



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97199944.9

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1104944C

[22] 申请日 1997.9.18 [21] 申请号 97199944.9

[30] 优先权

[32] 1996.9.27 [33] US [31] 08/721,797

[86] 国际申请 PCT/US97/16520 1997.9.18

[87] 国际公布 WO98/13135 英 1998.4.2

[85] 进入国家阶段日期 1999.5.21

[71] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 威廉·C·阿克曼

道格拉斯·M·史密斯

阿洛克·马斯卡拉

[56] 参考文献

US4542176 1985.09.17 C08J13/08

US5397807 1995.03.14 C08J9/00

WO9618456A 1996.06.20 B01G13/00

审查员 赵 明

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 4 页 说明书 29 页 附图 12 页

[54] 发明名称 具有低导热性的组合物和保温体

[57] 摘要

本发明涉及具有改善的导热率的颗粒组合物。本发明一个实施方案是一种颗粒组合物，其在 103421Pa 负荷、20℃、133.322—13332.2Pa 压力下，在氮气中，具有：低于或等于 160kg/m³ 的堆积密度、在 133.322—1333.22Pa 下导热率 (TC) 低于或等于 (0.260lnP + 4.53) 毫瓦/米·开 (mW/m·K)，以及在 1333.22—13332.2Pa 下 TC 低于或等于 (0.824lnP + 0.47) mW/m·K。优选的颗粒组合物为凝胶组合物。还公开了含有该颗粒组合物的保温体。

1. 一种包括金属氧化物的颗粒组合物，其在 103421 Pa 负荷、20℃、133.322-13332.2Pa 压力下，在氮气中，具有：
 - 5 低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度，和
在 133.322-1333.22 Pa 的导热率低于或等于 $(0.260 \ln P + 4.53)$ 毫瓦/米·开，以及在 1333.22-13332.2 Pa 的导热率低于或等于 $(0.824 \ln P + 0.47)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。
 2. 权利要求 1 的颗粒组合物，其中该组合物为凝胶组合物。
 - 10 3. 权利要求 2 的组合物，其中该凝胶组合物包括凝胶组分和遮光剂。
 4. 权利要求 3 的组合物，其中该遮光剂包括炭黑、活性炭、石墨、含有炭黑和金属氧化物的复合物或其混合物。
 5. 权利要求 4 的组合物，其中该凝胶组合物含有大于或等于 3% 重量的遮光剂。
 - 15 6. 权利要求 4 的组合物，其中该遮光剂是炭黑。
 7. 权利要求 2 的组合物，其中该堆积密度小于或等于 140kg/m^3 。
 8. 权利要求 2 的组合物，其中在 133.322-1333.22 Pa 的导热率低于或等于 $(0.304 \ln P + 3.91)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ，以及在 1333.22-13332.2Pa 的导热率低于或等于 $(0.825 \ln P + 0.16)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。
 - 20 9. 权利要求 2 的组合物，其中该组合物的平均粒径为 50-500 μ 。
 10. 权利要求 2 的组合物，其中该组合物的气孔率大于或等于 0.90。
 11. 一种包括氧化硅凝胶组分和遮光剂的颗粒凝胶组合物，该凝胶组合物在 103421 Pa 负荷、20℃、133.322-13332.2 Pa 压力下，在氮气中，具有：
低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度，和
25 在 133.322-1333.22 Pa 的导热率低于或等于 $(0.260 \ln P + 4.53)$ 毫瓦/米·开，以及在 1333.22-13332.2 Pa 下的导热率低于或等于 $(0.824 \ln P + 0.47)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ；
平均粒径为 50-500 μ ；和
气孔率大于或等于 0.90。
 - 30 12. 权利要求 11 的颗粒凝胶组合物，其中该遮光剂包括炭黑。
 13. 一种包括金属氧化物的颗粒组合物，其在 103421 Pa 负荷、20℃、

- 1333.22 Pa 压力下、在氮气中, 具有:
- 低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度, 和
- 低于或等于 $6.4\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 的导热率。
14. 权利要求 13 的颗粒组合物, 其中该组合物为凝胶组合物。
- 5 15. 权利要求 14 的组合物, 其中该凝胶组合物包括凝胶组分和遮光剂。
16. 权利要求 15 的组合物, 其中该遮光剂包括炭黑、活性炭、石墨、含有炭黑和金属氧化物的复合物或其混合物。
17. 权利要求 16 的组合物, 其中该凝胶组合物含有大于或等于 3% 重量的遮光剂。
- 10 18. 权利要求 16 的组合物, 其中该遮光剂是炭黑。
19. 权利要求 14 的组合物, 其中该堆积密度小于或等于 140kg/m^3 。
20. 权利要求 14 的组合物, 其中导热率低于或等于 $6.1\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。
21. 权利要求 14 的组合物, 其中该组合物的平均粒径为 $50\text{-}500\mu$ 。
22. 权利要求 14 的组合物, 其中该组合物的气孔率大于或等于 0.90。
- 15 23. 一种包括氧化硅凝胶组分和遮光剂的颗粒凝胶组合物, 该凝胶组合物在 103421 Pa 负荷、 20°C 、1333.22 Pa 压力下, 在氮气中, 具有:
- 低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度, 和
- 导热率低于或等于 $6.4\text{mW/m}\cdot\text{K}$,
- 平均粒径为 $50\text{-}500\mu$; 和
- 20 气孔率大于或等于 0.90。
24. 权利要求 23 的颗粒凝胶组合物, 其中该遮光剂包括炭黑。
25. 一种包括金属氧化物的颗粒组合物, 其在 103421 Pa 负荷、 20°C 、133.322 Pa 压力下、在氮气中, 具有:
- 低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度, 和
- 25 低于或等于 $5.8\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 的导热率。
26. 权利要求 25 的颗粒组合物, 其中该组合物为凝胶组合物。
27. 权利要求 26 的组合物, 其中该凝胶组合物包括凝胶组分和遮光剂。
28. 权利要求 27 的组合物, 其中该遮光剂包括炭黑、活性炭、石墨、含有炭黑和金属氧化物的复合物或其混合物。
- 30 29. 权利要求 28 的组合物, 其中该凝胶组合物含有大于或等于 3% 重量的遮光剂。

30. 权利要求 28 的组合物, 其中该遮光剂是炭黑。
31. 权利要求 26 的组合物, 其中该堆积密度小于或等于 140kg/m^3 。
32. 权利要求 26 的组合物, 其中导热率小于或等于 $5.4\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。
33. 权利要求 26 的组合物, 其中该组合物的平均粒径为 $50\text{-}500\mu$ 。
- 5 34. 权利要求 26 的组合物, 其中该组合物的气孔率大于或等于 0.90。
35. 一种包括氧化硅凝胶组分和遮光剂的颗粒凝胶组合物, 该凝胶组合物在 103421 Pa 负荷、室温、 133.322 Pa 压力下, 在氮气中, 具有:
- 低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度, 和
- 导热率小于或等于 $5.8\text{mW/m}\cdot\text{K}$,
- 10 平均粒径为 $50\text{-}500\mu$; 和
- 气孔率大于或等于 0.90。
36. 权利要求 35 的颗粒凝胶组合物, 其中该遮光剂包括炭黑。
37. 一种包括金属氧化物的颗粒组合物, 其在 103421 Pa 负荷、室温、 13332.2 Pa 压力下、在氮气中, 具有:
- 15 低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度, 和
- 低于或等于 $9\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 的导热率。
38. 权利要求 37 的颗粒组合物, 其中该组合物为凝胶组合物。
39. 权利要求 38 的组合物, 其中该凝胶组合物包括凝胶组分和遮光剂。
40. 权利要求 39 的组合物, 其中该遮光剂包括炭黑、活性炭、石墨、
- 20 含有炭黑和金属氧化物的复合物或其混合物。
41. 权利要求 40 的组合物, 其中该凝胶组合物含有大于或等于 3% 重量的遮光剂。
42. 权利要求 40 的组合物, 其中该遮光剂是炭黑。
43. 权利要求 38 的组合物, 其中该堆积密度小于或等于 140kg/m^3 。
- 25 44. 权利要求 38 的组合物, 其中导热率小于或等于 $8\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。
45. 权利要求 38 的组合物, 其中该组合物的平均粒径为 $50\text{-}500\mu$ 。
46. 权利要求 38 的组合物, 其中该组合物的气孔率大于或等于 0.90。
47. 一种包括氧化硅凝胶组分和遮光剂的颗粒凝胶组合物, 该凝胶组合物在 103421 Pa 负荷、室温、 13332.2 Pa 压力下, 在氮气中, 具有:
- 30 低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度, 和
- 导热率小于或等于 $9\text{mW/m}\cdot\text{K}$;

平均粒径为 50-500 μ m; 和
气孔率大于或等于 0.90。

48. 权利要求 47 的颗粒凝胶组合物, 其中该遮光剂包括炭黑。

49. 含有权利要求 1 的颗粒组合物的保温体。

5 50. 权利要求 49 的保温体, 其中该颗粒组合物为凝胶组合物。

51. 含有权利要求 13 的颗粒组合物的保温体。

52. 权利要求 51 的保温体, 其中该颗粒组合物为凝胶组合物。

53. 含有权利要求 25 的颗粒组合物的保温体。

54. 权利要求 53 的保温体, 其中该颗粒组合物为凝胶组合物。

10 55. 含有权利要求 37 的颗粒组合物的保温体。

56. 权利要求 55 的保温体, 其中该颗粒组合物为凝胶组合物。

57. 权利要求 49 的保温体作为绝热介质在冷冻设备中的应用。

具有低导热性的组合物 和保温体

5

发明领域

本发明涉及具有改善导热性的组合物。本发明还涉及含有该组合物的保温体。

发明背景

10 保温材料目前用于包括窗户、建筑物、器械、及其它工业和家用设备的应用中。一种保温是“粉末在真空中”(Powder-in-Vacuum)保温，其中用粒状保温组合物，如粉末填充真空空间。“粉末在真空中”保温可用于保温板、包括冰箱、热水器的家用和工业用器械的应用中、和用于储藏和运输高、低温液体的设备。

15 术语“真空板”或“真空保温板”可用来描述粉末在真空中的保温，如具有降低的内压的保温结构。真空保温板通常包括保温组合物和由基本上不渗透的膜围绕填料而制成的容器。该容器通常是抽真空至内压低于大气压，并且是气密的。除了提供保温性能外，该保温组合物的功能还包括支撑该容器表面，使得在抽真空时该容器不塌陷。

20 真空保温板可有利地用于包括冰箱壁的保温应用中。这些板可有效地保持该器械的寿命，使其可超过20年，这也是有利的。

真空板的保温性能是所用的粒状组合物的导热率和所达到和维持的真空度的函数。

25 在使用真空中填充有保温材料的保温系统中，至少会遇到几个困难。通常，真空度低于环境压力越多，达到的保温值越大，或换句话说，随着绝对压力的增加导热性增加。结果，由于需要使真空度远低于环境压力(低绝对压力)、提供更大的初始保温值(更低的导热率)和使由于渗漏、温度增加和/或保温材料的漏气造成的保温值的降低达到最小，而增加了制造成本。另外，由于需要容纳保温材料和保持低真空度的基本上不漏气的阻气屏蔽材料(如真空袋)，从而增加了制造和生产成本。

30 组合物具有改善的导热性是有利的。这些组合物用于包括：但不限于，

具有低内压的保温板或其它形式的“粉末在真空中”保温的保温结构，是有利的。

在比至今已知的保温材料更接近环境压力的真空度下，组合物具有满足用于通常保温用途的导热性值，从而降低了与达到远低于环境条件下的真空度有关的生产和制造成本，减少为维持该真空度对高不渗透阻气材料的需求，这样也是有利的。这类保温组合物可有利地增加保温结构的使用寿命。

发明概述

本发明提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa(15 磅/英寸²)负荷、20℃(摄氏度)、133.322-13332.2Pa(1-100 毛)压力下，在氮气中，具有：

10 低于或等于 160kg/m³ 的堆积密度，和
在 133.322-1333.22Pa 下的导热率(TC)低于或等于 0.260lnP + 4.53 毫瓦/米 · 开)(mW/m · K)(TC ≤ (0.260lnP + 4.53)mW/m · K)，以及在 1333.22-13332.2Pa 下的导热率 TC 低于或等于(0.824lnP+0.47)mW/m · K (TC ≤ (0.824lnP + 0.47)mW/m · K)。

15 本发明的一个方面，提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa 负荷、20℃、133.322Pa(1 毛)压力下，在氮气中，具有：

低于或等于 160kg/m³ 的堆积密度，和
TC 低于或等于 5.8mW/m · K。

20 本发明的另一方面，提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa 负荷、20℃、1333.22Pa(10 毛)压力下，在氮气中，具有：

低于或等于 160kg/m³ 的堆积密度；和
TC 低于或等于 6.4mW/m · K。

本发明的再一个方面，提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa 负荷、20℃，13332.2Pa(100 毛)压力下，在氮气中，具有：

25 低于或等于 160kg/m³ 的堆积密度，和
TC 低于或等于 9mW/m · K。

本发明再一方面提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa(15 磅/英寸²)负荷、20℃、133.322-13332.2Pa(1-100 毛)任一压力(P)下，在氮气中，具有：

30 低于或等于 160kg/m³ 的堆积密度，和
在 133.322-1333.22Pa 的导热率(TC)低于或等于 0.260lnP + 4.53 毫瓦/米 · 开)(mW/m · K)(TC ≤ (0.260lnP + 4.53)mW/m · K)，以及在

1333.22-13332.2Pa 的导热率 TC 低于或等于 $(0.824\ln P + 0.47)\text{mW/m} \cdot \text{K}$ ($\text{TC} \leq (0.824\ln P + 0.47)\text{mW/m} \cdot \text{K}$)。

本文该发明组合物中所用的“颗粒”一词指的是非整体结构，包括分立的微粒、颗粒、纤维和/或其混合物。本发明优选的组合物是凝胶组合物。

- 5 本发明的再一方面，提供了一种没经过超临界干燥而制得的凝胶组合物，其孔隙度大于或等于 0.95，棒密度(rod density)低于或等于 100kg/m^3 。

