

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03816664. X

[51] Int. Cl.

*B01J 13/00 (2006.01)*

*F16L 59/02 (2006.01)*

*E04B 1/76 (2006.01)*

*E04B 1/94 (2006.01)*

*E04F 13/00 (2006.01)*

*B61D 17/18 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1331588C

[22] 申请日 2003.5.15 [21] 申请号 03816664. X

[30] 优先权

[32] 2002. 5. 15 [33] US [31] 60/381,212

[86] 国际申请 PCT/US2003/015531 2003. 5. 15

[87] 国际公布 WO2003/097227 英 2003. 11. 27

[85] 进入国家阶段日期 2005. 1. 13

[73] 专利权人 卡伯特公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 雷克斯·J·菲尔德

比特·沙伊德曼特尔

[56] 参考文献

US5879722A 1999. 3. 9

WO9832602A1 1998. 7. 30

US6083619A 2000. 7. 4

JP2002012094A 2002. 1. 15

US5948314A 1999. 9. 7

US5641584A 1997. 6. 24

CN1171093A 1998. 1. 21

审查员 万俊杰

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

气凝胶和中空颗粒粘结剂组合物、绝缘复合物和其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种包括含水粘结剂、疏水气凝胶颗粒和中孔非多孔颗粒的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物, 以及包括该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的绝缘复合物, 和制备该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物和绝缘复合物的方法。

1. 一种气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，包括含水粘结剂、疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒

其中，中空非多孔颗粒的平均颗粒尺寸小于疏水气凝胶颗粒的平均颗粒尺寸。

2. 权利要求1的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，其中气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物包括疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒，总量为 5-99 vol. %。

3. 权利要求1或2的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，其中该组合物为可喷涂的。

4. 权利要求1或2的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，其中气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物在干燥后具有导热性  $45 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$  或更低。

5. 权利要求1或2的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，其中气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物在干燥后具有密度  $0.5\text{g}/\text{cm}^3$  或更低。

6. 一种绝缘复合物，包括

(a) 绝缘底涂层，它包括权利要求1-5任何一项的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，和

(b) 包括保护粘结剂的保护层。

7. 权利要求6的绝缘复合物，其中保护层含 20 vol. % 或更低的疏水气凝胶颗粒。

8. 一种基物，包括权利要求1-5任何一项的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。

9. 一种基物，包括权利要求6-7任何一项的绝缘复合物。

10. 权利要求8或9的基物，其中该基物为机动车或装置的部件。

11. 权利要求10的基物，其中基物为机动车或其部件的底部。

12. 一种制备气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的方法，包括

(a) 提供粘结剂组合物，它包括含水粘结剂和发泡剂，

(b) 将该粘结剂组合物搅拌提供发泡粘结剂组合物，和

(c) 将该发泡的粘结剂组合物与疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒混合提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。

13. 一种制备气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的方法，包括

(a) 提供粘结剂组合物，它包括含水粘结剂，  
(b) 提供疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒，和  
(c) 将粘结剂组合物、疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒同时涂于基物上，如此将该粘结剂组合物与疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒混合由此提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。

14. 一种制备绝缘复合物的方法，包括

(a) 在基物上设置包括权利要求 1-5 任何一项的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的绝缘基层，和

(b) 将包括保护粘结剂的保护层涂于绝缘基层的表面上。

## 气凝胶和中空颗粒粘结剂组合物、绝缘复合物和其制备方法

### 技术领域

本发明涉及气凝胶和中空颗粒粘结剂组合物、气凝胶和中空颗粒绝缘复合物和其制备方法。

### 背景技术

已知气凝胶提供优异热和声音绝缘性能。气凝胶绝缘材料通过压制干燥颗粒气凝胶组合物或通过气凝胶颗粒与粘结剂由此提供附着的颗粒块的方式制备。然而，与其它绝缘材料相比，该气凝胶更难以制备和使用，因此更昂贵。此外，该气凝胶组合物尽管提供良好的热和声音绝缘性能，但在高温下趋于提供低耐磨和热降解性能。

因此，有利的是获得一种绝缘制品，该制品使气凝胶绝缘复合物具有很多优点（例如良好的热/声音绝缘）以及低成本、改进的耐久性和耐热性。本发明提供这样的制品，以及制备该制品的方法。本发明的这些和其它优点，以及另外的发明特点，将通过这里提供的描述显而易见。

### 发明内容

本发明提供一种气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，包括、基本组成为或组成为含水粘结剂、疏水气凝胶颗粒、中空非多孔颗粒和非必要的发泡剂。本发明还提供一种绝缘复合物，包括、基本组成为或组成为(a)绝缘基层，它包括、基本组成为或组成为气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，和(b)保护层，它包括、基本组成为或组成为保护粘结剂和非必要的红外线反射剂和/或增强纤维。还提供一种制备气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的方法，该方法包括、基本组成为或组成为(a)提供一种粘结剂组合物，它包括、基本组成为或组成为含水粘结剂和发泡剂；(b)搅拌该粘结剂组合物，以提供发泡粘结剂组合物，和(c)将该发泡粘结剂组合物与疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒结合以提供气凝胶中空颗粒粘结剂组合物。还提供一种制备气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的方法，该方法包括、基本组成为或组成为(a)提供一种粘结剂组合物，

