



(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 201638221 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104132506

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 02 日

(51)Int. Cl. : *C08L83/00 (2006.01)* *C08K3/34 (2006.01)*
C08K3/36 (2006.01) *C08K3/38 (2006.01)*
C08K3/04 (2006.01) *C08K3/22 (2006.01)*
C08J5/04 (2006.01)

(30)優先權：2014/10/03 美國 62/059,555
 2015/02/20 美國 62/118,864
 2015/09/25 美國 62/232,945

(71)申請人：亞斯朋空氣凝膠公司 (美國) ASPEN AEROGELS, INC. (US)
 美國

(72)發明人：伊凡斯 歐偉 理查 EVANS, OWEN RICHARD (US)；德拉特 凱斯恩 伊莎貝
 斯 DEKRAFFT, KATHRYN ELIZABETH (US)；拉夫羅波羅斯 尼可拉斯 安東
 尼 ZAFIROPOULOS, NICHOLAS ANTHONY (US)；東 威特 DONG, WENTING
 (US)；麥哈希克 大衛 J MIHALCIK, DAVID J (US)；高爾德 喬治 L GOULD,
 GEORGE L (US)；梅林可瓦 艾琳 MELNIKOVA, IRENE (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：57 項 圖式數：2 共 68 頁

(54)名稱

改良的疏水性氣凝膠材料

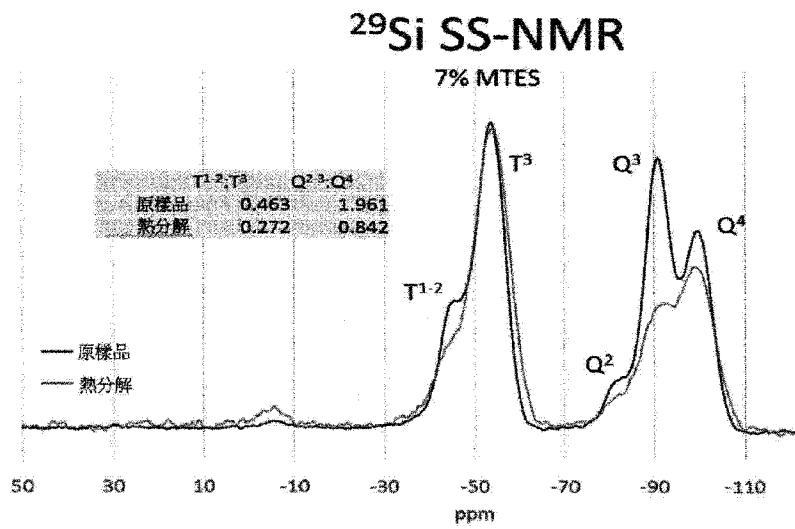
IMPROVED HYDROPHOBIC AEROGEL MATERIALS

(57)摘要

本發明係提供一種氣凝膠組成物，其耐用且易於處理，其在水環境中具有良好性能，且其亦具有良好之燃燒及自熱性質。本發明亦提供一種製備氣凝膠組成物之方法，此氣凝膠組成物耐用且易於處理，其在水環境中具有良好性能，且其亦具有良好之燃燒及自熱性質。本發明進一步提供一種改良氣凝膠組成物之疏水性，吸水率，燃燒熱，或熱分解溫度開端之方法。

The present disclosure provides an aerogel composition which is durable and easy to handle, which has favorable performance in aqueous environments, and which also has favorable combustion and self-heating properties. Also provided is a method of preparing an aerogel composition which is durable and easy to handle, which has favorable performance in aqueous environments, and which has favorable combustion and self-heating properties. Further provided is a method of improving the hydrophobicity, the liquid water uptake, the heat of combustion, or the onset of thermal decomposition temperature of an aerogel composition.

指定代表圖：



第1圖

201638221

發明摘要

※ 申請案號：104/132506

※ 申請日：104.10.2

※ I P C 分類：

C08L83/00(2006.01)
C08K3/34(2006.01)
C08K3/36(2006.01)
C08K3/38(2006.01)
C08K3/04(2006.01)
C08K3/22(2006.01)
C08J5/04(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

改良的疏水性氣凝膠材料

IMPROVED HYDROPHOBIC AEROGEL MATERIALS

【中文】

本發明係提供一種氣凝膠組成物，其耐用且易於處理，其在水環境中具有良好性能，且其亦具有良好之燃燒及自熱性質。本發明亦提供一種製備氣凝膠組成物之方法，此氣凝膠組成物耐用且易於處理，其在水環境中具有良好性能，且其亦具有良好之燃燒及自熱性質。本發明進一步提供一種改良氣凝膠組成物之疏水性，吸水率，燃燒熱，或熱分解溫度開端之方法。

【英文】

The present disclosure provides an aerogel composition which is durable and easy to handle, which has favorable performance in aqueous environments, and which also has favorable combustion and self-heating properties. Also provided is a method of preparing an aerogel composition which is durable and easy to handle, which has favorable performance in aqueous environments, and which has favorable combustion and self-heating properties. Further provided is a method of improving the hydrophobicity, the liquid water uptake, the heat of combustion, or the onset of thermal decomposition temperature of an aerogel composition.

、
、
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式

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】(中文/英文)

改良的疏水性氣凝膠材料

IMPROVED HYDROPHOBIC AEROGEL MATERIALS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種氣凝膠組成物，其耐用且易於處理，且在水環境中具有良好性能，亦具有良好之燃燒及自熱性質。

【先前技術】

【0002】 低密度氣凝膠材料廣泛地被視為係可採用之最佳固體絕緣體。氣凝膠作為絕緣體主要是因為使傳導性(低結構密度導致穿過固體骨架之能量轉移的彎路)，對流(大的孔體積及非常小的孔尺寸導致最小對流)，以及輻射(IR 吸收或散射摻雜劑可輕易地分散遍及氣凝膠基質)達到最小。氣凝膠可使用於廣大的應用範圍，包含：加熱和冷卻絕緣，隔音，介電質，航空，能量貯存和生產，以及過濾。再者，氣凝膠材料顯示許多其他令人關注之聲學，光學，機械，及化學性質，使其可大量地使用於各種絕緣及非絕緣應用。

【發明內容】

【0003】 在一總體方面，本發明可提供一種氣凝膠組成物，其耐用且易於處理，其在水環境中具有良好性能，且其亦具有良好之燃燒及自熱性質。在某些實施例中，本

發明提供一種氣凝膠組成物，其係一種可撓曲，有彈性，且自支撐的強化氣凝膠組成物，其在水環境中具有良好性能，且其亦具有良好之燃燒及自熱性質。

【0004】 在另一總體方面，本發明可提供一種包括二氧化矽為主之骨架之氣凝膠組成物，該二氧化矽為主之骨架包括至少一種疏水性結合矽，該氣凝膠組成物耐用且易於處理，其在水環境中具有良好性能，且其亦具有良好之燃燒及自熱性質。在某些實施例中，此氣凝膠組成物係一種強化氣凝膠組成物。在某些實施例中，此氣凝膠組成物具有約 1wt%至約 30wt%，約 1wt%至約 25wt%，約 1wt%至約 20wt%，約 1wt%至約 15wt%，約 1wt%至約 10wt%，或約 1wt%至約 5wt%之疏水性有機含量。在某些實施例中，二氧化矽氣凝膠組成物可具有約 0.01 至 0.5 之 $T^{1-2} : T^3$ 二氧化矽物種之比值以及約 0.1 至 1.5 之 $Q^{2-3} : Q^4$ 二氧化矽物種之比值。

【0005】 在另一總體方面，本發明可提供一種包括二氧化矽為主之骨架之氣凝膠組成物，其具有下述性質：
a) 0.60g/cm^3 或更小之密度；b) $50\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小之導熱率；
c) 40wt%或更小之吸水率；以及 d) 717cal/g 或更小之燃燒熱。在某些實施例中，氣凝膠組成物具有 300°C 至 700°C 之疏水性有機材料之熱分解溫度發端。在某些實施例中，氣凝膠組成物具有 0.50g/cm^3 或更小， 0.40g/cm^3 或更小， 0.30g/cm^3 或更小， 0.25g/cm^3 或更小，或者 0.20g/cm^3 或更小之密度。在某些實施例中，氣凝膠組成物具有 $45\text{mW/M}\cdot\text{K}$

或更小， $40\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小， $35\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小， $30\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小， $25\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小， $20\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小之導熱率，或者 $5\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 至 $50\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 之導熱率。在某些實施例中，氣凝膠組成物具有 $35\text{wt}\%$ 或更小， $30\text{wt}\%$ 或更小， $25\text{wt}\%$ 或更小， $20\text{wt}\%$ 或更小， $15\text{wt}\%$ 或更小，或者 $10\text{wt}\%$ 或更小之吸水率。在某些實施例中，氣凝膠組成物具有 650cal/g 或更小， 600cal/g 或更小， 550cal/g 或更小， 500cal/g 或更小， 450cal/g 或更小， 400cal/g 或更小之燃燒熱，或者 150cal/g 至 717cal/g 之燃燒熱。在某些實施例中，氣凝膠組成物具有 400°C 或更高， 450°C 或更高， 475°C 或更高， 500°C 或更高， 525°C 或更高， 550°C 或更高， 575°C 或更高， 600°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解溫度發端，或者 400°C 至 700°C 之疏水性有機材料之熱分解溫度發端。在較佳實施例中，氣凝膠組成物具有下述性質：a) 0.40g/cm^3 或更小之密度；b) $40\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小之導熱率；c) $25\text{wt}\%$ 或更小之吸水率；以及 d) 140cal/g 至 600cal/g 之燃燒熱。在某些實施例中，氣凝膠組成物具有 525°C 至 700°C 之熱分解溫度發端。在某些實施例中，氣凝膠組成物為強化氣凝膠組成物，纖維強化氣凝膠組成物，或氣凝膠毛毯組成物。

【0006】 在另一總體方面，本發明可提供一種製備氣凝膠組成物之方法，包括：a) 提供包括二氧化矽凝膠前驅物材料，溶劑，及選擇性觸媒之前驅物溶液；b) 使前驅物溶液中之二氧化矽凝膠前驅物材料轉變成凝膠材料或組成物；c) 自凝膠材料或組成物萃取至少一部份溶劑以獲得

氣凝膠材料或組成物；d)藉由下述一者或兩者將至少一種疏水性結合矽併入氣凝膠材料或組成物中：i)在前驅物溶液中包含至少一種具有至少一種疏水性基團之二氧化矽凝膠前驅物材料，或 ii)使前驅物溶液，凝膠組成物，或氣凝膠組成物曝露於疏水化劑；以及 e)藉由使氣凝膠材料或組成物在 300°C 至 650°C 之溫度曝露於減氧氣氛歷時約 30 秒至約 200 分鐘而熱處理氣凝膠材料或組成物以獲得經處理之氣凝膠材料或組成物。在某些實施例中，此方法進一步包括藉由在前驅物溶液中之二氧化矽凝膠前驅物材料轉變成凝膠組成物之前或期間使強化材料與前驅物溶液組合而將強化材料併入氣凝膠組成物中。在較佳實施例中，強化材料包括纖維強化材料之連續板片。在某些實施例中，氣凝膠材料或組成物之熱處理的溫度曝露限於低於 850°C 之溫度。在某些實施例中，使前驅物溶液中之至少一種凝膠前驅物轉變成凝膠材料的總時間在 30 小時或更短時間之內。在某些實施例中，減氧氣氛包括 0.1 體積%至 5 體積%氧氣。在某些實施例中，將至少一種疏水性結合矽併入氣凝膠材料或組成物中之步驟提供約 1wt%至約 25wt%之氣凝膠組成物中之疏水性有機含量。在較佳實施例中，經處理之氣凝膠材料或組成物具有下述性質：a)0.60g/cm³ 或更小之密度；b)50mW/M*K 或更小之導熱率；c)40wt%或更小之吸水率；d)150cal/g 至 717cal/g 之燃燒熱；以及 e)300°C 至 700°C 之疏水性有機材料之熱分解溫度發端。在某些實施例中，經處理之氣凝膠組成物具有 1wt%至 25wt%，1wt%

至 20wt%，1wt%至 15wt%，或 1wt%至 10wt%之疏水性有機含量。

【0007】 在另一總體方面，本發明可提供一種製備氣凝膠組成物之方法，包括：a)製造包括至少一種疏水性結合矽之氣凝膠組成物；以及 b)使氣凝膠組成物在 300℃至 650℃之溫度曝露於減氧氣氛歷時約 30 秒至約 200 分鐘以獲得經處理之氣凝膠組成物。在一實施例中，氣凝膠組成物包括二氧化矽為主之氣凝膠組成物。在一實施例中，氣凝膠組成物為強化氣凝膠組成物。在某些實施例中，減氧氣氛包括 0.1 體積%至 5 體積%氧氣。在某些實施例中，將至少一種疏水性結合矽併入氣凝膠材料或組成物中之步驟提供約 1wt%至約 25wt%之氣凝膠組成物中之疏水性有機含量。在某些實施例中，相對於處理方法前之氣凝膠材料或組成物，經處理之氣凝膠材料或組成物具有改良之疏水性。在某些實施例中，相對於處理方法前之氣凝膠材料或組成物，經處理之氣凝膠材料或組成物具有較低之吸水率。在某些實施例中，相對於處理方法前之氣凝膠材料或組成物，經處理之氣凝膠材料或組成物具有較低之燃燒熱。在某些實施例中，相對於處理方法前之氣凝膠材料或組成物，經處理之氣凝膠材料或組成物具有較高之熱分解溫度發端。

【圖式簡單說明】

【0008】

第 1 圖為本發明氣凝膠組成物之實例之 ^{29}Si 固態 NMR

圖譜。

第 2 圖為描繪本發明氣凝膠組成物之實例之 TGA/DSC 分析圖。

【實施方式】

【0009】 氣凝膠係一種具有開口之多孔性材料，包括互聯結構之骨架，具有整合在骨架內之孔的相對應網絡，以及主要係包括氣體如空氣之孔之網絡內之間隙相。氣凝膠的特徵在於低密度，高孔隙率，大表面積，及小孔尺寸。氣凝膠與其他多孔性材料的區隔在於其物理及結構性質。

【0010】 在本發明之本文內，"氣凝膠"或"氣凝膠材料"一詞係指一種凝膠，包括互聯結構之骨架，具有整合在骨架內之互聯孔的相對應網絡，以及含有氣體如空氣作為分散之間隙介質；且其特徵在於可歸因於氣凝膠之下述物理和結構性質(依據氮孔隙率測定試驗)：(a)約 2nm 至約 100nm 之平均孔直徑，(b)至少 80%或更大之孔隙率，及(c)約 20m²/g 或更大之表面積。

【0011】 本發明之氣凝膠材料因此包含任何氣凝膠或滿足前段所示之定義要素之其他開口化合物；包含可歸類為乾凝膠，凍凝膠，環境乾燥凝膠，微孔材料等化合物。

【0012】 氣凝膠材料之進一步特徵亦可在於其他物理性質，包含：(d)約 2.0mL/g 或更大，較佳為約 3.0mL/g 或更大之孔體積；(e)約 0.50g/cc 或更小，較佳為約 0.25g/cc 或更小之密度；以及(f)至少 50%之孔體積包括具有 2 至

