



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107406329 B

(45) 授权公告日 2021.02.19

(21) 申请号 201680011025.9

(22) 申请日 2016.03.25

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 107406329 A

(43) 申请公布日 2017.11.28

(30) 优先权数据  
10-2015-0048964 2015.04.07 KR  
10-2016-0035079 2016.03.24 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2017.08.18

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/KR2016/003035 2016.03.25

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02016/163670 KO 2016.10.13

(73) 专利权人 株式会社LG化学  
地址 韩国首尔  
专利权人 仁荷大学校产学协力团

(72) 发明人 金礼训 黄海镇 李悌均 李京真

(74) 专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 王楠楠 张云志

(51) Int.Cl.  
C08J 3/075 (2006.01)  
C04B 35/14 (2006.01)  
C08L 23/08 (2006.01)  
C08L 31/06 (2006.01)  
D06M 11/77 (2006.01)  
C08J 9/14 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 101851398 A, 2010.10.06  
CN 102666669 A, 2012.09.12  
CN 1636871 A, 2005.07.13  
CN 101638237 A, 2010.02.03

审查员 刘国宝

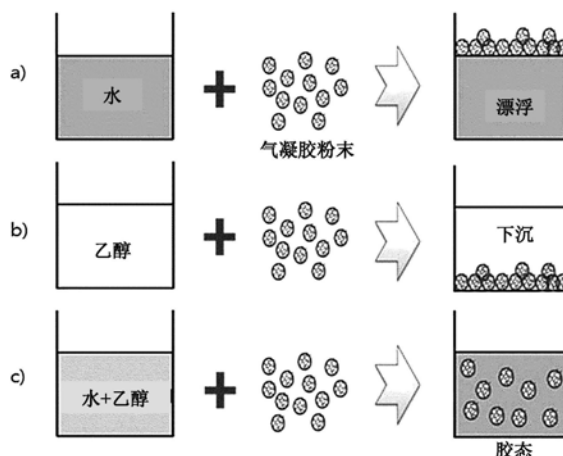
权利要求书2页 说明书11页 附图6页

### (54) 发明名称

含气凝胶的组合物和使用该组合物制备的隔热毡

### (57) 摘要

本公开提供一种含气凝胶的组合物和使用该组合物制备的隔热毡,所述含气凝胶的组合物包含:气凝胶、水溶性粘合剂、发泡剂以及作为溶剂的水与极性有机溶剂的混合物。在所述含气凝胶的组合物中,气凝胶均匀地分散在组合物中,当制备毡时,制得具有较低的热导率和较低密度的柔韧性的隔热毡,而不用担心在干燥过程中用于毡的基底的收缩以及气凝胶的脱落。



1. 一种含气凝胶的组合物, 包含:

气凝胶;

水溶性粘合剂;

发泡剂; 以及

溶剂,

其中, 所述溶剂包含水和极性有机溶剂,

其中, 所述极性有机溶剂是具有1至6个碳原子的一元醇类溶剂,

其中, 所述溶剂包含重量比为60:40至20:80的水和极性有机溶剂,

其中, 所述气凝胶包括二氧化硅气凝胶,

其中, 所述水溶性粘合剂包括选自聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚乙烯醇、苯乙炔丙烯酸酯树脂、苯乙炔丁二烯树脂、聚乙烯醇、聚氨酯、纤维素类树脂、淀粉或它们的共聚物中的任意一种或两种以上的混合物,

其中, 所述发泡剂包括选自具有1至8个碳原子的饱和烃类化合物和它们的卤化物中的任意一种或两种以上的混合物, 和

所述组合物, 包含:

相对于100重量份的所述气凝胶,

1重量份至100重量份的所述水溶性粘合剂;

10重量份至1000重量份的所述发泡剂; 以及

800重量份至10000重量份的所述溶剂。

2. 根据权利要求1所述的含气凝胶的组合物, 其中, 所述气凝胶的孔隙率为90体积%以上, 振实密度为 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

3. 根据权利要求1所述的含气凝胶的组合物, 其中, 所述气凝胶的比表面积为 $700\text{m}^2/\text{g}$ 以上, 平均粒径为 $5\mu\text{m}$ 至 $80\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求1所述的含气凝胶的组合物, 其中, 所述气凝胶的热导率为 $0.02\text{W}/\text{mK}$ 以下。

5. 根据权利要求1所述的含气凝胶的组合物, 还包含选自阻燃剂、硅烷偶联剂、防水剂或固化剂中的任意一种或两种以上的添加剂。

6. 根据权利要求1所述的含气凝胶的组合物, 包含:

相对于所述含气凝胶的组合物的总重量,

1重量%至10重量%的所述气凝胶;

0.1重量%至1重量%的所述水溶性粘合剂;

1重量%至10重量%的所述发泡剂; 以及

85重量%至96重量%的所述溶剂,

其中, 所述气凝胶包括二氧化硅气凝胶, 所述水溶性粘合剂包括聚乙酸乙烯酯, 所述发泡剂包括具有4至6个碳原子的饱和脂环族烃类混合物, 所述溶剂包括重量比为60:40至20:80的水和具有1至6个碳原子的一元醇类溶剂。

7. 一种使用权利要求1所述的含气凝胶的组合物制备的隔热毡, 包括:

用于毡的基底; 以及

设置在所述用于毡的基底的至少一个表面上和内部的气凝胶。

8. 根据权利要求7所述的隔热毡,其中,所述用于毡的基底被表面疏水化。
9. 根据权利要求7所述的隔热毡,其中,所述用于毡的基底是包含平均直径为 $20\mu\text{m}$ 至 $30\mu\text{m}$ 的纤维的织物。
10. 根据权利要求7所述的隔热毡,该隔热毡的密度为 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,热导率为 $30\text{mW}/\text{mK}$ 以下。

## 含气凝胶的组合物和使用该组合物制备的隔热毡

### 技术领域

[0001] 本申请要求于2015年4月7日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2015-0048964和于2016年3月24日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请No.10-2016-0035079的优先权和权益,这两项申请的全部内容通过引用并入本文中。

[0002] 本公开涉及一种含气凝胶的组合物和使用该组合物制备的隔热毡,所述含气凝胶的组合物可以用于制备具有较低密度的柔韧性以及较低的热导率的隔热毡。

### 背景技术

[0003] 随着近来工业技术的现代化,对具有优异的隔热性能的气凝胶的兴趣日益增长。

[0004] 气凝胶是由纳米粒子形成的高度多孔材料,并且具有较高的孔隙率和比表面积以及较低的热导率,有望用于诸如隔热材料、催化剂或半导体电路的层间绝缘材料的多种领域。尽管由于复杂的制备过程、较低的机械强度等,商业化速度非常低,但是由于不断的研究,早期应用产品已经投入市场,并且包括隔热材料的市场扩张速度逐步提高。

[0005] 具体地,在各种气凝胶中,二氧化硅气凝胶通过以粉末形式与纤维混合,已经以诸如气凝胶毡或气凝胶片的形式商业化。这些气凝胶毡或片具有柔韧性,可以被弯曲、折叠或切割成任意尺寸或形状。

[0006] 然而,气凝胶粉末大多是较弱地附着于纤维上,因此,在操作过程中容易脱落,由于重粉末飞扬,环境污染程度严重。此外,气凝胶本身的密度和机械强度非常低,难以将气凝胶以片或板的形式商业化。

### 发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本公开旨在提供一种含气凝胶的组合物,通过在组合物中均匀地分散气凝胶,所述含气凝胶的组合物能够制备具有较低的热导率和较低密度的柔韧性的隔热毡,而不用担心在毡制备的干燥过程中毡基板收缩和气凝胶脱落。