它包括、基本组成为或组成为含水粘结剂和非必要的发泡剂；(b)提供一种疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒和 (c) 将该粘结剂组合物、气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒同时施加于基材上，由此将粘结剂组合物与气凝胶组合物混合以提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。

### 具体实施方式

#### 气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物

气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物包括、基本组成为或组成为含水粘结剂、疏水气凝胶颗粒、中空非多孔颗粒和非必要的发泡剂。

合适的疏水气凝胶颗粒可与本发明结合使用。合适的疏水气凝胶颗粒包括有机气凝胶颗粒，如间苯二酚-甲醛或三聚氰胺-甲醛气凝胶颗粒，和无机颗粒如金属氧化物气凝胶颗粒（如二氧化硅、二氧化钛和氧化铝气凝胶）。优选金属氧化物气凝胶颗粒，特别是二氧化硅气凝胶颗粒。合适的疏水气凝胶颗粒可市购，制备合适的疏水气凝胶颗粒的方法是已知的（例如，参见 WO 99/36355A2、WO 99/36356A2、WO99/36479A1、WO98/45210A2 、WO98/45035A1、WO98/45032A1、WO 96/18456A2）。

疏水气凝胶颗粒合适地包括不透明剂，它降低疏水气凝胶颗粒的导热性。合适的不透明剂可使用（包括但不限于）炭黑、碳纤维、二氧化钛或改性含碳组分，如 WO 96/18456A2 中描述。该疏水气凝胶颗粒还可包含纤维，合适的纤维包括下面部分讨论的那些中的任何一种，

使用的疏水气凝胶颗粒的尺寸部分取决于所需的厚度，其中将气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物涂于基材上(例如作为绝缘复合物的绝缘基层，如下面部分描述的)。对于本发明，术语"颗粒尺寸"和"粒径"为同义词。通常，较大的气凝胶颗粒提供更大的热绝缘；然而，气凝胶颗粒应比气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物层（例如绝缘复合物的绝缘基层）的厚度相对小，以使含水粘结剂围绕疏水气凝胶颗粒并形成基质。对于大多数应用，适合使用具有平均粒径（按重量计）约 5 mm 或更低（例如约 0.01- 5 mm）的疏水气凝胶颗粒。优选疏水气凝胶颗粒具有平均粒径（按重量计）约 3 mm 或更低(例如约 0.1-3 mm) 或约 2 mm 或更低 (例如约 0.5-2 mm 或约 1-1.5 mm)。本发明使用的疏水气凝胶颗粒优选具有窄颗粒尺寸分布。因此，例如使用疏水气凝胶颗粒，其中至少约 95% 的疏水气凝胶颗粒（按重量计）具有粒径约 5 mm 或更低

(例如约 0.01-5 mm), 优选约 3 mm 或更低 (例如约 0.01-3 mm) 或甚至约 2 mm 或更低(例如约 0.5-2 mm 或约 1-1.5 mm)。

该疏水气凝胶颗粒合适地为近似球形。当疏水气凝胶颗粒与气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的其它组分结合(因混合或其它因素)时, 这些颗粒的颗粒尺寸和/或形状可变化(例如还疏水气凝胶颗粒可破裂)。因此, 上述所有颗粒尺寸和形状是指在与气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的其它组分结合之前的颗粒尺寸和形状。疏水气凝胶颗粒在与气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的其它组分结合之后合适地具有与这种结合之前的疏水气凝胶绝缘颗粒大约相同的颗粒尺寸。

本发明可使用任何合适类型的材料, 包括称为微球体、微泡沫体、微微球、煤胞(microspheres, microbubbles, microballoons, cenospheres)和本领域通常使用的其它术语的材料。术语“非多孔”, 本发明中是指中空颗粒的壁不以任何明显程度让基质粘合剂进入颗粒内部空间。术语“明显程度”是指将增加中空非多孔颗粒或绝缘复合物的导热性。该中空非多孔颗粒由任何合适材料(包括有机材料和无机材料)构成, 优选由具有相当低导热性的材料形成。有机材料包括例如偏氯乙烯/丙烯腈材料、酚类材料、脲醛树脂材料、聚苯乙烯材料或热塑性树脂。无机材料包括例如玻璃、二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、石英、飞灰和陶瓷材料。此外, 耐热绝缘复合物可包括上述任何一类型的中空非多孔颗粒(例如无机和有机中空非多孔颗粒)的混合物。中空颗粒的内部空间一般将包括气体如空气(即中空颗粒可包括包覆气体的非多孔材料的壳)。合适的中空颗粒可市购。合适的中空非多孔颗粒的例子包括 Scotchlite™ 玻璃微球和 Zeeospheres™ 陶瓷微球(制造商都是 3M, Inc.)。合适的中空非多孔颗粒还包括 EXPANCEL 微球(制造商为 Akzo Nobel), 其由包覆气体的热塑性树脂微球构成。