50nm 之孔直徑的孔，雖然滿足這些其他性質並非作為氣凝膠材料之化合物所需的特徵。

【0013】 在本發明之本文內，"創新加工及萃取技術"一詞係指以對凝膠之骨架結構造成低孔崩塌及低收縮之方式，以氣體如空氣取代濕凝膠材料中之液體間隙相之方法。乾燥技術，如常壓蒸發，經常在被蒸發或移除之間隙相的液氣界面導入強毛細壓力及其他質量轉移限制。因液體蒸發或移除所產生之強毛細力可造成凝膠材料內顯著之孔收縮及骨架崩塌。在液體間隙相萃取期間使用創新加工及萃取技術減少在液體相萃取期間毛細力對凝膠之孔及骨架的負面影響。

【0014】 在某些實施例中，創新加工及萃取技術使用近臨界或超臨界流體，或者近臨界或超臨界條件，自濕凝膠材料萃取液體間隙相。此可藉由在接近或高於液體或液體混合物之臨界點自凝膠移除液體間隙相而達成之。可使用共溶劑及溶劑交換使近臨界或超臨界流體萃取製程最佳化。

【0015】 在某些實施例中，創新加工及萃取技術包含改質凝膠骨架以減少液氣界面之毛細壓力及其他質量轉移限制的不可逆效應。此實施例可包含以疏水化劑，或其他官能化劑處理凝膠骨架，其可使凝膠骨架經得起或自在低於液體間隙相之臨界點進行液體相萃取期間之任何崩塌力復原。

【0016】 在本發明之本文內，"骨架"或"骨架結構"一

詞係指形成凝膠或氣凝膠之固體結構之互聯寡聚物，聚合物或膠體顆粒的網絡。組成骨架結構之聚合物或顆粒通常具有約 100 埃之直徑。然而，本發明之骨架結構亦可包含形成凝膠或氣凝膠內之固體結構之所有直徑大小之互聯寡聚物，聚合物或膠體顆粒的網絡。再者，"二氧化矽為主之氣凝膠"或"二氧化矽為主之骨架"一詞係指其中二氧化矽包括形成凝膠或氣凝膠內之固體骨架結構之寡聚物，聚合物或膠體顆粒之至少 50 重量%之氣凝膠骨架。

【0017】 在本發明之本文內，"氣凝膠組成物"一詞係指包含氣凝膠材料作為複合物之成分之任何複合物材料。氣凝膠組成物的實例包含，但不限於：纖維強化之氣凝膠複合物；包含添加劑元素如遮光劑之氣凝膠複合物；氣凝膠-發泡體複合物；氣凝膠-聚合物複合物；以及將氣凝膠微粒，顆粒，細粒，珠粒，或粉末併入固體或半固體材料，如黏合劑，樹脂，接合劑，發泡體，聚合物，或類似之固體材料中之複合物材料。

【0018】 在本發明之本文內，"單一"一詞係指其中包含在氣凝膠材料或組成物中之大多數(重量計)氣凝膠為單一互聯氣凝膠奈米結構形式之氣凝膠材料。單一氣凝膠材料包含初始形成為具有單一互聯凝膠或氣凝膠奈米結構，但其後續地破裂，斷裂或分塊成非單一氣凝膠奈米結構之氣凝膠材料。單一氣凝膠材料與微粒氣凝膠材料有所差異化。"微粒氣凝膠材料"一詞係指其中包含在氣凝膠材料中之大多數(重量計)氣凝膠為微粒，顆粒，細粒，珠粒，或

粉末形式之氣凝膠材料，其可組合或壓縮在一起但其在個別顆粒間缺乏互聯氣凝膠奈米結構。

【0019】 在本發明之本文內，"強化之氣凝膠組成物"一詞係指在氣凝膠材料內包括強化相(其非為氣凝膠骨架之一部份)之氣凝膠組成物。強化相可為對氣凝膠材料提供增加之撓曲性，彈性，貼合性或結構安定性之任何材料。眾所周知之強化材料的實例包含，但不限於：開口發泡體強化材料，閉口發泡體強化材料，開口膜材，蜂巢強化材料，聚合物強化材料，及纖維強化材料如離散纖維，織物材料，非織物材料，棉絮，網織物，墊席，及氈製品。此外，纖維為主之強化可與一種或多種其他強化材料組合，且可定向連續地貫穿或在組成物之限制較佳部份。

【0020】 在本發明之本文內，"纖維強化之氣凝膠組成物"一詞係指包括纖維強化材料作為強化相之強化氣凝膠組成物。纖維強化材料的實例包含，但不限於：離散纖維，織物材料，非織物材料，棉絮，網織物，墊席，氈製品，或其組合。纖維強化材料可包括許多材料，包含，但不限於：聚酯，聚對苯二甲酸烯烴酯，聚萘二甲酸(乙二)酯，聚碳酸酯(例如螺縈，尼龍)，棉，(例如 DuPont 出品之萊卡)，碳(例如石墨)，聚丙烯腈(PAN)，氧化之 PAN，未碳化熱處理之 PAN(如那些以 SGL 碳出品者)，玻璃纖維為主之材料(如 S-玻璃，901 玻璃，902 玻璃，475 玻璃，E-玻璃)，二氧化矽為主之纖維如石英(例如 Saint-Gobain 出品之 Quaetzel)，Q-氈製品(Johns Manville 出品)，Saffil(Saffil

出品)，Durablanket(Unifrax 出品)及其他二氧化矽纖維，Duraback(Carborundum 出品)，聚芳醯胺纖維如 Kevlar，Nomex，Sontera(全部由 DuPont 出品)，Conex(Taijin 出品)，聚烯烴如 Tyvek(DuPont 出品)，Dyneema(DSM 出品)，Spectra(Honeywell 出品)，其他聚丙烯纖維如 Typar，Xavan(兩者皆由 DuPont 出品)，氟聚合物如具有商品名如特氟隆(Teflon)之聚四氟乙烯(PTFE)(DuPont 出品)，Goretex(W.L.GORE 出品)，碳化矽纖維如 Nicalon(COI Ceramics 出品)，陶瓷纖維如 Nextel(3M 出品)，丙烯酸聚合物，羊毛，絲綢，麻，皮革，麂皮之纖維，PBO-Zylon 纖維(Tyobo 出品)，液晶材料如 Vectan(Hoechst 出品)，Cambrelle 纖維(DuPont 出品)，聚胺酯，聚醯胺，羊毛纖維，硼，鋁，鐵，不銹鋼纖維及其他熱塑性塑料如 PEEK，PES，PEI，PEK，PPS。

【0021】 在本發明之本文內，"氣凝膠毛毯"或"氣凝膠毛毯組成物"一詞係指以強化材料之連續板片予以強化之氣凝膠組成物。氣凝膠毛毯組成物與以非連續纖維或發泡體網絡，如纖維材料之分離結塊或叢塊予以強化之其他強化氣凝膠組成物有所差異化。氣凝膠毛毯組成物特別可使用於需要撓曲性之應用，此乃由於其具有高度配合性而可如毯子般使用於覆蓋簡單或複雜幾何結構的表面，同時亦可保有氣凝膠之優異隔熱性質之故。氣凝膠毛毯組成物及類似之纖維強化氣凝膠組成物見述於公開之美國專利申請案第 2002/0094426 號(段落 12-16，25-27，38-58，60-88)，

其依據個別引用之章節及段落併入本文列為參考。

【0022】 在本發明之本文內，"濕凝膠"一詞係指其中互聯孔網絡內之移動間隙相主要包括液相如傳統溶劑，液化氣體如液態二氧化碳，或其組合之凝膠。氣凝膠通常需要初始製造濕凝膠，接著創新加工及萃取而以空氣取代凝膠中之移動間隙相。濕凝膠的實例包含，但不限於：醇凝膠，水凝膠，酮凝膠，碳凝膠，及本領域中已知之任何其他濕凝膠。

【0023】 在本發明之本文內，"添加劑"或"添加劑元素"一詞係指可在氣凝膠製造之前、期間、或之後添加至氣凝膠組成物之材料。可添加添加劑以改變或改良氣凝膠所要之性質，或者抵消氣凝膠非所要之性質。添加劑通常係在凝膠化之前或期間添加至氣凝膠材料。添加劑的實例包含，但不限於：微纖維，填充劑，強化劑，安定劑，增稠劑，彈性化合物，遮光劑，著色或染色化合物，輻射吸收化合物，輻射反射化合物，腐蝕抑制劑，導熱成分，相改變材料，pH 值調節劑，氧化還原調節劑，HCN 緩和劑，廢氣緩和劑，導電化合物，介電化合物，磁性化合物，雷達阻擋成分，硬化劑，抗收縮劑，及本領域中已知之其他氣凝膠添加劑。添加劑之其他實例包含防煙劑及滅火劑。公開之美國專利申請案第 20070272902A1 號(段落[0008]及[0010]-[0039])包含防煙劑及滅火劑之教示，依據個別引用之段落併入本文列為參考。

【0024】 在本發明之本文內，"可撓曲"或"撓曲性"一

詞係指氣凝膠材料或組成物可被彎曲或撓曲無宏觀失效之性能。本發明之氣凝膠組成物較佳能夠彎曲至少 5° ，至少 25° ，至少 45° ，至少 65° ，或至少 85° 無宏觀失效；及/或具有小於 4 呎，小於 2 呎，小於 1 呎，小於 6 吋，小於 3 吋，小於 2 吋，小於 1 吋，小於 $1/2$ 吋之彎曲半徑無宏觀失效。同樣地，"高度可撓曲"或"高度撓曲性"一詞係指氣凝膠材料或組成物能夠彎曲至至少 90° 及/或具有小於 $1/2$ 吋之彎曲半徑無宏觀失效。再者，"分類之可撓曲"及"分類為可撓曲"一詞係指依據 ASTM 分類標準 C1101 (ASTM 國際，West Conshohocken, PA) 分類為可撓曲之氣凝膠材料或組成物。

【0025】 本發明之氣凝膠材料或組成物可為可撓曲，高度可撓曲及/或分類之可撓曲。本發明之氣凝膠材料或組成物亦可為可懸垂。在本發明之本文內，"可懸垂"或"懸垂性"一詞係指氣凝膠材料或組成物可被彎曲或撓曲至 90° 或更大及約 4 吋或更小之彎曲半徑無宏觀失效之性能。本發明之氣凝膠材料或組成物較佳可撓曲使得組成物為非剛性而可應用於及配合於三維表面或物件，或者預形成為各式各樣的形狀及構型以簡化安裝或應用。

【0026】 在本發明之本文內，"有彈性"或"彈性"一詞係指氣凝膠材料或組成物在經由壓縮，撓曲，或彎曲後至少部份回復至原始形式或尺度之性能。彈性可為完全或部份，且其可以回復百分率表示之。本發明之氣凝膠材料或組成物較佳具有形變後超過 25%，超過 50%，超過 60%，超過 70%，超過 75%，超過 80%，超過 85%，超過 90%，

或超過 95%回復至原始形式或尺度之彈性。同樣地，"分類之彈性"及"分類為彈性"一詞係指依據 ASTM 分類標準 C1101(ASTM 國際，West Conshohocken，PA)分類為彈性之本發明之氣凝膠材料或組成物。

【0027】 在本發明之本文內，"自支撐"一詞係指氣凝膠材料或組成物主要基於氣凝膠之物理性質及氣凝膠組成物中之任何強化相而為可撓曲及/或有彈性之性能。本發明之自支撐氣凝膠材料或組成物與其他氣凝膠材料，如塗料(其仰賴底下之基材對材料提供撓曲性及/或彈性)有所差異化。

【0028】 在本發明之本文內，"收縮率"一詞係指：1) 乾燥之氣凝膠材料或組成物，或類似氣凝膠之材料或組成物之所測得之最終密度，與從溶膠凝膠前驅物溶液之固含量計算之目標密度間之差異，相對於 2)從溶膠凝膠前驅物溶液之固含量計算之目標密度的比率。收縮率可藉由下式計算之：收縮率= $[\text{最終密度}(\text{g}/\text{cm}^3)-\text{目標密度}(\text{g}/\text{cm}^3)]/[\text{目標密度}(\text{g}/\text{cm}^3)]$ 。本發明之氣凝膠材料的收縮率較佳為 50%或更小，25%或更小，10%或更小，8%或更小，6%或更小，5%或更小，4%或更小，3%或更小，2%或更小，1%或更小，0.1%或更小，約 0.01%或更小，或在這些值之任兩者間之範圍。

【0029】 在本發明之本文內，"導熱率"或"TC"一詞係指材料或組成物在兩表面間溫度差異下，在材料或組成物之任一側的兩表面間轉移熱之性能的量度。導熱率特定地

測量為每單位時間及每單位表面積轉移之熱能，除以溫度差異。其通常係以 SI 制單位 $\text{mW/m}^2\text{K}$ (每米²*絕對溫度/毫瓦) 記錄之。材料之導熱率可藉由本領域中已知之方法測定之，包含，但不限於：藉由熱流計裝置之穩態熱傳送性質測試法 (ASTM C518, ASTM 國際, West Conshohocken, PA)；藉由防護型加熱板裝置之穩態熱通量測量及熱傳送性質測試法 (ASTM C177, ASTM 國際, West Conshohocken, PA)；管道絕緣之穩態熱轉移性質測試法 (ASTM C335, ASTM 國際, West Conshohocken, PA)；薄加熱器導熱率測試 (ASTM C1114, ASTM 國際, West Conshohocken, PA)；藉由防護型加熱板裝置及熱流計方法測定耐熱性 (EN12667, British Standards institution, 英國)；或穩態耐熱性及相關性質之測定-防護型加熱板裝置 (ISO8203, International Organization for Standardization, 瑞士)。在本發明之本文內，依據 ASTM C177 或 ASTM C518 標準，在約 37.5°C 之溫度及約 2psi 之壓縮取得導熱率測量，除非另有說明。本發明之氣凝膠材料或組成物具有約 50mW/mK 或更小，約 40mW/mK 或更小，約 30mW/mK 或更小，約 25mW/mK 或更小，約 20mW/mK 或更小，約 18mW/mK 或更小，約 16mW/mK 或更小，約 14mW/mK 或更小，約 12mW/mK 或更小，約 10mW/mK 或更小，約 5mW/mK 或更小，或在這些值之任兩者間之範圍之導熱率。