[0009] 本公开还旨在提供一种使用所述含气凝胶的组合物制备的隔热毡。

[0010] 技术方案

[0011] 鉴于上述内容而做出本公开,本公开的一个实施方案提供一种含气凝胶的组合物,包含:气凝胶、水溶性粘合剂、发泡剂和溶剂,其中,所述溶剂包含水和极性有机溶剂。

[0012] 本公开的另一实施方案提供一种使用所述含气凝胶的组合物制备的隔热毡。

[0013] 有益效果

[0014] 在根据本公开的含气凝胶的组合物中,气凝胶均匀地分散在组合物中,当使用所述含气凝胶的组合物制备毡时,在干燥过程中毡基底收缩得到抑制,并且较少发生气凝胶脱落。此外,制备的毡具有较低的热导率和较低密度的柔韧性,因此,可以用作隔热材料。

[0015] 此外,当使用所述含气凝胶的组合物制备毡时,不需要诸如冷冻干燥或热粘合的复杂工艺,因此,可以在较短的时间内以较低的成本制备毡,这在毡的大规模生产中很有

用。

### 附图说明

[0016] 本申请所附的下面的附图示出了本公开的优选实施方案,并且与上面描述的本公开的内容一起用于进一步说明本公开的技术概念,因此,本公开不应理解为局限于附图所提供的描述。

[0017] 图1是示意性地示出气凝胶粉末对各种溶剂的分散机理的模拟图;

[0018] 图2是观察在实施例1中制备隔热毡时所使用的基底织物表面的扫描电镜照片;

[0019] 图3是观察在实施例1中制备隔热毡时所使用的疏水性二氧化硅气凝胶粒子的扫描电镜照片;

[0020] 图4是观察在实施例1中制备的隔热毡的扫描电镜照片;

[0021] 图5是观察在试验例2中二氧化硅气凝胶在水和乙醇的混合溶剂中的分散性的照片;

[0022] 图6是观察在试验例4中根据发泡剂的使用控制毡的收缩率的效果的照片。

### 具体实施方式

[0023] 下文中,将更详细地描述本公开以说明本公开。

[0024] 在本说明书和权利要求书中所使用的术语或词语不理解为局限于常规的或字典的含义,而是应当基于发明人可以适当地定义术语的含义以便以尽可能最好的方式说明他们自己的发明的原则,理解为与本公开的技术思想相一致的含义和概念。

[0025] 使用现有气凝胶的毡,通过将用于毡的基底浸渍在其中分散有气凝胶的组合物中,然后干燥所得物来制备。然而,由于较低的分散性,气凝胶在组合物中不均匀地分布,结果,当使用所述组合物制备毡时,在干燥过程中,用于毡的基底收缩,并且气凝胶脱落。

[0026] 鉴于上述内容,本公开提供一种含气凝胶的组合物,当制备所述含气凝胶的组合物时,通过使用水与极性有机溶剂的混合物作为溶剂来提高气凝胶分散性,通过在水溶性粘合剂来提高气凝胶粒子之间的粘合性以及气凝胶粒子与基底织物之间的粘合性,并且通过使用发泡剂,抑制干燥过程中的织物收缩现象来保持织物的独特性能,从而使得所述含气凝胶的组合物能够制备具有较低密度的柔韧性以及较低的热导率的毡。

[0027] 具体地,根据本公开一个实施方案的含气凝胶的组合物包含:i)气凝胶,ii)水溶性粘合剂,iii)发泡剂,以及iv)水与极性有机溶剂的混合物作为溶剂。下文中,将详细描述各个组分。

[0028] i) 气凝胶

[0029] 在根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物中,气凝胶是包括多个微孔的颗粒状多孔结构,并且通过纳米尺寸的第一粒子,具体地,平均粒径( $D_{50}$ )为30nm以下,更具体地为10nm至20nm的第一粒子的结合,可以具有形成网状簇的微结构,即,三维网状结构。

[0030] 在气凝胶的这种多孔结构中,孔的平均尺寸和密度可以通过控制制备过程中的条件来调节。因此,能够用于制备根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物的气凝胶的孔隙率可以为90体积%以上,振实密度可以为 $0.04\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。此外,平均孔径可以为20nm以下或5nm至15nm。气凝胶的振实密度可以使用振实密度测量仪(TAP-2S, Logan

Instruments Co.) 测量,孔径和孔隙率可以使用Micrometrics的ASAP 2010仪器,测量随着分压 ( $0.11 < p/p_0 < 1$ ) 而变化的氮的吸附/解吸量。

[0031] 气凝胶优选具有如下平均粒径或比表面积,使得容易渗透进在制备隔热毡时所使用的用于毡的基底的孔隙中。具体地,气凝胶的比表面积可以为 $700\text{m}^2/\text{g}$ 以上,平均粒径( $D_{50}$ )可以为 $5\mu\text{m}$ 至 $80\mu\text{m}$ 。更具体地,比表面积可以为 $700\text{m}^2/\text{g}$ 至 $1000\text{m}^2/\text{g}$ ,平均粒径( $D_{50}$ )可以为 $10\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。在本公开中,气凝胶的比表面积可以使用Micrometrics的ASAP 2010仪器,测量随着分压 ( $0.11 < p/p_0 < 1$ ) 而变化的氮的吸附/解吸量。此外,平均粒径( $D_{50}$ )可以定义为基于粒径分布中的50%的粒径,此处,气凝胶的平均粒径可以使用激光衍射方法测量。更具体地,将气凝胶分散在溶剂中,然后加入到市售的激光衍射粒径测量仪(例如,Microtrac MT 3000)中,以60W的输出功率照射约28kHz的超声波之后,可以计算在测量仪器中基于粒径分布中的50%的平均粒径( $D_{50}$ )。

[0032] 在上述振实密度、比表面积、粒径和孔径的范围内,由于孔隙占据的体积,得到提高的隔热效果以及优异的溶剂分散性。

[0033] 另外,气凝胶优选具有比用于毡的基底的热导率更低的热导率,由此,当制备隔热毡时隔热效果得到提高。因此,能够用于制备根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物的气凝胶的热导率可以具体地为 $0.02\text{W}/\text{mK}$ 以下。在本公开中,气凝胶的热导率可以使用热导率测量仪测量。

[0034] 在能够用于制备根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物的气凝胶中,所述气凝胶可以是有机气凝胶,如间苯二酚-甲醛或三聚氰胺-甲醛气凝胶粒子;或无机气凝胶,如金属氧化物气凝胶粒子,更具体地,所述气凝胶可以是无机气凝胶,如二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )或碳(C)气凝胶,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。还更具体地,所述气凝胶可以是具有较低的热导率的二氧化硅气凝胶。

[0035] 另外,气凝胶本身可以表现出疏水性,或者可以被表面疏水化。

[0036] 气凝胶通常通过由二氧化硅前体如水玻璃或四乙氧基硅烷(TEOS)制备湿凝胶,然后在不破坏微结构的情况下除去湿凝胶内的液体组分来制备。此处,在湿凝胶中孔隙被水填充。因此,当随后通过干燥过程除去溶剂时,液体溶剂蒸发为气态,由于在气/液界面处的水的较高的表面张力,孔结构发生收缩和破裂。结果,在最终制备的二氧化硅气凝胶中,比表面积减小,孔结构改变。因此,为了保持湿凝胶的孔结构,需要用具有相对较低的表面张力的有机溶剂代替具有相对较高的表面张力的水。干燥后的二氧化硅气凝胶在刚刚干燥之后保持较低的热导率,然而,具有随着存在于二氧化硅表面上的疏水性硅烷醇基( $\text{Si-OH}$ )吸收空气中的水分,热导率逐渐提高的缺点。因此,为了保持较低的热导率,气凝胶表面需要具有疏水性,或者需要被改性为疏水性。