本发明还提供了一种包括本发明组合物的保温体。

通过下列更详细的描述，本发明的组合物和保温的特征和优点将变得更清楚。

10 附图简述

图 1 是本发明说明书中所用公式的图示说明。

图 2 介绍了本发明保温体的真空保温板的实施方案。

图 3 介绍了用于分析导热率的仪器的实施方案。

- 15 图 4 介绍了在 103421Pa 负荷下测定堆积密度和在负荷下的 TC 时用来放置组合物的仪器的实施方案。

图 5 是制备本发明实施例中所述的凝胶组合物的方法的流程图。

图 6 是使用本发明实施例中所述的实验室设备得到粒径分布图。

图 7 是不同材料的导热率(TC)的图示说明，其讨论在后面的实施例 1 中。

- 20 图 8 是下面实施例 1 中讨论的不同材料的导热率(TC)的另一个图示说明。

图 9 是下面实施例 2 讨论的、堆积密度不同的材料的导热率(TC)的图示说明。

图 10 是下面实施例 3 讨论的、粒径不同的材料的导热率(TC)的图示说明。

- 25 图 11 是下面实施例 4 讨论的、其中遮光剂的种类和存在不同的材料的导热率(TC)的图示说明。

图 12 是下面实施例 5 讨论的、其中炭黑遮光剂的种类和存在不同的材料的导热率(TC)的图示说明。

本发明详细说明

- 30 本发明提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa(15 磅/英寸²)负荷、20℃(摄氏)、133.322-13332.2Pa(1-100 毛)压力下，在氮气中，具有：

低于或等于 160kg/m^3 、优选低于或等于 140kg/m^3 、更优选 $10\text{-}120\text{kg/m}^3$ 的堆积密度，和

在 $133.322\text{-}1333.22\text{Pa}$ 的导热率(TC)低于或等于 $0.260\ln P + 4.53$ 毫瓦/米·开)($\text{mW/m}\cdot\text{K}$)($\text{TC} \leq (0.260\ln P + 4.53)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)，优选低于或等于 $(0.304\ln P + 3.91)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ($\text{TC} \leq (0.304\ln P + 3.91)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)，在 $1333.22\text{-}13332.2\text{Pa}$ 的导热率 TC 低于或等于 $(0.824\ln P + 0.47)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ($\text{TC} \leq (0.824\ln P + 0.47)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)，优选低于或等于 $(0.825\ln P + 0.16)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ($\text{TC} \leq (0.825\ln P + 0.16)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)。

在本文所用的公式中，“ln”指的是自然对数($\log_e 1 = \ln 1 = 0$)。

10 图 1 是描述本发明组合物中所用的公式的图示说明。图 1 中上面的曲线表示：在 $133.322\text{-}1333.22\text{Pa}$ 下 $\text{TC} = (0.260\ln P + 4.53)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ，和在 $1333.22\text{-}13332.2\text{Pa}$ 下 $\text{TC} = (0.824\ln P + 0.47)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。下面的曲线表示：在 $133.322\text{-}1333.22\text{Pa}$ 下 $\text{TC} = (0.304\ln P + 3.91)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ，和在 $1333.22\text{-}13332.2\text{Pa}$ 下 $\text{TC} = (0.825\ln P + 0.16)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。

15 本发明的一个方面，提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa 负荷、 20°C 、 133.322Pa (1 毛)压力下，在氮气中，具有：

低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度，优选低于或等于 140kg/m^3 ，更优选 $10\text{-}120\text{kg/m}^3$ ，和

TC 低于或等于 $5.8\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ，优选低于或等于 $5.4\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。

20 本发明的另一方面，提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa 负荷、 20°C 、 1333.22Pa (10 毛)压力下，在氮气中，具有：

低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度，优选低于或等于 140kg/m^3 。更优选 $10\text{-}120\text{kg/m}^3$ ，和

TC 低于或等于 $6.4\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ，优选低于或等于 $6.1\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。

25 本发明的再一个方面，提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa 负荷、 20°C 、 13332.2Pa (100 毛)压力下，在氮气中，具有：

低于或等于 160kg/m^3 的堆积密度，优选低于或等于 140kg/m^3 、更优选 $10\text{-}120\text{kg/m}^3$ ，和

TC 低于或等于 $9\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ，优选低于或等于 $8\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 。

30 本发明再一方面提供了一种颗粒组合物，其在 103421Pa (15 磅/英寸²) 负荷、 20°C 、 $133.322\text{-}13332.2\text{Pa}$ (1-100 毛)任一压力(P)下，在氮气中，具有：

低于或等于 160kg/m^3 、优选低于或等于 140kg/m^3 ，更优选 $10\text{-}120\text{kg/m}^3$ 的堆积密度，和

在 $133.322\text{-}1333.22\text{Pa}$ 的导热率(TC)低于或等于 $0.260\ln P + 4.53$ 毫瓦/米·开)($\text{mW/m}\cdot\text{K}$)($\text{TC} \leq (0.260\ln P + 4.53)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)，优选低于或等于 $(0.304\ln P + 3.91)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ($\text{TC} \leq (0.304\ln P + 3.91)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)，以及在 $1333.22\text{-}13332.2\text{Pa}$ 的导热率 TC 低于或等于 $(0.824\ln P + 0.47)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ($\text{TC} \leq (0.824\ln P + 0.47)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)，优选低于或等于 $(0.825\ln P + 0.16)\text{mW/m}\cdot\text{K}$ ($\text{TC} \leq (0.825\ln P + 0.16)\text{mW/m}\cdot\text{K}$)。

前面介绍了在选定的压力下，包括在 $133.322\text{-}13332.2\text{Pa}$ ($1\text{-}100$ 托)下本发明组合物。选定的压力指的是在测定组合物的 TC 时所用的真空室的压力。

本发明的组合物可有利地在保温应用中用作保温材料以减少热传递，该保温应用包括，但不限于，板(如粉末在真空中型的板)，毯、壁、包装等。

本发明的组合物特别有利地在真空结构如真空袋(如用在真空板的那种)中用作保温材料。

15 导热率(“TC”)是测定材料的热保温能力。TC 可以用国际单位 SI 制的每米开的毫瓦特($\text{mW/m}\cdot\text{K}$)表示，以及用英制单位(千瓦时)(英寸)/(小时)(平方英尺)($^{\circ}\text{F}$)表示。TC 数字越大，对应的导热率越大、保温能力越低。导热率的数字越低对应的保温能力越大。

20 TC 是热阻的倒数。热阻可表示为国际单位制的(米)(开)/毫瓦，和英制单位的(小时)(平方英尺)($^{\circ}\text{F}$)/(千瓦时)(英寸)，经常指 R-值/英寸。热阻的数字越大，对应保温能力越大，因此 TC 越低。

本文所述和记录的 TC 值用下列公式很容易转化为热阻：

$$\text{热阻} = 1/\text{TC}$$

25 对于多孔粒状组合物，TC 可作为孔四周和/或孔内环境条件如大气压、温度和压力的函数而变化。例如，在真空下保温组合物的保温应用中，TC 受达到和保持的真空度的影响。

有关 TC 的更详细内容列在 ASTM 术语标准 C-168 中。本文所记载的导热率(TC)值用本领域已知的方式 ASTM 测试法 C1114-92 加以测定。下面列出测定 TC 有关方法的更详细内容。

30 堆积密度指的是组合物的质量或重量除以其体积。组合物的质量或重量、及其体积可用常规技术加以测定。

保温组合物的应用性部分取决于在希望的 TC 值下的该组合物的密度。组合物越致密，达到所希望的保温度使用的材料就越多。通常，使用更多的材料导致更高的成本。

5 本发明组合物的保温性能参照外加负荷为 103421Pa(15 磅/平方英寸)下的组合物来加以描述。可用已知技术、挤压该组合物来得到 103421Pa(15 磅/平方英寸)的负荷。这些技术包括下列内容：把该组合物转移到一个袋子中，密封该袋子，把这个袋子放在两个金属板之间，无边缘限制地非轴向挤压至外加负荷为 103421Pa(15 磅/平方英寸)。保持挤压以用于 TC 测试。

10 在描述本发明组合物时所用的 20℃ 温度，指的是在进行 TC 测试时的温度。

在描述本发明组合物时所用的“氮气”指的是含有作为主要组份氮气的气体气氛。参照氮气作为围绕本发明组合物并作为填充在其孔中的气体来描述本发明的性质。描述本发明时参考氮气，提供了比较本发明组合物的 TC 和其它组合物 TC 的手段。然而，在本发明组合物的实施方案中，周围气氛
15 可包括空气、氮气，或具有不同导热率的气体，如氩、氦或氙，它们的导热率较低。

本发明组合物优选的实施方案的 BET 表面积大于或等于 200m²/g，优选大于或等于 400m²/g，更优选大于或等于 500m²/g。可用 ASTM 测试法 D 1993 测定 BET 表面积。

20 在本发明组合物优选的实施方案中，通过使用包括平均粒径为 50-500 微米、优选 50-250 微米的颗粒的组合物，使颗粒之间的粒间空间中的粒径、粒径分布最小。这些粒径可通过常规技术如研磨和/或物理分离技术而达到。

本发明组合物优选的实施方案是气孔率大于或等于 0.90、更优选大于或等于 0.93 的组合物。气孔率定义为颗粒材料之中和四周孔体积占样品体积的
25 百分数，并可用下式测定：

$$\text{气孔率} = 1 - \frac{\text{所测得的呈多孔状的棒密度}}{\text{固体状材料的密度}}$$

下面介绍测定气孔率有关的更详细的情况。

30 本发明优选的组合物是含有凝胶组分的凝胶组合物。

本文所用的凝胶组合物包括，但不限于，气凝胶、干凝胶等，它们经过或未经超临界干燥而制得。

适宜用于本发明组合物的凝胶组分包括：氧化物凝胶，包括金属氧化物凝胶如氧化硅凝胶、二氧化钛凝胶、氧化铝凝胶等；聚合物凝胶，如间苯二酚-甲醛(R-F)凝胶，蜜胺-甲醛(M-F)凝胶、苯酚-糠醛(P-F)凝胶等。优选的凝胶组分是金属氧化物凝胶。“凝胶”和“凝胶组分”的详细描述记录在
5 已公开的 PCT 申请 96/18456 中，其公开内容引入本文作为参考。优选的凝胶组分是氧化硅气溶胶，更优选是由硅酸钠前体制得的氧化硅气溶胶。

还优选包括遮光剂的凝胶组合物。

适宜的遮光剂包括使通过组合物的红外辐射传送最小的物质，包括但不限于，碳质材料、氧化铁、 Al_2O_3 、 FeTiO_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 和其它本领域已知的
10 遮光剂。优选的遮光剂包括碳质材料。碳质材料包括：炭黑，活性炭、石墨、含有炭黑和金属氧化物(如氧化硅)的复合物、和包括这些碳质填料的共混物。更优选该遮光剂是炭黑。优选炭黑的氮气表面积(N_2SA)至少为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $15\text{-}500\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本发明组合物优选的实施方案中，该组合物含有大于或等于 3%、优
15 选大于或等于 5%，更优选 5-30% 重量的遮光剂。

遮光剂可以各种方式与凝胶组分合并。该遮光剂可在干燥后呈干状与凝胶组分混合。优选该遮光剂包封在凝胶组分的基质内，例如，在凝胶组分凝胶化之前，把遮光剂和凝胶组分合并。

为了提高凝胶组合物的加工性，优选把遮光剂附着“attached”到凝胶
20 组分上。有关本文所用的术语“附着”的意义的详细内容介绍于已公开的上面引用的 PCT 申请 WO 96/18456 中。如在已公开的 PCT 申请 WO 96/18456 中所述，含有已附着的遮光剂，特别是已附着的碳质组分的凝胶组合物的扫描电镜(SEM)图不同于其中凝胶组分和遮光剂物理混合的组合物、或其中遮光剂包封在、但没有附着到凝胶组分的凝胶基质上的组合物的 SEM 图。另
25 外，含有附着上的遮光剂、特别是附着上碳质组分的凝胶组合物的揉搓值(Rub-Off value)，通常低于其中凝胶组分和遮光剂物理混合的组合物、或其中遮光剂包封在、但没有附着到凝胶组分的凝胶基质上的组合物的揉搓值。

如果需要，该遮光剂可例如用化学处理剂进行处理，以使该遮光剂可附着到凝胶组分上。如在已公开的 PCT 申请 WO 96/18456 所介绍的，碳质材
30 料，特别是炭黑，可用下列方式进行处理，以使该碳质材料可附着在凝胶组份上。

可如下制备可附着的碳质材料：在液体反应介质中，让碳质组分与重氮盐反应，以使至少一个有机基团附着到碳质组分的表面上。优选的反应介质包括水、任何含水的介质、以及任何含醇的介质。水是最优选的介质。

改性碳质组分和其各种制备方法描述于：公开的 PCT 申请 WO 5 96/18688，题为“炭黑与重氮盐反应、生成物炭黑产品和其用途”，公开的 PCT 申请 WO 96/18690，题为“碳材料与重氮盐反应及生成物碳产品”；公开的 PCT 申请 WO 96/18695，题为“含有改性碳产品喷墨油墨制剂”；公开的 PCT 申请 WO 96/18694，题为“含有碳产品的非水性油墨和涂料”；公开的 PCT 申请 WO 96/18696，题为“含有改性碳产品的水性油墨和涂料”；公
10 开的 PCT 申请 WO 96/18689，题为“使无机粘合剂着色的炭黑产品”，以及上面引用的公开的 PCT 申请 WO 96/18456。每一篇这些公开的 PCT 申请的公开内容引入本文作为参考。

制备用于本发明凝胶组合物中的可附着的碳质组分的方法描述于下，其参照炭黑作为碳质组分。也可用类似方法制备除炭黑以外的碳质组分。

15 为了制备可附着的炭黑，重氮盐不必太稳定，只需足够稳定以与炭黑反应。因此，该反应可用某些也可被认为不稳定和易于分解的重氮盐来进行。由于某些分解过程可与炭黑和重氮盐间的反应相竞争，因此可减少连接到炭黑上的有机基团的数目。还有，该反应可在高温下进行，这时许多重氮盐可能容易分解。高温还可有利地提高重氮盐在反应介质中的溶解度，并提高其
20 在反应过程中的处理性能。然而，由于其它分解过程的缘故，高温可导致重氮盐的一些损失。