【0030】 在本發明之本文內，"密度"一詞係指氣凝膠材料或組成物之每單位體積之質量量度。"密度"一詞通常

係指氣凝膠材料之實際密度，以及氣凝膠組成物之整體密度。密度通常係以 kg/m^3 或 g/cc 記錄之。氣凝膠材料或組成物之密度可藉由本領域中已知之方法測定之，包含，但不限於：預形成之塊狀及板狀隔熱之尺度及密度的標準測試法 (ASTM C303, ASTM 國際, West Conshohocken, PA)；毛氈或棉絮隔熱之厚度及密度的標準測試法 (ASTM C167, ASTM 國際, West Conshohocken, PA)；或預形成之管道絕緣之表觀密度之測定 (ISO18098, International Organization for Standardization, 瑞士)。在本發明之本文內，依據 ASTM C167 標準，取得密度測量，除非另有說明。本發明之氣凝膠材料或組成物較佳具有約 0.60g/cc 或更小，約 0.50g/cc 或更小，約 0.40g/cc 或更小，約 0.30g/cc 或更小，約 0.25g/cc 或更小，約 0.20g/cc 或更小，約 0.18g/cc 或更小，約 0.16g/cc 或更小，約 0.14g/cc 或更小，約 0.12g/cc 或更小，約 0.10g/cc 或更小，約 0.05g/cc 或更小，約 0.01g/cc 或更小，或在這些值之任兩者間之範圍之密度。

【0031】 在本發明之本文內，"疏水性"一詞係指氣凝膠材料或組成物排斥水之性能量度。

【0032】 氣凝膠材料或組成物之疏水性可以吸水率表示之。在本發明之本文內，"吸水率"一詞係指氣凝膠材料或組成物吸收或保留水之潛能量度。吸水率可以當在某些測量條件下曝露於水時氣凝膠材料或組成物吸收或保留水之百分率(重量計或體積計)表示之。氣凝膠材料或組成物之吸水率可藉由技藝中已知之方法測定之，包含，但不

限於：測量纖維玻璃絕緣之保水(排水性)特性的標準測試法(ASTM C1511，ASTM 國際，West Conshohocken，PA)；藉由浸泡隔熱材料之水吸收的標準測試法(ASTM C1763，ASTM 國際，West Conshohocken，PA)；建築應用之隔熱產品：藉由部份浸泡之短期水吸收之測量(EN1609，British Standards institution，英國)。在本發明之本文內，依據 ASTM C1511 標準，在常壓及常溫下，取得吸水率測量，除非另有說明。本發明之氣凝膠材料或組成物較佳可具有約 100wt%或更小，約 80wt%或更小，約 60wt%或更小，約 50wt%或更小，約 40wt%或更小，約 30wt%或更小，約 20wt%或更小，約 15wt%或更小，約 10wt%或更小，約 8wt%或更小，約 3wt%或更小，約 2wt%或更小，約 1wt%或更小，約 0.1wt%或更小，或在這些值之任兩者間之範圍之依據 ASTM C1511 標準之吸水率。本發明之氣凝膠材料或組成物可具有約 100wt%或更小，約 80wt%或更小，約 60wt%或更小，約 50wt%或更小，約 40wt%或更小，約 30wt%或更小，約 20wt%或更小，約 15wt%或更小，約 10wt%或更小，約 8wt%或更小，約 3wt%或更小，約 2wt%或更小，約 1wt%或更小，約 0.1wt%或更小，或在這些值之任兩者間之範圍之依據 ASTM C1763 之吸水率。具有相對於另一氣凝膠材料或組成物之改良之吸水率之氣凝膠材料或組成物會具有比參考之氣凝膠材料或組成物更低之吸水率百分率。

【0033】 氣凝膠材料或組成物之疏水性可以吸水蒸氣率表示之。在本發明之本文內，"吸水蒸氣率"一詞係指

氣凝膠材料或組成物吸收或保留水之潛能量度。吸水率可以當在某些測量條件下曝露於水蒸氣時氣凝膠材料或組成物吸收或保留水蒸氣之百分率(重量計)表示之。氣凝膠材料或組成物之吸水蒸氣率可藉由本領域中已知之方法測定之，包含，但不限於：測量表面未加工礦物纖維絕緣之水蒸氣吸收的標準測試法(ASTM C1104，ASTM 國際，West Conshohocken，PA)。在本發明之本文內，依據 ASTM C1104 標準，在常壓及常溫下，取得吸水蒸氣率測量，除非另有說明。本發明之氣凝膠材料或組成物較佳可具有約 50wt% 或更小，約 40wt% 或更小，約 30wt% 或更小，約 20wt% 或更小，約 15wt% 或更小，約 10wt% 或更小，約 8wt% 或更小，約 3wt% 或更小，約 2wt% 或更小，約 1wt% 或更小，約 0.1wt% 或更小，或在這些值之任兩者間之範圍之吸水蒸氣率。具有相對於另一氣凝膠材料或組成物之改良之吸水蒸氣率之氣凝膠材料或組成物會具有比參考之氣凝膠材料或組成物更低之吸水蒸氣率/保水蒸氣率百分率。

【0034】 氣凝膠材料或組成物之疏水性可藉由測量在與材料表面之界面之水滴的平衡接觸角表示之。本發明之氣凝膠材料或組成物可具有約 90° 或更大，約 120° 或更大，約 130° 或更大，約 140° 或更大，約 150° 或更大，約 160° 或更大，約 170° 或更大，約 175° 或更大，或在這些值之任兩者間之範圍之水接觸角。

【0035】 在本發明之本文內，"燃燒熱"或"HOC(heat of combustion)"一詞係指燃燒氣凝膠材料或組成物所釋放

之熱能量的量度。燃燒熱通常係以每公克氣凝膠材料或組成物所釋放之熱能之卡(cal/g)，或每公斤氣凝膠材料或組成物所釋放之熱能之兆焦耳(MJ/kg)記錄之。氣凝膠材料或組成物之燃燒熱可藉由本領域中已知之方法測定之，包含，但不限於：產品之火測試反應-測量燃燒總熱量(產熱值) (ISO1716，International Organization for Standardization，瑞士)。在本發明之本文內，依據可比於ISO1716標準之條件取得燃燒熱測量，除非另有說明。本發明之氣凝膠材料或組成物較佳可具有約 750cal/g 或更小，約 717cal/g 或更小，約 700cal/g 或更小，約 650cal/g 或更小，約 600cal/g 或更小，約 575cal/g 或更小，約 550cal/g 或更小，約 500cal/g 或更小，約 450cal/g 或更小，約 400cal/g 或更小，約 350cal/g 或更小，約 300cal/g 或更小，約 250cal/g 或更小，約 200cal/g 或更小，約 150cal/g 或更小，約 100cal/g 或更小，約 50cal/g 或更小，約 25cal/g 或更小，約 10cal/g 或更小，或在這些值之任兩者間之範圍之燃燒熱。具有相對於另一氣凝膠組成物之改良之燃燒熱之氣凝膠組成物會具有比參考之氣凝膠組成物更低之燃燒熱值。

【0036】 在本發明之本文內，"疏水性有機材料之熱分解發端"，"熱分解發端"及"Td"一詞係指在來自出現在材料或組成物內之疏水性有機材料分解之快速放熱反應之環境的最低溫度量度。材料或組成物之熱分解發端可使用熱重量分析(TGA)測量之。材料的 TGA 曲線係描繪當其曝露於增加之周圍溫度時材料的重量損失(%質量)。材料之熱分

解發端相關於 TGA 曲線之下述切線的交點：與 TGA 曲線之底線相切之線，及與相關於疏水性有機材料分解之快速分解事件期間最大斜率點之 TGA 曲線相切之線。在本發明之本文內，疏水性有機材料之熱分解發端的測量係使用如本段落所提供之 TGA 分析取得之，除非另有說明。

【0037】 材料之熱分解發端亦可使用差示掃描熱量測定(DSC)分析測量之。材料的 DSC 曲線係描繪當其曝露於逐漸增加之周圍溫度時材料所釋放之熱能(mW/mg)。材料之熱分解溫度發端可相關於 DSC 曲線，其中 Δ mW/mg(熱能輸出之改變)最大地增加，因此表示來自氣凝膠材料之放熱之熱產出。在本發明之本文內，使用 DSC 之熱分解發端的測量係使用 20°C/min 或更小之溫度升降速率取得之，除非另有說明。

【0038】 本發明之氣凝膠材料或組成物較佳具有約 100°C 或更大，約 150°C 或更大，約 200°C 或更大，約 250°C 或更大，約 300°C 或更大，約 350°C 或更大，約 400°C 或更大，約 450°C 或更大，約 500°C 或更大，約 550°C 或更大，約 600°C 或更大，約 650°C 或更大，約 700°C 或更大，約 750°C 或更大，約 800°C 或更大，或在這些值之任兩者間之範圍之熱分解發端。具有相對於另一氣凝膠材料或組成物之改良之熱分解發端之氣凝膠材料或組成物會具有比參考之氣凝膠材料或組成物更高之熱分解溫度發端。

【0039】 在本發明之本文內，"自熱溫度"一詞係指在絕緣系統，如包括氣凝膠材料或組成物之絕緣系統內在特

定測量條件下出現放熱反應之環境熱之最低溫度的量度。在本發明之本文內，絕緣系統之自熱溫度的測量係依據下述程序測量之，除非另有說明：a)提供在各側具有 20mm 尺度之幾何立方體之絕緣系統；b)在絕緣系統的中心放置熱電偶測量裝置；以及 c)使絕緣系統曝露於一系列增加之溫度直至自熱放熱事件發生，其係以顯著足以表示絕緣系統內之自熱放熱事件之量由超過試樣之外部曝露溫度之熱電偶測量裝置之溫度表示之。

【0040】 本發明之氣凝膠材料或組成物較佳具有約 100°C 或更高，約 150°C 或更高，約 200°C 或更高，約 250°C 或更高，約 300°C 或更高，約 350°C 或更高，約 400°C 或更高，約 450°C 或更高，約 500°C 或更高，約 550°C 或更高，約 600°C 或更高，約 650°C 或更高，約 700°C 或更高，約 750°C 或更高，約 800°C 或更高，或在這些值之任兩者間之範圍之自熱溫度。具有相對於另一氣凝膠材料或組成物之改良之自熱溫度之氣凝膠材料或組成物會具有比參考之氣凝膠材料或組成物更高之自熱溫度。

【0041】 氣凝膠描繪成如最常包括互聯之寡聚物，聚合物或膠體顆粒之互聯結構之骨架。氣凝膠骨架可由許多前驅物材料製成，包含：無機前驅物材料(如使用於製造二氧化矽為主之氣凝膠之前驅物)；有機前驅物材料(如使用於製造碳為主之氣凝膠之前驅物)；混合之無機/有機前驅物材料；及其組合。在本發明之本文內，"混成氣凝膠"一詞係指由兩種或更多種不同凝膠前驅物之組合所製造之

氣凝膠。

【0042】 無機氣凝膠通常係由金屬氧化物或金屬烷氧化物材料所形成。金屬氧化物或金屬烷氧化物材料可為基於可形成氧化物之任何金屬的氧化物或烷氧化物者。該種金屬包含，但不限於：矽，鋁，鈦，鋯，鉛，釷，釷，鈾，鈾等。無機二氧化矽氣凝膠係經由二氧化矽為主之烷氧化物(如四乙氧基矽烷)之水解及縮合，或者經由矽酸或水玻璃之凝膠化予以傳統地製造之。二氧化矽為主之氣凝膠合成之其他相關之無機前驅物材料包含，但不限於：金屬矽酸鹽如矽酸鈉或矽酸鉀，烷氧基矽烷，部份水解之烷氧基矽烷，四乙氧基矽烷(TEOS)，部份水解之 TEOS，TEOS 之縮合聚合物，四甲氧基矽烷(TMOS)，部份水解之 TMOS，TMOS 之縮合聚合物，四正丙氧基矽烷，部份水解及/或四正丙氧基矽烷之縮合聚合物，聚矽酸乙酯，部份水解之聚矽酸乙酯，單烷基烷氧基矽烷，雙-三烷氧基烷基或芳基矽烷，多面體倍半矽氧烷，或其組合。

【0043】 在本發明之某些實施例中，預水解之 TEOS，如 Silbond H-5(SBH5，Silbond 公司)，其係以約 1.9-2 之水/二氧化矽比值予以水解，可以市面購得者使用之或可在併入凝膠化製程之前予以進一步水解使用之。部份水解之 TEOS 或 TMOS，如聚矽酸乙酯(Silbond 40)或聚矽酸甲酯亦可以市面購得者使用之或可在併入凝膠化製程之前予以進一步水解使用之。

【0044】 無機氣凝膠亦可包含包括至少一種疏水性

基團之凝膠前驅物，如烷基金屬烷氧化物，環烷基金屬烷氧化物，及芳基金屬烷氧化物，其可賦予或改良凝膠之某些性質如安定性及疏水性。無機二氧化矽氣凝膠可特定地包含疏水性前驅物如烷基矽烷或芳基矽烷。疏水性凝膠前驅物可使用作為主要的前驅物材料以形成凝膠材料之骨架。然而，疏水性凝膠前驅物更通常係作為與形成濕成氣凝膠之簡單金屬烷氧化物組合之共前驅物。二氧化矽為主之氣凝膠合成之疏水性無機前驅物材料包含，但不限於：三甲基甲氧基矽烷[TMS]，二甲基二甲氧基矽烷[DMS]，甲基三甲氧基矽烷[MTMS]，三甲基乙氧基矽烷，二甲基二乙氧基矽烷[DMDS]，甲基三乙氧基矽烷[MTES]，乙基三乙氧基矽烷[ETES]，二乙基二乙氧基矽烷，乙基三乙氧基矽烷，丙基三甲氧基矽烷，丙基三乙氧基矽烷，苯基三甲氧基矽烷，苯基三乙氧基矽烷[PhTES]，六甲基二矽氮烷及六乙基二矽氮烷等。

【0045】 氣凝膠可被處理以賦予或改良疏水性。疏水性處理可在液相萃取之前施加予溶膠凝膠溶液，濕凝膠，或在液相萃取後施加予氣凝膠。疏水性處理特別常用在金屬氧化物氣凝膠，如二氧化矽氣凝膠的製造。凝膠之疏水性處理的實例在下文詳述，特別是在處理二氧化矽濕凝膠之文中。然而，本文所提供之特定實例及說明並非意欲將本發明之範圍侷限於任何特定種類之疏水性處理程序或氣凝膠基材。本發明可包含本領域中已知之任何凝膠或氣凝膠，以及氣凝膠(濕凝膠形式或乾燥之氣凝膠形式)之

疏水性處理的相關方法。

【0046】 疏水性處理係藉由使凝膠上之羥基部份，如存在於二氧化矽凝膠之骨架上之矽烷醇基(Si-OH)，與疏水化劑之官能基反應而進行之。所得之反應使矽烷醇基與疏水化劑轉化成二氧化矽凝膠之骨架上之疏水性基團。疏水化劑化合物與凝膠上之羥基可依據下述反應予以反應： $R_NMX_{4-N}(\text{疏水化劑}) + MOH(\text{矽烷醇}) \rightarrow MOMR_N(\text{疏水性基團}) + HX$ 。疏水性處理可發生在二氧化矽凝膠之外部大表面上，以及凝膠之多孔網絡內之內孔表面上兩者。