[0037] 在常规的气凝胶中,疏水性或疏水性程度可以定义为疏水性气凝胶中包含的碳的含量。因此,相对于气凝胶的总重量,能够用于制备根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物的气凝胶的碳含量可以为9重量%以上,更具体地为10重量%以上,还更具体地为12重量%以上。在本公开中,碳含量可以使用碳分析仪测量。

[0038] 气凝胶的表面疏水化可以使用常规方法进行,具体地,可以使用诸如硅烷类化合物(例如,二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基

硅烷、苯基三甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、二甲基二氯硅烷、3-氨丙基-三乙氧基硅烷等)、硅氧烷类化合物(例如,聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、八甲基环四硅氧烷等)、硅醇类化合物(例如,三甲基硅醇、三乙基硅醇、三苯基硅醇、叔丁基二甲基硅醇等)或硅氮烷类化合物(例如,1,1,3,3-四甲基二硅氮烷、六甲基二硅氮烷、1,1,2,2-四乙基二硅氮烷、1,2-二异丙基二硅氮烷等)中的任意一种表面改性剂,或者它们中的两种以上的混合物来进行。因此,能够用于本公开的气凝胶可以是疏水性二氧化硅气凝胶,更具体地,可以是碳含量为9重量%以上,更具体地为10重量%以上,还更具体地为12重量%以上的疏水性二氧化硅气凝胶。

[0039] 相对于含气凝胶的组合物的总重量,这种气凝胶的含量可以为1重量%至10重量%。当含气凝胶的组合物中的气凝胶含量过低,即小于1重量%时,在制备隔热毡时隔热性能较低,并且过程会较复杂,例如,反复涂布含气凝胶的组合物以确保一定的隔热性能。当气凝胶含量大于10重量%时,由于在制备隔热毡时未附着的气凝胶粒子增加,因而会引起对可加工性下降和制造成本增加的担忧。

[0040] ii) 水溶性粘合剂

[0041] 在随后制备毡时,能够用于根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物的水溶性粘合剂,提高了气凝胶粒子之间的粘合性以及气凝胶粒子与用于毡的基底之间的粘合性,因此,用于防止气凝胶粒子在干燥过程中脱落。此外,水溶性粘合剂几乎不产生有害物质,不会引起对工人和工作环境的担忧。同时,本公开中的水溶性指溶解在水、极性溶剂中的性能。具体地,本公开中的水溶性粘合剂可以是对水(20±5℃)的溶解度为0.01g/100g的水以上,更具体地为0.01g/100g的水至100g/100g的水的化合物。

[0042] 水溶性粘合剂的具体实例可以包括:聚乙酸乙烯酯(PVA)、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚乙烯乙酸乙烯酯、苯乙烯丙烯酸酯树脂、苯乙烯丁二烯树脂、聚乙烯醇、聚氨酯、纤维素类树脂、淀粉或它们的共聚物,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。更具体地,水溶性粘合剂可以是聚乙酸乙烯酯、聚丙烯酸或它们的混合物,更具体地,可以是聚乙酸乙烯酯。根据需要,水溶性粘合剂可以与交联剂一起使用。

[0043] 相对于含气凝胶的组合物的总重量,水溶性粘合剂的含量可以为0.1重量%至1重量%。当水溶性粘合剂含量小于0.1重量%时,由于难以提供足够的粘合力,因此,在干燥过程中气凝胶的脱落会增加,当所述含量大于1重量%时,气凝胶含量相对降低,引起对热导率增加的担忧。当考虑到由水溶性粘合剂的使用和含量而得到的粘合性与热导率改善效果之间的平衡时,相对于含气凝胶的组合物的总重量,水溶性粘合剂的含量可以更具体地为0.1重量%至0.5重量%。

[0044] iii) 发泡剂

[0045] 在根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物中,发泡剂用于抑制在制备毡时基底织物收缩。具体地,发泡剂可以是有机发泡剂,如具有1至8个碳原子的饱和烃类化合物(例如,具有1至8个碳原子的直链或支链饱和脂肪族烃类化合物,如正戊烷、异戊烷或己烷;具有3至8个碳原子的饱和脂环族烃类化合物,如环戊烷或环己烷等)或它们的卤化物(例如,六氟丁烷、四氟乙烷、七氟丙烷等),并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。其中,所述发泡剂可以是具有4至6个碳原子的饱和脂环族烃类化合物,更具体地为环戊烷、环己烷或它们的混合物。

[0046] 当使用现有的无机发泡剂时,产生CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O气体,产生的CO<sub>2</sub>引起诸如臭氧层破坏和全球变暖的环境问题。能够在本公开中使用的发泡剂是有机发泡剂,其臭氧层破坏指数为0,不引起对环境问题的担忧。

[0047] 相对于含气凝胶的组合物的总重量,发泡剂的含量可以为1重量%至10重量%。当发泡剂含量小于1重量%时,由使用发泡剂而得到的抑制基底织物收缩的效果不显著,当所述含量大于10重量%时,气凝胶粒子脱落过度,引起对热导率增加的担忧。当考虑到由使用发泡剂而得到的改善效果的显著性,以及基底织物收缩的抑制效果和热导率之间的平衡时,相对于含气凝胶的组合物的总重量,发泡剂的含量可以更具具体地为1重量%至5重量%。

[0048] iv) 溶剂

[0049] 能够用于根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物的溶剂可以具体地为包含水和极性有机溶剂的混合溶剂。

[0050] 图1是示意性示出气凝胶粉末的分散机理的模拟图。然而,图1仅是用于说明本公开的一个实例,并且本公开不限于此。

[0051] 如图1中所示,由于在水中较低的分散性,常规的气凝胶容易漂浮(a),并且容易在极性有机溶剂如乙醇中沉淀(b)。因此,当将水和极性有机溶剂混合时,由于极性有机溶剂具有优异的与气凝胶的可混合性,因此,气凝胶可以均匀地分散在混合溶剂中(c)。此外,用于制备根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物的粘合剂为水溶性,因此,容易溶解在水中,但是在单独的极性有机溶剂如乙醇中不可溶。通过使用上述水与极性有机溶剂的混合溶剂,气凝胶的分散性提高,同时容易溶解水溶性粘合剂。

[0052] 极性有机溶剂可以是醇类溶剂,更具具体地,可以是一元醇,如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇;或多元醇,如甘油、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二丙二醇和山梨糖醇,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。当考虑到与水和气凝胶的可混合性时,极性有机溶剂可以是其中具有1至6个碳原子的一元醇类溶剂,如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇。

[0053] 溶剂可以包含重量比为70:30至10:90的水和极性有机溶剂。此外,当考虑到通过将水与亲水性极性有机溶剂混合而得到的气凝胶的分散性的提高效果的显著性时,溶剂可以包含重量比为60:40至20:80,更具具体地为50:50至20:80,还更具具体地为30:70至20:80的水和极性有机溶剂。

[0054] 另外,相对于含气凝胶的组合物的总重量,这种溶剂的含量可以为85重量%至96重量%。当组合物中的溶剂含量过低而不在上述范围时,具体地,小于85重量%时,气凝胶的分散性降低,在随后制备毡时,对基底织物的涂布或浸渍会下降。当溶剂含量大于96重量%时,溶剂去除过程变得更长且复杂,引起对加工性能下降的担忧。

[0055] 当考虑到通过控制组分的含量而得到的改善效果的显著性时,根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物可以具体地包含:1重量份至10重量份的气凝胶、0.1重量份至1重量份的水溶性粘合剂、1重量份至10重量份的发泡剂以及80重量份至120重量份的溶剂,更具具体地,当在满足上述各组分的含量条件的范围内,满足各组分之间的相对含量条件以及各组分的含量范围时,制得的毡的热导率和较低密度的柔韧性的改善效果会更优异。

[0056] 另外,相对于100重量份的气凝胶,根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物可以包含:1重量份至100重量份的水溶性粘合剂、10重量份至1000重量份的发泡剂以及800重量份至10000重量份的溶剂,更具具体地,相对于100重量份的气凝胶,可以包含:1重量

