂超臨界乾燥(SCD)來加以乾燥。表12說明該所得之氣凝膠經測量之性質。

【0163】 表12

溶劑	密度 (g/cm ³)	線性收縮 (%)	導熱係數* (mW/m·K)	壓縮係數** (MPa)
丙酮	0.09	3.7	39.1	67.7

*導熱性係依據上述之方法，以C-Therm Tci來測量

**機械性質係依據ASTM D1621來測定

【符號說明】

【0164】

無。

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】 以異氰酸酯-環醚-黏土網狀物為基礎之共聚合物混合氣凝膠

Copolymer hybrid aerogels based on isocyanate – cyclic ether –
clay networks

【中文】

本發明之氣凝膠係藉由將在黏土之表面上之矽烷醇成分(silanol moieties)、異氰酸酯化合物A(isocyanate compound A)、異氰酸酯化合物B、環醚化合物(cyclic ether compound)、溶劑A和溶劑B反應而得。本發明之氣凝膠具有良好機械性質和良好隔熱性質。

【英文】

An aerogel according to the present invention is obtained by reacting silanol moieties on a surface of a clay; an isocyanate compound A; an isocyanate compound B; a cyclic ether compound; a solvent A; and a solvent B. Aerogels according to the present invention have good mechanical properties and good thermal insulation properties.

【代表圖】

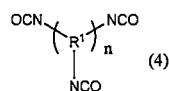
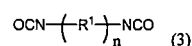
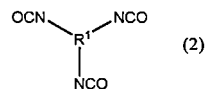
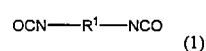
【本案指定代表圖】：第（ 2 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

申請專利範圍

1. 一種氣凝膠，係藉由將在一黏土之一表面上之矽烷醇成分(silanol moieties)、
一異氰酸酯化合物A(isocyanate compound A)、
一異氰酸酯化合物B、
一環醚化合物(cyclic ether compound)、
一溶劑A和
一溶劑B反應而得。
2. 根據申請專利範圍第1項所述之氣凝膠，其中該氣凝膠係在一催化劑存在之情況下獲得。
3. 根據申請專利範圍第1項或第2項所述之氣凝膠，其中該異氰酸酯化合物A和異氰酸酯化合物B獨立地為一芳香族異氰酸酯化合物或一脂肪族異氰酸酯化合物，較佳地，該異氰酸酯化合物A為一芳香族異氰酸酯化合物，而且該異氰酸酯化合物B為一脂肪族異氰酸酯化合物。
4. 根據申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之氣凝膠，其中該異氰酸酯化合物A和異氰酸酯化合物B係獨立地選自以下所組成之群組：



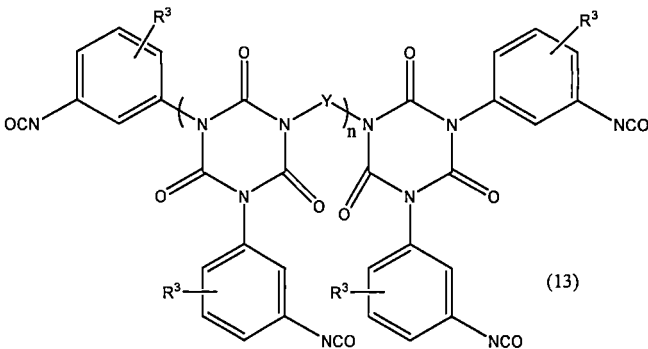
(9)

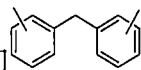
(10)

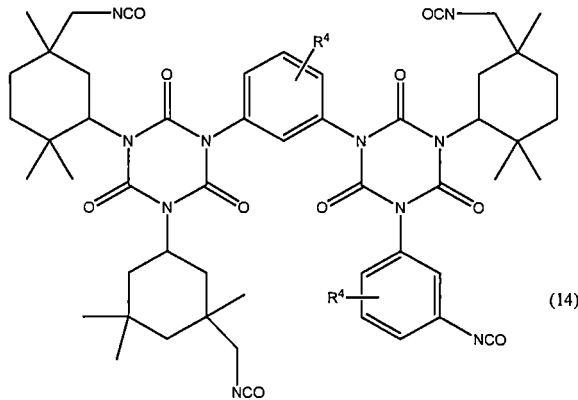
(11)