炭黑可与重氮盐的稀的、易搅拌的、含水浆液进行反应，或者在适当量的水的存在下进行反应以生成炭黑颗粒。如果需要，炭黑颗粒可采用常规的造粒技术来制造。

25 可连接到炭黑上的优选有机基团为，被作为官能团的离子或可离子化基团所取代的有机基团。可离子化基团是一种可在使用介质中形成离子基团的基团。离子基团可以是阴离子基团或阳离子基团，而可离子化基团可形成阴离子或阳离子。

形成阴离子的可离子化官能团包括，例如酸性基团或酸性基团的盐。因此，有机基团包括衍生自有机酸的基团。优选的是，当它包含形成阴离子的
30 可离子化基团时，该有机基团具有 a)芳族基团或 C_1 - C_{12} 烷基基团，和 b)至少

一个其 pK_a 小于 11 的酸性基团,或至少一个其 pK_a 小于 11 的酸性基团的盐,或至少一个其 pK_a 小于 11 的酸性基团与至少一个其 pK_a 小于 11 的酸性基团的盐的混合物。酸性基团的 pK_a 是指整个有机基团,而非仅酸性取代基的 pK_a 。 pK_a 更优选地小于 10,最优选地小于 9。优选的是,有机基团的芳族基团或 C_1 - C_{12} 烷基基团直接连接到炭黑上。芳族基团可进一步,例如被烷基取代或未被取代。 C_1 - C_{12} 烷基基团可以是支链或非支链的,且优选地为乙基。更优选的是,有机基团为苯基或萘基基团,而酸性基团为磺酸基团、亚磺酸基团、膦酸基团、或羧酸基团。其例子包括: $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 和 $-PO_3H_2$ 及其盐,例如, $-COONa$ 、 $-COOK$ 、 $-COO^-NR_4^+$ 、 $-SO_3Na$ 、 $-HPO_3Na$ 、 $-SO_3^-NR_4^+$ 、和 PO_3Na_2 ,其中 R 为烷基或苯基基团。特别优选的可离子化取代基为: $-COOH$ 和 $-SO_3H$ 、及其钠和钾盐。

最优选的是,有机基团为:取代或未取代磺苯基基团或其盐;取代或未取代(多磺基)苯基基团或其盐;取代或未取代磺萘基基团或其盐;取代或未取代(多磺基)萘基基团或其盐。优选的取代磺苯基基团为羟基磺苯基基团及其盐。

具有形成阴离子的可离子化官能团的具体有机基团为:对-磺苯基、4-羟基-3-磺苯基、和 2-磺乙基。

胺类物质是形成阳离子基团的可离子化官能团的例子,它可连接到与以上讨论形成阴离子的可离子化基团时相同的有机基团上。例如,在酸性介质中,胺可经质子化形成铵基团。优选的是,具有胺取代基的有机基团的 pK_b 小于 5。季铵基团($-NR_3^+$)和季磷基团($-PR_3^+$)还是阳离子基团的例子,且可连接到与以上讨论可形成阴离子的可离子化基团时相同的有机基团上。优选的是,有机基团包含:芳族基团,如苯基或萘基基团;以及季铵基团和季磷基团。芳族基团优选地直接连接到炭黑上。季铵化环状胺和季铵化芳族胺也可用作有机基团。因此,可以使用 N-取代吡啶化合物,如 N-甲基-吡啶基。

通过使用具有固有遮光性的凝胶前体,或通过对凝胶或凝胶前体进行表面改性,也可制备遮光的凝胶。实施化学改性,可为:把有机组合物附着到凝胶表面上并裂解该有机组合物的非碳组分,以使该凝胶遮光。

本发明的优选组合物可通过制备凝胶组合物的常规方法加以制备,如溶胶-凝胶处理。特别是,可通过本文实施例以及有关应用实施例中所公开

的方法来制备该凝胶组合物，并可设计其微观结构，以使具体应用中所需的性能达到最佳。可使用包括金属烷氧化物，胶态悬浮液和其组合的各种凝胶、根据各种凝胶化机理，来合成本发明的组合物。通过改变加工条件，如时间、温度、pH 和孔隙液体，可改变该组合物的微观结构。

5 如在下面所述实施例中详述的那样，本发明的凝胶组合物可从含有凝胶前体固体物的溶液而制备。从固体物重量百分数足够低以获得所需堆积密度的溶液中，用溶液-凝胶处理技术处理该溶液、以在最终凝胶组合物中保持低固体物浓度的方式，可制备在负荷下 TC 和堆积密度落入本发明范围内的本发明凝胶组合物。

10 具体地，本发明凝胶组合物可通过下列方法加以制备：

1) 在初始固体物浓度下，在含有凝胶前体固体物或凝胶前体和遮光剂的溶液中，如通过使用催化剂来引发凝胶化，以达到所需要的在最终凝胶组合物中的固体物浓度；

2) 让凝胶化继续进行到预定的完成程度；

15 3) 如需要，在足以得到在最终凝胶组合物中所需要的机械性能的温度和时间期限内，老化该凝胶；

4) 如需要，洗涤该凝胶；

5) 如需要，置换该孔隙液；

6) 如需要，化学处理该凝胶；和

20 7) 从生成的凝胶组合物中如通过干燥以除去液体。

如果使用的话，单独的处理步骤 3、4、5 和/或 6 可以任何顺序进行，并可以重复，以得到具有所需性能的凝胶组合物。

在一个优选的方法中，本发明组合物可从凝胶前体中通过下列方法加以制备，该方法包括：

25 在含有凝胶前体固体物的溶液中引发凝胶化，并让凝胶化进行到预定的完成程度；

让该起始凝胶与表面改性剂接触，和

从该生成的凝胶中除去液体，以形成凝胶组合物。

从凝胶前体中制备表面改性的凝胶组合物的方法还包括一个或多个下

30 述步骤：

在与表面改性剂接触之前，在足以获得最终凝胶组合物中所需要的机械

强度的温度和时间范围内老化该初始凝胶；

在与表面改性剂接触之前，洗涤该初始凝胶；

在与表面改性剂接触之后，在足以获得最终凝胶组合物中所需的机械强度的温度和时间范围内老化该生成的凝胶；

5 在与表面改性剂接触之前，交换生成凝胶中的孔隙液；

在与表面改性剂接触之后，交换生成凝胶中的孔隙液；

在与表面改性剂接触之后，洗涤该凝胶。

另外，如果在最终的凝胶组合物中希望有其它组分，如遮光剂等，这些组分可在引发凝胶化之前把这些组分加入到溶液之中。

10 如本领域熟练技术人员所能理解的，可含有如凝胶组分固体物和遮光剂固体物的溶液的固体物浓度足以达到成品组合物中所需的密度。在一个优选的制备本发明组合物的方法中，该溶液的固体物浓度低于或等于 8%，优选低于或等于 7%，以获得本发明组合物所需要的堆积密度。

15 优选的制备凝胶组合物一个例子，其可用来制备本发明组合物，描述在公开的 PCT 申请 WO 94/25149 中，其转让给 Univevsity of New Mexico，其公开内容引入本文作为参考。在 WO 94/25149 所述的方法中，湿凝胶如烷氧化物衍生的氧化硅凝胶的内孔表面在干燥之前与有机表面改性剂反应，该表面改性剂含有 R_xMX_y ，其中 R 是有机基团，M 是 Si 或 Al 且 X 是卤素，如三甲基氯硅烷 $((CH_3)_3SiCl)$ ，从而在非临界压力下在后继的凝胶干燥中产生

20 了显著的变化，该变化使干燥中显著减少了收缩。

凝胶前体包括但不限于本领域已知的氧化物、聚合物和颗粒前体，如：

金属氧化物	凝胶前体的形式
SiO_2	烷基氧化物，硅酸盐组合物，胶体，热解物
TiO_2	烷基氧化物、胶体、热解物、钛酸盐组合物、卤化钛
Al_2O_3	烷基氧化物、胶体、铝酸盐组合物、盐、热解物、卤化铝
ZrO_2	烷基氧化物、胶体、锆酸盐组合物、盐、热解物、卤化锆

聚合物凝胶	凝胶前体的形式
间苯二酚-甲醛(R-F)	多羟基苯(如间苯二酚)和甲醛
蜜胺-甲醛(M-F)	蜜胺和甲醛，官能化的蜜胺-甲醛树脂

苯酚-糠醛(P-F)	苯酚和糠醛
------------	-------

根据所需的组合物的类型来选择具体的前体。优选本发明组合物的凝胶组分是从硅酸钠前体中制备的。

5 优选本发明组合物中所用的遮光剂在制备凝胶过程中加入。更具体，该遮光剂可预分散在溶胶前体中，以使该凝胶在稳定的 pH，然后在调节成促进凝胶化的 pH 下。优选的结果是一种其中遮光剂附着在凝胶组分上，或包封在凝胶基质内的组合物，如上所述，优选使用可附着的遮光剂来得到其中遮光剂可附着到凝胶组分上的凝胶组合物。

有关制备本发明组合物的更详细内容描述在本文所述的实施例中。

10 根据本发明的另一方面，提供了一种含有本发明颗粒组合物的保温体。该保温体还可包括屏蔽物、薄膜、结构物、膜或用于限制和/或封闭本发明颗粒组合物的其它装置。另外，本发明的颗粒组合物可作为组分加入到一种组合物中，然后经发泡、挤出、模制或成形生成可限定的体积。

15 本发明保温体的潜在实施方案包括但不限于保温结构。术语“结构”被用来指任何封闭的空间，其可以或不抽真空(真空下)，其可以填充或部分填充本发明的颗粒组合物。这些结构包括但不限于板、毯、壁、包装物等。本发明的保温体可以任何设计的结构形状来隔绝系统。

20 本发明保温体的优选实施方案是真空保温板。真空保温板包括真空下的本发明颗粒组合物和包围该组合物的基本上为气体不渗透屏蔽物。本发明的保温结构实施方案还可包括另外经处理的结构部件和/或表面，以达到非常低的发射性、辐射屏蔽和/或类似物。

25 图 2 介绍了本发明保温体的一个实施方案，其例举了一个封闭在基本上不渗透气的真空袋 4 中的本发明粒状组合物 2。适宜于用在本发明中基本上不渗透气的屏蔽物包括：封闭物，如封套或袋子，其包括金属屏蔽物、含有一层或多层聚合物、金属化的聚合物、或金属箔层压层的屏蔽膜，它们是基本不渗漏气体的。

30 在非真空应用中，此处本发明的粒状组合物不包在抽真空的密封套内，可用其它手段来制得本发明的颗粒组合物可限定体积。一般地，在非真空应用中，本发明的颗粒组合物可封在一个屏蔽物之内或被一个屏蔽物所包围，其足以在所希望的空间内含有基本上所有的本发明颗粒组合物。用于非真空用途的适宜屏蔽物包括但不限于：塑料、纤维素材料、木材、水泥、沥青

和/或金属。

另外，本发明的颗粒组合物可以作为组分加入到一个组合物中，然后起泡、挤塑、模制或成型成为可限定的体积。例如，本发明的颗粒组合物可以作为组分加入到苯乙烯泡沫组合物，然后起泡成为砖块。如需要，本发明的

5 颗粒组合物也可进一步包封。

本发明的保温体可用本领域已知的常规技术制备，如在下面本发明真空保温板实施方案所介绍的那样。本发明的其它实施方案也可用本发明众知的常规技术加以制备。

本发明的真空保温板的制备可为：把本发明的颗粒组合物放在基本上气

10 不渗漏的包封物内、然后对该包封物抽真空、密封。非必要地，本发明的组合物在放于屏蔽包封物内之前可进行干燥。

如果需要，在置于基本上不透气和基本上不透水的膜包封物之前，可把本发明颗粒组合物放于多孔袋子中并挤压成所需的形状。如果需干燥步骤，在干燥之前，可把本发明颗粒组合物置于多孔袋子中，以在干燥和/或挤压操作

15 中有助于容纳本发明颗粒组合物。适宜的多孔袋子包括让空气和湿气通过但容纳可以是细分的颗粒混合物的本发明颗粒组合物的任何材料形成的袋子。适宜的多孔袋子包括含有并由聚丙烯形成的多孔袋，如 TYVEK[®] 聚丙烯(由 Wilmington, Delaware, E. I. DuPont de Nemours Company 制造和销售)和 CELGARD 聚丙烯(由 Calaeese Corporation 生产和销售)以及由用作滤纸的那

20 类纸形成的多孔袋。

在非必要的干燥操作中，无论是否用多孔袋，干燥温度应足以从本发明颗粒组合物中干燥掉任何表面水份。通常，干燥温度至少为 100℃，其上限为本发明颗粒组合物以及多孔袋(如用的话)都不降解的温度。

经干燥、挤压的本发明颗粒组合物然后置于基本上不漏气的屏蔽包封物

25 内，制备该包封物是为了防止气体渗漏。如果本发明的颗粒组合物已在多孔袋中干燥，就只把该多孔袋放入膜包封物内。通常，屏蔽包封内填有足够量的本发明颗粒组合物以使抽真空后包封物基本完全填充。如本领域普通熟练技术人员所知的，抽真空操作通常引起屏蔽包封物收缩以使其配合在本发明颗粒组合物的四周。

30 应注意：例如，由于用在真空板中的塑料膜的导电率，含有本发明组合物的真空板结构的 TC 可不同于由这里所述的技术所测的单独本发明组合物

的 TC。

- 根据所需的最终用途，本发明的真空保温结构可具有任何尺寸。然而，通常本发明的真空保温板结构具有基本上填满其将被使用的空间的长、宽和厚。对于器械用途，如冰箱或冷冻箱，根据电器的尺寸来改变长、宽和厚度，
- 5 然而，真空保温板的厚度通常为 3-50 毫米。

优选不漏气屏蔽包封物的总性能使其经得起处理而不穿孔或有其它损坏。通常，适宜于制定本发明颗粒组合物的可限定体积的包封物的总厚度约为 50-1000 微米。尽管较薄的材料提供足以容纳本发明颗粒组合物并让其经受进一步必需加工的强度，但可能会降低放入该材料的设备的使用寿命。

- 10 通常，用于本发明的真空保温结构实施方案的基本上不漏气屏蔽包封物有一个或多个让包封物抽真空的开孔。如需要，用保温气再填充该包封物。该袋子首先抽真空至所希望要的低的压力，如 133.322-1333.22Pa(1-10 托)。可重复抽真空循环，以保证低的空气分压保持在该板中。然后通过热密封该包封物以封闭该抽真空的路径，来结束该制造方法。