中空非多孔颗粒的尺寸将部分取决于将使用凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的特定用途(即组合物可涂于基材上的厚度)。对于本发明, 术语“颗粒尺寸”和“粒径”作为同义词使用。该中空非多孔颗粒的平均颗粒尺寸(按重量计), 小于疏水气凝胶颗粒的平均颗粒尺寸, 这样中空非多孔颗粒可填充入气凝胶颗粒, 否则将被粘结剂或其它固体材料填充。通过将气凝胶颗粒之间的固体材料(即粘结剂)被中空非多孔材料取代, 与不存在中空非多孔颗粒的相同组合物相比, 气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物(例如包括气凝胶-中空颗

粒粘结剂组合物的绝缘复合物)的导热性可降低。对于大多数应用,合适地使用具有平均粒径(按重量计)约 1 mm 或更低(例如约 0.01-1 mm),如约 0.5 mm 或更低(例如约 0.01-5 mm,约 0.015-5 mm,或约 0.02-0.5 mm)的中空非多孔颗粒。通常,该中空非多孔颗粒将具有平均粒径(按重量计)约 0.001 mm 或更大(例如约 0.005 mm 或更大,或约 0.01 mm 或更大)。例如,对于某些应用,要求疏水气凝胶颗粒的平均颗粒尺寸与中空非多孔颗粒的之比为至少约 8:1,例如至少约 10:1,或甚至至少约 12:1。

用于本发明的中空非多孔颗粒合适地具有窄分子量分布。因此,例如优选使用这样的中空非多孔颗粒,即其中至少约 95% 的中空非多孔颗粒(按重量计)具有粒径约 1 mm 或更低(例如约 0.01-1 mm),或约 0.5 mm 或更低(例如约 0.015-5 mm 或约 0.02-0.5 mm)。

任何量的疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒可用于凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。例如,气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可包括总量约 5-99 vol. % 的疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒,按气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的总液体/固体体积计。该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的总液体/固体体积可通过测量绝缘基层的合并的液体和固体组分(例如疏水气凝胶颗粒、中空非多孔颗粒、粘结剂、发泡剂等)的体积确定。若将气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物(例如气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的粘结剂)发泡,则气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的总液体/固体体积为发泡前合并的液体和固体组分的体积。当然,随着疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒的比例升高,气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的导热性降低,由此产生增强的热绝缘性能;然而,气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的机械强度和完整性随疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒的比例升高而降低,原因在于使用的含水粘结剂的相对量降低。因此通常需要在气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物中使用约 50-95 vol. % 的合并的液体和固体组分,更优选约 75-90 vol. % 的合并气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒。

用于气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的中空非多孔颗粒和疏水气凝胶颗粒的相对量可根据最终产品中所需的性能确定。随着组合物中存在的疏水气凝胶颗粒的量相对于中空非多孔颗粒的量增加,导热性降低,改进了组合物的热绝缘性能;然而,由于气凝胶材料更昂贵并且比中空非多孔颗粒的耐久性差,因此材料的费用增加并且材料的机械强度可能降低。对于大多数应用,

可合适使用大约相等量的（按重量计）的中空非多孔颗粒和疏水气凝胶颗粒（例如疏水气凝胶颗粒与中空非多孔颗粒的比例为约 80: 20 至约 20: 80，或约 60: 40 至 40: 60，如 50: 50）。

任何合适的含水粘结剂可用于本发明中，这里使用的术语含水粘结剂是指水分散型或水溶性粘结剂。因此，应理解这里使用的术语含水粘结剂是指处于润湿或干燥状态的含水粘结剂（例如在含水粘结剂已干燥或固化前后，其中粘结剂可不再包括水的状态），即使粘结剂在干燥或固化后不能分散或溶于含水粘结剂中。因选取不以任何明显程度渗透疏水气凝胶颗粒表面的特殊含水粘结剂。优选的含水粘结剂是在干燥后提供耐水粘结剂组合物的那些。合适的含水粘结剂包括例如丙烯酸类粘结剂、含硅氧烷的粘结剂、酚类粘结剂、乙酸乙烯酯粘结剂、乙烯-乙酸乙烯酯粘结剂、苯乙烯-丙烯酸酯粘结剂、苯乙烯-丁二烯粘结剂、聚乙烯醇粘结剂和聚氯乙烯粘结剂，和丙烯酰胺粘结剂，及其混合物和共聚物。该粘结剂可单独使用或与合适交联剂的组合。优选的含水粘结剂为含水丙烯酸类粘结剂。

气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可包括任何量的含水粘结剂。例如气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可包括 1-95 vol.%的含水粘结剂，按绝缘基层的总液体/固体体积计。当然，随着含水粘结剂的比例升高，气凝胶与中空非多孔颗粒的比例必须降低，结果气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的导热性增加。因此，使用保持所需量的机械强度的尽可能少的含水粘结剂是适宜的。对于大多数应用，气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物包括约 1-50 vol.%的含水粘结剂，或约 5-25 vol.% 的含水粘结剂，或甚至约 5-10 vol.%的含水粘结剂。