【0047】 凝膠可浸泡在疏水化劑與其中可溶疏水化劑之選擇性疏水性處理溶劑之混合物中，且其亦可與濕凝膠中之凝膠溶劑混溶。可使用廣大範圍之疏水性處理溶劑，包含溶劑如甲醇，乙醇，異丙醇，二甲苯，甲苯，苯，二甲基甲醯胺，及己烷。液體或氣體形式之疏水化劑亦可與凝膠直接地接觸以賦予疏水性。

【0048】 疏水性處理製程可包含混合或攪拌以幫助疏水化劑滲透濕凝膠。疏水性處理製程亦可包含改變其他條件如溫度及 pH 值以進一步強化或最佳化處理反應。反應完成後，沖洗濕凝膠以移除未反應之化合物及反應副產物。

【0049】 氣凝膠之疏水性處理之疏水化劑通常為式： R_NMX_{4-N} 之化合物；式中 M 為金屬；R 為疏水性基團如 CH_3 ， CH_2CH_3 ， C_6H_6 ，或類似之疏水性烷基，環烷基，或芳基部份；以及 X 為鹵素，通常為 Cl。疏水化劑的特定

實例包含，但不限於：三甲基氯矽烷[TMCS]，三乙基氯矽烷[TECS]，三苯基氯矽烷[TPCS]，二甲基氯矽烷[DMCS]，二甲基二氯矽烷[DMDCS]等。疏水化劑亦可具有式： $Y(R_3M)_2$ ；式中 M 為金屬；Y 為橋接基團如 NH 或 O；及 R 為疏水性基團如 CH_3 ， CH_2CH_3 ， C_6H_5 ，或類似之疏水性烷基，環烷基，或芳基部份。該種疏水化劑的特定實例包含，但不限於：六甲基二矽氮烷[HMDZ]及六甲基二矽氧烷[HMDSO]。疏水化劑可進一步包含式： R_NMV_{4-N} 之化合物，式中 V 為鹵素以外之反應性或離去基團。該種疏水化劑的特定實例包含，但不限於：乙烯基三乙氧基矽烷及乙烯基三甲氧基矽烷。

【0050】 在本發明之本文內，"疏水性結合矽"一詞係指包括共價地鍵結於矽原子之至少一種疏水性基團之凝膠或氣凝膠之骨架內之矽原子。疏水性結合矽的實例包含，但不限於由包括至少一種疏水性基團(如 MTES 或 DMDS)之凝膠前驅物所形成之凝膠骨架內之二氧化矽基團中之矽原子。疏水性結合矽亦可包含，但不限於藉由將其他疏水性基團併入組成物中而賦予或改良疏水性之以疏水化劑予以處理之在凝膠骨架中或凝膠表面上之矽原子。本發明之疏水性基團包含，但不限於甲基，乙基，丙基，異丙基，丁基，異丁基，第三丁基，辛基，苯基，或者本領域中已知之其他取代或未取代之疏水性有機基團。在本發明之本文內，"疏水性基團"，"疏水性有機材料"，及"疏水性有機含量"一詞係特定地排除有機溶劑與矽烷醇基團間之反應

產物之凝膠材料骨架上之可輕易地水解之有機結合矽烷氧基。

【0051】 在本發明之本文內，"脂肪族疏水性基團"，"脂肪族疏水性有機材料"，及"脂肪族疏水性有機含量"一詞係指限於脂肪族烴之疏水性結合矽上之疏水性基團，包含，但不限於可為飽和或未飽和之含有 1-40 個碳原子之烴部份(但非芳香族)，其可包含直鏈，支鏈，環狀部份(包含稠合，橋接，及螺-稠合多環)，或其組合，如烷基，烯基，炔基，(環烷基)烷基，(環烯基)烷基，或(環烷基)烯基部份，及雜-脂肪族部份(其中以選自由氧，硫，氮，及磷所組成群組之一個或多個原子獨立地取代一個或多個碳原子)。在本發明之某些實施例中，氣凝膠組成物中之至少 50%疏水性有機材料包括脂肪族疏水性基團。

【0052】 可使用 NMR 圖譜，如 CP/MAS²⁹Si 固態 NMR 分析含於氣凝膠中之疏水性結合矽的量。氣凝膠之 NMR 分析可定出特徵及相對定量：M-型疏水性結合矽(單官能二氧化矽，如 TMS 衍生物)；D-型疏水性結合矽(雙官能二氧化矽，如 DMDS 衍生物)；T-型疏水性結合矽(三官能二氧化矽，如 MTES 衍生物)；及 Q-型疏水性結合矽(四官能二氧化矽，如 TEOS 衍生物)。NMR 分析亦可藉由使疏水性結合矽之特定類型分類成次-類型(如 T-型疏水性結合矽分類成 T¹物種，T²物種，及 T³物種)而使用於分析含於氣凝膠中之疏水性結合矽的鍵結化學。關於二氧化矽材料之 NMR 分析的特定細節見於 Geppi 等人之論文"研究有機/無機多

成分材料之固態 NMR 應用"，特定地第 7-9 頁(Appl. Spec. Rev.(2008), 44-1：1-89)，其依據特定引用之頁數併入本文列為參考。

【0053】 CP/MAS²⁹SiNMR 分析中之疏水性結合矽的特徵可基於下述化學位移波峰：M¹(30 至 10ppm)；D¹(10 至 -10ppm)，D²(-10 至 -20ppm)；T¹(-30 至 -40ppm)，T²(-40 至 -50ppm)，T³(-50 至 -70ppm)；Q²(-70 至 -85ppm)，Q³(-85 至 -95ppm)，Q⁴(-95 至 -110ppm)。這些化學位移波峰係約略且示例，非意欲侷限或定義。可歸因於材料內之各種矽物種之精確化學位移波峰可視材料之特定化學成分而定，且通常可經由本領域中例行之實驗及分析予以解碼。

【0054】 本發明之氣凝膠材料可具有約 0.01 至約 0.5，約 0.01 至約 0.3，或約 0.1 至約 0.3 之 T¹⁺²：T³ 之比值。T¹⁺²：T³ 之比值表示 T¹ 與 T² 物種之組合相對於 T³ 物種之比值。T¹，T² 及 T³ 的量可藉由分別地與 ²⁹Si NMR 分析中之如前所定義之 T¹ 物種，T² 物種或 T³ 物種相關之個別化學位移波峰的積分予以定量。本發明之氣凝膠材料可具有約 0.1 至 2.5，約 0.1 至 2.0，約 0.1 至 1.5，約 0.1 至 1.0，或約 0.5 至 1.0 之 Q²⁺³：Q⁴ 之比值。Q²⁺³：Q⁴ 之比值表示 Q² 與 Q³ 物種之組合相對於 Q⁴ 物種之比值。Q²，Q³ 及 Q⁴ 的量可藉由分別地與 ²⁹Si NMR 分析中之如前所定義之 Q² 物種，Q³ 物種或 Q⁴ 物種相關之個別化學位移波峰的積分予以定量。

【0055】 在本發明之本文內，"疏水性有機含量"一詞係指結合於氣凝膠材料或組成物之骨架之疏水性有機材料

的量。氣凝膠材料或組成物之疏水性有機含量可以氣凝膠骨架上之疏水性有機材料的量相對於氣凝膠材料或組成物之材料總量的重量百分率表示之。疏水性有機含量可藉由本領域中眾所周知者基於使用於製造氣凝膠材料或組成物之材料的本質及相對濃度予以計算之。疏水性有機含量亦可使用熱重量分析(TGA)在惰性氣氛中測量之。更明確地說，氣凝膠中之疏水性有機材料的百分率可相關於當在TGA分析期間施加燃燒熱溫度，在TGA分析期間調整濕氣損失，殘留溶劑損失，及可輕易水解之烷氧基損失下之氣凝膠材料或組成物之重量損失的百分率。

【0056】 本發明之氣凝膠材料或組成物可具有50wt%或更小，40wt%或更小，30wt%或更小，25wt%或更小，20wt%或更小，15wt%或更小，10wt%或更小，8wt%或更小，6wt%或更小，5wt%或更小，4wt%或更小，3wt%或更小，2wt%或更小，1wt%或更小，或在這些值之任兩者間之範圍之疏水性有機含量。

【0057】 "燃料含量"一詞係指氣凝膠材料或組成物中之可燃燒材料的總量，其可相關於當在TGA或TG-DSC分析期間施加燃燒熱溫度，在調整濕氣損失下之氣凝膠材料或組成物之重量損失的總百分率。氣凝膠材料或組成物之燃料含量可包含疏水性有機含量，以及其他可燃燒材料如殘留之醇類溶劑，填充劑材料，強化材料，及可輕易水解之烷氧基。

【0058】 有機氣凝膠通常係由碳為主之聚合物前驅

物形成之。該種聚合物材料包含，但不限於：間苯二酚醛(RF)，聚醯亞胺，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，丙烯酸酯寡聚物，聚環氧烷，聚胺酯，聚酚，聚丁二烷，端三烷氧基甲矽烷基聚二甲基矽氧烷，聚苯乙烯，聚丙烯腈，聚糠醛，三聚氰胺甲醛，甲酚甲醛，酚糠醛，聚醚，聚醇，聚異氰酸酯，聚羥基苯，聚乙基醇二醛，聚三聚氰酸酯，聚丙烯醯胺，各種環氧化物，瓊膠，瓊膠糖，幾丁聚醣，及其組合。舉一實例，有機 RF 氣凝膠通常係由間苯二酚或三聚氰胺與甲醛在鹼性條件下之溶膠凝膠聚合反應製造之。

【0059】 有機/無機混合氣凝膠主要包括有機矽氧烷薄膜(有機地改質之二氧化矽)氣凝膠。這些有機矽氧烷薄膜材料包含共價地鍵結於二氧化矽網絡之有機成分。有機矽氧烷薄膜通常係經由有機地改質之矽烷， $R-Si(OX)_3$ ，與傳統烷氧化物前驅物， $Y(OX)_4$ ，的水解與縮合形成之。這些式中，X 可代表，例如， CH_3 ， C_2H_5 ， C_3H_7 ， C_4H_9 ；Y 可代表，例如，Si，Ti，Zr，或 Al；以及 R 可為任何有機片段如甲基，乙基，丙基，丁基，異丙基，甲基丙烯酸酯，丙烯酸酯，乙烯基，環氧化物等。有機矽氧烷薄膜氣凝膠中之有機成分亦可分散遍及二氧化矽網絡或化學地鍵結於二氧化矽網絡。

【0060】 在本發明之本文內，"有機矽氧烷薄膜"一詞係包含前述材料以及其他有機地改質之陶瓷，有時稱為 "Ormocer"。有機矽氧烷薄膜經常使用作為塗料，其中有機

矽氧烷薄膜經由，例如，溶膠凝膠製程澆鑄在基材上。本發明之其他有機-無機混合氣凝膠的實例包含，但不限於二氧化矽-聚醚，二氧化矽-PMMA，二氧化矽-幾丁聚醚，碳化物，氮化物，及前述有機與無機氣凝膠形成化合物之其他組合。美國專利申請公開案第 20050192367 號(段落 [0022]-[0038]及[0044]-[0058])包含該種混合有機-無機材料之教示，其依據個別引用之章節及段落併入本文列為參考。

【0061】 本發明之氣凝膠較佳為主要由水解之矽酸酯(由矽烷氧化物所形成者)之醇溶液所形成之無機二氧化矽氣凝膠。然而，本發明整體而言可以本領域中已知之任何其他氣凝膠組成物實施之，而不侷限於任何一種前驅物材料或前驅物材料之混合物。

【0062】 氣凝膠的製造通常包含下述步驟：i)形成溶膠-凝膠溶液；ii)由溶膠-凝膠溶液形成凝膠；以及 iii)經由創新加工及萃取自凝膠材料萃取溶劑，以獲得乾燥之氣凝膠材料。此製程在下文詳述之，特別是在形成無機氣凝膠如二氧化矽氣凝膠之文中。然而，本文所提供之特定實例及說明並非意欲將本發明之範圍侷限於任何特定種類之氣凝膠及/或製備方法。本發明可包含藉由本領域中已知之任何相關的製備方法所形成之任何氣凝膠。

【0063】 形成無機氣凝膠之第一步驟通常係經由在醇為主之溶劑中之金屬烷氧化物前驅物之水解與縮合形成溶膠-凝膠溶液。形成無機氣凝膠之主要變數包含含於溶膠-凝膠溶液中之烷氧化物前驅物的種類，溶劑的本質，溶膠

-凝膠溶液之加工溫度和 pH 值(其可藉由添加酸或鹼予以改變)，以及溶膠-凝膠溶液內之前驅物/溶劑/水比率。形成溶膠-凝膠溶液之這些變數的控制可在從"溶膠"狀態至"凝膠"狀態之凝膠材料之後續轉變期間控制凝膠骨架的成長及聚集。雖然所得之氣凝膠的性質受到前驅物溶液之 pH 值及反應物之莫耳比率影響，但可形成凝膠之任何 pH 值及任何莫耳比皆可使用於本發明。

【0064】 溶膠-凝膠溶液係藉由組合至少一種凝膠化前驅物與溶劑而形成之。使用於形成溶膠-凝膠溶液之適合溶劑包含具有 1 至 6 個，較佳為 2 至 4 個碳原子之低級醇類，雖然可使用熟知此項本領域者已知之其他溶劑。可使用之溶劑的實例包含，但不限於：甲醇，乙醇，異丙醇，乙酸乙酯，乙醯乙酸乙酯，丙酮，二氯甲烷，四氫呋喃等。亦可組合多種溶劑以達成分散之所要程度及使凝膠材料之性質最佳化。溶膠-凝膠之最佳化溶劑及凝膠形成步驟的選擇因此係視特定前驅物，併入溶膠-凝膠溶液之填充劑和添加劑；以及凝膠化和液相萃取之目標加工條件，及最終氣凝膠材料所要之性質而定。

【0065】 水亦可存在於前驅物-溶劑溶液中。水可使金屬烷氧化物前驅物溶解至金屬氫氧化物前驅物中。水解反應可為(使用乙醇溶劑中之 TEOS 作為實例): $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ 。所得之水解之金屬氫氧化物前驅物依然以"溶膠"狀態，個別分子或分子之小聚合(或寡聚合)膠體群簇懸浮在溶劑溶液中。例如， $\text{Si}(\text{OH})_4$ 前驅物

的聚合反應/縮合反應可如下發生： $2 \text{ Si(OH)}_4 = (\text{OH})_3\text{Si-O-Si(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。可持續此聚合反應直至形成聚合(或寡聚合) SiO_2 (二氧化矽)分子之膠體群簇。

【0066】 酸及鹼可併入溶膠-凝膠溶液以控制溶液的 pH 值，及催化前驅物材料的水解和縮合反應。雖然任何酸皆可使用於催化前驅物反應及獲得較低 pH 之溶液，但較佳酸包含： HCl ， H_2SO_4 ， H_3PO_4 ，草酸及乙酸。任何鹼可同樣地使用於催化前驅物反應及獲得較高 pH 值之溶液，較佳鹼包括 NH_4OH 。

