



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월12일
(11) 등록번호 10-2164569
(24) 등록일자 2020년10월05일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 33/158 (2006.01) C01B 33/159 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01B 33/1585 (2013.01)
C01B 33/159 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7006874(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2015년10월02일
심사청구일자 2019년03월08일
- (85) 번역문제출일자 2019년03월08일
- (65) 공개번호 10-2019-0027963
- (43) 공개일자 2019년03월15일
- (62) 원출원 특허 10-2017-7011118
원출원일자(국제) 2015년10월02일
심사청구일자 2017년04월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2015/053750
- (87) 국제공개번호 WO 2016/054524
국제공개일자 2016년04월07일
- (30) 우선권주장
62/059,555 2014년10월03일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP06345418 A*
W02014150310 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
아스펜 에어로겔, 인코포레이티드
미국 매사추세츠주 01532 노스보로 빌딩 비 포브스 로드 30
- (72) 발명자
에반스 오웬
미국 매사추세츠주 01824 첼름스포트 소노라 드라이브 2
테크래프트 캐스린
미국 매사추세츠주 01752 말버러 아파트 230 팜 로드 750
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인한성

전체 청구항 수 : 총 29 항

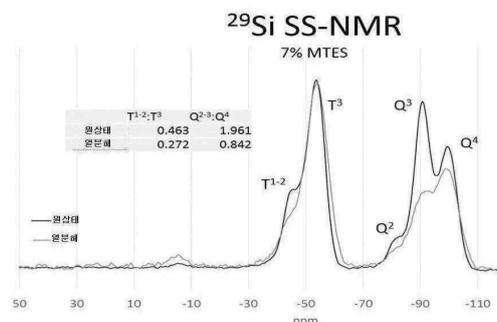
심사관 : 정현아

(54) 발명의 명칭 개선된 소수성 에어로겔 물질

(57) 요약

본 발명은 내구성이 있고 취급이 용이하며 수성 환경에서 양호한 성능을 갖고 유리한 연소 및 자기 발열 특성을 갖는 에어로겔 조성물을 제공한다. 또한 내구성이 있고 취급이 용이하며 수성 환경에서 양호한 성능을 갖고 유리한 연소 및 자기 발열 특성을 갖는 에어로겔 조성물의 제조 방법이 제공된다. 추가로, 에어로겔 조성물의 소수성, 액체수 흡수, 연소열 또는 열분해 개시 온도를 개선시키는 방법이 제공된다.

대표도



(52) CPC특허분류

C08J 3/075 (2013.01)

C08K 3/36 (2013.01)

C08J 2205/026 (2013.01)

(72) 발명자

자피로폴로스 니콜라스

미국 매사추세츠주 01778 웨이랜드 메인 스트리트
282

동 웬팅

미국 매사추세츠주 01752 말버러 메인 스트리트
엘12 319 이.

미할식 데이비드

미국 매사추세츠주 01532 노스버러 브리검 스트리트
114

굴드 조지

미국 매사추세츠주 01756 벤던 밀바일 로드 174

멜니코바 아이린

미국 매사추세츠주 02762 플레인필드 헨콕 스트리트
37

(30) 우선권주장

62/118,864 2015년02월20일 미국(US)

62/232,945 2015년09월25일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

실리카-기반 에어로겔 골격, 강화 물질 및 적어도 하나의 소수성 결합 실리콘을 포함하고, 다음의 특성, i) 40 중량% 이하의 액체수 흡수율; 및 ii) 265 cal/g 내지 717 cal/g의 연소열을 가지며,

0.01 내지 0.4의 $T^{1-2}:T^3$ 의 비율; 0.1 내지 1.5의 $Q^{2-3}:Q^4$ 의 비율; 또는 0.01 내지 0.4의 $T^{1-2}:T^3$ 의 비율과 0.1 내지 1.5의 $Q^{2-3}:Q^4$ 의 비율;을 가지고,