份至20重量份的水溶性粘合剂、20重量份至500重量份的发泡剂以及1000重量份至3000重量份的溶剂。当满足上述各组分之间的相对含量条件时,制得的毡的热导率和较低密度的柔韧性的改善效果会更优异。

[0057] 同时,除了上述组分之外,根据本公开的一个实施方案的含气凝胶的组合物还可以包含一种或多种类型的常规添加剂,具体地,阻燃剂、硅烷偶联剂、防水剂、固化剂等。

[0058] 具体地,阻燃剂是使用物理和化学方法来改善具有易燃性的有机材料,从而抑制或减少燃烧的物质,可以具体地包括溴系、磷系、氢氧化铝系、锑系、氢氧化镁系阻燃剂等,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。相对于含气凝胶的组合物的总重量,阻燃剂的含量可以为10重量%以下或0.5重量%至5重量%。

[0059] 硅烷偶联剂用于提高含气凝胶的组合物粘合性和长期稳定性,可以使用在含气凝胶的组合物中通常使用的那些,而没有特别地限制。此外,相对于含气凝胶的组合物的总重量,硅烷偶联剂的含量可以为10重量%以下或0.1重量%至3重量%。

[0060] 防水剂用于提高耐热性和耐受性,同时为含气凝胶的组合物提供防水性能,并且在随后制备毡时,提高毡的功能和使用寿命。防水剂可以具体地是聚四氟乙烯等,并且相对于含气凝胶的组合物的总重量,防水剂的含量可以为10重量%以下或3重量%至5重量%。

[0061] 固化剂通过向气凝胶提供交联性能而起到提高整体交联能力的作用,具体地,可以是水溶性尿素树脂、水溶性三聚氰胺树脂、水溶性醇酸树脂等,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。相对于含气凝胶的组合物的总重量,固化剂的含量可以为10重量%以下或1重量%至5重量%。

[0062] 具有这种组成的含气凝胶的组合物可以通过在溶剂中添加气凝胶、水溶性粘合剂和发泡剂并使所得物混合来制备。更具体地,所述组合物可以通过将水溶性粘合剂溶解在包含水和极性有机溶剂的溶剂中,向其中添加发泡剂,使所得物混合,向得到的混合物中添加气凝胶并使所得物混合来制备。当形成含气凝胶的组合物成分按照上述连续顺序添加并混合时,可以进一步提高在最终制备的组合物中气凝胶的均匀分散。

[0063] 当考虑到由优化的组成和同时控制含量而得到的改善效果的显著性时,相对于组合物总重量,根据本公开的另一实施方案的含气凝胶的组合物可以更具体地包含:1重量%至10重量%的气凝胶、0.1重量%至1重量%的水溶性粘合剂、1重量%至10重量%的发泡剂以及85重量%至96重量%的溶剂,其中,气凝胶包括二氧化硅气凝胶,水溶性粘合剂包括聚乙酸乙烯酯,发泡剂包括具有4至6个碳原子的饱和脂环族烃类混合物,溶剂包括重量比为60:40至20:80的水和具有1至6个碳原子的一元醇类溶剂。

[0064] 本公开的另一实施方案提供一种使用所述含气凝胶的组合物制备的隔热毡。

[0065] 除了使用所述含气凝胶的组合物之外,所述隔热毡可以使用常规的方法制备。

[0066] 具体地,隔热毡可以通过在用于毡的基底的至少一个表面上涂布含气凝胶的组合物或者将用于毡的基底浸渍在组合物中,并干燥所得物来制备。此处,涂布工艺可以使用常规的浆料涂布方法,具体地,棒涂布、旋转涂布、喷涂或浸渍的方法进行。此外,在干燥过程之后,还可以进行用于控制厚度并使毡的内部结构和表面形状均匀的压合过程、用于具有取决于用途的适当形状或形态的成型过程、层压单独的功能层的层压过程等。

[0067] 因此,制备的隔热毡可以具体地包括:用于毡的基底;设置在所述用于毡的基底的至少一个表面上的气凝胶,并且还可以包括包含在用于毡的基底中的气凝胶。

[0068] 具体地,相对于隔热毡的总重量,气凝胶在含气凝胶的组合物中的含量可以为10重量%至80重量%。随着隔热毡中气凝胶含量的增加,隔热性能提高,然而,当气凝胶含量大于80重量%时,由于隔热毡的柔韧性降低并且未附着的气凝胶粒子增加,因而会引起对可加工性下降和制造成本增加的担忧。当组合物中的气凝胶含量过低,具体地,小于10重量%时,隔热性能会下降。更具体地,相对于隔热毡的总重量,气凝胶在含气凝胶的组合物中的含量可以为20重量%至80重量%。

[0069] 作为隔热毡中的用于毡的基底,可以根据隔热毡的用途使用各种材料的基底。具体地,用于毡的基底可以是薄膜、片材、网、织物、多孔体、泡沫、无纺布或它们中的两层以上的层压体。此外,根据用途,表面可以具有在其上形成的表面粗糙度,或者可以被图案化。更具体地,用于毡的基底可以是能够通过包括空间或孔使得气凝胶容易插入来进一步改善隔热性能的织物。

[0070] 另外,当考虑到隔热毡的用途时,用于毡的基底可以具有较低的热导率,具体地,10W/mk以下或5W/mk以下的较低的热导率。

[0071] 具体地,用于毡的基底可以是聚酰胺、聚苯并咪唑、聚芳酰胺、丙烯酸树脂、酚醛树脂、聚酯、聚醚醚酮(PEEK)、聚烯烃(例如,聚乙烯、聚丙烯、它们的共聚物等)、纤维素、碳、棉布、羊毛、大麻、无纺布、玻璃纤维、陶瓷棉等,但是不限于此。更具体地,所述基底可以包括玻璃纤维或聚乙烯。

[0072] 另外,用于毡的基底可以被疏水化。用于毡的基底的疏水化可以使用常规方法进行,具体地,可以使用包含疏水官能团,如直链脂肪族烃基(具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的亚烷基等)、芳香族烃基(具有6至20个碳原子的芳基)、有机硅化合物或它们的组合基团,以上基团未被取代或被卤素取代,更具体地,卤代烷基、甲硅烷基、氨基甲硅烷基、烷基、乙烯基、烯丙基、芳基、芳基烷基或烷基芳基的化合物对用于毡的基底进行表面处理来进行。

[0073] 更具体地,用于疏水化的化合物可以是包含疏水官能团的硅烷类或硅氧烷类化合物。更具体地,可以包括六甲基二硅氮烷(HMDS)、三甲基氯硅烷(TMSCL)、硅油、氨基硅烷、烷基硅烷、聚二甲基硅氧烷、二甲基二氯硅烷(DDS)等,并且可以使用它们中的任意一种或两种以上的混合物。

[0074] 对表面处理方法没有特别地限制,可以使用化学气相沉积(CVD)方法或物理气相沉积(PVD)方法将疏水性材料涂布在碳涂层的表面上。这种化学气相沉积方法可以包括流化床化学气相沉积方法、旋转粉末床化学气相沉积方法、振动化学气相沉积方法等,所述物理气相沉积方法可以包括溅射、连续真空方法、等离子体涂布方法等。作为这种疏水化的结果,疏水官能团存在于用于毡的基底的表面上,结果,可以进一步提高与气凝胶的粘合性。

[0075] 用于毡的基底优选具有较低的密度,具体地,当基底是织物时,形成织物的纤维的平均纤维直径可以为20 $\mu\text{m}$ 至30 $\mu\text{m}$ 。