【0067】 溶膠-凝膠溶液可包含其他共凝膠化前驅物，以及填充劑材料和其他添加劑。填充劑材料和其他添加劑可在凝膠形成之前或期間之任何點分配至溶膠-凝膠溶液中。填充劑材料和其他添加劑亦可在經由本領域中已知之各種技術膠體化後併入凝膠材料中。包括凝膠化前驅物，溶劑，觸媒，水，填充劑材料和其他添加劑之溶膠-凝膠溶液較佳為能夠在適合條件下有效形成凝膠之均勻溶液。

【0068】 一旦溶膠-凝膠溶液形成且最佳化，溶膠-凝膠中之凝膠形成成分可轉變成凝膠材料。凝膠形成成分轉變成凝膠材料之製程包括初始凝膠形成步驟，其中固化凝膠直至凝膠材料的凝膠點。凝膠材料的凝膠點可視為凝膠化溶液呈現抗流動性及/或形成遍及其體積之實質上連續之聚合物骨架的點。許多凝膠形成技術係本領域中已知者。實例包含，但不限於：使混合物於靜止狀態保持一段

足夠的時間；調整溶液的 pH 值；調整溶液的溫度；將一能量形式導至混合物上(紫外光，可見光，紅外光，微波，超音波，顆粒輻射，電磁波)；或其組合。

【0069】 凝膠形成成分轉變成凝膠材料之製程亦可包含液相萃取前之老化步驟(亦稱為固化)。在達到其凝膠點後使凝膠材料老化可藉由增加網絡內之交聯數目而進一步強化凝膠骨架。可調整凝膠老化期間以控制所得氣凝膠材料內之各種性質。此老化程序可使用於防止液相萃取期間之潛在體積損失及收縮。老化可涵蓋：使凝膠在靜止狀態保持(萃取前)一段延長的時間；使凝膠保持在升溫；添加交聯促進化合物；或其任何組合。老化之較佳溫度通常為約 10℃ 至約 100℃。通常持續凝膠材料的老化直至濕凝膠材料的液相萃取。

【0070】 凝膠形成成分轉變成凝膠材料的時間包含初始凝膠形成之期間(從凝膠化起始直至凝膠點)，以及液相萃取前凝膠材料之任何後續固化和老化之期間(從凝膠點直至液相萃取之起始)。凝膠形成成分轉變成凝膠材料的總時間通常為約 1 分鐘至數天，較佳為約 30 小時或更短，約 24 小時或更短，約 15 小時或更短，約 10 小時或更短，約 6 小時或更短，約 4 小時或更短，約 2 小時或更短，約 1 小時或更短，約 30 分鐘或更短，或約 15 分鐘或更短。

【0071】 可以適合之第二溶劑沖洗所得之凝膠材料以取代存在於濕凝膠中之第一反應溶劑。該種第二溶劑可為具有 1 個或多個脂肪族碳原子之直鏈單元醇，具有 2 個

或多個碳原子之二元醇，支鏈醇，環狀醇，脂環族醇，芳香族醇，多元醇，醚，酮，環狀醚或其衍生物。

【0072】 一旦凝膠材料形成且被加工，可使用萃取方法(包含創新加工及萃取技術)自濕凝膠至少部份地萃取凝膠的液相，以形成氣凝膠材料。其中，液相萃取在氣凝膠特徵，如孔隙率和密度，以及相關性質如導熱率的工程化上扮演重要的角色。通常，係在以對濕凝膠之多孔網絡及骨架造成小收縮之方式自凝膠萃取液相時獲得氣凝膠。

【0073】 氣凝膠通常係藉由在接近或高於液體移動相之臨界點之溫度及壓力自凝膠材料移除液體移動相形成之。一旦到達臨界點(接近臨界)或超過(超臨界)(亦即系統的壓力及溫度分別在或高於臨界壓力及臨界溫度)，即在液體中出現與液相或氣相有所區隔之新超臨界相。然後可移除溶劑沒有導入液-氣界面，毛細壓力，或通常與液-氣邊界相關之任何相關質量轉移限制。此外，超臨界相通常與有機溶劑更可混溶，因此具有更佳萃取之能力。共溶劑及溶劑交換通常亦使用於使超臨界流體乾燥製程最佳化。

【0074】 若在低於超臨界點發生蒸發或萃取，由液體蒸發所產生之毛細力會造成凝膠材料內之孔收縮及骨架崩塌。在溶劑萃取製程期間使移動相保持在接近或高於臨界壓力及溫度減少該種毛細力的負面影響。在本發明之某些實施例中，使用剛剛低於溶劑系統之臨界點之近-臨界條件可製造具有充分低收縮之氣凝膠材料或組成物，因此製得商業上可行之終端產品。

【0075】 數種其他氣凝膠萃取技術係本領域中已知者，包含使用超臨界流體於乾燥氣凝膠之許多不同方法。例如，Kistler(J.Phys. Chem.(1932)36：52-64)說明一種簡單的超臨界萃取製程，其中使凝膠溶劑保持在高於其臨界壓力及溫度，因此減少蒸發之毛細力並保持凝膠網絡的結構整體性。美國專利第 4,610,863 號說明一種萃取製程，其中以液體二氧化碳交換凝膠溶劑及在二氧化碳呈超臨界狀態之條件予以後續地萃取。美國專利第 6670402 號教示藉由將超臨界(而非液體)二氧化碳注射至已預加熱且預加壓至實質上超臨界條件或以上之萃取器中經由快速溶劑交換自凝膠萃取液體相，因此製造氣凝膠。美國專利第 5962539 號說明一種藉由交換具有低於聚合物分解溫度之臨界溫度之流體的有機溶劑，及超臨界地萃取流體/溶膠-凝膠而自在有機溶劑中呈溶膠-凝膠形式之聚合物材料獲得氣凝膠之製程。美國專利第 6315971 號揭露一種製造凝膠組成物之製程，包括：乾燥包括凝膠固體及乾燥劑之濕凝膠以在足以減少乾燥期間凝膠之收縮之乾燥條件下移除乾燥劑。美國專利第 5420168 號說明一種製程，其中間苯二酚/甲醛氣凝膠可使用簡單之空氣乾燥程序製造之。美國專利第 5565142 號說明乾燥技術，其中將凝膠表面改質成更強且更疏水，使得凝膠骨架及孔可抵抗環境乾燥或次臨界萃取期間之崩塌。自氣凝膠材料萃取液相之其他實例可見於美國專利第 5275796 號及第 5395805 號。

【0076】 使用超臨界條件之二氧化碳自濕凝膠萃取

液相之一較佳實施例，包含，例如：首先以液體二氧化碳實質地交換存在於凝膠之孔網絡中之第一溶劑；然後加熱濕凝膠(通常在高壓釜中)，超過二氧化碳的臨界溫度(約31.06℃)並增加系統壓力至大於二氧化碳之臨界壓力(約1070psig)的壓力。凝膠材料周圍之壓力可被輕微地變動以促進自凝膠移除超臨界二氧化碳。二氧化碳可經由萃取系統循環以促進自濕凝膠持續移除第一溶劑。最後，溫度及壓力緩慢地回到環境條件以製造乾氣凝膠材料。二氧化碳亦可在注射至萃取室中之前預加工至超臨界狀態。

【0077】 形成氣凝膠之其他選擇方法之一實例包含在水中酸化鹼性金屬氧化物前驅物(如矽酸鈉)以製造水凝膠。鹽副產物可藉由離子交換及/或以水沖洗後續形成之凝膠而自矽酸前驅物移除之。自凝膠之孔移除水可經由以極性有機溶劑如乙醇，甲醇，或丙酮交換而進行之。然後使用創新加工及萃取技術至少部份地萃取凝膠中之液相。

【0078】 形成氣凝膠之其他選擇方法之另一實例包含藉由經由將表面羥基轉換成疏水性三甲基甲矽烷基醚而化學改質呈濕水膠狀態之基質材料以減少溶劑/孔界面之有害毛細壓力，因此可在低於溶劑之臨界點的溫度及壓力自凝膠材料萃取液相。

【0079】 因關於大規模連續形成凝膠材料之困難度；以及關於使用創新加工及萃取技術以大體積自凝膠材料萃取液相之困難度而可使氣凝膠材料或組成物的大規模生產複雜化。本發明之氣凝膠材料或組成物較佳適用於大

規模生產。在某些實施例中，本發明之凝膠材料可經由連續澆鑄及膠體化製程予以大規模生產。在某些實施例中，大規模生產本發明之凝膠材料或組成物需要使用大規模萃取容器。本發明之大規模萃取容器可包含具有約 0.1m^3 或更大，約 0.25m^3 或更大，約 0.5m^3 或更大，或約 0.75m^3 或更大體積之萃取容器。

【0080】 本發明之凝膠組成物可具有 15mm 或更小，10mm 或更小，5mm 或更小，3mm 或更小，2mm 或更小，或者 1mm 或更小之厚度。

【0081】 乾氣凝膠材料或組成物可進一步予以加工以使氣凝膠材料或組成物的目標性質最佳化。在某些實施例中，可對乾氣凝膠組成物施加一種或多種熱處理，如熱解，以製造經熱處理之氣凝膠組成物。小心地控制熱處理可使用於減少或穩定氣凝膠材料或組成物之烴燃料含量，其可改良氣凝膠材料或組成物之相對應 HOC 及 Td 性質。在某些實施例中，乾氣凝膠組成物的熱處理可在一範圍之溫度，壓力，持續時間，及大氣條件下發生。

【0082】 在本發明之某些實施例中，可對乾氣凝膠組成物施加 200°C 至 850°C ， 200°C 至 750°C ， 200°C 至 650°C ， 200°C 至 550°C ， 200°C 至 450°C ， 200°C 至 350°C ， 300°C 至 850°C ， 300°C 至 750°C ， 300°C 至 650°C ， 300°C 至 550°C ， 300°C 至 450°C ， 300°C 至 350°C ， 350°C 至 600°C ， 350°C 至 550°C ， 350°C 至 500°C ， 350°C 至 450°C ， 350°C 至 400°C ， 400°C 至 850°C ， 400°C 至 750°C ， 400°C 至 650°C ，

400℃至 600℃，400℃至 550℃，400℃至 500℃，450℃至 850℃，450℃至 750℃，450℃至 650℃，450℃至 600℃，450℃至 550℃，或 450℃至 500℃之處理溫度。

【0083】 在本發明之某些實施例中，可對乾氣凝膠組成物施加 10 秒至 3 小時，10 秒至 2 小時，10 秒至 1 小時，10 秒至 45 分鐘，10 秒至 30 分鐘，10 秒至 15 分鐘，10 秒至 5 分鐘，10 秒至 1 分鐘，1 分鐘至 3 小時，1 分鐘至 1 小時，1 分鐘至 45 分鐘，1 分鐘至 30 分鐘，1 分鐘至 15 分鐘，1 分鐘至 5 分鐘，10 分鐘至 3 小時，10 分鐘至 1 小時，10 分鐘至 45 分鐘，10 分鐘至 30 分鐘，10 分鐘至 15 分鐘，30 分鐘至 3 小時，30 分鐘至 1 小時，30 分鐘至 45 分鐘，45 分鐘至 3 小時，45 分鐘至 90 分鐘，45 分鐘至 60 分鐘，1 小時至 3 小時，1 小時至 2 小時，或 1 小時至 90 分鐘之持續時間之一種或多種熱處理。

【0084】 在本發明之某些實施例中，可對乾氣凝膠組成物施加 200℃至 750℃之處理溫度歷時 10 秒至 3 小時。

【0085】 氣凝膠材料或組成物之熱處理可在減氧環境中發生。在本發明之本文內，"減氧環境"一詞係指包括 10vol%氧氣或更小(其低於在標準條件之環境空氣中之氧氣量)之體積濃度之氣氛。減氧環境可包括具有增加惰性氣體(包含但不限於氮氣，氬氣，氦氣，氖氣，氫氣，及氙)濃度之正加壓氣氛。減氧環境亦可包括具有減少氧氣濃度之真空氣氛，包含真空及部份真空。減氧環境可進一步包含含於其中限制燃燒已消耗密封氣氛中之一部份氧氣含量

之密封容器中之氣氛。減氧環境可包括 10vol%氧氣或更少，8vol%氧氣或更少，6vol%氧氣或更少，5vol%氧氣或更少，4vol%氧氣或更少，3vol%氧氣或更少，2vol%氧氣或更少，或者 1vol%氧氣或更少。減氧環境可包括 0.1 至 10vol%氧氣，0.1 至 5vol%氧氣，0.1 至 3vol%氧氣，0.1 至 2vol%氧氣，或者 0.1 至 1vol%氧氣。在本發明之一實施例中，疏水性氣凝膠材料或組成物係在包括約 85%至約 99.9%惰性氣體(如氮氣)之減氧氣氛中予以熱處理。在本發明之較佳實施例中，乾疏水性氣凝膠組成物係在包括約 95%至約 99.9%惰性氣體(如氮氣)之減氧氣氛中予以熱處理約 1 分鐘至約 3 小時。

【0086】 氣凝膠材料或組成物的熱處理可高度決定某些氣凝膠材料的各種性質。例如：Rao 等人(J. Sol-Gel Sci. Tech.,2004,30：141-147)教示一種由 TEOS 前驅物與經由共凝膠化與表面衍生兩者添加之各式各樣的疏水劑(包含 MTMS，MTES，TMES，PhTES，ETES，DMCS，TMCS 及 HMDZ)以提供疏水性，但當曝露於高於 310℃之溫度時皆喪失疏水性(除了 DMCS 共凝膠，其安定直至 390℃，及 PhTES 共凝膠，其安定直至 520℃)所製成之氣凝膠材料；Liu 等人(J. Sol-Gel Sci. Tech.,2012,62：126-133)教示一種由矽酸鈉前驅物所製成之氣凝膠材料，其係以 HMDZ 處理以提供疏水性，但當在標準氣氛中曝露於高於 430℃之溫度時喪失其疏水性；Zhou 等人(Inorg. Mat.,2008, 44-9：976-979)教示一種由 TEOS 前驅物所製成之氣凝膠材料，其係以

TMCS 處理以提供疏水性，但當在標準氣氛中曝露於高於 500°C 之溫度時喪失其疏水性。在一實施例中，本發明之氣凝膠材料或組成物的熱處理限制在低於 950°C，低於 900°C，低於 850°C，低於 800°C，低於 750°C，低於 700°C，低於 650°C，或低於 600°C 之溫度曝露。

【0087】 在某些實施例中，本發明提供氣凝膠材料，組成物及加工方法，其可控制熱處理以減少或穩定氣凝膠材料之烴燃料含量(因此改良氣凝膠材料之相對應性質如 HOC 及 Td)；且其亦可使氣凝膠材料在高溫，包含曝露於約 550°C 或更高之溫度，及曝露於約 650°C 或更高之溫度時保持功能程度之疏水性。

【0088】 本發明之實施例可使用本文所述之任何加工，萃取及處理技術，以及本領域中已知之其他加工，萃取及處理技術予以實施以製造本文所界定之氣凝膠，類氣凝膠材料，及氣凝膠組成物。