- 15 本发明的保温体可有利地用在冷冻设备如冰箱、冷冻箱、冷藏箱等中作为保温介质。

- 通过下列实施例进一步介绍本发明各个方面和实施方案的效益和优点。下面的实验结果表明：TC 提供了一种区分不同组合物物理性能的手段。由于该组合物的脆性，很难测定该组合物如凝胶的物理性能，如孔径、孔径分布、表面积和结构。物理性能如孔径的常规测试可产生不准确的结果，若有的话，这是由于凝胶的变形或断裂。相反，可以精确测定 TC 而几乎不会使凝胶变形或断裂。如在下面实施例中所示的，组合物的 TC 取决于本发明组合物的物理性能，包括，例如粒径、密度、不透明度、遮光剂的种类和是否存在以及气孔率。
- 20

- 25 如实施例中所示，可改变本发明组合物的性能以得到负荷下有利的 TC 和堆积密度。例如，对于给定的颗粒密度，可通过改变粒径如通过研磨来改变负荷下的堆积密度，以减少并优选使由于在颗粒周围气体运动造成的气相对热转移的贡献最小。

- 30 由组合物负荷下的 TC 和堆积密度反映的组合物的气孔率和强度的改变可通过，如选择适宜的凝胶组分如氧化硅，和/或改变用来制备该凝胶的溶液的固体物浓度而进行。这些改变可用来减少并优选使固相导热对热转移的贡

献最小。

通过使用遮光剂，可减少辐射组分并优选使之最小化。

在实施例中使用下列测试程序。

导热率(TC)和堆积密度

- 5 根据 ASTM 测试法 C1114-92，使用下面所述并介绍在图 3 和图 4 的方法和和设备，测定负荷下的导热率(TC)。根据下列所述方法测定组合物的堆积密度。

1. 把约 $200-300\text{cm}^3$ (堆积体积)的组合物样品在 120°C 的烘箱中干燥最少 2 小时，直到基本上完全干燥。所用的组合物的量足以完全填充两个 4 英寸
10 (102mm)×6 英寸(152mm)×0.25 英寸(6mm)的 TYVEK[®]袋，如下面步骤所述。TYVEK[®]是 Delaware, Wilmington, E. I. Dupont de Nemours Company 纤维的注册商标。粉末的实际体积可以改变，但要计算出来用于负荷下 TC 的测定。

2. 把该组合物样品分成两个相等重量的部分，记录每一份的重量。

3. 把每一个组合物样品放在 4 英寸(102mm)×6 英寸(152mm)×0.25 英
15 寸(6mm)的 TYVEK[®]袋中。

4. 用粘合剂密封每一个袋子，得到 2 个基本上类似的袋子。把这两个袋子存于保燥器中，同时粘合剂干燥。

5. 在粘合剂干燥后，把袋子置于图 3 所示薄箔加热器装置 12 的板子之间。如图 3 所示，薄箔加热器装置 12 包括加热器和热电偶板 14 及热电偶板
20 16 和 18。这些板通过包括胶带的柔性偶联器 15 和 17 连接。电线 24、26 和 28 分别从板 14、16 和 18 伸出，并在其末端包括有连接器用于把薄箔加热器装置连接到加热和测试装置上。

6. 把带有袋子的薄箔加热器装置装配在图 4 所示的负荷装置中。带有袋子
25 子 32 和 34 的薄箔加热器装置 12 置于表面积大于袋子的并足够厚以抵抗负荷下变形的铝块 42 和 44 之间。分别具有基本上平面表面 53 和 55 的另外两个铝块 52 和 54 分别与铝块 42 和 44 隔出空间，其空间足以使夹具如 C-型夹具绕着铝块 42 和 44 放置。

7. 步骤 6(图 4)的组合负荷装置放在 Carver, C 型挤压机中，其包括静止平台 62 和运动平台 64，如图 4 所示。

- 30 8. 运动平台朝着其间带有组装的负荷装置的静止平台 62 运动，直到 1601.28 牛顿(360 磅)的力作用到袋子上，其为 103421Pa(对于 4 英寸×6 英寸

的袋子为每平方英寸 15 磅)。

9. 把 C 型夹具绕着铝块 42 和 44 放置, 并压紧, 使其足以保持挤压机所施的压力。然后松开挤压机。

10. 在所有四个角测定热电偶板 14 和 16 之间的距离和热电偶 16 和 18 之间的距离, 以测定在 103421Pa(15 磅/英寸²)负荷下每一个袋子的厚度。根据步骤 10 中所测的样品厚度、步骤 2 所测的样品重量(质量)和样品面积当作 15504mm²(102mm×152mm)(24 平方英寸(4 英寸×6 英寸)), 用下式: 堆积密度 = 质量/(厚度×面积), 来计算组合物样品的堆积密度。

11. 然后把在负荷下带有组合物样品的负荷装置放在抽真空的压力容器中, 接着回填充氮气, 以在所选定的压力 133.322-13332.2Pa(1-100 七)下测定 TC。

12. 把从薄箔加热器装置出来的电线引线连接到电源和用来计算温差的纳伏特表上, 来进行 TC 的测定。从温差和所用的功来计算 TC。

在上述方法中, 在氮气氛中, 20℃温度下来测定组合物的 TC。如果在大气中或在其它具有类似于氮气导热率的气体的混合物(或溶液)中测定, 本发明组合物的 TC 基本上相等。本发明组合物 TC 的测定可参照大气、或具有类似导热率的气体作为围绕和填充在组合物的孔隙中和正在被测试的组合物体积内的空间中的气体来进行。在导热率低于氮气的气体气氛中, 本发明组合物的 TC 通常会降低。

尽管在 20℃温度下进行测试, 但在 17℃-25℃范围内 TC 基本上没变化。

负荷下 TC 的测试提供了在保温应用中组合物的性能, 在该应用中组合物处在外加负荷下, 如具有低内压的保温板中。

粒径

通过物理分离技术、使用 1mm(18 目)、500μm(35 目)、250μm(60 目)和 90μm(170 目)的筛子, 来测定组合物的粒径。在分离中使用 CSC Scientific Sieve Shaker, model 18480。

气孔率

通过测定组合物的棒密度和用下述方法计算气孔率来测定凝胶组合物的气孔率。

为测定棒密度, 凝胶在圆柱形模具中铸塑并成形。通过物理方法测定干凝胶的几何尺寸来确定总的凝胶体积。对于凝胶称重并除以几何体积来确定

体积密度(bulk density)。在不能保持棒状几何形状或作为上述方法的一个变体，使用水银置换法。

通过水银置换来测定凝胶组合物的棒密度按如下方法进行。把清洁空的玻璃管中填充水银至一特定高度并对该管称重。然后除去水银，再清洁该管。

- 5 接着，把已知重量的干凝胶样品置于该玻璃管中，把水银加入到该管中至如前次一样的相同特定的高度。测定含有水银和样品的管子的重量。然后把在这两种情况下的水银的重量根据水银的密度换算成体积。把填充空管的水银体积与填充含有样品的管子水银体积之差作为置换的体积。因为水银不润湿样品，故这个体积等于样品的总体积。然后，样品的重量除以置换的体积，
- 10 测得密度。

气孔率定义为颗粒材料内和四周的孔的体积占样品体积的分数，并可通下式测定：

$$\text{气孔率} = 1 - \frac{\text{在孔状测得的棒密度}}{\text{在固体状材料的密度}}$$

15

- 参照本发明组合物，测定材料的固体质量密度。在没有遮光剂的氧化硅凝胶组合物中，材料的固体质量密度设定为氧化硅的固体质量密度，为 2.2g/cc(220kg/cm³)。在含有遮光剂的凝胶组合物情况下，材料的固体质量密度设定为每一组分密度的重量平均数。例如，在含有氧化硅凝胶前体和炭黑
- 20 遮光剂的凝胶组合物中，材料的固体质量密度设定为氧化硅固体质量密度(2.2g/cc)和炭黑固体质量密度(1.8g/cc)的重量平均数。

炭黑分析

根据 ASTM 测试法 D3037 法 A，测定在实施例中所用的炭黑的氮气表面积(N₂SA)，表示为每克平方米(m²/g)。

- 25 根据 ASTM D2414 所列方法来测试实施例中所用的炭黑的邻苯二甲酸二丁酯吸收值(DBP)，表示为每 100g 炭黑的毫升数(ml/100g)。

溶液的制备

根据这里所述的基本溶胶-凝胶技术，用图 5 所示的以及在实施例中更详细描述步骤，来制备实施例中列出的凝胶组合物。

- 30 对于制备下面实施例气溶胶，需要三种不同硅酸钠浓度的溶液。硅酸钠来自市购的溶液 N[®]硅酸盐，由 PQ Corp., Valley Forge, PA 制造。N[®]硅酸盐的组成为：8.9 % (w/w) Na₂O、28.7 % (w/w) SiO₂、以及 62.4 % (w/w) 水。在 20℃

的 N[®]硅酸盐的密度为 1.38 g/ml。

1) 把 72.5ml 的 N[®]硅酸盐加入到 410ml 去离子水中，来制得 5% 溶液。在实施例中用该溶液和 2M H₂SO₄，来制备固体物浓度约为 5% 重量的凝胶组合物。

5 2) 把 72.5ml 的 N[®]硅酸盐加入到 197ml 去离子水中，来制得 8% 溶液。在一个实施例中用该溶液和 2M H₂SO₄ 来制备固体物浓度为约 8% 重量的凝胶组合物。

3) 把 72.5ml N[®]硅酸盐加入到 330ml 去离子水中来制得 5% 替换溶液。该溶液用于组合物 P 的制备中。在一个实施例中用该溶液和 98% H₂SO₄ 来制备固体物浓度为 5% 重量的凝胶组合物。

炭黑性能

下面实施例中所用的炭黑 CB-A 是 Boston, Massachusetts, Cabot Corporation 制造的炭黑，它的 N₂SA 为 24m²/g，DBP 为 132ml/100g。

使用下述方法来制备改性的 CB-A 炭黑，以使炭黑可连接到凝胶组分上。

15 向 10.1g 磺胺酸(sulfanilic acid)和 6.23g 浓硝酸在 21g 水中的溶液中，加入 200g CB-A。把 4.87g NaNO₂ 在 10g 水中的溶液加入到迅速搅拌的该混合物中。现场生成氢氧化磺苯基重氮内盐，其与炭黑反应。15 分钟后，在烘箱中 125℃ 下干燥该分散液。

20 生成的炭黑命名为“改性的 CB-A”，其是具有附着的 4-C₆H₄SO₃-基团的炭黑。

炭黑 CB-B 是 MONARCH[®]120 炭黑，Boston, Massachusetts, Cabot Corporation 的注册产品，它的 N₂SA 为 25m²/g，DBP 为 64ml/100g。

实施例 1

25 该实施例介绍了制备本发明组合物的方法。另外，该实施例比较了本发明组合物和其它组合物的导热率(TC)。

用图 5 所示的方法步骤来制备本发明组合物的凝胶组合物“D”。

其它细节如下。

对于凝胶化步骤，使用上述的 5% 溶液。

30 对于约 300ml 凝胶，把 42ml 2MH₂SO₄ 分配在保持于 20℃ 的带夹套的烧杯中。把该溶液滴入 20℃ 下的搅拌并带夹套的容器中。该溶液的加入速率为 1ml/分。一旦 pH 达到 3，加入改性的 CB-A 炭黑/水浆料，并把该溶液搅拌

几秒钟。

通过合并 2.79g 改性的 CB-A 改性炭黑和 53g 水并声处理 2 分钟，来制备改性的 CB-A 炭黑/水浆料。计算所加的炭黑和水的量，使得凝胶的总固体含量保持一样。在该实施例中，15 % (质量) 的凝胶组合物含有改性的 CB-A 5 炭黑。

加入改性的 CB-A 炭黑/水浆料后，接着继续滴定直到 pH 等于 5。Corning pH 计、model 320 和带有自动温度补偿的 Corning “3 in 1” pH Combination Electrode 用来测定 pH。

然后把溶胶倒入铸塑容器中，约 90ml Teflon® 容器。一旦溶胶进行凝胶，10 把该容器放入 50℃ 烘箱中 15 分钟。50℃ 烘箱处理后，该凝胶从一个模头挤出成为 $3000\mu \times 3000\mu$ 横截面的正方颗粒。

对于盐洗涤步骤，该颗粒用室温去离子水在 5 小时内置换 6 次，体积比为 6:1 (水：凝胶)。

对于老化步骤，除去过量的水，仅保持孔隙液。然后颗粒在 80℃ 下老化15 45 分钟。

对于溶剂置换步骤，颗粒用丙酮置换 5 次以除去水。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 6:1 (丙酮：凝胶) 下进行置换最少 90 分钟。

使用第二溶剂置换步骤。用庚烷置换颗粒 5 次以除去丙酮。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 6:1 (庚烷：凝胶) 下进行置换最少 90 分钟。

20 对于 TMCS 处理步骤中，把三甲基氯硅烷(TMCS)加入到凝胶/庚烷混合物中过夜，其量为 0.1g TMCS/g 湿凝胶。处理后，凝胶在庚烷中洗涤两次以除去未反应的 TMCS。

对于溶剂除去步骤，把颗粒置于 50℃ 烘箱中 4 小时。接着，把颗粒置于 80℃ 烘箱中过夜，颗粒的最后溶剂除去步骤是在 120℃ 烘箱中进行 2 小时。

25 在结束化学处理后，颗粒在咖啡研磨器(Bunn, GL1)中研磨。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

得到的粉末进行筛分以分离 90-250 μ m 粒径范围的颗粒(CSC Scientific Sieve Shaker model 18480, 设定 2.5, 时间 15 分钟)。

然后根据上面所述方法制备用于 TC 测试的 90-250 μ m 凝胶样品。

30 使用上面所述方法来测定本发明组合物 D 在 103421 Pa(15 磅/英寸²)的导热率(TC)和堆积密度，以及四个对照组合物 A、B、C 和 E 在 103421Pa(15