[0076] 另外,所述隔热毡在该隔热毡的至少一个表面上还可以包括功能层,如用于提高隔热效率的热反射层,或者能够通过表面保护来提高寿命特性的表面保护层。

[0077] 作为一个实例,热反射层包含能够反射或阻挡红外线辐射的化合物,具体地,可以包含碳黑、碳纤维、二氧化钛、金属(铝、不锈钢、铜/锌合金、铜/铬合金等)、非金属、纤维、颜料等。表面保护层可以包含高度耐热性的防水透气材料,如聚四氟乙烯。

[0078] 功能层的层压可以通过在隔热毡的至少一个表面上直接形成功能层,或者设置功能层并使所得物层压来进行。层压过程可以使用常规的方法如热处理或热轧处理来进行。

[0079] 通过使用包含气凝胶(均匀分散在组合物中)的组合物来制备,上述毡具有较低密度的柔韧性以及较低的热导率。具体地,所述毡可以具有 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更具体地为 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.15\text{g}/\text{cm}^3$ 的较低密度, $30\text{mW}/\text{mK}$ 以下,更具体地为 $27\text{mW}/\text{mK}$ 以下,还更具体地为 $18\text{mW}/\text{mK}$ 至 $27\text{mW}/\text{mK}$ 的较低的热导率。

[0080] 因此,所述毡可以用作飞机、船舶、汽车、建筑结构等,以及用于加热和冷却的工厂设备,如各种工业设备或工业炉的管道中的不燃性材料和隔热材料。

[0081] 下文中,将参照下面的实施例和试验例更详细地描述本公开。然而,下面的实施例和试验例仅用于说明的目的,本公开的范围不局限于这些实施例和试验例。

#### [0082] 实施例1

[0083] 通过将聚乙酸乙烯酯(PVA)添加并溶解在水中来制备含PVA的溶液作为水溶性粘合剂。在500ml的圆底烧瓶中,添加并混合含PVA的溶液和乙醇,使得含PVA的溶液中包含的水与乙醇的重量比为20:80,使混合物进行第一混合。向得到的第一混合溶液中添加作为发泡剂的环戊烷,使混合物进行第二混合。向得到的第二混合溶液中添加疏水性二氧化硅气凝胶(孔隙率:95体积%,振实密度: $0.2\text{g}/\text{cm}^3$ ,比表面积: $700\text{m}^2/\text{g}$ ,平均粒径( $D_{50}$ ): $20\mu\text{m}$ ,热导率: $0.02\text{W}/\text{mK}$ ,碳含量:10重量%),将所得物充分搅拌以制备含气凝胶的组合物。当制备所述含气凝胶的组合物时,使用5重量份的疏水性二氧化硅气凝胶,使用0.125重量份的PVA,使用2重量份的环戊烷,使用100重量份的水与乙醇的混合溶剂。

[0084] 将用六甲基二硅氮烷(HMDS)疏水化后的聚乙烯(PE)纤维浸渍在上面制备的含气凝胶的组合物中10分钟,取出,在约 $60^\circ\text{C}$ 的温度下干燥2小时,制备隔热毡。

#### [0085] 实施例2

[0086] 除了使用10重量份的作为发泡剂的环戊烷之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

#### [0087] 实施例3

[0088] 除了水与乙醇的重量比变为30:70之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

#### [0089] 实施例4

[0090] 除了使用10重量份的环戊烷之外,以与实施例3相同的方式制备隔热毡。

#### [0091] 实施例5

[0092] 除了使用6重量份的环戊烷之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

#### [0093] 实施例6

[0094] 除了使用8重量份的环戊烷之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

#### [0095] 实施例7

[0096] 除了使用4重量份的环戊烷之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

#### [0097] 实施例8

[0098] 除了水与乙醇的重量比变为60:40之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

#### [0099] 比较例1

[0100] 通过将聚乙酸乙烯酯(PVA)添加并溶解在水中来制备含PVA的溶液作为水溶性粘合剂。在500ml的圆底烧瓶中,引入含PVA的溶液,向其中添加并混合作为发泡剂的环戊烷。

向得到的混合溶液中添加疏水性二氧化硅气凝胶(孔隙率:95体积%,振实密度:0.2g/cm<sup>3</sup>,比表面积:700m<sup>2</sup>/g,平均粒径(D<sub>50</sub>):20μm,热导率:0.02W/mK,碳含量:10重量%),将所得物充分搅拌以制备含疏水性二氧化硅气凝胶的组合物。当制备所述含气凝胶的组合物时,使用5重量份的疏水性二氧化硅气凝胶,使用0.125重量份的PVA,使用10重量份的环戊烷,使用100重量份的水。

[0101] 除了使用上面制备的含二氧化硅气凝胶的组合物之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

[0102] 比较例2

[0103] 通过将聚乙酸乙烯酯(PVA)添加并溶解在乙醇中来制备含PVA的溶液作为水溶性粘合剂。在500ml的圆底烧瓶中,引入含PVA的溶液,向其中添加并混合作为发泡剂的环戊烷。向得到的混合溶液中添加疏水性二氧化硅气凝胶(孔隙率:95体积%,振实密度:0.2g/cm<sup>3</sup>,比表面积:700m<sup>2</sup>/g,平均粒径(D<sub>50</sub>):20μm,热导率:0.02W/mK,碳含量:10重量%),将所得物充分搅拌以制备含疏水性二氧化硅气凝胶的组合物。当制备所述含气凝胶的组合物时,使用5重量份的疏水性二氧化硅气凝胶,使用0.125重量份的PVA,使用10重量份的环戊烷,使用100重量份的乙醇。

[0104] 除了使用上面制备的含疏水性二氧化硅气凝胶的组合物之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

[0105] 比较例3

[0106] 通过将聚乙酸乙烯酯(PVA)添加并溶解在水中中来制备含PVA的溶液作为水溶性粘合剂。在500ml的圆底烧瓶中,添加并混合含PVA的溶液和乙醇,使得含PVA的溶液中包含的水与乙醇的重量比为20:80。向得到的混合溶液中添加疏水性二氧化硅气凝胶(孔隙率:95体积%,振实密度:0.2g/cm<sup>3</sup>,比表面积:700m<sup>2</sup>/g,平均粒径(D<sub>50</sub>):20μm,热导率:0.02W/mK,碳含量:10重量%),将所得物充分搅拌以制备含二氧化硅气凝胶的组合物。当制备所述含二氧化硅气凝胶的组合物时,使用5重量份的疏水性二氧化硅气凝胶,使用0.125重量份的PVA,使用100重量份的水与乙醇的混合溶剂。

[0107] 除了使用上面制备的含疏水性二氧化硅气凝胶的组合物之外,以与实施例1相同的方式制备隔热毡。

[0108] 试验例1

[0109] 观察在实施例1中使用的PE纤维和疏水性二氧化硅气凝胶,结果分别示于图2至图4中。

[0110] 分别使用扫描电镜,图2是观察在实施例1中制备隔热毡时所使用的基底织物的表面的照片,图3是观察在实施例1中制备隔热毡时所使用的疏水性二氧化硅气凝胶粒子的照片,图4是观察在实施例1中制备的隔热毡的照片。

[0111] 如图2中所示,形成在制备隔热毡时所使用的PE织物的纤维的平均直径为20μm,织物密度为0.022g/cm<sup>3</sup>。

[0112] 如图3中所示,可以确认,疏水性二氧化硅气凝胶表现出在粒子之间包括多个微孔的颗粒状多孔结构,并且通过平均粒径(D<sub>50</sub>)为20nm的第一粒子的结合,具有形成网状簇的3维网络结构。

[0113] 如图4中所示,可以确认,在制备的隔热毡中,疏水性二氧化硅气凝胶附着于PE纤

维的表面上。

[0114] 试验例2

[0115] 评价在制备根据本公开的二氧化硅气凝胶组合物时水溶性粘合剂和二氧化硅气凝胶的分散性随着溶剂的变化。此处,使用聚乙酸乙烯酯作为水溶性粘合剂,使用实施例1的二氧化硅气凝胶作为二氧化硅气凝胶。结果示于下面的表1和图5中。