(12)

其中，X代表一取代基(substituent)，或各種取代基，而且係獨立地選自由氫(hydrogen)、鹵素(halogen)和直線或分支之C1-C6烷基所組成之群組，連接至其各自之苯環之2-位置、3-位置或4-位置上，及其各自之異構物(isomers)，而且R²係選自由一單一鍵結之-O-、-S-、-C(O)-、-S(O)₂-、-S(PO₃)-，一經取代或未經取代之C1-C30烷基，一經取代或未經取代之C3-C30環烷基，一經取代或未經取代之芳基，一經取代或未經取代之C7-C30烷芳基，一經取代或未經取代之C3-C30雜環烷基和一經取代或未經取代之C1-C30雜烷基，以及其組合所組成之群組，而且一整數n係從1至30；



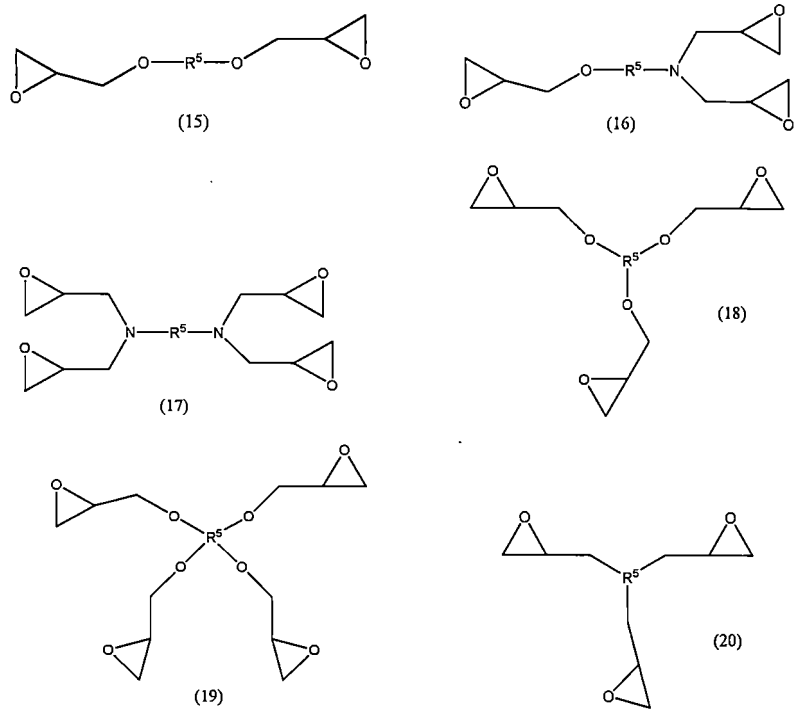
其中，R³係獨立地選自由烷基、氫和烯基(alkenyl)所組成之群組，而且Y係選自由和所組成之群組，以及n係一從0至3之整數；

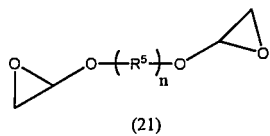


其中，R⁴係獨立地選自由烷基、氫和烯基所組成之群組；

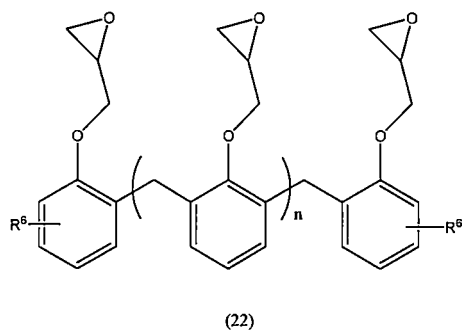
較佳地，異氰酸酯化合物A和異氰酸酯化合物B係獨立地選自由1,3,5-三(6-異氰酸基己基)-1,3,5-三嗪-2,4,6-三酮(1,3,5-tris(6-isocyanatohexyl)-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione)、6-[3-(6-異氰酸基己基)-2,4-二側氧基-1,3-二氮雜環丁-1-基]己基N-(6-異氰酸基己基)氨基甲酸酯(6-[3-(6-isocyanatohexyl)-2,4-dioxo-1,3-diazetid-1-yl]hexyl N-(6-isocyanatohexyl) carbamate)、1,6-二異氰酸基己烷(1,6-diisocyanatohexane)、亞甲基二苯基二異氰酸酯(methylene diphenyl diisocyanate)、1-[雙(4-異氰酸基苯基)甲基]-4-異氰酸基苯(1-[bis(4-isocyanatophenyl)methyl]-4-isocyanatobenzene)、2,4-二異氰酸基-1-甲基-苯(2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene)、前述所提及者之寡聚物(oligomers)及其混合物所組成之群組。