该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物优选包括发泡剂。在不需要受到任何理论约束下，据信该发泡剂增强了疏水气凝胶颗粒和/或中空非多孔颗粒与含水粘结剂之间的粘结力。此外，据信发泡剂改进含水粘结剂的流变性能（例如可用于喷雾涂布），特别是在加入疏水气凝胶颗粒和/或中空非多孔颗粒前或后，通过通过搅拌或混合（例如起泡）合并的粘结剂和发泡剂使粘结剂发泡，尽管可在不将粘结剂发泡下使用发泡剂。此外，可有利地使用发泡的粘结剂，以提供具有比非发泡组合物低的密度的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。

尽管使用的发泡剂可通过搅拌或混合使粘结剂发泡，当然，该粘结剂可使用其它方法，在使用或不使用发泡剂下发泡。例如，该粘结剂可用压缩空

气或推进剂发泡，或可将粘结剂通过喷嘴（例如形成高剪切或湍流的喷嘴）使其发泡。

任何合适的发泡剂可用于气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物中。合适的发泡剂包括但不限于泡沫增强表面活性剂（例如非离子、阳离子、阴离子和两性离子表面活性剂），以及其它可市购的泡沫增强剂，或其混合物。该发泡剂应存在足够的量以使含水粘结剂发泡，若需要这种发泡。优选使用约 0.1-5 wt.%，例如约 0.5-2 wt.% 的发泡剂。

该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物在干燥后的导热性将部分取决于用于提供绝缘基层的特殊配方。优选配制绝缘基层以在干燥后具有导热性约 45 mW/(m·K) 或更低，优选约 42 mW/(m·K) 或更低，或甚至约 40 mW/(m·K) 或更低（例如约 35 mW/(m·K)）。

类似地，该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物在干燥后的密度部分取决于使用的特定配方。优选配制绝缘基层以在干燥后具有密度约 0.5 g/cm<sup>3</sup> 或更低，优选约 0.3 g/cm<sup>3</sup> 或更低，如约 0.2 g/cm<sup>3</sup> 或更低，或甚至约 0.1 g/cm<sup>3</sup> 或更低（例如约 0.05 g/cm<sup>3</sup> 或更低）。

该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物还包括增强纤维。这些增强纤维还可对气凝胶中空颗粒粘结剂组合物提供额外的机械强度，并因此提供包括该粘结剂组合物的耐热复合物。可使用任何合适类型的纤维，如玻璃纤维、氧化铝、磷酸钙矿物棉、硅灰石、陶瓷、纤维素、碳、棉花、聚酰胺、聚苯并咪唑、聚芳酰胺、丙烯酸类、酚类、聚酯、聚乙烯、PEEK、聚丙烯和其它聚烯烃类型，或其混合物。优选的纤维为耐热和耐火的纤维部分。纤维还可为反射红外辐射的纤维类型，如碳纤维、金属化纤维、或其它合适的红外反射材料的纤维。这些纤维可为任何合适长度的单股，其可通过例如将纤维与气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的其它组分喷涂到基材上（例如通过在喷涂前将纤维与气凝胶-中空颗粒粘结剂的一种或多种其它组分混合，或通过单独将纤维喷涂在基材上）施用。此外，该纤维可纤维网或编织网形式，例如可将其涂于基材上，并将气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物喷涂、刷涂或以其它方式涂于纤维网或编织网上。可施用足够量的纤维，以对其中将使用气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的特定应用提供所需量的机械强度。该纤维的存在量通常为约 0.1-50 wt.%，合适地约 1-20 wt.%，如约 2-10 wt.%，按气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的重量计。

## 绝缘复合物

本发明的绝缘复合物包括、基本组成为或组成为(a)绝缘基层，它包括、基本组成为或组成为上述气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，和(b)保护层，它包括、基本组成为或组成为保护粘结剂和非必要的红外反射剂和/或增强剂。

绝缘基层可具有任何所需厚度，包括较厚绝缘基层的绝缘复合物具有较大的隔热和/或隔音性能；然而，本发明的绝缘复合物可使用相当薄的绝缘基层，同时仍然提供优良的隔热和/或隔音性能。对于大多数应用，厚度约 1-15 mm，例如约 2-6 mm 的绝缘基层提供足够的绝缘。

该保护层赋予绝缘复合物较高的机械强度和/或保护基层不会因一种或多种环境因素（例如热、潮湿、磨损、冲击等）造成的降解。保护粘结剂可为耐绝缘复合物将暴露其下的特定条件（例如热、应力、潮湿等）的任何合适粘结剂。因此粘结剂的选取将部分取决于绝缘复合物所需的特殊性能。该保护粘结剂可与绝缘基层的含水粘结剂相同或不同。合适的粘结剂包括含水和非水天然和合成粘结剂。这些粘结剂的例子包括如上所述的适用于绝缘基层的任何含水粘结剂以及非水粘结剂。优选的粘结剂为含水粘结剂，如含水丙烯酸类粘结剂。特别优选的是自交联粘结剂，如自交联丙烯酸类粘结剂。保护层可基本上或完全无中空非多孔颗粒，优选基本上无或完全无气凝胶颗粒。基本上无气凝胶颗粒和/中空非多孔颗粒是指保护层含约 20 vol. % 或更低、如约 10 vol. % 或更低，或甚至约 5 vol. % 或更低（例如约 1 vol. % 或更低）的气凝胶颗粒和/或中空非多孔颗粒。