$T^{1-2}:T^3$ 의 비율은 T^3 종에 대한 T^1 및 T^2 종 조합의 비를 나타내고, $Q^{2-3}:Q^4$ 의 비율은 Q^4 종에 대한 Q^2 및 Q^3 종 조합의 비를 나타내며,

여기서, T^1 , T^2 , T^3 , Q^2 , Q^3 및 Q^4 의 양은 ^{29}Si NMR 분석에서 각각 T^1 종(-30 내지 -40 ppm), T^2 종(-40 내지 -50 ppm), T^3 종(-50 내지 -70 ppm), Q^2 종(-70 내지 -85 ppm), Q^3 종(-85 내지 -95 ppm) 및 Q^4 종(-95 내지 -110 ppm)과 관련된 개별 화학적 시프트의 피크를 적분하여 정량화된 것인,

강화된 에어로겔 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질을 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질의 시트를 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질 이외의 물질을 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질의 시트 이외의 물질의 시트를 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서, 0.40 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서, 15 mW/M²K 내지 30 mW/M²K의 열전도도를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서, 515 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서, 550 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 11

제1항에 있어서, 575 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 12

제1항에 있어서, 600 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 13

제1항에 있어서, 에어로겔 조성물 내의 소수성 유기 함량이 2 중량% 내지 10 중량%인, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 14

제1항에 있어서, 에어로겔 조성물 내의 소수성 유기 함량이 2 중량% 내지 8 중량%인, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 15

제1항에 있어서, 에어로겔 조성물 내의 소수성 유기 함량이 2 중량% 내지 6 중량%인, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항에 있어서, 에어로겔 블랭킷 조성물인, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 18

실리카-기반 에어로겔 골격, 강화 물질 및 적어도 하나의 소수성 결합 실리콘을 포함하고, 다음의 특성, i) 40 중량% 이하의 액체수 흡수율; 및 ii) 515 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 가지며,

0.01 내지 0.4의 $T^{1-2}:T^3$ 의 비율; 0.1 내지 1.5의 $Q^{2-3}:Q^4$ 의 비율; 또는 0.01 내지 0.4의 $T^{1-2}:T^3$ 의 비율과 0.1 내지 1.5의 $Q^{2-3}:Q^4$ 의 비율;을 가지고,

$T^{1-2}:T^3$ 의 비율은 T^3 종에 대한 T^1 및 T^2 종 조합의 비를 나타내고, $Q^{2-3}:Q^4$ 의 비율은 Q^4 종에 대한 Q^2 및 Q^3 종 조합의 비를 나타내며,

여기서, T^1 , T^2 , T^3 , Q^2 , Q^3 및 Q^4 의 양은 ^{29}Si NMR 분석에서 각각 T^1 종(-30 내지 -40 ppm), T^2 종(-40 내지 -50 ppm), T^3 종(-50 내지 -70 ppm), Q^2 종(-70 내지 -85 ppm), Q^3 종(-85 내지 -95 ppm) 및 Q^4 종(-95 내지 -110 ppm)과 관련된 개별 화학적 시프트의 피크를 적분하여 정량화된 것인,

강화된 에어로겔 조성물.

청구항 19

제18항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질을 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 20

제18항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질의 시트를 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 21

제18항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질 이외의 물질을 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 22

제18항에 있어서, 강화 물질이 섬유 강화 물질의 시트 이외의 물질의 시트를 포함하는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 23

삭제

청구항 24

제18항에 있어서, 0.40 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 25

제18항에 있어서, 15 mW/M²K 내지 30 mW/M²K의 열전도도를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 26

제18항에 있어서, 550 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 27

제18항에 있어서, 575 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 28

제18항에 있어서, 600 °C 내지 635 °C의 소수성 유기 물질의 열 분해 개시를 갖는, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 29

제18항에 있어서, 에어로겔 조성물 내의 소수성 유기 함량이 2 중량% 내지 10 중량%인, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 30

제18항에 있어서, 에어로겔 조성물 내의 소수성 유기 함량이 2 중량% 내지 8 중량%인, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 31

제18항에 있어서, 에어로겔 조성물 내의 소수성 유기 함량이 2 중량% 내지 6 중량%인, 강화된 에어로겔 조성물.