5. 根據申請專利範圍第1項至第4項中任一項所述之氣凝膠，其中，該環醚化合物係一環氧化合物，較佳地選自以下所組成之群組：

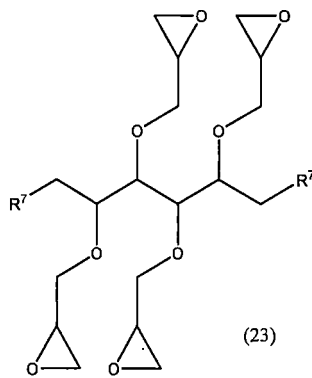




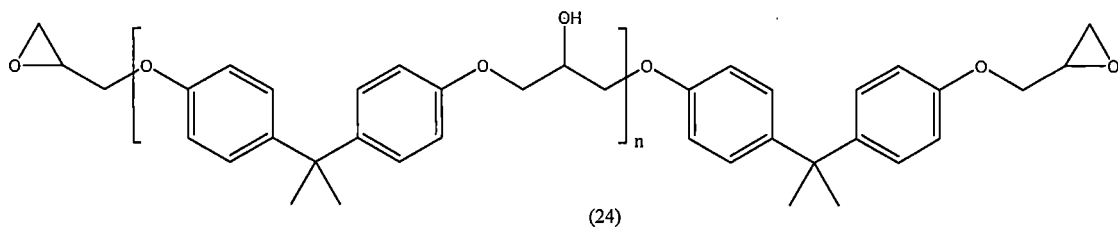
其中， R^5 係選自由一經取代或未經取代之C1-C30烷基、一經取代或未經取代之C3-C30環烷基、一經取代或未經取代之芳基、一經取代或未經取代之C7-C30烷芳基、一經取代或未經取代之C3-C30雜環烷基和一經取代或未經取代之C1-C30雜烷基所組成之群組，而且n係一從1至30之整數；



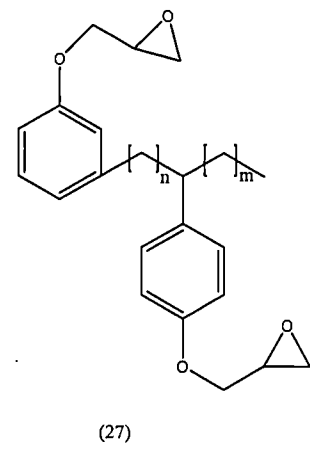
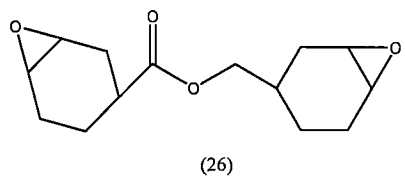
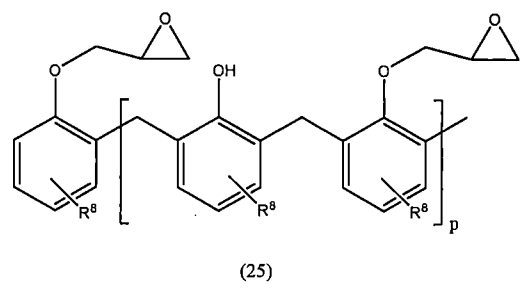
其中， R^6 係獨立地選自由氫、鹵素、烷基和烯基所組成之群組，而且n係一從1至10之整數；