红外反射试剂可为反射或不阻止红外辐射的任何化合物或组合物，包括不透明剂如炭黑、二氧化钛（金红石），以及金属和非金属颗粒，纤维，颜料和其混合物。优选的红外反射剂包括金属颗粒、颜料和糊料，如铝、不锈钢、铜/锌合金和铜/铬合金。特别优选铝颗粒、颜料和糊料。为防止反射剂在保护粘结剂中沉降，保护层有利地包括抗沉降剂。合适的抗沉降剂包括市购的煅制金属氧化物、粘土和金属悬浮试剂。特别优选的抗沉降试剂是煅制金属氧化物如煅制二氧化硅，和粘土如 hectorites。该保护层还可包括润湿剂，如非发泡表面活性剂。

保护层的优选配料包括增强纤维。该增强纤维可对保护层提供额外的机械强度，并因此提供耐热绝缘复合物额外的机械强度。可使用任何合适类型

的纤维，如玻璃纤维、氧化铝、磷酸钙、矿物棉、硅灰石、陶瓷、纤维素、碳、棉花、聚酰胺、聚苯并咪唑、聚芳酰胺、丙烯酸类、酚类、聚酯、聚乙烯、PEEK、聚丙烯和其它聚烯烃类型，或其混合物。优选的纤维为耐热和耐火的，它们是不具有可呼吸部分的纤维。纤维还可为反射红外辐射的纤维类型，并且可与上述红外反射剂一起使用或代替上述红外反射剂。例如可使用碳纤维或金属化纤维，它们同时增强和红外反射性能。这些纤维可为任何合适长度的单股，其可通过例如将纤维与保护层的其它组分喷涂到绝缘基层上（例如通过在喷涂前将纤维与保护层的一种或多种其它组分混合，或通过单独将纤维喷涂在绝缘基层上）施用。此外，该纤维可纤维网或编织网形式，例如可将其涂于绝缘基层上，并将保护层的其它组分喷涂、刷涂或以其它方式涂于纤维网或编织网上。可施用足够量的纤维，以对其中将使用绝缘复合物的特定应用提供所需量的机械强度。该纤维的存在量通常为约 0.1-50 wt.%，合适地约 1-20 wt.%，如约 2-10 wt.%，按保护粘结剂和红外反射剂的重量计。

保护层的厚度将部分取决于保护程度和所需的强度。尽管保护层可为任何厚度，但通常需要保持绝缘复合物的厚度最小，并由此将保护层的厚度降至所需的最小量以提供特定应用的足够保护量。通常，可通过约 1 mm 厚或更低的保护层提供足够的保护。

绝缘复合物的导热性将主要取决于绝缘基层的特定配方，尽管保护层的配料可具有一些效果。优选如此配制绝缘复合物，使其在干燥后具有导热性能约  $45 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$  或更低，更优选约  $42 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$  或更低，或甚至约  $40 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$  或更低（例如  $35 \text{ mW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ）。

通过本发明的提供的绝缘复合物具有合适的耐热性。这里用于描述本发明绝缘复合物的术语“耐热性”是指该绝缘复合物在高热条件下基本上不降解。本发明中认为绝缘复合物耐热的含义是，该复合物暴露于高热条件下 1 小时后，该绝缘复合物保持原质量的至少约 85%，优选至少约 90%，更优选至少约 95%，或甚至至少约 98% 或所有其原质量。具体地，高耐热条件按如下设置：使用 250 W 加热元件 (IRB, 由 EdmundBilhier GmbH, Germany 制造)，这些元件与热空气鼓风机 (HG3002 LCD, 由 Steinel GmbH, Germany 制造) 连接，其具有围绕该装置排列的铝板，由此形成洞道。将该绝缘复合物在距离加热元件约 20 mm 处（保护层面对加热元件）暴露于高热条件下，

其中热空气鼓风机（在完全鼓风设定和最低热设定下）在加热元件与绝缘复合物之间提供连续空气流。该绝缘复合物在这些条件下不会出现肉眼可见的降解。

当该绝缘复合物在特定可燃性分级条件下使用时，例如当将其暴露于明火或特别高温条件下时，该绝缘复合物需要包括合适的阻燃剂。阻燃剂可包括在绝缘复合物的绝缘基层和/或保护层中。合适的阻燃剂包括氢氧化铝、氢氧化镁、多磷酸铵和各种含磷物质，和其它可市购的阻燃剂和膨胀剂。

气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物或绝缘复合物（例如绝缘复合物的绝缘基层和/或保护层）还可包括其它组分，如本领域已知的各种添加剂。这些添加剂的例子包括流变控制剂和增稠剂，如煅制二氧化硅、聚丙烯酸酯、聚羧酸、纤维素聚合物，以及天然树胶、淀粉和糊精。其它添加剂包括溶剂和助溶剂，条件是它们的用量不会造成粘结剂体系明显程度地渗透入疏水气凝胶颗粒。