[0116] 图5是观察二氧化硅气凝胶在水与乙醇的混合溶剂中的分散性的照片。

[0117] [表1]

|        |                    |        |         |
|--------|--------------------|--------|---------|
| [0118] | 溶剂                 | 聚乙酸乙烯酯 | 二氧化硅气凝胶 |
|        | 水                  | 可溶     | 漂浮      |
|        | 乙醇                 | 不溶     | 沉淀      |
|        | 水与乙醇的混合溶剂(重量比为6:4) | 可溶     | 胶态分散    |

[0119] 基于观察结果,聚乙酸乙烯酯水溶性粘合剂不溶于乙醇,但是溶于水和水与乙醇的混合溶剂。此外,二氧化硅气凝胶在水中漂浮,在乙醇中沉淀,而在水与乙醇的混合溶剂中以胶态均匀地分散。

[0120] 试验例3

[0121] 为了评价使用根据本公开的二氧化硅气凝胶组合物而制备的隔热毡的物理性能的改善效果,分别对在实施例1至7和比较例1至3中制备的毡测量热导率、脱落程度和收缩程度以及厚度、密度和二氧化硅气凝胶含量。结果示于下面的表2中。

[0122] (热导率)

[0123] 使用热导率测量仪(HFM436,由NETZSCH制造),在室温(25℃)条件下测量热导率。

[0124] (脱落程度)

[0125] 在制备隔热毡之后,测量二氧化硅气凝胶粉末未附着于用于毡的基底上而脱落的量,然后将该含量与制备隔热毡时的用量进行比较,之后,根据下面的标准评价二氧化硅气凝胶粉末的脱落程度。

[0126] 低:相对于在制备隔热毡时所使用的二氧化硅气凝胶粉末的总量,脱落的二氧化硅气凝胶粉末的量为10%以下。

[0127] 一般:相对于在制备隔热毡时所使用的二氧化硅气凝胶粉末的总量,脱落的二氧化硅气凝胶粉末的量大于10%且小于或等于30%。

[0128] 高:相对于在制备隔热毡时所使用的二氧化硅气凝胶粉末的总量,脱落的二氧化硅气凝胶粉末的量为30%以上。

[0129] (收缩程度)

[0130] 对于用于隔热毡的基底织物的收缩程度,测量在制备隔热毡之前和之后聚乙烯纤维的变化,并通过下面的数学公式1计算热收缩率。

[0131] [数学公式1]

[0132] 热收缩率(%)=[(热收缩之前的纤维长度-热收缩之后的纤维长度)/热收缩之前的纤维长度]×100

[0133] [表2]

|        | 厚度<br>(nm) | 密度<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | 疏水性二氧化硅气凝胶<br>含量(重量%) | 热导率<br>(mW/mk) | 疏水性二氧化硅气凝胶粉末<br>的脱落程度 | 基底织物的收缩程<br>度 |      |
|--------|------------|----------------------------|-----------------------|----------------|-----------------------|---------------|------|
| [0134] | 实施例 1      | 2.529                      | 0.136                 | 74.6           | 21.19                 | 低             | 0.75 |
|        | 实施例 2      | 3.274                      | 0.117                 | 77.72          | 26.12                 | 一般            | 0.67 |
|        | 实施例 3      | 2.283                      | 0.141                 | 73.6           | 23.41                 | 低             | 0.77 |
|        | 实施例 4      | 2.74                       | 0.138                 | 77.84          | 25.45                 | 一般            | 0.73 |
|        | 实施例 5      | 2.862                      | 0.145                 | 78.62          | 23.5                  | 一般            | 0.71 |
|        | 实施例 6      | 2.965                      | 0.135                 | 78.16          | 24.84                 | 一般            | 0.7  |
|        | 实施例 7      | 2.573                      | 0.138                 | 75.94          | 24.22                 | 一般            | 0.74 |
|        | 比较例 1      | ND                         | ND                    | ND             | ND                    | ND            | ND   |
|        | 比较例 2      | ND                         | ND                    | ND             | ND                    | ND            | ND   |
| [0135] | 比较例 3      | 1.84                       | 0.175                 | 73.64          | 31.09                 | 低             | 0.82 |

[0136] 在表2中,ND表示未检出。

[0137] 作为试验的结果,与没有使用发泡剂的比较例3相比,使用根据本公开的含疏水性二氧化硅气凝胶的组合物而制备的实施例1至7的隔热毡,表现出显著低的热导率、粉末脱落程度和基底织物收缩程度。此外,在使用水作为单一溶剂的比较例1中,水、气凝胶粒子和发泡剂分离而没有互相混合,难以制备具有均匀组成的含疏水性二氧化硅的组合物,并且无法浸渍用于毡的基底织物。在使用乙醇作为单一溶剂的比较例2中,水溶性粘合剂PVA不溶于乙醇,难以制备具有均匀组成的含疏水性二氧化硅的组合物。此外,在比较例2中,疏水性二氧化硅气凝胶粒子的脱落严重,不能进行性能评价。