【0089】 氣凝膠組成物可以各種纖維強化材料予以纖維強化以達到更加撓曲，有彈性及可配合之複合物產品。纖維強化材料可在製造濕，纖維狀凝膠組成物之凝膠化製程中之任何點添加至凝膠。然後可乾燥濕凝膠組成物以製造纖維強化之氣凝膠組成物。纖維強化材料可為離散纖維，織物材料，非織物材料，棉絮，網織物，墊席，及氈製品之形式。纖維強化材料可由有機纖維材料，無機纖維材料，或其組合所製成。

【0090】 在較佳實施例中，非織物纖維強化材料以

互聯或交織纖維強化材料之連續板片併入氣凝膠組成物中。此製程包括藉由將凝膠前驅物溶液澆鑄或灌注成互聯或交織纖維強化材料之連續板片而初始地製造纖維強化凝膠之連續板片。然後可自纖維強化凝膠板片至少部份地萃取液相以製造板片狀，纖維強化之氣凝膠組成物。

【0091】 氣凝膠組成物亦可包含遮光劑以減少熱轉移之輻射成分。在凝膠形成前之任何點，皆可將遮光化合物或其前驅物分散至包括凝膠前驅物之混合物中。遮光化合物的實例包含，但不限於：碳化硼[B₄C]，矽藻土，亞鐵酸錳，MnO，NiO，SnO，Ag₂O，Bi₂O₃，碳黑，氧化鈦，鐵鈦氧化物，矽酸鋯，氧化鋯，鐵(I)氧化物，鐵(II)氧化物，二氧化錳，鐵鈦氧化物(鈦鐵礦)，氧化鉻，碳化物(如 SiC，TiC 或 WC)，或其混合物。遮光化合物前驅物的實例包含，但不限於：TiOSO₄ 或 TiOCl₂。

【0092】 本發明之氣凝膠材料及組成物已顯示作為絕緣材料高度有效。然而，本發明之方法及材料的應用非意欲侷限於絕緣相關之應用。本發明之方法及材料可應用於可自本發明之材料及方法所提供之性質或程序的獨特組合得到好處之任何系統或應用。

【0093】 下述實施例提供本發明之各種非限制性實施例及性質。

【0094】

實施例 1

使用 K 等級矽酸鈉作為前驅物，其包括 2.88 重量計之

$\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ ，且含有 31.7wt% SiO_2 及 11wt% Na_2O 。甲基矽醇鈉係以水中 30% $\text{NaSiO}_3\text{CH}_3$ 取得之。合併矽酸鈉與甲基矽醇鈉使得 31.4% 之所得氣凝膠質量係源自甲基矽醇鈉(來自 $\text{NaSiO}_3\text{CH}_3$ 之 $\text{SiO}_{1.5}\text{CH}_3$)，氣凝膠材料內具有 7.0wt% 之預期疏水性有機含量。

在將其添加至 32% H_2SO_4 之前以水稀釋此組合使得在酸化溶膠中有 9.68wt% 二氧化矽固體 (6.64wt% SiO_2 及 3.04wt% $\text{SiO}_{1.5}\text{CH}_3$)。使 H_2SO_4 與 Na_2SiO_3 兩者皆在冰浴中冷卻至 10°C 。在快速攪拌下將 Na_2SiO_3 緩慢地添加至 H_2SO_4 。以溫度絕不超過 12°C 之速率進行此放熱添加以避免凝膠化。使溶膠冷卻至 4°C 以促使一些 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的沉澱。使溶液的溫度保持在 4°C 。為了進一步沉澱硫酸鈉，添加相當於水溶膠之 68.7 體積% 用量之乙醇，使得溶膠中之成分的莫耳比率為 1 : 0.409 : 2.34 : 6.97 : 0.156 之 Si(來自水玻璃) : Si(來自甲基矽醇鹽) : EtOH : H_2O : H_2SO_4 。藉由真空過濾立即地移除 Na_2SO_4 。

藉由添加作為觸媒之稀氫氧化銨(水中之 10vol% 之 28% NH_4OH) 以 0.07-0.08g/cc 之目標氣凝膠密度澆鑄凝膠。使用 85vol% 溶膠，5vol% EtOH，及 10vol% 觸媒流(以幾秒添加之)。觸媒添加後，以 300 rpm 攪拌溶膠 30 秒，然後澆鑄成纖維強化相並使之凝膠化。固化約 1 小時後，以 3 : 1 之 EtOH : 凝膠體積比率將氣凝膠材料在 EtOH 浴中放置 6 小時以在老化之前減少水含量。然後使其在以 3 : 1 之流體 : 凝膠比率之含有 0.8wt/vol% NH_3 之乙醇老化流體中於

68°C 老化 14 小時。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110°C 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt% 氣凝膠及 55wt% 纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0095】

實施例 2

藉由以酸觸媒在 EtOH 及 H₂O 中共水解 TEOH 與 MTES 而製造溶膠。調整溶膠材料的莫耳比率以獲得氣凝膠材料內具有約 7.0wt% 有機含量之氣凝膠。使溶膠在 60°C 攪拌 4 小時，然後冷卻至室溫。在水解期間有約 3% 溶膠體積損失，添加 EtOH 以使溶膠回至其原始體積。

將 0.5M NH₄OH 添加至合併之溶膠，具有 0.07-0.08g/cc 目標氣凝膠密度。將溶膠澆鑄成纖維強化相並使之凝膠化。固化約 1 小時後，使氣凝膠材料在以 3:1 之流體：凝膠比率之含有 0.8wt/vol% NH₃ 之乙醇老化流體中於 68°C 老化約 16 小時。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110°C 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt% 氣凝膠及 55wt% 纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0096】

實施例 3

藉由以酸觸媒在 EtOH 及 H₂O 中共水解 TEOH 與 MTES 而製造溶膠。調整溶膠材料的莫耳比率以獲得氣凝膠材料內具有約 7.0wt%有機含量之氣凝膠。使溶膠在 60°C 攪拌 4 小時，然後冷卻至室溫。將碳化硼[B₄C]，碳黑，二氧化錳，氧化鈦，或矽酸鋯併入分批之合併溶膠中，然後將其攪拌不短於 1 小時。

將 0.5M NH₄OH 添加至合併之溶膠，具有 0.07-0.08g/cc 目標氣凝膠密度。將溶膠澆鑄成纖維強化相並使之凝膠化。固化約 1 小時後，使氣凝膠材料在以 3:1 之流體：凝膠比率之含有 0.8wt/vol% NH₃ 之乙醇老化流體中於 68°C 老化約 16 小時。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110°C 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt%氣凝膠及 55wt%纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0097】

實施例 4

藉由以酸觸媒在 EtOH 及 H₂O 中水解 TEOS，然後在常溫攪拌不短於 6 小時而製造聚矽酸乙酯溶膠。藉由以酸催化在 EtOH 及 H₂O 中水解 MTES，然後在常溫攪拌不短於 6 小時而製造聚甲基矽倍半氧烷溶膠。合併聚矽酸乙酯 (TEOS)與聚甲基矽倍半氧烷(MTES)以獲得具有約 10-11wt%

有機含量之氣凝膠。將碳化矽粉末(F1200 Grit)或二氧化鈦粉末併入分批之合併溶膠中，具有約 15：1 之溶膠-對-粉末之重量比率。將合併溶膠攪拌不短於 1 小時。

將 0.5M NH_4OH 添加至合併之溶膠，具有 0.07-0.08g/cc 目標氣凝膠密度。將溶膠澆鑄成非織物，玻璃纖維強化相並使之凝膠化。使氣凝膠材料在含有 0.5wt/vol% NH_3 之乙醇老化流體中老化不短於 10 小時。以超臨界 CO_2 對試樣施加溶劑萃取，然後於約 180°C 以傳統熱予以乾燥。

所得之氣凝膠材料為約 45wt% 氣凝膠及 55wt% 纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0098】

實施例 5

藉由以酸觸媒在 EtOH 及 H_2O 中水解 TEOS，然後在常溫攪拌不短於 6 小時而製造聚矽酸乙酯溶膠。藉由以酸觸媒在 EtOH 及 H_2O 中水解 MTES，然後在常溫攪拌不短於 6 小時而製造聚甲基矽倍半氧烷溶膠。合併聚矽酸乙酯 (TEOS) 與聚甲基矽倍半氧烷 (MTES) 以獲得具有約 10-11wt% 有機含量之氣凝膠。將氧化鐵，碳化鈦，矽藻土，亞鐵酸錳或鐵鈦二氧化物併入分批之合併溶膠中。將合併溶膠攪拌不短於 1 小時。

將 0.5M NH_4OH 添加至合併之溶膠，具有 0.07-0.08g/cc 目標氣凝膠密度。將溶膠澆鑄成非織物，玻璃纖維強化相並使之凝膠化。使氣凝膠材料在含有 0.5wt/vol% NH_3 之乙

醇老化流體中老化不短於 10 小時。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取然後於約 180°C 以傳統熱予以乾燥。

所得之氣凝膠材料為約 45wt% 氣凝膠及 55wt% 纖維，導致約 0.16-0.20g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0099】

實施例 6

藉由在 EtOH 及 1 mM aq 草酸中共水解 TEOS 與有機矽烷疏水物而製造溶膠。有機矽烷疏水物共前驅物可選自下述者：甲基三甲氧基矽烷(MTMS)，甲基三乙氧基矽烷(MTES)，三甲基乙氧基矽烷(TMES)，乙基三乙氧基矽烷(ETES)，及苯基三乙氧基矽烷(PhTES)。在此實施例中，使用 PhTES 作為有機矽烷疏水物。EtOH：H₂O：草酸的莫耳比率保持恆定在 5：7：1.26x10⁻⁴，草酸與水以 1mM 草酸一起導入。提供 TEOS 與 PhTES 之莫耳比率以獲得在各例中具有 8.0 及 9.0wt% 疏水性有機含量，且目標密度為 0.07-0.08g/cc 之氣凝膠。此二配方之溶膠成分的莫耳比率分別為 0.0719：1：8.98：12.57：2.26 x10⁻⁴ 及 0.0825：1：9.18：12.85：2.3 x10⁻⁴ PhTES：TEOS：EtOH：H₂O：草酸。

將溶膠攪拌 15 分鐘，然後澆鑄成纖維強化相並使之在 60°C 烘箱中凝膠化。在 60°C 固化 21-33 小時後，使氣凝膠材料在以 3：1 之流體：凝膠比率之含有 0.8wt/vol% NH₃ 之乙醇老化流體中於 68°C 老化 22 小時。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110°C 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt% 氣凝膠及 55wt% 纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0100】

實施例 7

藉由以 1mM aq 草酸觸媒在 MeOH 中共水解 TEOS 與 PhTES 而製造溶膠。MeOH : H₂O : 草酸的莫耳比率保持恆定在 66 : 7 : 1.26x10⁻⁴，草酸與水以 1mM 草酸一起導入。所有配方的目標密度皆為 0.07-0.08g/cc。改變 PhTES 含量以達成具有 7.0，11.0，或 19.0wt% 目標有機含量之氣凝膠。這些配方之溶膠成分的莫耳比率分別為 1 : 0.062 : 16.57 : 1.76 : 3.16 x10⁻⁵，1 : 0.105 : 18.15 : 1.93 : 3.47 x10⁻⁵，及 1 : 0.217 : 22.18 : 2.35 : 4.24 x10⁻⁵ TEOS : PhTES : MeOH : H₂O : 草酸。將溶膠在 28℃ 攪拌 24 小時。

為了使水解之溶膠凝膠化，以在先前步驟每莫耳 H₂O 額外添加 1 莫耳 H₂O 之用量添加 1M NH₄OH。此分別對 7.0，11.0，及 19.0wt% 有機物配方每莫耳 TEOS 促成 0.0316，0.0347，或 0.0424 莫耳 NH₄OH。將溶膠攪拌 3 分鐘，然後澆鑄成纖維強化相並使之在 28℃ 凝膠化。使凝膠於室溫固化 2 天，然後以每 24 小時新鮮乙醇在乙醇浴中浸泡 4 天。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110℃ 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約

3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt%氣凝膠及 55wt%纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0101】

實施例 8

藉由以 86mM NH_4OH 觸媒在 MeOH 中共水解原矽酸四甲酯(TMOS)與 PhTES 而製造溶膠。溶劑與觸媒間之莫耳比率保持恆定在 $11:5:3.7 \times 10^{-3}$ MeOH : H_2O : NH_4OH ， NH_4OH 與水以 86mM NH_4OH 一起導入。所有配方的最終密度皆為 0.07-0.08g/cc。改變 PhTES 含量以達成具有 7.0，11.0，或 19.0wt%目標有機含量之氣凝膠。這些配方之溶膠成分的莫耳比率分別為 $1:0.062:16.61:7.55:5.59 \times 10^{-3}$ ， $1:0.105:18.04:8.20:6.07 \times 10^{-3}$ ，及 $1:0.217:21.78:9.90:7.33 \times 10^{-3}$ TMOS : PhTES : MeOH : H_2O : NH_4OH 。

將溶膠攪拌 15 分鐘，然後澆鑄成纖維強化相並使之凝膠化。使凝膠於室溫固化 3 天，然後以每 24 小時新鮮乙醇在乙醇浴中浸泡 4 天。以超臨界 CO_2 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110°C 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt%氣凝膠及 55wt%纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0102】

實施例 9

藉由以 1M HCl 觸媒在 EtOH 及水中共水解 TEOS 與 1,2-雙(三乙氧基甲矽烷基)乙烷(BTESE)而製造溶膠。藉由分別使用 1 : 0.223 : 13.84 : 3.46 : 2.42×10^{-3} ，1 : 0.275 : 15.04 : 3.76 : 2.63×10^{-3} ，及 1 : 0.334 : 16.24 : 4.06 : 2.84×10^{-3} 之 TEOS : BTESE : EtOH : H₂O : HCl 莫耳比率獲得具有 7.0，8.0，或 9.0wt%有機含量之氣凝膠。在各例中，溶劑與觸媒間之比率保持恆定在 8 : 2 : 1.4×10^{-3} EtOH : H₂O : HCl，同時改變 BTESE 含量。使溶膠在 60℃ 攪拌 4 小時，然後冷卻至室溫。在水解期間有約 3%溶膠體積損失，添加 EtOH 以使溶膠回至其原始體積。

為了使水解之溶膠凝膠化，添加稀 NH₄OH 使得最終澆鑄之溶膠含有 8.0vol% 0.5M NH₄OH，且最終氣凝膠之目標密度為 0.07-0.08g/cc。將溶膠澆鑄成纖維強化相並使之凝膠化。固化約 1 小時後，使氣凝膠材料在以 3 : 1 之流體 : 凝膠比率之含有 0.8wt/vol% NH₃ 之乙醇老化流體中於 68℃ 老化約 16 小時。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110℃ 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt%氣凝膠及 55wt%纖維，得到約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0103】