磅/英寸²)的导热率(TC)和堆积密度。对照组合物 A 是 BASF Basogel[®]氧化硅气溶胶样品, 由 Germany Ludwigshafen, BASF 制造和销售, 所有颗粒的粒径范围小于 500 μm , 中间粒径在 50 μm -150 μm 。对照组合物 B 是 Degussa FK500LS[®]氧化硅气溶胶, 由 Germany, Frankfurt, Degussa Akt 制造和销售, 其平均粒径为 3 μm 。对照组合物 C 为 Cabot Cab-O-Sil[®]EH5, 由 Illinois, Tuscola, Cabot Corporation 制造和销售, 其平均粒径为 0.2-0.3 μm 。对照组合物 E 为气溶胶颗粒样品。对照组合物 E 的制备方法同于本发明组合物 D, 即通过除去溶剂进行凝胶化。然而, 对照组合物 E 保持挤出形状, 约 3000 $\mu\text{m}\times 3000\mu\text{m}$ 横截面的颗粒。

10 下面为用上面所述方法测定的每一个组合物 A、B、C、D 和 E 在 103421Pa(15 磅/英寸²)下的密度和导热率(TC), 并记录在图 7 和 8 中。

组合物	堆积密度 103421Pa 负 荷(kg/m ³)	TC 在 133.322 Pa(mW/m $\cdot$ K)	TC 在 1333.22 Pa (mW/m $\cdot$ K)	TC 在 13332.2 Pa (mW/m $\cdot$ K)
A	123	6.89	8.24	12.02
B	180	8.29	11.01	18.03
C	130	6.14	6.77	9.81
D	97	4.61	5.13	7.21
E	111	6.65	7.28	8.58

这些结果表明: 在真空度为 133.322Pa、1333.22Pa 和 13332.2Pa 下由本发明的组合物得到了有利的 TC。凝胶组合物 E 也落在 13332.2Pa 下本发明一方面的范围内。

15 如凝胶组合物 D 所示, 本发明组合物的实施方案在负荷下得到有利的 TC, 表明通过该组合物降低了热传递。在没有对流时, 热传递通过气相传导、固相传导和辐射而进行。颗粒组合物的气孔率和粒径会影响气相传导对热传递的贡献。相比于其它组合物, 凝胶组合物 D 的低堆积密度反映组合物 D 较高的气孔率。与组合物 D 粒径有关的较高气孔率使气相热传递最小。低的堆积密度也表明组合物 D 有足够的强度来抵抗负荷下不希望程度的变形。

20 选择氧化硅作为组合物 D 的凝胶组分以及组合物 D 的低堆积密度的作用是使热传递的固相传导最小。

在组合物中使用遮光剂用于使热传递的辐射最少。

实施例 2

该实施例介绍 103421Pa 负荷下堆积密度对 TC 的影响。组合物 F 和 G 用图 5 所示的凝胶处理步骤加以制备。下面为其它细节。

组合物 F

- 5 在组合物 F 中所用的炭黑上面所述炭黑 CB-A。组合物 F 中，炭黑 CB-A 没有改性。

对于凝胶化步骤，使用上述的 5 % 溶液。

- 对于约 300ml 凝胶，把 42ml 2MH₂SO₄ 分配在保持于 20℃ 的带夹套的烧杯中。把该溶液滴入 20℃ 下的搅拌并带夹套的容器中。该溶液的加入速率为
10 1ml/分。一旦 pH 达到 3，加入炭黑/水浆料，并把该溶液搅拌几秒钟。

通过合并 2.79g 未改性的炭黑和 53g 水并声处理 10 分钟，来制备 CB-A 炭黑/水浆料。计算所加的炭黑和水的量，使得凝胶的总固体含量保持一样。在该实施例中，15 % (质量) 的凝胶组合物含有 CB-A 炭黑。

- 加入 CB-A 炭黑/水浆料后，接着继续滴定直到 pH 等于 5。Corning pH
15 计、model 320 和带有自动温度补偿的 Corning “3 in 1” pH Combination Electrode(Corning, Inc., Corning, NY)用来测定 pH。

然后把溶胶倒入铸塑容器中，约 90ml Teflon[®] 容器。一旦溶胶进行凝胶，把该容器放入 50℃ 烘箱中 15 分钟。50℃ 烘箱处理后，该凝胶从一个模头挤出成为 3000μ × 3000μ 横截面的正方颗粒。

- 20 对于盐洗涤步骤，该颗粒用室温去离子水在 90 分钟内置换 4 次，体积比为 6:1(水：凝胶)。

对于老化步骤，除去过量的水，仅保持孔隙液。然后颗粒在 80℃ 下老化 90 分钟。

- 对于溶剂置换步骤，颗粒用丙酮置换 4 次以除去水。对于在室温下的每
25 一次置换，在体积比为 6:1(丙酮：凝胶)下进行置换最少 90 分钟。

使用第二溶剂置换步骤。用庚烷置换颗粒 4 次以除去丙酮。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 6:1(庚烷：凝胶)下进行置换最少 90 分钟。

对于 TMCS 处理步骤中，把三甲基氯硅烷(TMCS)加入到凝胶/庚烷混合物中 3.5 小时，其量为 0.15g TMCS/g 湿凝胶。

- 30 对于溶剂除去步骤，把颗粒置于 80℃ 烘箱中过夜。接着把颗粒置于 120℃ 烘箱中 2 小时，以使最后除去溶剂。

在结束化学处理后，颗粒在咖啡研磨器(Bunn, GL1)中研磨。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

组合物 G

用在组合物 G 中的炭黑是炭黑 CB-B。在组合物 G 中，炭黑 CB-B 未改
5 性。

对于凝胶化步骤，使用上述的 8% 溶液。

对于 680ml 凝胶，把 145ml 2M H_2SO_4 分配在保持于 20℃ 的带夹套的烧杯中。把该溶液滴入 20℃ 下的搅拌并带夹套的容器中。该溶液的加入速率为 1ml/分。一旦 pH 达到 3，加入炭黑/水浆料，并把该溶液搅拌几秒钟。

10 通过合并 10.06g CB-A 炭黑和 118g 水并声处理 10 分钟，来制备 CB-A 炭黑/水浆料。计算所加的炭黑和水的量，使得凝胶的总固体含量保持一样。在该实施例中，15% (质量) 的凝胶组合物含有改性的 CB-B 炭黑。

加入炭黑/水浆料后，接着继续滴定直到 pH 等于 5。Corning pH 计、model 320 和带有自动温度补偿的 Corning “3 in 1” pH Combination Electrode
15 用来测定 pH。

然后把溶胶倒入铸塑容器中，约 90ml Teflon® 容器。一旦溶胶进行凝胶，把该容器放入 50℃ 烘箱中 15 分钟。50℃ 烘箱处理后，该凝胶从一个模头挤出成为 3000 μ × 3000 μ 横截面的正方颗粒。

对于其它步骤，将 5 批凝胶(约 680ml)混合以进一步处理。

20 对于盐洗涤步骤，该颗粒用室温去离子水在 90 分钟内置换 6 次，体积比为 6:1(水：凝胶)。

对于老化步骤，除去过量的水，仅保持孔隙液。然后颗粒在 50℃ 下老化 12-14 小时。

对于溶剂置换步骤，颗粒以逆流方式用丙酮置换 8 次以除去水。对于在
25 室温下的每一次置换，在体积比为 1:1(丙酮：凝胶)下进行置换最少 90 分钟。

使用第二溶剂置换步骤。用庚烷逆流置换颗粒 2 次以除去丙酮。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 1:1(庚烷：凝胶)下进行置换最少 90 分钟。

对于 TMCS 处理步骤中，把三甲基氯硅烷(TMCS)加入到凝胶/庚烷混合物中 3 小时，其量为 0.1g TMCS/g 湿凝胶。

30 对于溶剂除去步骤，把颗粒置于 160℃ 烘箱中过夜。

在结束化学处理后，颗粒在咖啡研磨器(Bunn, GL1)中研磨。图 6 表示研

磨后典型的粒径分布。

使用上面所述方法来测定组合物 F 和 G 在 103421Pa(15 磅/英寸²)的导热率(TC)和堆积密度。下面报道了这些结果并记录在图 8 中。

组合物	堆积密度 103421 Pa (kg/m ³)	TC 在 133.322 Pa (mW/m · K)	TC 在 1333.22 Pa (mW/m · K)	TC 在 13332.2 Pa (mW/m · K)
F	116	5.77	6.44	7.59
G	151	8.48	11.18	13.73

这些结果表示了负荷下的堆积密度对 TC 的影响。

- 5 负荷下的堆积密度表明了颗粒组合物的强度和气孔率。本发明组合物 F 的堆积密度表明该组合物有足够的强度以保持其气孔率并使其在负荷下的变形最小，使得固相传导对不希望增加其 TC 的热传递的贡献最小。

实施例 3

- 10 该实施例表明粒径对 103421Pa(15 磅/英寸²)负荷下的 TC 和堆积密度的影响。

使用图 5 所示凝胶处理步骤制备组合物 H、I 和 J。其它细节如下。

组合物 H

用与上面组合物 D 相同的方法，从通过除去溶剂进行凝胶化，来制备组合物 H。

- 15 结束化学处理后，在咖啡研磨器中(Bunn, GL1)中研磨颗粒。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

得到的粉末进行筛分以分离小于 90μm 粒径范围的颗粒，使用 CSC Scientific Sieve Shaker, model 18480，设定在 2.5，时间为 15 分钟。

组合物 I

- 20 用与上面组合物 D 相同的方法，从通过除去溶剂进行凝胶化，来制备组合物 I。

结束化学处理后，在咖啡研磨器中(Bunn, GL1)中研磨颗粒。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

- 25 得到的粉末进行筛分以分离 90-250 μm 粒径范围的颗粒，使用 CSC Scientific Sieve Shaker, model 18480，设定在 2.5，时间为 15 分钟。

组合物 J

用与上面组合物 D 相同的方法，从通过除去溶剂进行凝胶化，来制备组合物 J。

结束化学处理后，在咖啡研磨器中(Bunn, GL1)中研磨颗粒。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

5 得到的粉末进行筛分以分离 250-500 μm 粒径范围的颗粒，使用 CSC Scientific Sieve Shaker, model 18480，设定在 2.5，时间为 15 分钟。

用上述方法测定的每一个组合物 H、I 和 J 在 103421Pa 负荷下的密度和导热率如下所示，并也图示于图 9 中。

表 9

组合物	粒径 (μm)	堆积密度 103421 Pa (kg/m^3)	TC 在 133.322 Pa ($\text{mW}/\text{m} \cdot \text{K}$)	TC 在 1333.22 Pa ($\text{mW}/\text{m} \cdot \text{K}$)	TC 在 13332.2 Pa ($\text{mW}/\text{m} \cdot \text{K}$)
H	小于 90	113	4.49	5.01	7.75
I	90-250	103	4.71	5.24	6.87
J	250-500	105	5.34	6.08	7.75

10 这些结果表明粒径对 TC 和 103421Pa 负荷下堆积密度的影响。组合物 H、I 和 J 及本发明所有组合物只具有不同的堆积密度和 TC 值。

通过比较组合物 H 和 I 可知，粒径的降低导致堆积密度的增加，然而，降低粒径也导致在 133.322Pa 和 1333.22Pa 压力下 TC 值的降低。在实施例 I 和 J 所表示的较大粒径范围内，在恒定的堆积密度下粒径的增加导致 TC 的
15 增加。

实施例 4

该实施例表明遮光剂的种类与是否存在对 TC 和 103421Pa 负荷下堆积密度的影响。

组合物 K，为对照组合物，是在不用遮光剂的情况下制备的。组合物 L
20 是用未改性炭黑 CB-A 的物理混合物制备的。组合物 N 也是用未改性的炭黑 CB-A 制备的。组合物 M 是用改性炭黑 CB-A 制备的。炭黑 CB-A 和改性炭黑 CB-A 描述于上。

组合物 K、L、M 和 N 用图 5 所示凝胶处理步骤加以制备。其它细节如下。

25 组合物 K

对于凝胶化步骤，使用上述的 5 % 溶液。

- 对于约 800ml 凝胶，把 110ml $2\text{MH}_2\text{SO}_4$ 分配在保持于 20°C 的带夹套的烧杯中。把该溶液滴入 20°C 下的搅拌并带夹套的容器中。该溶液的加入速率为 5ml/分。滴定直到 pH 达到 5。用 320 型 Corning PH 计和自动温度补偿的
- 5 Corning 三合一 PH 组合电极测量 PH 值。

然后，把凝胶倒入铸塑容器中，约 90ml Teflon® 容器。一旦溶胶进行凝胶，把该容器放入 50°C 烘箱中 15 分钟。 50°C 烘箱处理后，该凝胶从一个模头挤出成为 $3000\mu \times 3000\mu$ 横截面的正方颗粒。

第一次盐洗涤后，合并 4 批料(约 800ml)用于其余步骤。

- 10 对于盐洗涤步骤，该颗粒用室温去离子水置换 5 次，第一次水洗过夜，第二次至第 5 次水洗 45 分钟。所有体积比为 1.5:1(水：凝胶)。

对于老化步骤，除去过量的水，仅保持孔隙液。然后颗粒在 50°C 下老化 15 小时。

- 15 对于溶剂置换步骤，颗粒用丙酮逆流置换 11 次以除去水。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 1:1(丙酮：凝胶)下进行置换最少 45 分钟。

使用第二溶剂置换步骤。用庚烷以逆流方式置换颗粒 2 次以除去丙酮。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 1:1(庚烷：凝胶)下进行置换最少 45 分钟。在进行三甲基氯硅烷加入之前，把颗粒加入到 2000ml 新鲜庚烷中。

- 20 对于 TMCS 处理步骤中，把三甲基氯硅烷(TMCS)加入到凝胶/庚烷混合物中 3.5 小时，其量为 0.1g TMCS/g 湿凝胶。

对于溶剂除去步骤，把颗粒置于 160°C 烘箱中过夜。

在结束化学处理后，颗粒在咖啡研磨器(Bunn, GL1)中研磨。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

组合物 L

- 25 用与上面组合物 K 相同的方法，从通过除去溶剂进行凝胶化，来制备组合物 L。

结束化学处理后，在咖啡研磨器中(Bunn, GL1)中研磨颗粒。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