[0138] 试验例4

[0139] 对于在比较例3和实施例1至6中制备的隔热毡,确认毡的收缩率随着发泡剂的含量的变化。结果示于图6中。

[0140] 在图6中,a)是比较例3的隔热毡在进行热收缩试验之后,b)至g)分别是实施例1至6的隔热毡在进行热收缩试验之后。

[0141] 作为观察的结果,与使用发泡剂的实施例1至6的毡相比,不使用发泡剂的比较例3的毡显著收缩。

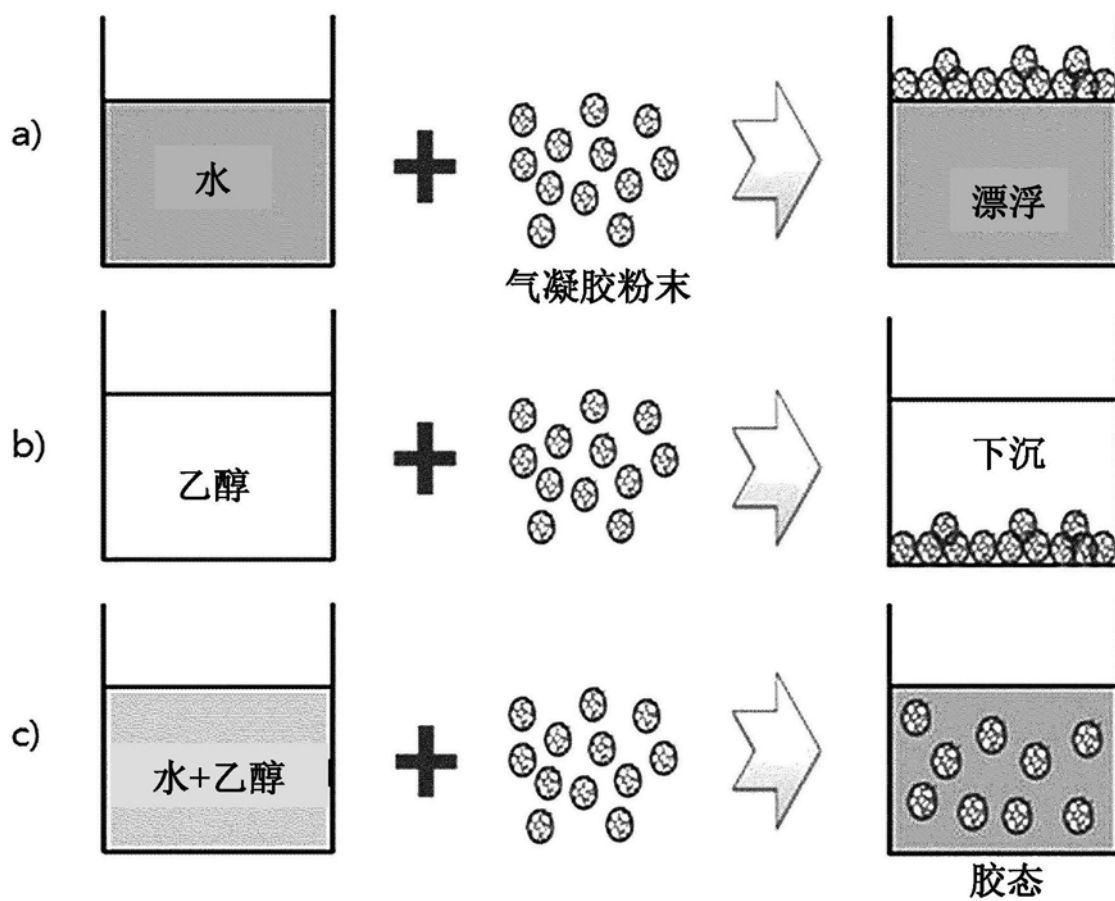


图1