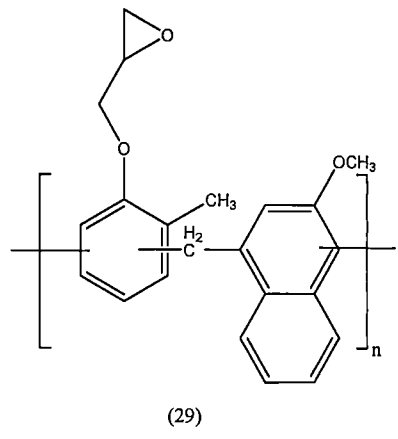
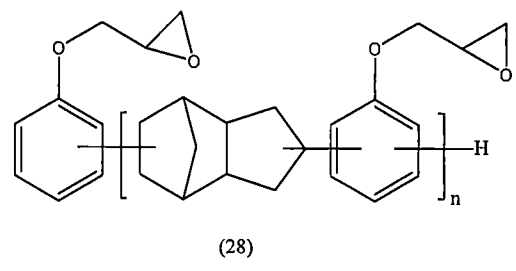
其中， R^7 係獨立地選自由氫、羥基(hydroxyl)、鹵素、烷基和烯基所組成之群組；



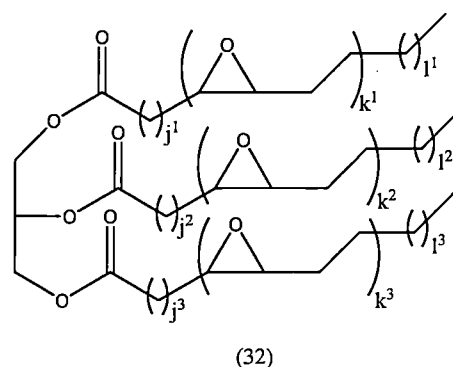
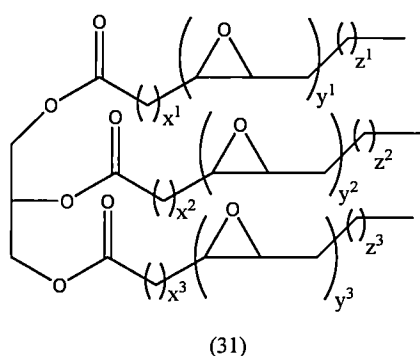
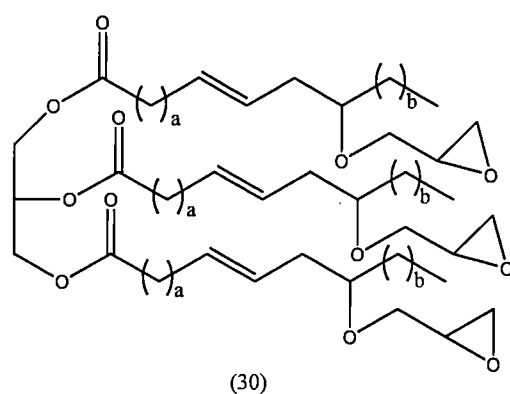
其中，n係一從0至16之整數；



其中，R⁸代表一取代基或各種取代基，而且係獨立地選自由氫、鹵素和直線或分支之C1-C15烷基或烯基所組成之群組，連接至其各自之苯環之該3-、4-或5-位置，以及其各自之異構物，而且P係一從1至5之整數，其中n和m係從1至10之整數；