- 30 研磨的气溶胶样品与未改性的炭黑 CB-A 合并，以得到 15 % 重量的炭黑在气溶胶和碳混合物中的混合物。混合该混合物，直到达到有均匀的外观。

组合物 M

对于凝胶化步骤, 使用上述的 5 % 溶液。

对于约 300ml 凝胶, 把 42ml $2\text{MH}_2\text{SO}_4$ 分配在保持于 20°C 的带夹套的烧杯中。把该溶液滴入 20°C 下的搅拌并带夹套的容器中。该溶液的加入速率为 1ml/分。一旦 pH 达到 3, 加入炭黑/水浆料, 并把该溶液搅拌几秒钟。

- 5 通过合并 2.79g 改性的 CB-A 改性炭黑和 53g 水并声处理 2 分钟, 来制备改性的 CB-A 炭黑/水浆料。计算所加的炭黑和水的量, 使得凝胶的总固体含量保持一样。在该实施例中, 15 % (质量) 的凝胶组合物含有改性的 CB-A 炭黑。

- 10 加入改性的 CB-A 炭黑/水浆料后, 接着继续滴定直到 pH 等于 5。Corning pH 计、model 320 和带有自动温度补偿的 Corning “3 in 1” pH Combination Electrode 用来测定 pH。

然后把溶胶倒入铸塑容器中, 约 90ml Teflon[®] 容器。一旦溶胶凝胶化, 把该容器放入 50°C 烘箱中 15 分钟。 50°C 烘箱处理后, 该凝胶从一个模头挤出成为 $3000\mu \times 3000\mu$ 横截面的正方颗粒。

- 15 对于盐洗涤步骤, 该颗粒用室温去离子水在 5 小时内置换 6 次, 体积比为 6:1(水: 凝胶)。

对于老化步骤, 除去过量的水, 仅保持孔隙液。然后颗粒在 80°C 下老化 60 分钟。

- 20 对于溶剂置换步骤, 颗粒用丙酮置换 5 次以除去水。对于在室温下的每一次置换, 在体积比为 6:1(丙酮: 凝胶)下进行置换最少 90 分钟。

使用第二溶剂置换步骤。用庚烷置换颗粒 5 次以除去丙酮。对于在室温下的每一次置换, 在体积比为 6:1(庚烷: 凝胶)下进行置换最少 90 分钟。

- 25 对于 TMCS 处理步骤中, 把三甲基氯硅烷(TMCS)加入到凝胶/庚烷混合物中过夜, 其量为 0.1g TMCS/g 湿凝胶。处理后, 凝胶在庚烷中洗涤两次以除去未反应的 TMCS。

对于溶剂除去步骤, 把颗粒置于 50°C 烘箱中 4 小时。接着把颗粒置于 80°C 烘箱中过夜, 颗粒的最后溶剂除去步骤是在 120°C 烘箱中 2 小时。

在结束化学处理后, 颗粒在咖啡研磨器(Bunn, GL1)中研磨。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

- 30 组合物 N

用上面组合物 F 相同的方法制备组合物 N。

用上述方法测得的每个组合物 K、L、M 和 N 的 103421Pa 负荷下的密度和导热率如下，并也图示记录在图 11 中。

组合物	遮光剂	堆积密度 103421 Pa (kg/m ³)	TC 在 133.322 Pa (mW/m · K)	TC 在 1333.22 Pa (mW/m · K)	TC 在 13332.2 Pa (mW/m · K)
K	无	116	7.59	8.43	9.61
L	CB-A	134	5.91	6.80	8.10
M	改性的 CB-A	116	5.01	5.59	6.61
N	CB-A	116	5.77	6.44	7.59

这些结果表示遮光剂的种类和其存在对 TC 和 103421Pa 负荷下堆积密度的影响。

- 5 对于给定量的遮光剂，尤其是炭黑，遮光剂和该组合物中其余组分之间的关系性质将影响热传递的固相组分。

比较组合物 L、M 和 N 的 TC 值与组合物 K 的 TC 值表明：存在遮光剂减小 TC。在该实施例中，通过使用“附着”到凝胶前体上的遮光剂的组合物 M 达到了最低的 TC 值。

10 实施例 5

该实施例介绍了炭黑遮光剂的量对 TC 的影响。

组合物 O 的制备没有使用遮光剂。组合物 P 的制备使用了改性炭黑 CB-A。组合物 Q 的制备也使用了改性炭黑 CB-A。改性炭黑 CB-A 描述在前面的实施例 1 中。

- 15 组合物 O、P 和 Q 的制备使用图 5 所示的凝胶工艺步骤来进行。其它细节如下。

组合物 O

用和上面组合物 K 的相同方式制备组合物 N，并是相同的组合物。

组合物 P

- 20 对于凝胶化步骤，使用上述的 5% 替换溶液。

对于约 5000ml 凝胶，合并 1235ml 去离子水和 65ml 浓硫酸(98%，JT Baker)在 23℃ 的带夹套的烧杯中。把该溶液滴入 23℃ 下的搅拌并带夹套的容器中。该溶液的加入速率为 40ml/分，直到 pH 达到 3。一旦 pH 达到 3，加

入 CB-A 炭黑/水浆料，并把该溶液搅拌几秒钟。

通过合并 25.43g 改性的炭黑和 492ml 水并声处理 2 分钟，来制备改性的 CB-A 炭黑/水浆料。计算所加的炭黑和水的量，使得凝胶的总固体含量保持一样。在该实施例中，10%(质量)的凝胶组合物含有改性的 CB-A 炭黑。

- 5 加入改性的 CB-A 炭黑/水浆料后，接着继续滴定直到 pH 等于 5。加方速率为 12ml/分钟。Hanna pH 计、model HI8510E 和 Cole-Parmer pH Electrode model 5662-31 用来测定 pH。

- 10 在 pH 达到 5 后，把该溶胶在反应瓶中混合 25 分钟。然后把溶胶倒入两个 29.21cm×17.78cm×7.62cm 聚丙烯铸塑容器中(11.5 英寸×7 英寸×3 英寸聚丙烯容器)，把该容器放入 65℃烘箱中 25 分钟。65℃烘箱处理后，该凝胶挤出成为 3000μ×3000μ横截面的正方颗粒。把该凝胶挤出到 4 升水中过夜。

对于老化步骤，除去过量的水，并用 1.6L 65℃水置换。然后颗粒在 79℃下老化 5.5 小时。

- 15 对于盐洗涤步骤，该颗粒用室温去离子水在 60 分钟内置换 2 次，体积比为 3:1(水：凝胶)。

对于溶剂置换步骤，颗粒用丙酮逆流置换 5 次以除去水。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 3:1(丙酮：凝胶)下进行置换最少 60 分钟。

使用第二溶剂置换步骤。用庚烷逆流置换颗粒 2 次以除去丙酮。对于在室温下的每一次置换，在体积比为 3:1(庚烷：凝胶)下进行置换最少 60 分钟。

- 20 对于 TMCS 处理步骤，把三甲基氯代硅烷(TMCS)加入到凝胶/庚烷混合物中最少 3 小时，其量为 0.1g TMCS/g 湿凝胶。

对于溶剂除去步骤，把颗粒置于 150℃烘箱中过夜。

在结束化学处理后，颗粒在咖啡研磨器(Bunn, GL1)中研磨。图 6 表示研磨后典型的粒径分布。

25 组合物 Q

用上面组合物 M 相同的方法制备组合物 Q。

用上述方法测得的每个组合物 O、P 和 Q 的 103421Pa 负荷下的密度和导热率如下，并也图示记录在图 12 中。

组合物	改性的 CB-A %， 重量	堆积密度 103421 Pa (kg/m ³)	TC 在 133.322 Pa	TC 在 1333.22 Pa	TC 在 13332.2 Pa

O	0	116	7.59	8.43	9.61
P	10	128	5.42	6.06	7.14
Q	15	111	4.89	5.50	6.61

这些结果表示炭黑遮光剂的量对 TC 的影响。含有遮光剂的组合物 P 和 Q 比不含遮光剂的组合物 O 具有更低的 TC 值。具有较高含量遮光剂的组合物 Q 比组合物 P 有较低的 TC 值。