청구항 32

삭제

청구항 33

제18항에 있어서, 에어로겔 블랭킷 조성물인, 강화된 에어로겔 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2014년 10월 3일 출원된 미국 임시 특허 출원 제62/059,555호; 2015년 2월 20일 출원된 미국 임시 특허 출원 제62/118,864호; 및 2015년 9월 25일 출원된 미국 임시 특허 출원 제62/232,945호로부터의 우선권의 이익을 주장하며; 이들은 모두 본 출원에서 다루어지는 용어의 임의의 정의와 함께 전문이 본원에 참고로 인용된다.

배경 기술

[0003] 저밀도 에어로겔 물질은 이용 가능한 최고의 고체 절연체로 널리 간주되고 있다. 에어로겔은 주로 전도 (낮은 구조적 밀도는 고체 골격을 통한 에너지 전달에 대해 길고 복잡한 경로로 이어짐), 대류 (큰 기공 용적 및 매우 작은 기공 크기는 최소 대류로 이어짐) 및 복사 (IR 흡수 또는 산란 도판트가 에어로겔 매트릭스 전체에 쉽게 분산됨)를 최소화함으로써 절연체로 기능한다. 에어로겔은 가열 및 냉각 절연, 음향 절연, 전자 유전체, 항공우주 산업, 에너지 저장 및 생산, 여과 등을 비롯한 광범위한 분야에 사용될 수 있다. 또한, 에어로겔 물질은 그

밖의 여러 가지 흥미로운 음향, 광학, 기계 및 화학적 특성을 나타내어 다양한 절연 및 비절연 용도에 유용하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004]

개요

[0005]

하나의 일반적인 측면에서, 본 발명은 내구성이 있고 취급이 용이하며, 수성 환경에서 유리한 성능을 가지면서 또한 유망한 연소 및 자기 발열 특성을 갖는 에어로겔 조성을 제공할 수 있다. 특정 구체예에서, 본 발명은 가요성, 탄성 및 자립성이고, 수성 환경에서 유리한 성능을 가지며 또한 유망한 연소 및 자기 발열 특성을 갖는 강화 에어로겔 조성물인 에어로겔 조성을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006]

또 다른 일반적인 측면에서, 본 발명은 실리카-기반 골격을 포함하고 다음 특성을 갖는 에어로겔 조성을 제공할 수 있다: a) 밀도 0.60 g/cm³ 이하; b) 열 전도율 50 mW/m²K 이하; 및 c) 액체수 흡수율 40 중량% 이하. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 717 cal/g 미만의 연소열을 가진다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 300 °C 내지 700 °C의 소수성 유기 물질의 열분해 개시 온도를 갖는다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 0.50 g/cm³ 이하, 0.40 g/cm³ 이하, 0.30 g/cm³ 이하, 0.25 g/cm³ 이하, 또는 0.20 g/cm³ 이하의 밀도를 갖는다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 45 mW/m²K 이하, 40 mW/m²K 이하, 35 mW/m²K 이하, 30 mW/m²K 이하, 25 mW/m²K 이하, 20 mW/m²K 이하의 열전도율, 또는 5 mW/m²K 내지 50 mW/m²K의 열전도율을 갖는다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 35 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하의 액체수 흡수율을 갖는다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 650 cal/g 이하, 600 cal/g 이하, 550 cal/g 이하, 500 cal/g 이하, 450 cal/g 이하, 400 cal/g 이하의 연소열, 또는 250 cal/g 내지 717 cal/g의 연소열을 갖는다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 400 °C 이상, 450 °C 이상, 475 °C 이상, 500 °C 이상, 525 °C 이상, 550 °C 이상, 575 °C 이상, 600 °C 이상의 소수성 유기 물질의 열분해 개시 온도, 또는 400 °C 내지 700 °C의 소수성 유기 물질의 열분해 개시 온도를 갖는다. 바람직한 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 다음 특성을 갖는다: a) 밀도 0.40 g/cm³ 이하; b) 열 전도율 40 mW/m²K 이하; c) 액체수 흡수율 40 중량% 이하; d) 140 cal/g 내지 600 cal/g의 분해열; 및 e) 525 °C 내지 700 °C의 열분해 개시 온도. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 약 0.01 내지 0.5의 T⁻²-T³ 실리카 종의 비율 및/또는 약 0.1 내지 1.5의 Q²⁻³:Q⁴ 실리카 종의 비율을 갖는다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 강화 에어로겔 조성물, 섬유 강화 에어로겔 조성물 또는 에어로겔 블랭킷 조성물이다. 특정 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 조성물은 약 1 중량% 내지 약 30 중량%, 약 1 중량% 내지 약 25 중량%, 약 1 중량% 내지 약 20 중량%, 약 1 중량% 내지 약 15 중량%, 약 1 중량% 내지 약 10 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 5 중량%의 소수성 유기 함량을 갖는다.