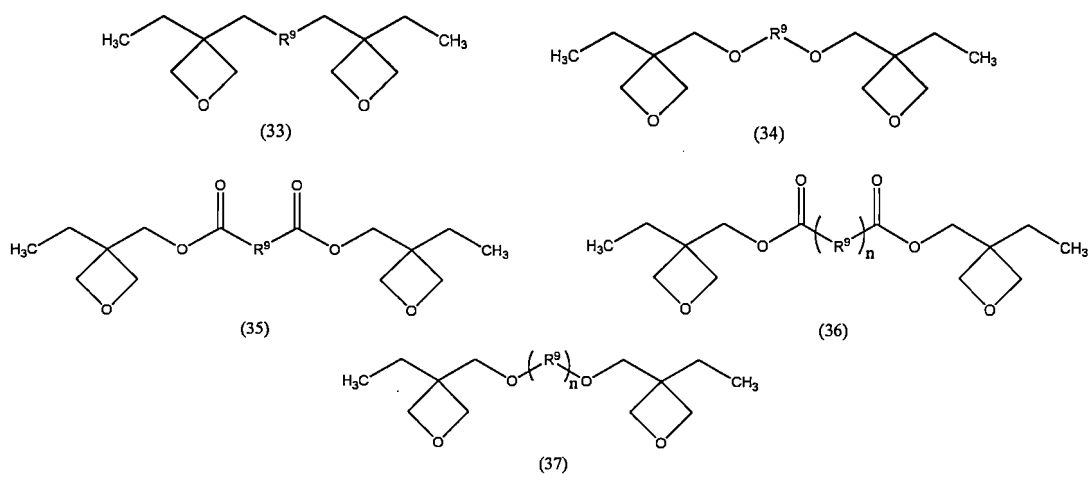
其中，n係一從1至5之整數；



其中， a 和 b 獨立地為從1至12，其中， x^1 、 x^2 、 x^3 獨立地為從1至26， y^1 、 y^2 、 y^3 獨立地為從0至6，已知 $y^1+y^2+y^3$ 至少為2，而且 z^1 、 z^2 、 z^3 獨立地為從0至25，其中， j^1 、 j^2 、 j^3 獨立地為從1至26， k^1 、 k^2 、 k^3 獨立地為從0至6，已知 $k^1+k^2+k^3$ 至少為2，而且 l^1 、 l^2 、 l^3 獨立地為從0至25；並且

更佳地，該環氧化合物係選自由N,N-二縮水甘油基-4-縮水甘油氧基苯胺(N,N-diglycidyl-4-glycidyl-oxyaniline)、山梨糖醇縮水甘油醚-脂肪族多官能基環氧樹脂(sorbitol glycidyl ether-aliphatic polyfunctional epoxy resin)、4,4'-亞甲基雙(N,N-二縮水甘油基苯胺)(4,4'-methylenebis(N,N-diglycidylaniline))、2-[[4-[2-[4-(環氧乙-2-基甲氧基)苯基]丙-2-基]苯氧基]甲基]環氧乙烷(2-[[4-[2-[4-(oxiran-2-ylmethoxy)phenyl]propan-2-yl]phenoxy]methyl]oxirane)和聚[(鄰甲苯酚基縮水甘油醚)-共-甲醛](poly[(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldehyde])所組成之群組；

或該環醚化合物係一環氧丙烷(oxetane)化合物，較佳地選自由



所組成之群組，

其中，R⁹係選自由一經取代或未經取代之C1-C30烷基、一經取代或未經取代之C3-C30環烷基、一經取代或未經取代之芳基、一經取代或未經取代之C7-C30烷芳基、一經取代或未經取代之C3-C30雜環烷基和一經取代或未經取代之C1-C30雜烷基所組成之群組，而且n係一從1至30之整數；並且

更佳地，該環氧丙烷化合物係選自由1,4-雙[(3-乙基-3-環氧丙基甲氧基)甲基]苯(1,4-bis[(3-ethyl-3-oxetanylmethoxy)methyl]benzene)和雙[1-乙基(3-環氧丙基)]甲基醚(bis[1-ethyl(3-oxetanyl)]methyl ether)所組成之群組。

- 6. 根據申請專利範圍第1項至第5項中任一項所述之氣凝膠，其中，該黏土係層狀矽酸鹽礦物種(phyllsilicate mineral species)，較佳地選自由2:1之層狀矽酸鹽所組成之群組，而且更佳地選自由蒙脫土(montmorillonite)或海泡石(sepiolite)及其混合物所組成之子群組。
- 7. 根據申請專利範圍第1項至第6項中任一項所述之氣凝膠，其中，該溶劑

A和溶劑B爲一極性溶劑，較佳爲一極性非質子溶劑，更佳地，溶劑A和溶劑B係獨立地選自由二甲基乙醯胺(dimethylacetamide，DMAc)、二甲基甲醯胺(dimethylformamide，DMF)、1-甲基-2-吡咯烷酮(1-methyl-2-pyrrolidinone，NMP)、二甲亞砜(dimethyl sulfoxide，DMSO)、乙腈(acetonitrile)、丙酮(acetone)、甲乙酮(methyl ethyl ketone，MEK)、甲基異丁基酮(methyl isobutyl ketone，MIBK)及其混合物所組成之群組。