#### 制备气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物和绝缘复合物的方法

气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可通过任何合适的方法提供。例如，可通过任何合适的方法将疏水气凝胶颗粒、中空非多孔颗粒和含水粘结剂混合，由此形成气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，然后例如通过将气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物刷涂、喷涂到基物上将其施于基物上。

然而，该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物优选通过本发明另一方法提供，特别地制备本发明气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的方法包括、基本组成为或组成为：(a)提供一种粘结剂组合物，它包括、基本组成为或组成为含水粘结剂和发泡剂，(b) 将该粘结剂组合物搅拌提供发泡粘结剂组合物，和(c)将该发泡的粘结剂组合物与疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒混合提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。然后将如此制备的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物涂于基物上。

此外，根据本发明另一方面，可通过如下方法提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，该方包括、基本组成为或组成为(a)提供一种粘结剂组合物，它包括、基本组成为或组成为含水粘结剂和非必要的发泡剂，(b) 提供疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒，和(c)将粘结剂组合物、疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒同时涂于基物上，如此将该粘结剂组合物与气凝胶-中空颗粒组合物混合由此提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物。

根据本发明,可将粘结剂组合物、疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒(例如一起或分别)通过任一合适的方法,例如通过将这些组分刷涂或优选喷涂与基物上的方式施于基物上。术语“同时涂布”是指将粘结剂组合物、疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒同时分别输送到基物上,其中在输送过程中将这些组分混合(例如在流路中或基物表面上混合)。这可通过例如将疏水气凝胶颗粒、中空非多孔颗粒和粘结剂组合物同时喷涂于基物上完成,由此将粘结剂组合物、疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒通过单独的流路输送。这些流路可在喷涂装置内连接,这样可将混合的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物输送到基物上,或流路可完全分离,这样将疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒在相应的组合物到达基物时才与粘结剂组合物混合。

为此,本发明提供一种制备气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的方法,以及通过该方法制备的组合物,该组合物可用于提供绝缘复合物的绝缘基层,或可用于其它目的。通过按照这些步骤将疏水气凝胶颗粒和中空非多孔颗粒与粘结剂组合物混合,可提供具有合适(若非独特的)性能的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物,该气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物是本发明的另一方面,特别地,在不希望受任何特殊理论束缚下,根据本发明生产的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物呈现降低“润湿”(wet-out)气凝胶颗粒和/或中空非多孔颗粒的趋势,由此降低气凝胶颗粒和/或中空非多孔颗粒从组合物中相互分离的趋势,此外,本发明方法可使用高的气凝胶和中空非多孔颗粒与粘结剂的比例,如此强化气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的热性能并降低气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物密度。此外,本发明的方法提供一种可喷涂的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物,和该组合物在应用中适应性,并提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的用途。疏水气凝胶颗粒、中空非多孔颗粒、粘结剂组合物和发泡剂为前面针对气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物和绝缘复合物描述的。

尽管优选可通过搅拌或混合使粘结剂单独或与发泡剂组合发泡,但也可使用其它发泡方法。例如粘结剂可用压缩空气或推进剂发泡,或可将粘结剂通过喷嘴(例如产生高剪切或湍流的喷嘴)发泡。

本发明还提供制备绝缘复合物的方法,该方法包括、基本组成为或组成为(a)在基物上设置绝缘基层,该基层包括、基本组成为或组成为这里描述的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物,和(b)将保护层涂于绝缘基层表面,该保护层包括、基本组成为或组成为保护粘结剂和非必要的红外反射剂和/或增强纤

维。保护层的组分为前面描述的。优选将保护层的组分混合，以提供保护涂布组合物，然后将其通过合适的方法例如通过刷涂或喷涂施于绝缘基层的表面。

尽管可将粘合剂或偶联剂用于使保护层与绝缘层粘结，但根据本发明并不需要这些粘合剂，因为绝缘基层或保护层中的粘结剂可提供所需的粘结力。优选在绝缘基层为润湿的时将保护层涂于绝缘基层上，但也可在绝缘基层干燥后涂布。该绝缘复合物（例如绝缘复合物的绝缘基层和/或保护层）或气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可在环境条件或加热下例如在烘箱中干燥。

#### 应用和最终用途

本发明的绝缘复合物和气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物及其制备方法当然可用于任何合适的目的。然而，本发明的绝缘复合物和气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物特别适用于要求绝缘的应用，在该应用模式中提供热稳定性、机械强度和/或柔韧性。例如，按照优选的配料，特别是可喷涂的配料，绝缘复合物和气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可用于耐高温的绝缘表面，并且特别适用于通过其它方法保护困难或费用高的绝缘表面。这些应用的例子包括机动车辆和装置的各种部件，特别是发动机部件、防火墙、油罐、转向柱、承油盘、中继线和备用轮胎，或机动车或装置的任何其它部件。该绝缘复合物特别适用于机动车底部的绝缘，特别是作为接近排气系统的部件的保护。当然，本发明的绝缘复合物和气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可用于在很多其它应用中提供绝缘。例如该绝缘复合物和气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物可用于使管道、壁和加热或冷却导管绝缘。尽管绝缘复合物和气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的优选配料可为可喷涂的配料，但该绝缘复合物和气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物也可挤出或模塑以提供绝缘制品如瓦片、嵌板或各种成型制品。为此，本发明还提供一种基物，如前面描述的任何一种，它包括本发明的绝缘复合物或气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物，以及使基物绝缘的方法，该方法包括使用绝缘复合物、气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物或其制备方法或用途中的任何一种。