實施例 10

使用 K 等級矽酸鈉作為前驅物，其包括 2.88 重量計之

SiO₂ : Na₂O，且含有 31.7wt% SiO₂ 及 11wt% Na₂O。首先以水稀釋矽酸鈉前驅物，然後添加至 32% H₂SO₄。所得之溶液在酸化溶膠中包括 10.34wt% SiO₂，1.34M Na⁺，及 1.50M H⁺。使 H₂SO₄ 與 Na₂SiO₃ 兩者皆在冰浴中冷卻至 10°C。在快速攪拌下將 Na₂SiO₃ 緩慢地添加至 H₂SO₄。以溫度絕不超過 12°C 之速率進行此放熱添加以避免凝膠化。使溶膠冷卻至 4°C 以促使一些 Na₂SO₄ · 10H₂O 的沉澱。使溶液的溫度保持在 4°C。

以直至最終溶膠中有 6.72wt% SiO₂ 之用量添加 THF，因此使 Na₂SiO₄ 進一步沉澱。藉由真空過濾立即地移除 Na₂SO₄，再將 NaCl 添加至過濾之溶膠溶液中直至溶膠飽和。NaCl 引發水相與有機相的分離。自有機相移除 95% H₂O，且 100% SiO₂ 分層至有機相中。單離有機相，具有約 0.18g SiO₂ /mL 之預期固體含量。以相當於 THF 層之 104% 體積之用量添加乙醇，使得溶膠中之成分的莫耳比率為 1(Si) : 6.256(EtOH) : 0.975(H₂O) : 4.115(THF)。

製備 MTES 前驅物溶膠溶液，包括：69.4wt% MTES，具有 2.7 H₂O : Si(莫耳比率)及以 EtOH 稀釋之 70 mM 乙酸 (99.7%)，其提供預期之 26wt% 固體含量 [SiO_{1.5}(CH₃)]。MTES : EtOH : H₂O : HOAc 的莫耳比率為 1 : 0.624 : 2.703 : 0.0199。使溶膠在保溫瓶中攪拌 5 小時，然後藉由冷卻予以淬冷。

合併 85.9vol% 矽酸溶膠 (1a) 與 14.1 vol% MTES 溶膠 (1b)，再攪拌 2 小時，具有源自疏水性成分 (來自 MTES 之

SiO_{1.5}CH₃)之預期 31.4wt%之最終氣凝膠質量，及 7.0wt%之預期疏水性有機含量。

藉由添加 EtOH 及作為觸媒之稀氫氧化銨(水中之 2.5vol%之 28%NH₄OH)以 0.07-0.08g/cc之目標氣凝膠密度澆鑄凝膠。使用 67vol%溶膠溶液，21vol% EtOH，及 12vol%觸媒流(以幾秒添加之)。觸媒添加後，以 300 rpm 攪拌溶膠 30 秒，然後澆鑄成纖維強化相並使之凝膠化。固化約 1 小時後，使氣凝膠材料在以 3：1 之流體：凝膠比率之含有 0.8wt/vol% NH₃之乙醇老化流體中於 68℃ 老化約 16 小時。以超臨界 CO₂ 對試樣施加溶劑萃取，然後於 110℃ 乾燥 2 小時。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt%氣凝膠及 55wt%纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度)。

【0104】

實施例 11

使用 K 等級矽酸鈉作為前驅物，其具有 2.88 重量計之 SiO₂：Na₂O，含有 31.7wt% SiO₂ 及 11wt% Na₂O，且具有 1.48g/mL 之密度。首先以水稀釋使得稀釋之溶液含有 22.1wt%原始水玻璃(7.0wt% SiO₂)。藉由使其通過安伯來特(amberlite)Na⁺樹脂而使稀釋之矽酸鈉離子交換。然後藉由添加 H₂O 及 1M NH₄OH 觸媒使所得之矽酸凝膠化，使得稀釋劑 H₂O 及觸媒流分別構成最終水溶膠之 6.9vol%及

0.4vol%。在澆鑄成纖維強化相並使之凝膠化之前以 300 rpm 攪拌溶膠 30 秒。Si : H₂O : NH₃ 的莫耳比率為 1 : 47.8 : 0.0016 及目標二氧化矽氣凝膠密度為 0.07-0.08g/cc。使凝膠在 50℃ 老化 3 小時。用 36 小時以乙醇進行溶劑交換三次，然後用 36 小時以己烷交換乙醇三次。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt% 氣凝膠及 55wt% 纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度，不包含疏水性處理)。

以下述疏水性甲矽烷基化劑之一進行濕凝膠的疏水性處理：甲基三甲氧基矽烷(MTMS)，甲基三乙氧基矽烷(MTES)，乙烯基三甲氧基矽烷(VTMS)，苯基三甲氧基矽烷(PhTMS)，苯基三乙氧基矽烷(PhTES)，或二甲基二甲氧基矽烷(DMDMS)。使用流體：凝膠比率 4 : 1 在含有 20vol% 疏水物之己烷浴中於 50℃ 進行凝膠的矽烷化 24 小時。流體中之疏水物對凝膠中之 Si 的莫耳比率為 2.8-5.0，取決於使用哪個疏水物而定。用 24 小時以己烷沖洗凝膠兩次，然後以超臨界 CO₂ 施加溶劑萃取，然後於 110℃ 乾燥 2 小時。

【0105】

實施例 12

藉由在草酸觸媒存在下，以 EtOH 稀釋，TEOS 的水解及縮合製備二氧化矽凝膠。TEOS : EtOH : H₂O : 草酸的莫耳比率為 1 : 7.60 : 10.64 : 1.92x10⁻⁴，草酸與水以 1mM 草

酸一起導入。目標二氧化矽氣凝膠密度為 0.07-0.08g/cc 之氣凝膠。將溶膠攪拌 15 分鐘，然後澆鑄成纖維強化相並使之在 60℃ 烘箱中凝膠化。

纖維強化相為具有 9 微米直徑纖維，約 10 mm 厚及約 3.8oz/sq ft 之密度之二氧化矽 PD 棉絮。所得之氣凝膠材料為約 45wt%氣凝膠及 55wt%纖維，導致約 0.16-0.20 g/cc 之預期材料密度(得到 0.07-0.08g/cc 氣凝膠密度，不包含疏水性處理)。

使用 4:1 流體：凝膠比率將凝膠轉移至含有在甲醇中之 20vol%疏水性劑之浴中並於 45℃ 家加熱 24 小時。疏水性劑為下述者之一：甲基三甲氧基矽烷(MTMS)，甲基三乙氧基矽烷(MTES)，乙基三乙氧基矽烷(ETES)，或苯基三乙氧基矽烷(PhTES)。流體中之疏水物對凝膠中之 Si 的莫耳比率為 2.8-4.8，視使用哪個疏水物而定。在 45℃ 以 EtOH 沖洗凝膠三次，每次 6 小時，然後以超臨界 CO₂ 施加溶劑萃取，然後於 110℃ 乾燥 2 小時。

【0106】

實施例 13-氣凝膠組成物之熱處理

實施例 1，2，6，7，8 及 9 製得在各實施例中預期在氣凝膠材料中具有約 7.0-9.0wt%疏水性有機含量(複合物之 3.0-5.0wt%)之氣凝膠組成物。實施例 4 製得在氣凝膠材料中具有約 9.0-11.0wt%疏水性有機含量(複合物之 4.0-6.0wt%)之氣凝膠組成物。實施例 7 及 8 亦製得在氣凝膠材料中具有約 11.0wt%及 19.0wt% PhTES 疏水性有機含

量(複合物之 6.0-9.0wt%)之氣凝膠組成物。實施例 3 及 5 在調整製造條件(疏水性材料的用量，時間，溫度等)下可製得在氣凝膠材料中具有約 9.0-11.0wt%疏水性有機含量之氣凝膠組成物。實施例 10-12 在調整製造條件(疏水性材料的用量，時間，溫度等)下可製得在氣凝膠材料中具有約 7.0-9.0wt%疏水性有機含量之氣凝膠組成物。

以 10°C/min 之溫度升降速率於管爐中在 N₂ 下對實施例 1，2，6，7，8 和 9 製得之試樣，以及包括碳化矽粉末之實施例 4 製得之試樣施加熱處理，直至選擇之處理溫度到達 200°C 至 700°C。在處理期間完成後，使管爐冷卻至室溫再移除試樣。

處理之試樣包含：實施例 2 之 7% MTES 試樣；實施例 1 之 7% NaSiO₃CH₃ 試樣；實施例 9 之 7%，8%及 9% BTESE 試樣；實施例 6 之 8%及 9% PhTES 試樣；實施例 7 之 7%，11%及 19% PhTES 試樣；實施例 8 之 7%，11%及 19% PhTES 試樣。在 200°C 至 700°C 之各種溫度下對試樣施加熱處理歷時 10 秒至 1 小時。選擇在 475°C 處理 10 分鐘及在 525°C 處理 10 分鐘之試樣進行進一步測試。

藉由將各批之試樣密封在不銹鋼箔袋中再將箔袋置入在 450°C 至 800°C 之各種溫度預熱之惰性爐中而對包括二氧化鈦粉末之實施例 4 製得之試樣施加熱處理歷時不超過 60 分鐘。實施例 4 之經處理之試樣在本發明中係以粉末材料(S=碳化矽；T=二氧化鈦)，熱處理溫度(450-800)及處理時間(0-60)鑑別之。

7%，8%及9% BTESE 之試樣的熱處理顯示在約 475℃ 開始分解的跡象。PhTES 之試樣的熱處理皆顯示在高於 400℃ 之高溫有不安定苯基物種之跡象。

【0107】

實施例 14

表 1 係表示實施例 13 之經處理之氣凝膠複合物試樣之密度測量。依據 ASTM C167 完成密度測量。所有的複合物氣凝膠試樣皆具有低於 0.200g/cc 之測得之密度。

【0108】

實施例 15

表 1 係表示實施例 13 之經處理之氣凝膠複合物試樣之導熱率(TC)測量。依據 ASTM C177 在約 37.5℃ 之溫度及 2 psi(8x8 試樣)或 8 psi(4x4 試樣)之壓縮完成 TC 測量。

所有經處理之氣凝膠複合物試樣測量皆具有在或低於 31.6mW/mK 之導熱率，包含 7%MTES 低至 25.1 mW/mK 之測量值。

【0109】

實施例 16

具有約 7.0-8.0wt%疏水性有機含量之氣凝膠組成物在製得時通常被預期係親水性者，具有約 350wt%或更高之預期 C1511 吸水率值(在環境條件下浸沒 15 分鐘)。

表 1 係表示實施例 8 之減氧熱處理之前及之後兩者之經處理之氣凝膠複合物試樣之吸水率測量。所有測量皆依據 ASTM C1511(在環境條件下浸沒 15 分鐘)進行之。

7%MTES 及 7%NaSiO₃CH₃ 之預處理試樣兩者皆具有大於 400wt%吸水率之吸水率測量。7%，8%及 9% BTESE 之預處理試樣皆具有大於 340wt%吸水率之吸水率測量。PhTES 材料之預處理試樣皆具有大於 280wt%之吸水率測量值。

7%MTES 之後處理試樣具有約 0.0wt%吸水率之吸水率測量，其低於 7%MTES 之預處理試樣。7%NaSiO₃CH₃ 之後處理試樣具有約 81%吸水率之吸水率測量(在 475℃ 熱處理 10 分鐘之試樣)。BTESE 之所有後處理試樣皆具有大於 290wt%吸水率之吸水率測量。PhTES 之所有後處理試樣皆具有大於 275wt%吸水率之吸水率測量值。

【0110】

實施例 17

表 1 係表示實施例 8 之減氧熱處理之前及之後兩者之經處理之氣凝膠複合物試樣的燃燒熱(HOC)量度。HOC 量度係依據可比於 ISO 1716 測量標準之條件完成之。

7%MTES 之預處理試樣具有約 600cal/g 之 HOC 量度；後處理試樣(在 525℃ 熱處理 10 分鐘)具有約 425cal/g 之 HOC 量度。7%NaSiO₃CH₃ 之預處理試樣具有約 415cal/g 之 HOC 量度；後處理試樣(在 525℃ 熱處理 10 分鐘)具有約 140cal/g 之 HOC 量度。9% BTESE 之預處理試樣具有約 780cal/g 之 HOC 量度；9% BTESE 之後處理試樣(在 525℃ 熱處理 10 分鐘)具有約 285cal/g 之 HOC 量度。9wt% PhTES(來自實施例 6)之預處理試樣具有約 437cal/g 之 HOC

量度；後處理試樣(在 525°C 熱處理 10 分鐘)具有約 144cal/g 之 HOC 量度。7wt% PhTES(來自實施例 8)之預處理試樣具有約 351cal/g 之 HOC 量度；後處理試樣(在 400°C 熱處理 10 分鐘)具有約 120cal/g 之 HOC 量度。11wt% PhTES(來自實施例 8)之預處理試樣具有約 403cal/g 之 HOC 量度；後處理試樣(在 400°C 熱處理 10 分鐘)具有約 110cal/g 之 HOC 量度。

【0111】

實施例 18

第 1 圖係顯示實施例 13 之 7%MTES 試樣在 525°C 減氧熱處理 10 分鐘之前及之後兩者之 CP/MAS²⁹Si 固態 NMR 分析。

7%MTES 之預處理試樣顯示約 0.463 之 $T^{1-2} : T^3$ 比率，及約 1.961 之 $Q^{2-3} : Q^4$ 比率。7%MTES 之後處理試樣顯示約 0.272 之 $T^{1-2} : T^3$ 比率，及約 0.842 之 $Q^{2-3} : Q^4$ 比率。將重疊波峰個別地去摺合積分以得到比率。

【0112】

實施例 19

第 2 圖係顯示實施例 8 之 7%MTES 試樣，7%NaSiO₃CH₃ 試樣，9% BTESE 試樣，及 9% PhTES(來自實施例 6)試樣在 525°C 減氧熱處理 10 分鐘之前及之後兩者之 TGA/DSC 分析。TGA/DSC 分析係在常溫至 1000°C，以 20°C/min 之升降速率完成之。

表 1 係表示基於第 2 圖所示之 TGA/DSC 分析繪圖之後

處理試樣的熱分解溫度開端(℃)。

7%MTES 之後處理試樣(在 525℃ 熱處理 10 分鐘)具有約 545℃ 之 Td 量度。7%NaSiO₃CH₃ 之後處理試樣(在 525℃ 熱處理 10 分鐘)具有約 600℃ 之 Td 量度。9% BTESE 之後處理試樣(在 525℃ 熱處理 10 分鐘)具有約 460℃ 之 Td 量度。9% PhTES 之後處理試樣(在 525℃ 熱處理 10 分鐘)具有約 595℃ 之 Td 量度。