应清楚懂得：本发明所公开的本发明的形式仅是举例而不想限制本发明的范围。

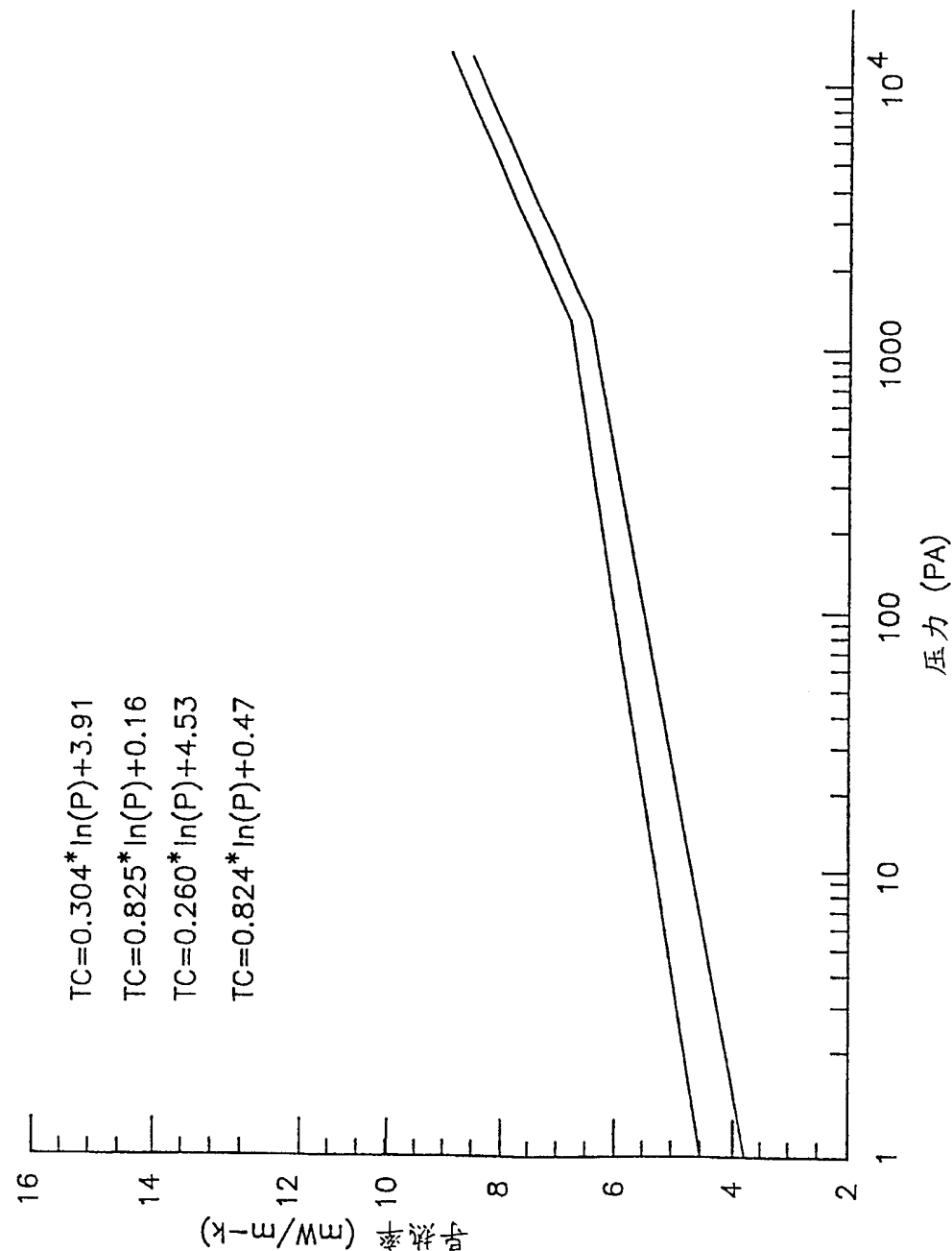


图 1

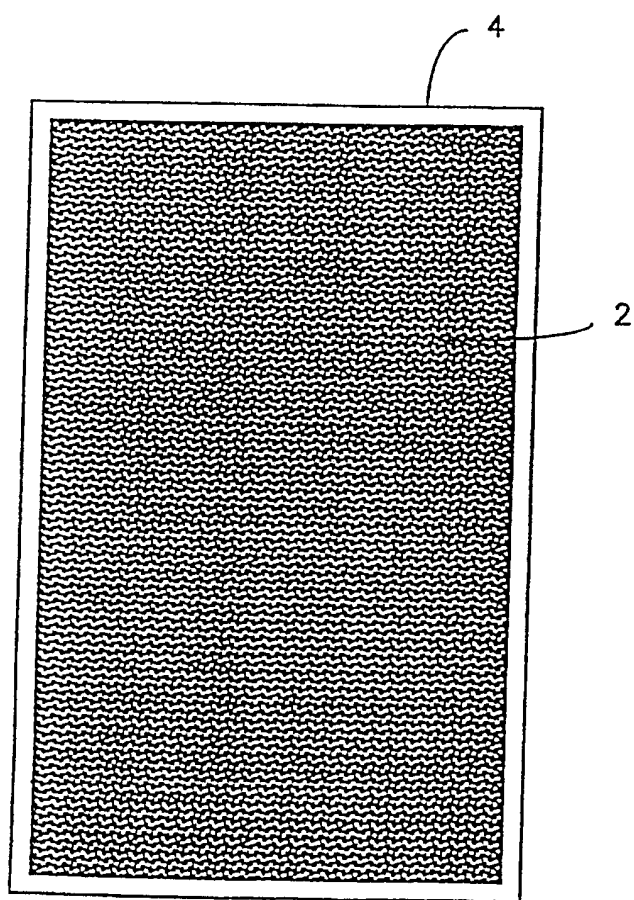


图 2

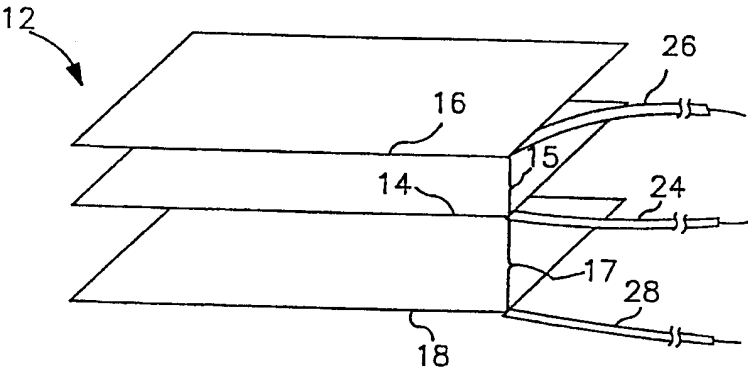


图 3

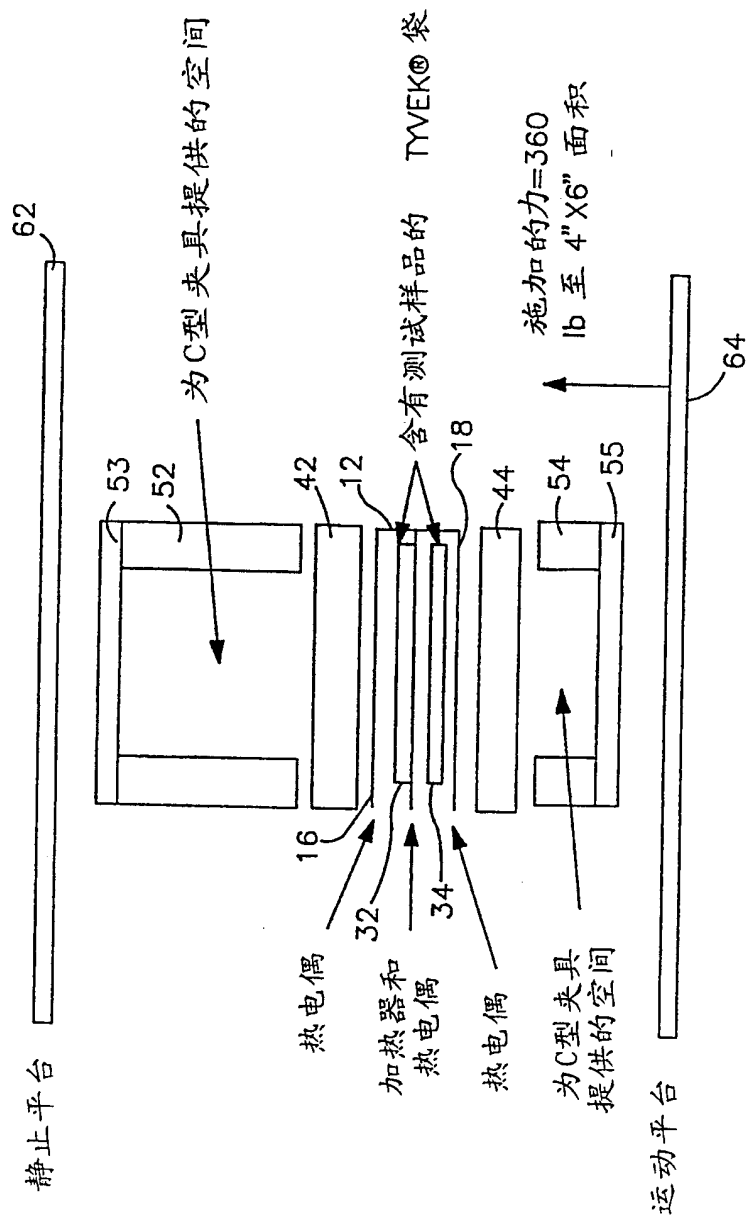


图 4

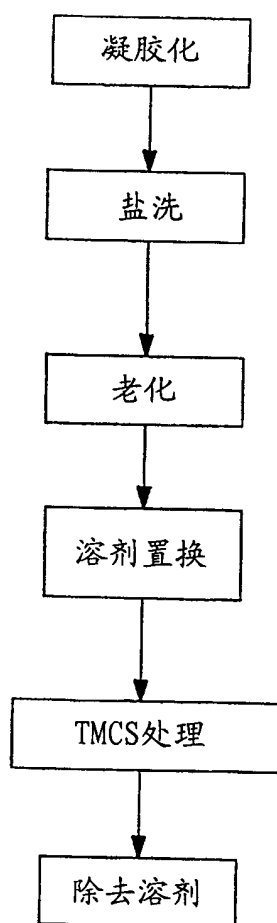


图 5

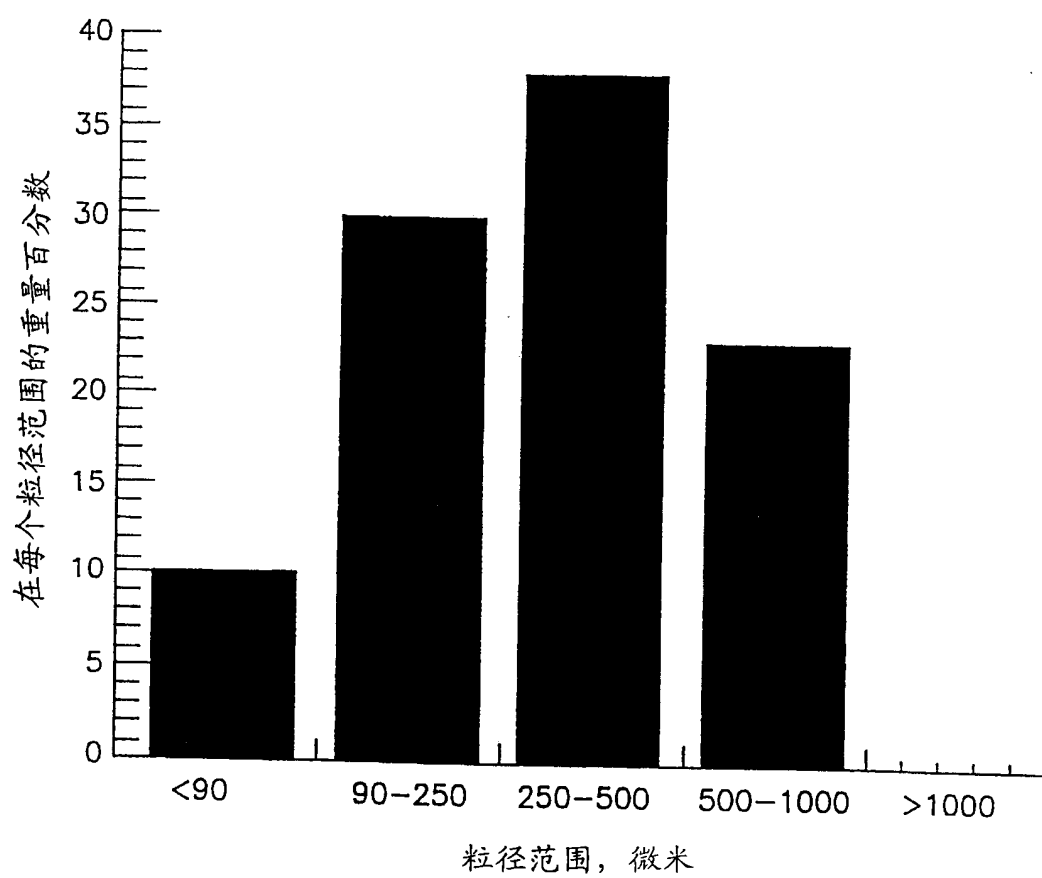


图 6

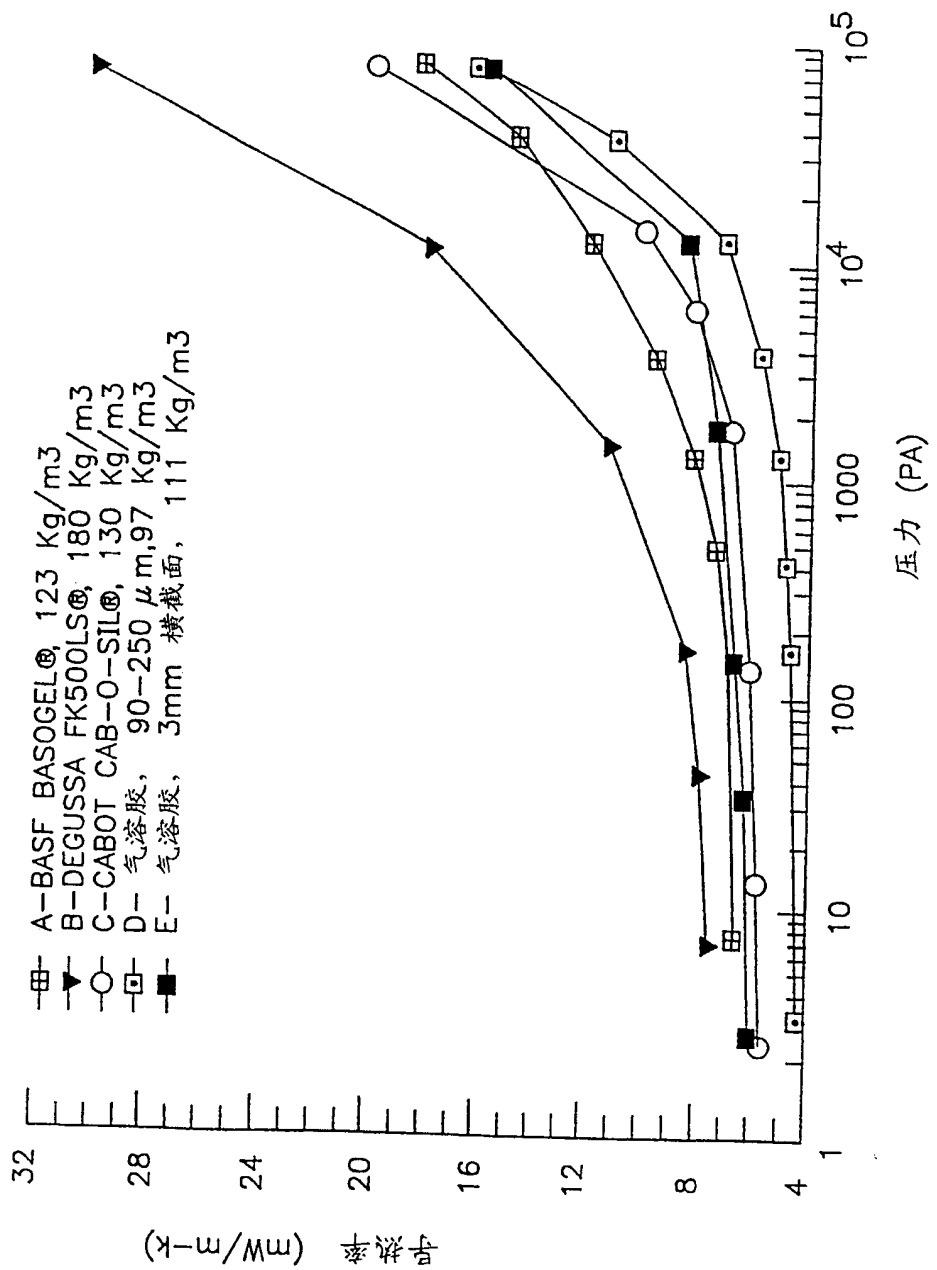
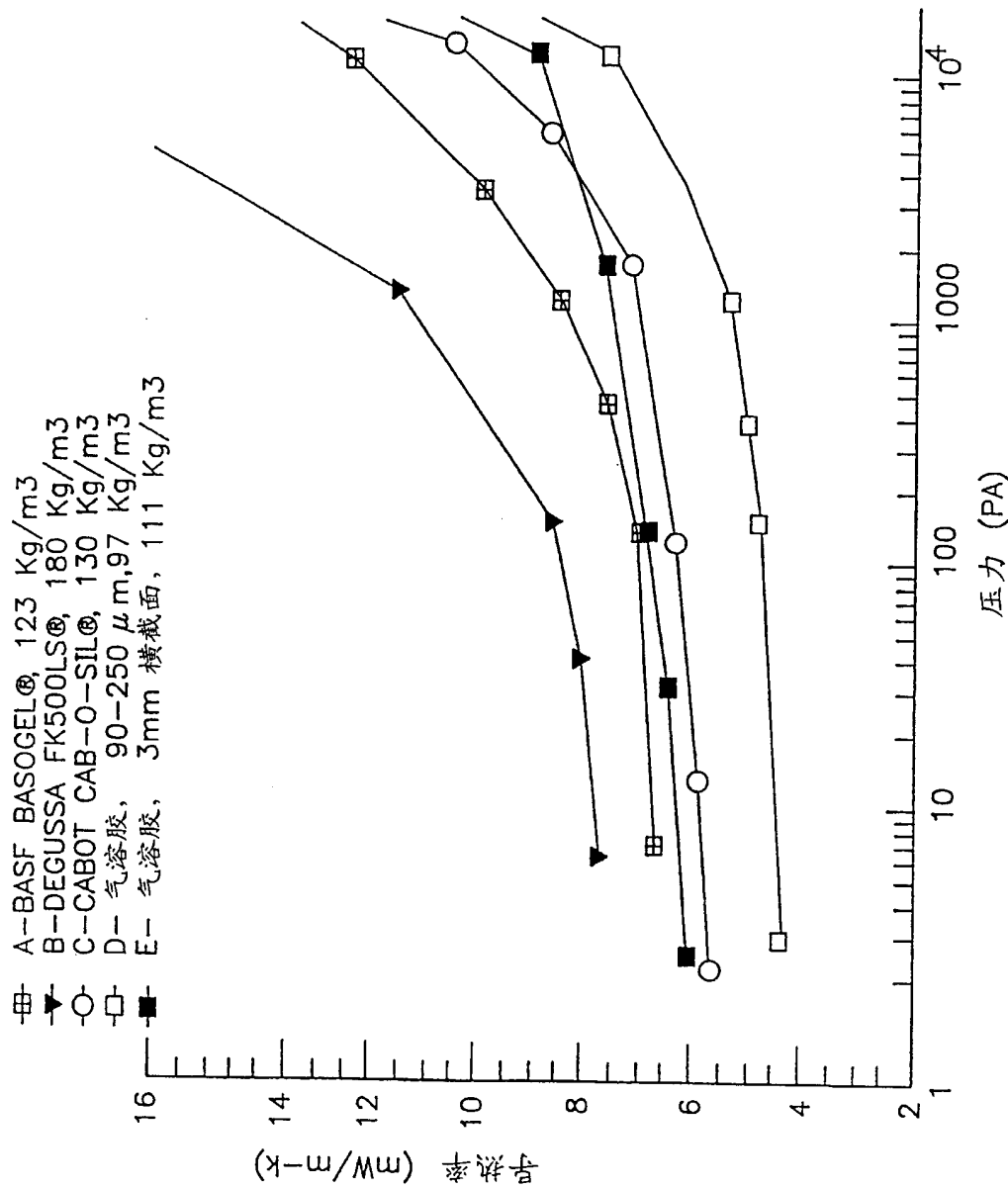