[0007]

또 다른 일반적인 측면에서, 본 발명은 a) 실리카겔 전구체 물질, 용매 및 임의로 촉매를 포함하는 전구체 용액을 제공하는 단계; b) 전구체 용액 중의 실리카겔 전구체 물질을 겔 물질 또는 조성물로 전이시키는 단계; c) 겔 물질 또는 조성물로부터 용매의 적어도 일부를 추출하여 에어로겔 물질 또는 조성물을 수득하는 단계; d) i) 적어도 하나의 소수성기를 갖는 적어도 하나의 실리카겔 전구체 물질을 전구체 용액에 포함시키거나, 또는 ii) 전구체 용액, 겔 조성물 또는 에어로겔 조성물을 소수성화제에 노출시키는 것 중 어느 하나 또는 둘 다에 의해, 적어도 하나의 소수성 결합 실리카를 에어로겔 물질 또는 조성물에 도입하는 단계; 및 e) 에어로겔 물질 또는 조성물을 300 °C 이상의 온도에서 감소된 산소 분위기에 노출시킴으로써 에어로겔 물질 또는 조성물을 열처리하는 단계;를 포함하는, 에어로겔 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 에어로겔 조성물을 300 °C 내지 650 °C의 온도에서 약 30 초 내지 약 200 분의 시간동안 감소된 산소 분위기에 노출시켜 처리된 에어로겔 조성물을 수득하는 단계를 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 전구체 용액 중의 실리카겔 전구체 물질이 겔 조성물로 전이되기 전 또는 동안에 강화 물질을 전구체 용액과 결합시켜 강화 물질을 에어로겔 조성물에 도입하는 단계를 포함한다. 바람직한 구체예에서, 강화 물질은 섬유 강화 물질의 연속 시트를 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 에어로겔 조성물의 열처리 온도 노출을 850 °C 이하의 온도로 한정하는 것을 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 전구체 용액 중의 적어도 하나의 겔 전구

체가 겔 물질로 전이되는 총 시간이 30 시간 이하인 것을 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 0.1 내지 5 부피% 산소를 포함하는 감소된 산소 분위기를 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 에어로겔 조성물에 약 1 중량% 내지 약 25 중량%의 소수성 유기 함량을 제공하도록 에어로겔 조성물에 적어도 하나의 소수성 결합 실리콘을 도입하는 단계를 포함한다. 바람직한 구체예에서, 본 발명의 방법은 에어로겔 조성물을 생성한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 다음과 같은 특성을 갖는 에어로겔 조성물을 생성한다: a) 밀도 0.60 g/cm³ 이하; b) 열 전도율 50 mW/m²K 이하; 및 c) 액체수 흡수율 40 중량% 이하; d) 연소열 150 cal/g 내지 717 cal/g; 및 e) 소수성 유기 물질의 열분해 개시 온도 300℃ 내지 700℃.