8. 根據申請專利範圍第2項至第7項中任一項所述之氣凝膠，其中，該催化劑係選自由烷基胺(alkyl amines)、芳香胺(aromatic amines)、咪唑衍生物(imidazole derivatives)、氮雜化合物(aza compounds)、胍衍生物(guanidine derivatives)和脒(amidines)所組成之群組，較佳地，該催化劑係選自由三乙胺(triethylamine)、三甲胺(trimethylamine)、苄基二甲胺(benzyl dimethylamine，DMBA)、N,N-二甲基-1-苯基甲胺(N,N-dimethyl-1-phenylmethanamine)、2-乙基-4-甲基咪唑(2-ethyl-4-methylimidazole)、2-苯基咪唑(2-phenylimidazole)、2-甲基咪唑(2-methylimidazole)、1-甲基咪唑(1-methylimidazole)、4,4'-亞甲基-雙(2-乙基-5-甲基咪唑)(4,4'-methylene-bis(2-ethyl-5-methylimidazole))、3,4,6,7,8,9-六氫-2H-嘓啶并[1,2-a]嘓啶(3,4,6,7,8,9-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine)、2,3,4,6,7,8,9,10-八氫嘓啶并[1,2-a]氮呋(2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido[1,2-a]azepine)、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一-7-烯(1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene，DBU)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene，TBD)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷

(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, DABCO)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬-5-烯(1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ene)、奎寧(quinuclidine)、二丁基錫二月桂酸酯(dibutyltin dilaurate, DBTDL)及其混合物所組成之群組。

9. 根據申請專利範圍第1項至第8項中任一項所述之氣凝膠，其中，環氧基或環氧丙烷基團對異氰酸酯化合物A之異氰酸酯基團之當量比率為15:1至1:15，較佳為10:1至1:10，更佳為5:1至1:5。
10. 根據申請專利範圍第1項至第9項中任一項所述之氣凝膠，其中，黏土含量係該起始溶劑B之重量之0.5至30重量%，較佳從0.5至20重量%，而且更佳從0.5至10重量%。
11. 根據申請專利範圍第2項至第10項中任一項所述之氣凝膠，其中，催化劑含量係異氰酸酯化合物A和一環醚化合物之總重之0.01至30重量%，較佳從0.1重量%至20重量%，更佳從1重量%至15重量%，而且更佳從1重量%至10重量%。
12. 根據申請專利範圍第1項至第11項中任一項所述之氣凝膠，其中，以該溶劑A之重量為基準，異氰酸酯化合物A含量係從0.1至65%，較佳從1至40%，而且更佳從2至30%；以及以該溶劑B之重量為基準，異氰酸酯化合物B含量係從1至60%，較佳從2至40%，而且更佳從5至25%。
13. 根據申請專利範圍第1項至第12項中任一項所述之氣凝膠，其中，以該總起始溶液(溶液A和溶液B)之總重為基準，該氣凝膠具有一從4至32%之固含量(solid content)，較佳從5至20%，更佳從5至10%。
14. 根據申請專利範圍第1項至第13項中任一項所述之氣凝膠，其中，溶劑A對溶劑B之體積比率係從10:1至1:10，較佳從6:1至1:6，而且更佳從3:1至

1:3。

15. 一種隔熱材料和/或一種隔音材料，其包括根據申請專利範圍第1項至第14項中任一項所述之氣凝膠。
16. 一種根據申請專利範圍第1項至第14項中任一項所述之氣凝膠之用途，其係作為一隔熱材料和/或隔音材料。
17. 一種根據申請專利範圍第16項所述之氣凝膠之用途，其係當作為一隔熱材料，用於冷凍劑之儲存。
18. 一種製備根據申請專利範圍第1項至第14項中任一項所述之氣凝膠之方法，包括下列步驟：
 - (1) 將一黏土添加至溶劑A和溶劑B之混合物中，並且於高剪切速率混合；
 - (2) 將一環醚化合物溶入在步驟(1)中所製備之混合物中；
 - (3) 加入一異氰酸酯化合物B，並且混合；
 - (4) 加入一異氰酸酯化合物A，並且混合；
 - (5) 加入一催化劑，如果存在時，並且混合；
 - (6) 讓該混合物靜置，以形成一凝膠；
 - (7) 以一溶劑與該凝膠之溶劑交換，以及
 - (8) 藉由超臨界或環境乾燥，將該凝膠乾燥。