下面的实施例进一步说明本发明，当然不以任何方式限制其范围。

#### 实施例 1

本实施例说明本发明气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的制备和性能。

按如下制备粘结剂组合物, 将 200 g 含水丙烯酸酯粘结剂 (LEFASOL™ 168/1, 制造商 Lefatex Chemie GmbH, Germany)、1.7 g 发泡剂 (HOSTAPUR™ OSB, 制造商 Clariant GmbH, Germany) 和 30 g 多磷酸铵阻燃剂 (ExoLIT™ AP420, 制造商 Clariant GmbH, Germany) 在常规混合器中混合。将该粘结剂组合物混合至获得 3 dm<sup>3</sup> 发泡组合物。然后在搅拌下慢慢加入 50 g 不透明的疏水气凝胶珠粒 (NANOGELE™ 珠粒, 制造商 Cabot Nanogel GmbH, Germany) 和 50 g 玻璃微球 (B23/500, 制造商 3M, Inc., Minnesota), 以保持体积 3 dm<sup>3</sup>, 由此提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物 (样品 1A)。

按与样品 1A 相同的方式制备另外两种组合物, 不同的是该组合物包含 100 g 玻璃微球, 而无任何气凝胶颗粒 (样品 1B) 或 100 g 不透明的疏水气凝胶珠粒而无任何玻璃微球 (样品 1C)。将各样品用刮刀涂于具有深度 1.5 cm 的 25 cm x 25 cm 框架上。将该框架衬上铝箔。将该组合物在 130°C 下干燥 2 小时。将该组合物冷却后, 从框架中切割出 20 cm x 20 cm 样品, 各样品的导热性用 LAMBDACONTROL™ A50 导热仪器 (制造商 Hesto Elektronik GmbH, Germany) 在上压盘温度 36°C 和下压盘温度 10°C 下测量。样品的密度用各样品的重量除以其尺寸测定。结果在表 1 中给出。

表 1

| 样品 | 类型     | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 导热性<br>(mW·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ) |
|----|--------|----------------------------|-----------------------------------------------|
| 1A | 气凝胶/微球 | 0.11                       | 38                                            |
| 1B | 仅微球    | 0.08                       | 42                                            |
| 1C | 仅气凝胶   | 0.12                       | 33                                            |

这些结果说明, 按照本发明制备的气凝胶中空-颗粒粘结剂组合物具有良好的导热性和低密度。

## 实施例 2

本实施例说明根据本发明的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的制备和性能。

按如下制备粘结剂组合物，将 200 g 含水丙烯酸酯粘结剂 (WORLEECRYL™ 1218, 制造商 Worlee Chemie GmbH, Germany)、1.2 g 发泡剂(HOSTAPUR™ OSB, 制造商 Clariant GmbH, Germany)和 10 g 水在 Oakes 发泡器 (购自 E. T. Oakes Corporation, Hauppauge, New York)中，在转子-定子速度约 1000 rpm、泵速约 25% 容量和空气流速约  $2.4 \text{ dm}^3/\text{min}$  下混合。然后用常规混合器慢慢加入 80 g 不透明疏水气凝胶珠粒 (NANOGE™ 珠粒, 制造商 Cabot Nanogel GmbH, Germany) 和 5g 热塑性树脂微球 (EXPANCEL® 091 DE 40 d30 微球, 制造商 Akzo Nobel)以保持混合物体积，由此提供气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物 (样品 2A)。

按与样品 2A 相同的方式制备另外三种组合物，不同的是使用不同的中空非多孔颗粒组合物。具体地，样品 2B 的中空非多孔颗粒由 33.3 g EXPANCEL® 551 WE 40 d36 微球(制造商也是 Akzo Nobel) 和 80 g 不透明疏水气凝胶珠粒组成。样品 2C 的中空非多孔颗粒由 5 g EXPANCEL® 091 DE 40 d30 微球、40 g NANOGE™ 微球和 45 g B23/500 玻璃微球 (制造商 3M, Inc., Minnesota)组成。最后，样品 2D 的中空非多孔颗粒由 33.3 g EXPANCEL® 551 WE 40 d36 微球、40 g NANOGE™ 珠粒和 45 g B23/500 玻璃微球组成。将各样品用刮刀涂于具有深度 1.5 cm 的 25 cm x 25 cm 框架上。将该框架衬上铝箔。将组合物在 130℃下干燥 2 小时。将该组合物冷却后，从框架中切割出 20 cm x 20 cm 样品，各样品的导热性用 LAMBDACONTROL™ A50 导热仪器 (制造商 Hesto Elektronik GmbH, Germany) 在上压盘温度 36℃和下压盘温度 10℃下测量。样品的密度用各样品的重量除以其尺寸测定。结果在表 2 中给出。