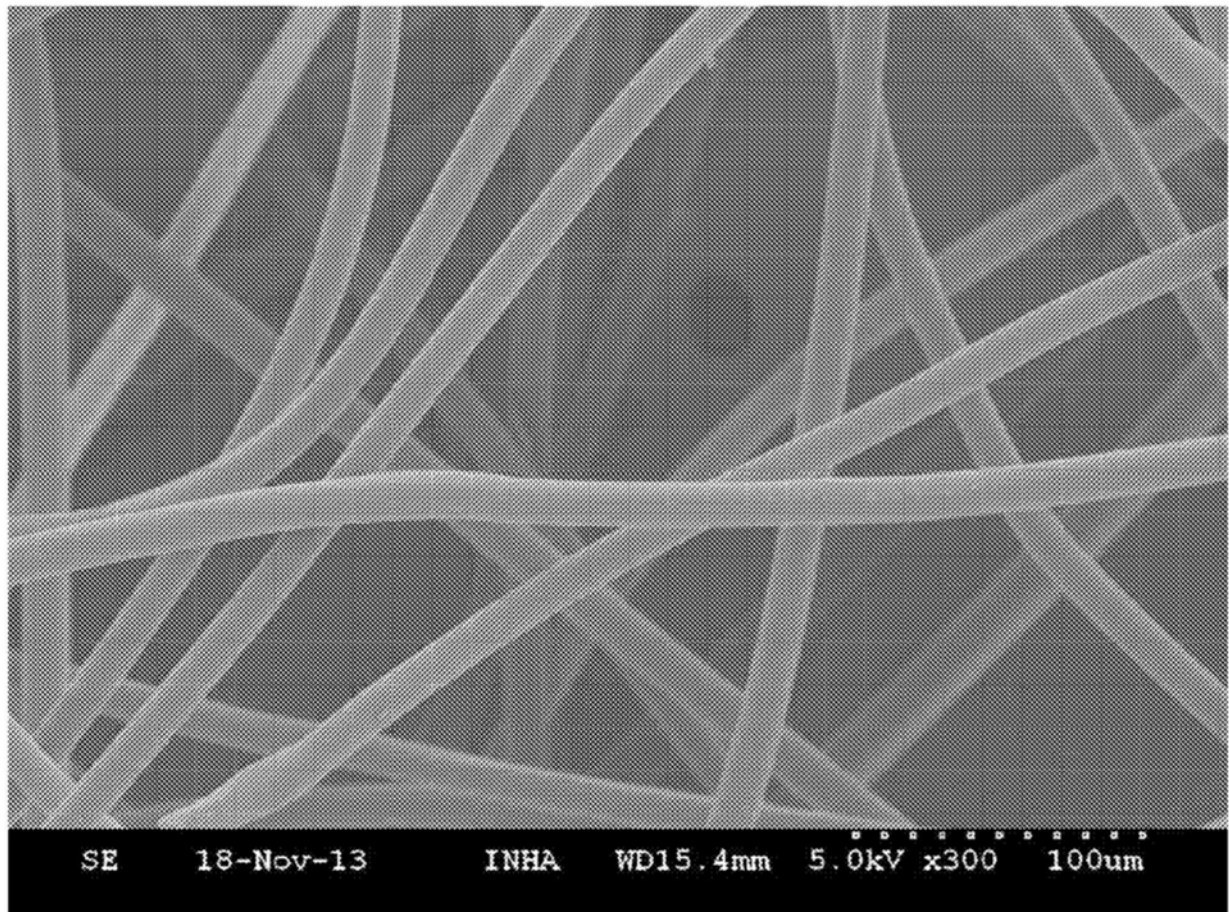


图2

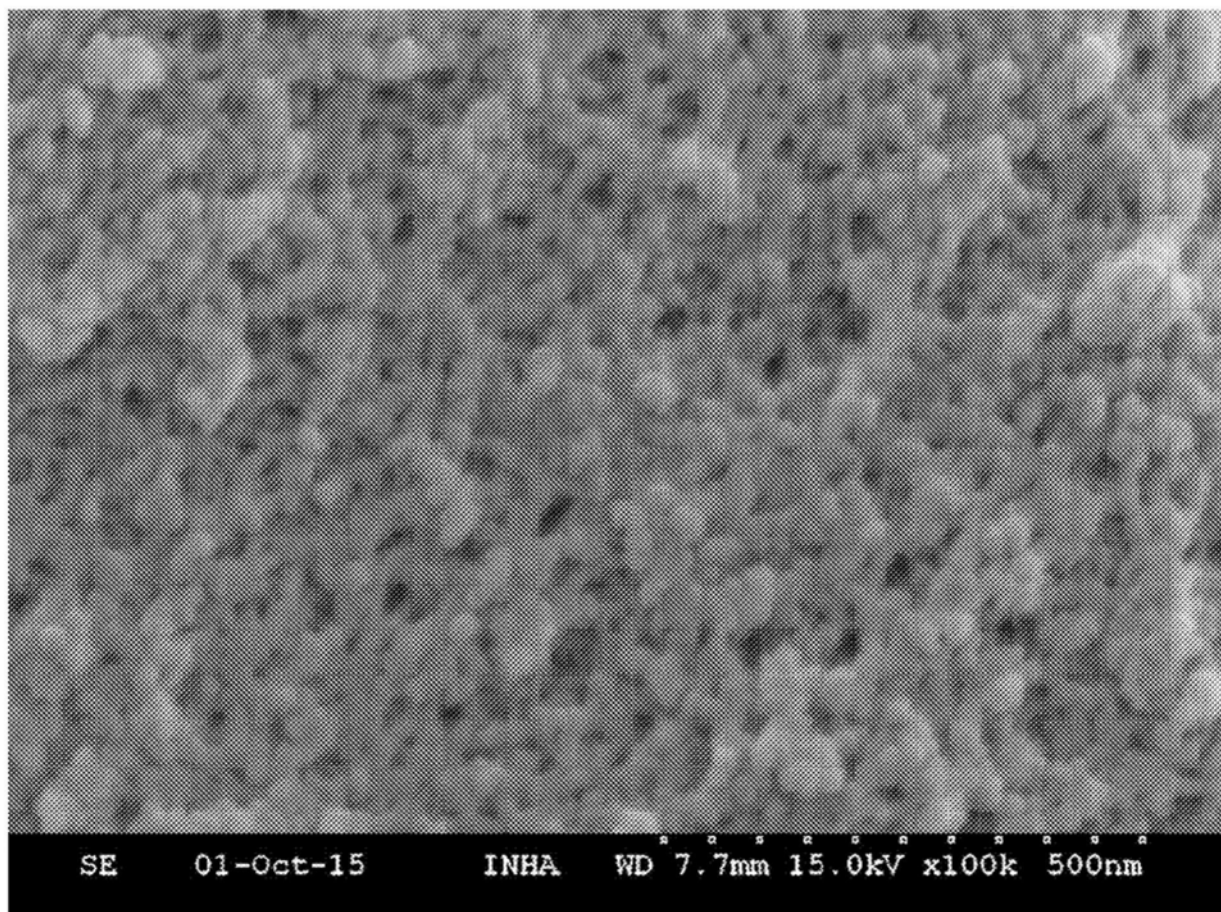


图3

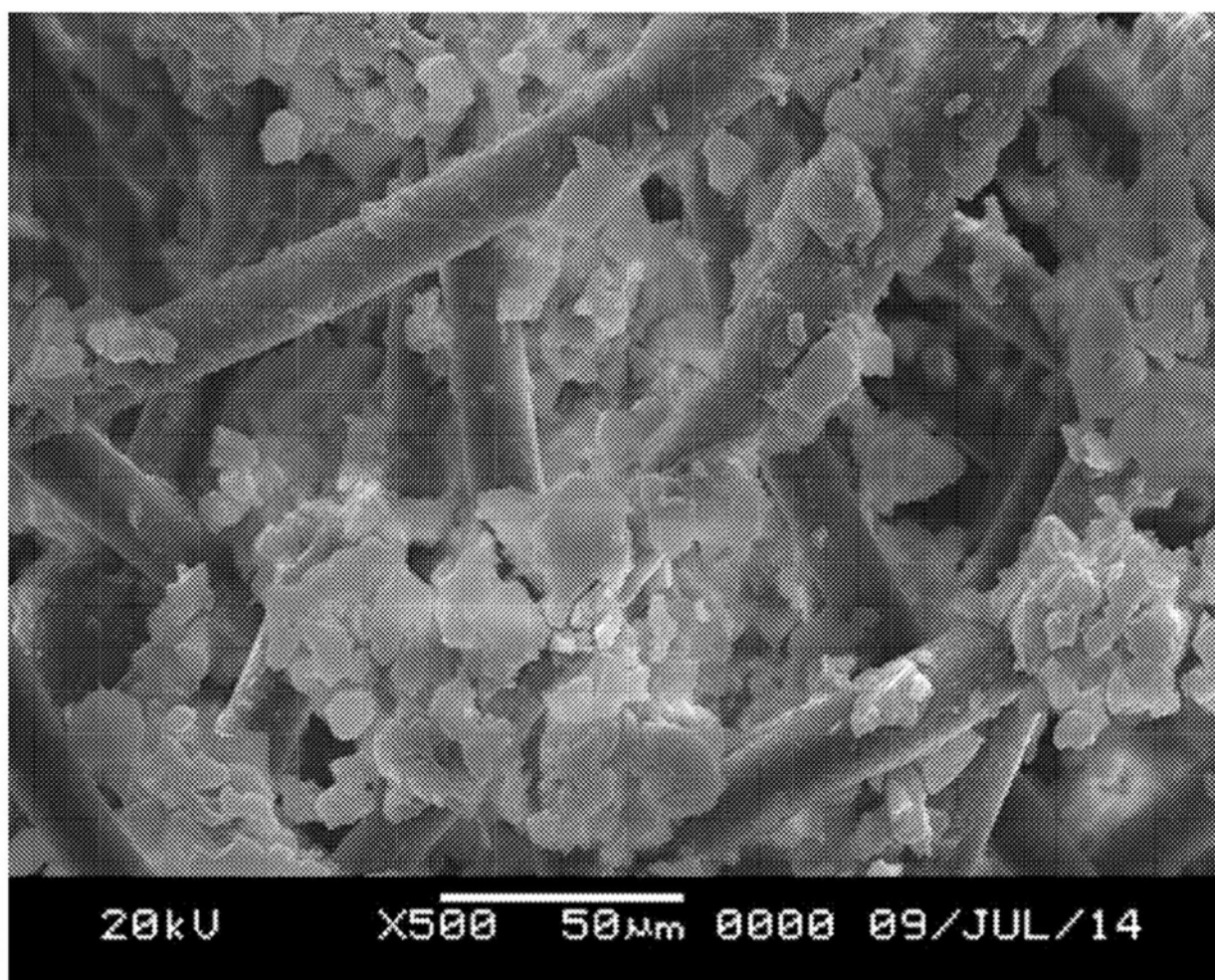


图4

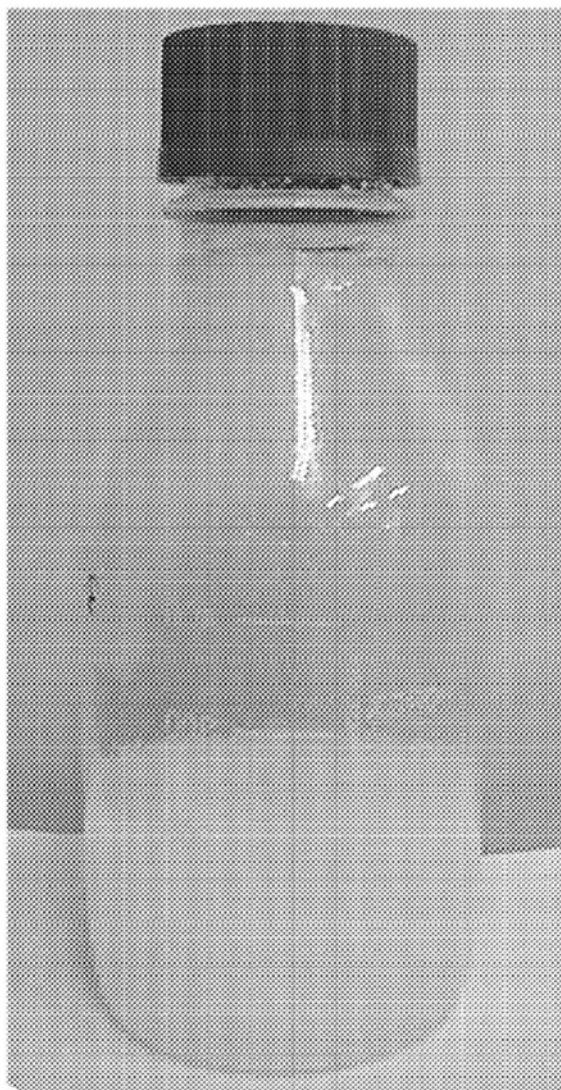


图5

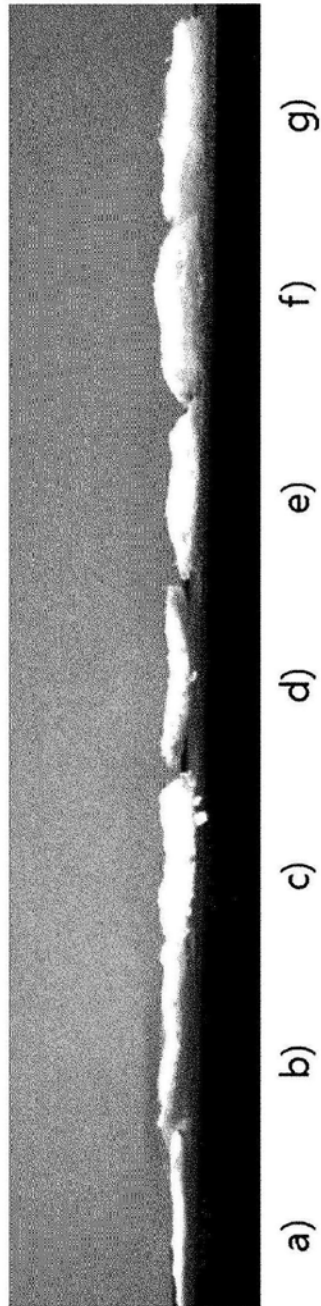


图6