表 1

實施例	複合物密度 (g/cc)	導熱率** (mW/M-K)	吸水率* (wt%)	吸水率** (wt%)	HOC* (cal/g)	HOC** (cal/g)	Td** (°C)
1	0.173	30.5	~450	81.0	416	142	600
2	0.159	25.1	~425	0.0	601	426	544
4-T-5-600	0.206	15.9	-	5.8	-	269	636
4-T-10-600	~0.200	-	-	0.9	-	-	626
4-T-5-625	0.187	15.8	-	4.5	-	317	624
4-T-10-625	~0.185	-	-	1.7	-	-	625
4-T-5-650	0.203	16.85	-	1.5	-	265	636
4-T-20-650	~0.200	-	-	1.5	-	-	625
4-S-10-525	0.202	16.0	-	2.5	-	355	609
4-S-10-550	0.216	18.0	-	0.0	-	316	610
4-S-10-575	0.212	-	-	0.0	-	343	625
6-8%	0.142	-	475	401.0	252	-	-
6-9%	0.148	21.0	480	432.0	437	144	594
7-7%	0.185	20.3	450	360.0	715	146	-
7-11%	0.182	24.9	371	311.0	868	352	-
7-19%	0.199	31.2	283	277.0	1076	571	-
8-7%	0.180	17.9	403	354.0	351	132	-
8-11%	0.177	17.5	412	413.0	403	157	-
8-19%	0.175	18.7	461	404.0	531	303	-
9-7%	0.182	-	~400	343.0	612	-	-
9-8%	0.180	-	~355	328.0	-	-	-
9-9%	0.183	31.6	~345	297.0	780	287	459
*	減氧熱處理之前						
**	在475℃-525℃ 減氧熱處理10分鐘之後，除非另有說明						

【0113】 本文所用連接詞"及"(and)係意指包含而連

接詞"或"係非意指排除，除非另有說明。例如，"或，或者"片語係意指排除。

【0114】 說明本發明(特別是在申請專利範圍之文中)之文中所使用之"一種"，"一個"，或其他類似用語係闡釋為單數及複數兩者，除非文中另有說明或文中明顯地矛盾。

【0115】 "包括"，"具有"，"包含"及"含有"等用語係闡釋為開放性用語(亦即，意指"包含，但不限於")，除非另有說明。

【0116】 本文所用"約"係指通常針對所鑑別之性質，組成，用量，值或參數之偏差程度；如基於實驗誤差，測量誤差，逼近誤差，計算誤差，來自平均值之標準偏差，例行性細微調整等。

【0117】 本文所記述之數值範圍僅係意欲作為個別地參照於落在範圍內之各分別值的速記方法，除非文中另有說明，且各分別值係以其在文中個別地記述般併入本說明書中。

【0118】 本文所述之所有方法皆可以任何適合的順序進行之，除非文中另有說明或文中明顯地矛盾。本文所提供之任何及所有實施例，或示例性語言(例如，"如"，"例如")的用途，僅係意欲更佳闡述本發明而非對本發明之範圍造成限制，除非另有專利範圍主張。

【符號說明】

無

申請專利範圍

1. 一種方法，包括：

a)提供包括二氧化矽凝膠前驅物材料及溶劑之前驅物溶液；

b)使該前驅物溶液中之該二氧化矽凝膠前驅物材料轉變成凝膠組成物；

c)自該凝膠組成物萃取至少一部份該溶劑以獲得第一氣凝膠組成物；以及

d)使該氣凝膠組成物在高於 300℃ 之溫度曝露於減氧氣氛；

其中該方法進一步包括在步驟 d)之前將至少一種疏水性結合矽併入該第一氣凝膠組成物中。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該方法進一步包括將強化材料併入該第一氣凝膠組成物中。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該強化材料包括纖維強化材料之板片。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該第一氣凝膠組成物在 400℃ 至 700℃ 之溫度曝露於減氧氣氛歷時約 30 秒至約 200 分鐘。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之方法，其中該第一氣凝膠組成物之處理的曝露溫度限於低於 850℃ 之溫度。

6. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該減氧氣氛包括 0.1 體積%至 5 體積%氧氣。

7. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該第二氣凝膠

組成物具有 1wt%至約 25wt%之疏水性有機含量。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之方法，其中該第二氣凝膠組成物中之至少 50%之該疏水性有機材料包括脂肪族疏水性基團。
9. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中藉由在該前驅物溶液中包含至少一種具有至少一種疏水性基團之二氧化矽凝膠前驅物材料而將該疏水性結合矽併入該第一氣凝膠組成物中。
10. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中藉由使該凝膠或第一氣凝膠組成物曝露於疏水化劑而將該疏水性結合矽併入該第一氣凝膠組成物中。
11. 一種方法，包括：使包括至少一種疏水性結合矽之第一氣凝膠組成物在高於 300℃之溫度曝露於減氧氣氛以獲得第二氣凝膠組成物。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述之方法，其中該第一氣凝膠組成物為包括強化材料之強化氣凝膠組成物。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中該強化材料包括纖維強化材料之板片。
14. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中該第一氣凝膠組成物在 300℃至 650℃之溫度曝露於減氧氣氛歷時約 30 秒至約 200 分鐘。
15. 如申請專利範圍第 14 項所述之方法，其中該熱處理之曝露溫度限於低於 850℃之溫度。
16. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中該減氧氣氛

包括 95 體積 % 至 99 體積 % 惰性氣體。

17. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中該第二氣凝膠組成物具有 1wt% 至 25wt% 之疏水性有機含量。
18. 如申請專利範圍第 17 項所述之方法，其中該第二氣凝膠組成物中之至少 50% 之該疏水性有機材料包括脂肪族疏水性基團。
19. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中相對於該第一氣凝膠組成物，該第二氣凝膠組成物具有更低之吸水率百分率。
20. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中相對於該第一氣凝膠組成物，該第二氣凝膠組成物具有更低之燃燒熱。
21. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，其中相對於第一氣凝膠組成物，該第二氣凝膠組成物具有更高之熱分解溫度發端。
22. 一種氣凝膠組成物，係藉由如申請專利範圍第 12 項所述之方法製得者。
23. 如申請專利範圍第 22 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有下述性質：
 - a) 0.60g/cm^3 或更小之密度；
 - b) $50\text{mW/M}\cdot\text{K}$ 或更小之導熱率；
 - c) 40wt% 或更小之吸水率；
 - d) 小於 717cal/g 之燃燒熱；以及
 - e) 300°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。

24. 如申請專利範圍第 22 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有下述性質：
 - a) $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小之密度；
 - b) $30\text{mW}/\text{M}^{\circ}\text{K}$ 或更小之導熱率；
 - c) $40\text{wt}\%$ 或更小之吸水率；
 - d) 小於 $600\text{cal}/\text{g}$ 之燃燒熱；以及
 - e) 525°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。
25. 如申請專利範圍第 23 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物中之該疏水性有機含量為 $1\text{wt}\%$ 至 $25\text{wt}\%$ 。
26. 如申請專利範圍第 23 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 0.01 至 0.4 之 $T^{1-2} : T^3$ 之比值。
27. 一種氣凝膠組成物，包括二氧化矽為主之骨架；其中該氣凝膠組成物具有下述性質：
 - a) $0.60\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小之密度；
 - b) $50\text{mW}/\text{M}^{\circ}\text{K}$ 或更小之導熱率；
 - c) $40\text{wt}\%$ 或更小之吸水率；
 - d) 小於 $717\text{cal}/\text{g}$ 之燃燒熱；以及
 - e) 300°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。
28. 如申請專利範圍第 27 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物為包括強化材料之強化氣凝膠組成物。
29. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該強化材料包括纖維強化材料之板片。
30. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該

氣凝膠組成物具有 $0.40\text{g}/\text{cm}^3$ 或更小之密度。

31. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 $30\text{mW}/\text{M}^{\circ}\text{K}$ 或更小之導熱率。
32. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有小於 $600\text{cal}/\text{g}$ 之燃燒熱。
33. 如申請專利範圍第 32 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 $550\text{cal}/\text{g}$ 或更小之燃燒熱。
34. 如申請專利範圍第 33 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 $500\text{cal}/\text{g}$ 或更小之燃燒熱。
35. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 $250\text{cal}/\text{g}$ 至 $600\text{cal}/\text{g}$ 之燃燒熱。
36. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 500°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。
37. 如申請專利範圍第 36 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 525°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。
38. 如申請專利範圍第 37 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 575°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。
39. 如申請專利範圍第 38 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 600°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。
40. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該

氣凝膠組成物具有 525℃ 至 700℃ 之疏水性有機材料之熱分解發端。

41. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物中之該疏水性有機含量為約 1wt% 至約 25wt%。
42. 如申請專利範圍第 41 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物中之該疏水性有機含量為約 1wt% 至約 15wt%。
43. 如申請專利範圍第 41 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物中之至少 50% 之該疏水性有機含量包括脂肪族疏水性基團。
44. 如申請專利範圍第 28 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有約 0.01 至 0.4 之 $T^{1-2} : T^3$ 之比值。
45. 如申請專利範圍第 44 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有約 0.1 至 1.5 之 $Q^{1-3} : Q^4$ 之比值。
46. 一種氣凝膠組成物，包括二氧化矽為主之骨架；其中該氣凝膠組成物具有下述性質：
 - a) 40wt% 或更小之吸水率；以及
 - b) 小於 717cal/g 之燃燒熱。
47. 如申請專利範圍第 46 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物為包括強化材料之強化氣凝膠組成物。
48. 如申請專利範圍第 47 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有小於 600cal/g 之燃燒熱。
49. 如申請專利範圍第 47 項所述之氣凝膠組成物，其中該

氣凝膠組成物具有 250cal/g 至 600cal/g 之燃燒熱。

50. 如申請專利範圍第 47 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物中之疏水性有機含量為 1wt% 至 25wt%。

51. 如申請專利範圍第 47 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 0.01 至 0.4 之 $T^{1.2} : T^3$ 之比值。

52. 一種氣凝膠組成物，包括二氧化矽為主之骨架；其中該氣凝膠組成物具有下述性質：

a) 40wt% 或更小之吸水率；以及

b) 300°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。

53. 如申請專利範圍第 52 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物為包括強化材料之強化氣凝膠組成物。

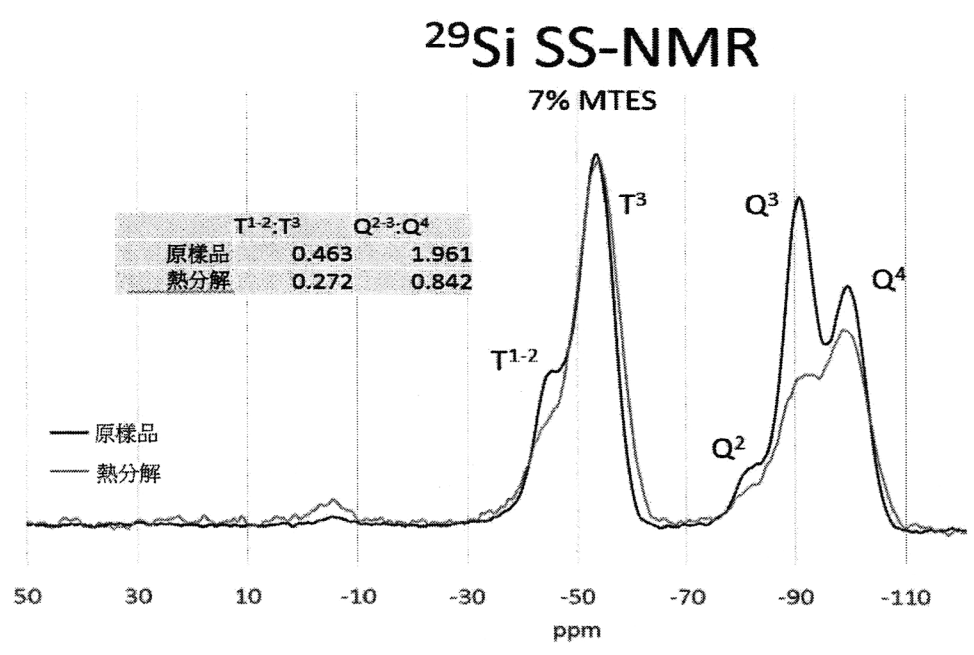
54. 如申請專利範圍第 53 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 525°C 或更高之疏水性有機材料之熱分解發端。

55. 如申請專利範圍第 53 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 525°C 至 650°C 之疏水性有機材料之熱分解發端。

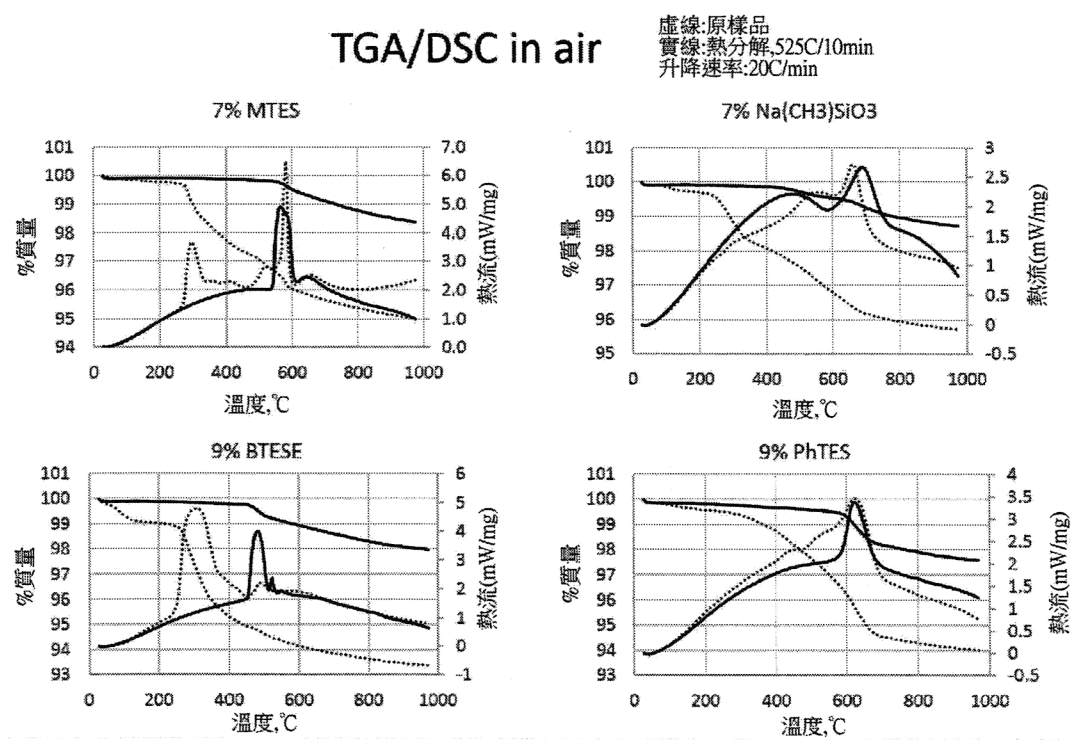
56. 如申請專利範圍第 53 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物中之疏水性有機含量為 1wt% 至 25wt%。

57. 如申請專利範圍第 53 項所述之氣凝膠組成物，其中該氣凝膠組成物具有 0.01 至 0.4 之 $T^{1.2} : T^3$ 之比值。

圖式



第1圖



第2圖