表 2

| 样品 | 类型          | 密度<br>( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) | 导热性<br>( $\text{mW}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) |
|----|-------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 2A | 气凝胶/热塑性树脂微球 | 0.097                            | 29.4                                                       |
| 2B | 气凝胶/热塑性树脂微球 | 0.071                            | 43                                                         |
| 2C | 气凝胶/热塑      | 0.093                            | 36.5                                                       |

|    |                          |       |    |
|----|--------------------------|-------|----|
|    | 性树脂微球/<br>玻璃微球           |       |    |
| 2D | 气凝胶/热塑<br>性树脂微球/<br>玻璃微球 | 0.076 | 44 |

这些结果说明，不同的中空非多孔颗粒的混合物可用于获得本发明的气凝胶中空-颗粒粘结剂组合物。用该组合物形成的基物显示低导热性和低密度。

### 实施例 3

本实施例证明包括保护层和本发明的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物作为绝缘基层的绝缘复合物的耐热性。

按如下制备涂料组合物，将 58 g 含水丙烯酸酯粘结剂 (WORLEECRYL™ 1218, 制造商 Worlee Chemie GmbH, Germany) 与 22.6 g 煅制二氧化硅抗沉降剂 (CAB-O-SPERSE™, 制造商 Cabot Corporation, Massachusetts) 和作为抗反射剂的 19.4 g 铝颜料糊料 (STAPA™ Hydroxal WH 24 n. 1., 制造商 Eckart GmbH, Germany) 混合。

将该混合物用磁搅拌器慢慢混合，然后将该涂料组合物涂于实施例 2 的气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物 (样品 2A-2D) 上 使其具有厚度约 1mm，由此获得绝缘复合物 (分别为样品 3A- 3D)。

然后将各绝缘复合物放在设计的仪器中以测定绝缘复合物的耐热性。具体地，该仪器包括 250 W 加热元件 (IRB, 由 EdmundBilhier GmbH, Germany 制造)，这些元件与热空气鼓风机 (HG3002 LCD, 由 Steinel GmbH, Germany 制造) 连接，其具有围绕该装置排列的铝板，由此形成洞道。将该绝缘复合物在距离加热元件 (保护层面对加热元件) 约 20 mm 处暴露于高热条件下约 30 分钟，其中热空气鼓风机 (在完全鼓风设定和最低热设定下) 在加热元件与绝缘复合物之间提供连续空气流。在整个测试中监测该绝缘复合物的背面 (即保护层和加热元件反面) 温度以确定最大忍耐温度。这些测量结果在下表 3 中给出。

表 3

| 样品 | 颗粒                   | 背面温度<br>(°C) |
|----|----------------------|--------------|
| 2A | 气凝胶/热塑性树脂微球          | 27           |
| 2B | 气凝胶/热塑性树脂微球          | 24           |
| 2C | 气凝胶/热塑性树脂微球/<br>玻璃微球 | 29           |
| 2D | 气凝胶/热塑性树脂微球/<br>玻璃微球 | 26           |

这些结果证明包括保护层和本发明气凝胶-中空颗粒粘结剂组合物的绝  
缘复合物耐热并且在高热条件下显示良好的热绝缘性能。

这里引用的所有参考文献（包括公开出版物、专利申请和专利）按照与  
各自单独和具体引入的相同程度引入，并且其整体内容这里引入作为参考。

描述本发明的上下文（特别是下面权利要求上下文）中使用的术语“a”、  
“an”和“the”和类似的指代词应解释为同时覆盖单数和复数，除非另有说明或  
通过上下文明显相反。术语“包含”、“具有”和“包括”应解释为开放式的（意即  
“包括、但不限于”），除非另有说明。这里数值范围的叙述仅起到分别针对  
落入该范围的各分离值的缩写方法的作用，除非另有说明，各分离的值包括  
在说明书中，与单独引用的一样。这里描述的方法可以任何合适的顺序进行，  
除非另有说明或通过上下文明显相反。这里给出的任一和所有实施例或示例  
性语言（如“例如”）的使用仅用于更好地说明本发明而不对本发明的范围施  
加任何限制，除非另有说明。说明书中的语言不应解释为是表示作为实施本  
发明基本的任何不要求保护的元素。

这里描述了本发明的优选实施方案，包括发明人已知的实施本发明的最  
佳方式。在阅读说明书后，那些优选实施方案的各种变化对本领域熟练技术  
人员变得显而易见的。发明人预期本领域熟练技术人员可合适地使用这些变

化，发明人将通过不同于这里描述的具体实施方案的其它方式实施本发明。因此，本发明包括专利法允许的所附权利要求中引用的主题的各种改进和等同物。此外，除非另有说明或与上下文明显相反，在其所有变化中的上述元素的任何组合都包括在本发明中。