图 7



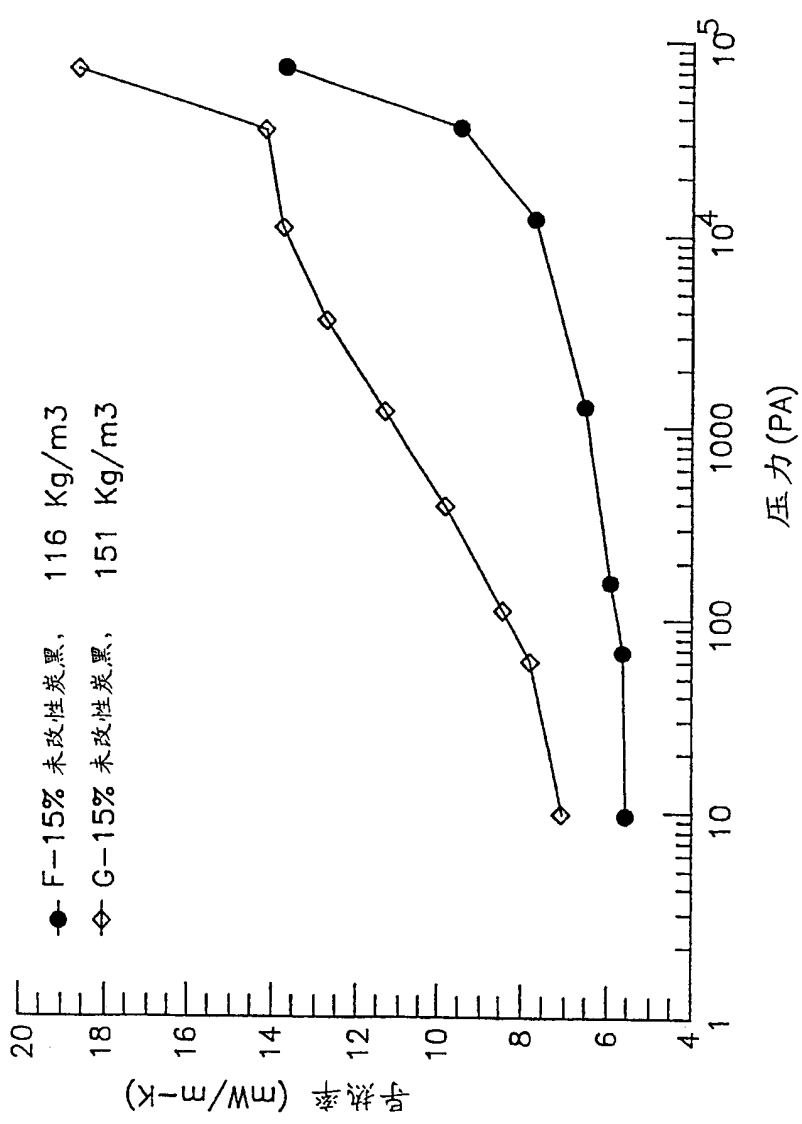


图 9

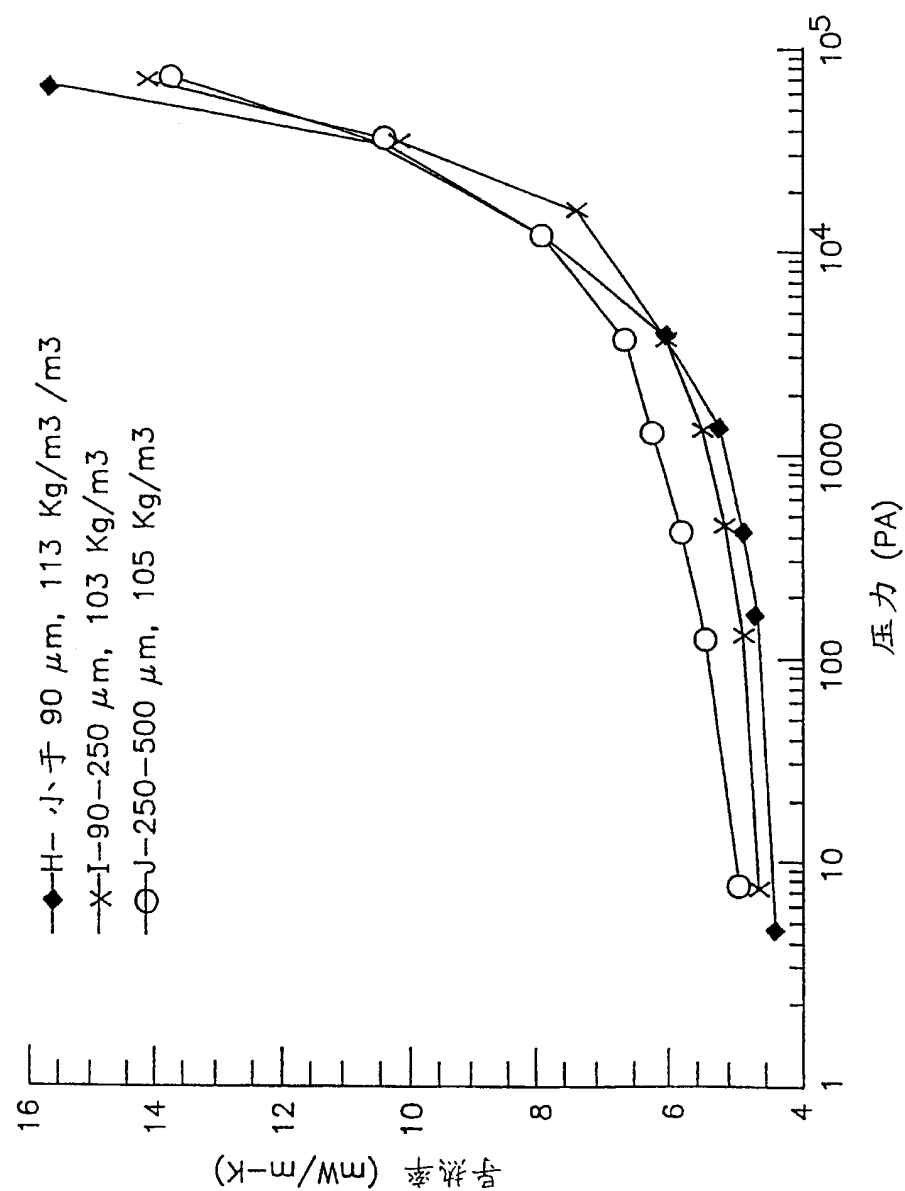


图 10

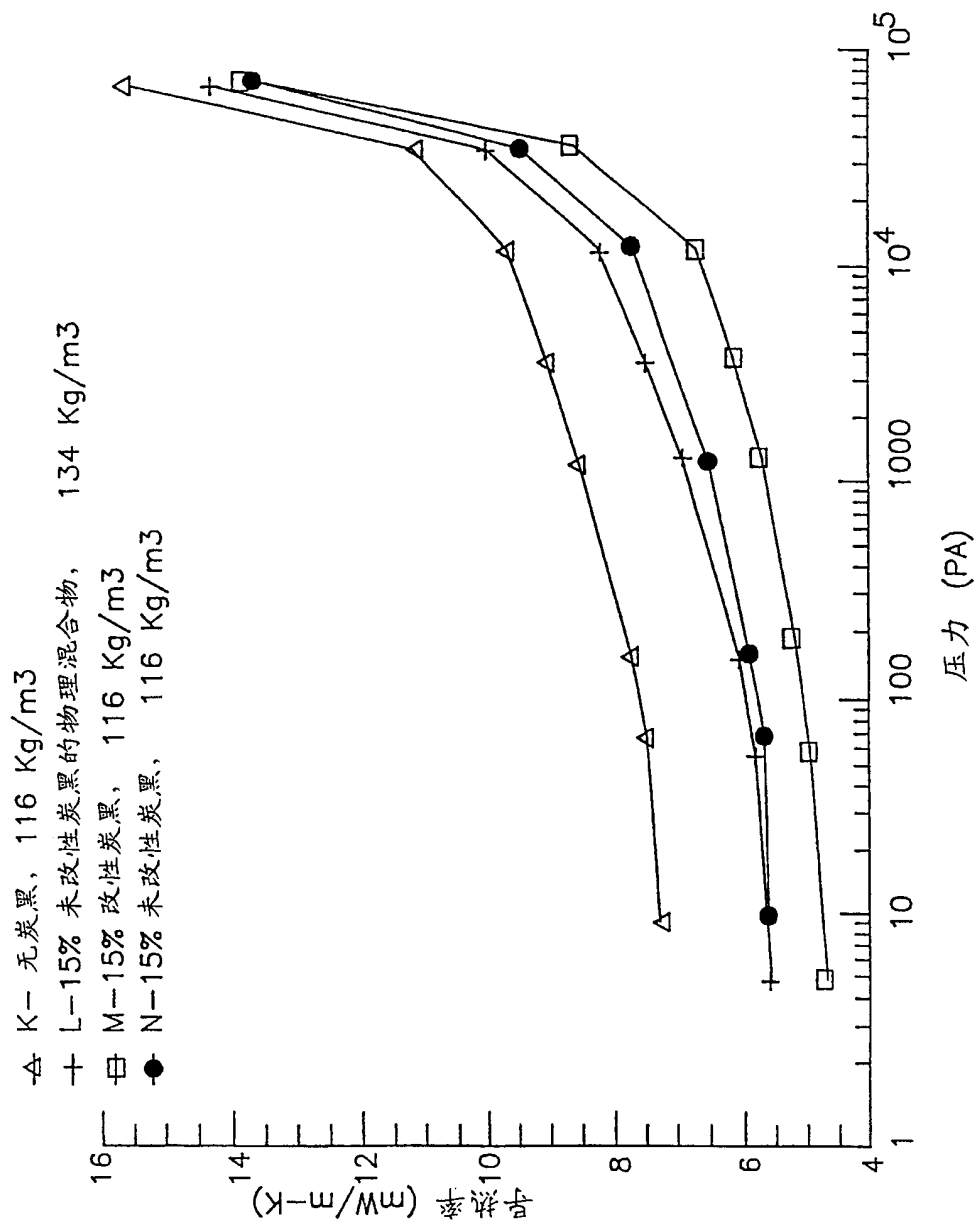


图 11

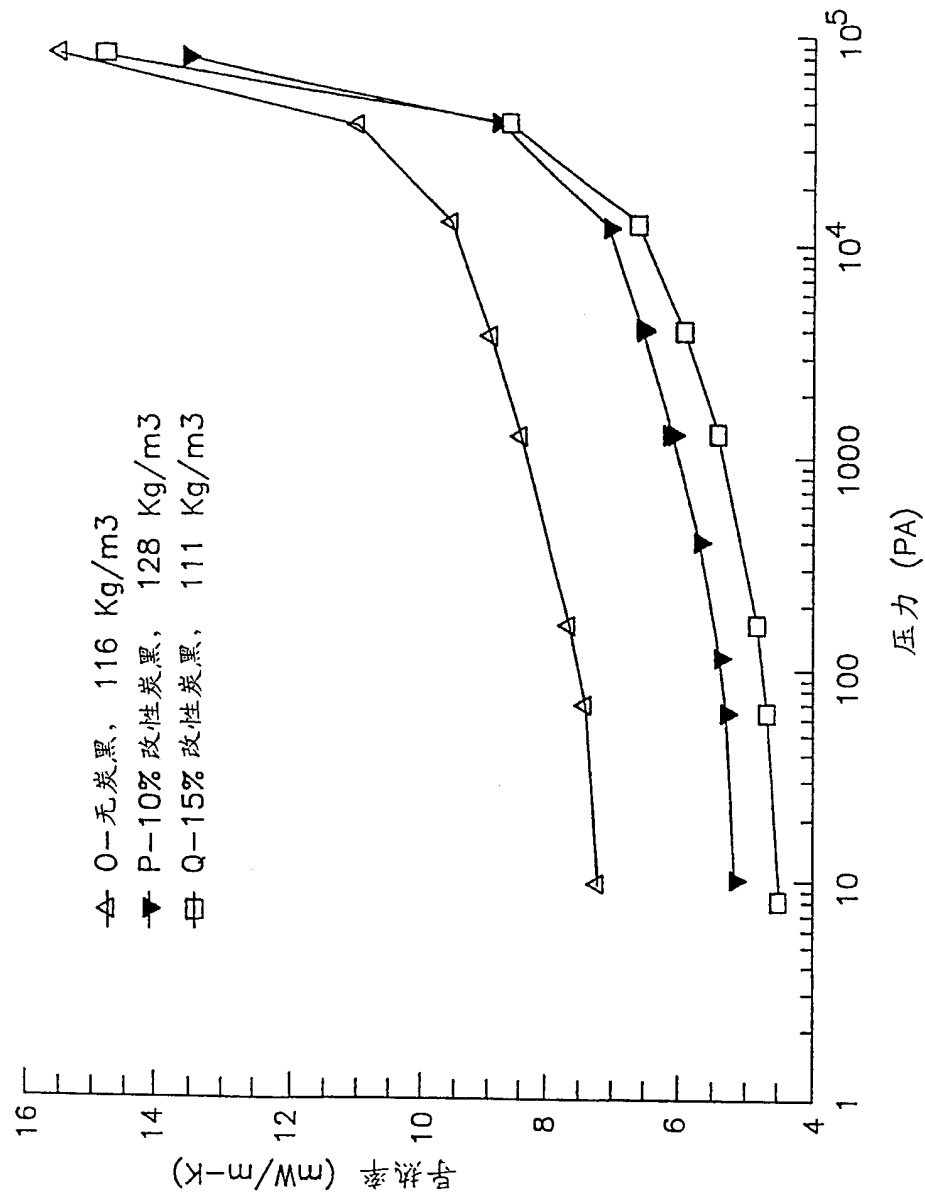


图 12