[0008] 또 다른 일반적인 측면에서, 본 발명은 a) 적어도 하나의 소수성 결합 실리콘을 포함하는 제1 에어로겔 조성물을 생성하는 단계; 및 b) 제1 에어로겔 조성물을 300℃ 이상의 온도에서 감소된 산소 분위기에 노출시키는 단계를 포함하는, 에어로겔 조성물의 제조 방법을 제공할 수 있다. 다른 일반적인 측면에서, 본 발명은 적어도 하나의 소수성 결합 실리콘을 포함하는 제1 에어로겔 조성물을 300℃ 이상의 온도에서 감소된 산소 분위기에 노출시켜 제2 에어로겔 조성물을 생성하는 단계를 포함하는 방법을 제공할 수 있다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 에어로겔 물질 또는 조성물을 300℃ 내지 650℃의 온도에서 약 30 초 내지 약 200 분동안 감소된 산소 분위기에 노출시켜 처리된 에어로겔 물질 또는 조성물을 수득하는 단계를 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 에어로겔 물질 또는 조성물의 열처리 온도 노출을 850℃ 이하의 온도로 한정하는 것을 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 실리카-기반 에어로겔 물질인 에어로겔 조성물을 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 강화 에어로겔 조성물인 에어로겔 조성물을 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 0.1 내지 5 부피%의 산소를 포함하는 감소된 산소 분위기를 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 약 1 중량% 내지 약 25 중량%의 소수성 유기 함량을 가지는 에어로겔 조성물을 포함한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 처리 방법 전의 에어로겔 조성물에 비해 소수성이 개선된 처리된 에어로겔 조성물을 생성한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 처리 방법 전의 에어로겔 조성물에 비해 액체수 흡수율이 더 낮은 처리된 에어로겔 조성물을 생성한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 처리 방법 전의 에어로겔 조성물에 비해 연소열이 더 낮은 처리된 에어로겔 조성물을 생성한다. 특정 구체예에서, 본 발명의 방법은 처리 방법 전의 에어로겔 조성물에 비해 열분해 온도 개시가 더 높은 처리된 에어로겔 조성물을 생성한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 에어로겔 조성물의 실시예에 대한 ²⁹Si 고상 NMR 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 에어로겔 조성물의 실시예에 대한 TGA/DSC 분석을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 상세한 설명

[0011] 에어로겔은 상호 연결된 구조의 골격과 골격 내에 통합된 기공의 대응 네트워크 및 기공의 네트워크 내에 주로 공기와 같은 기체로 구성된 간극 상(interstitial phase)을 포함하는 개방 셀을 갖는 다공성 물질의 부류이다. 에어로겔은 전형적으로 저밀도, 고 다공율, 큰 표면적, 작은 기공 크기에 의해 특징지어진다. 에어로겔은 그의 물리적 및 구조적 특성에 의해 다른 다공성 물질과 구분될 수 있다.

[0012] 본 발명의 맥락에서, 용어 "에어로겔" 또는 "에어로겔 물질"은 상호 연결된 구조의 골격을 골격 내에 통합된 기공의 대응 네트워크와 함께 포함하고, 분산된 간극 매질로서 공기와 같은 기체를 함유하며, (질소 다공성 측정 테스트에 따라) 에어로겔에 기인할 수 있는 다음의 물리적 및 구조적 특성을 특징으로 하는, 겔을 가리킨다: (a) 약 2 nm 내지 약 100 nm 범위의 평균 기공 직경 (b) 적어도 80% 이상의 기공율, 및 (c) 약 20 m²/g 이상의 표면적.

[0013] 따라서, 본 발명의 에어로겔 물질은 제로겔 (xerogel), 크리오겔 (cryogel), 앰비겔 (ambigel), 미세다공성 물질 (microporous material) 등으로 분류될 수 있는 화합물을 비롯해, 이전 단락에서 설명된 한정 요소를 만족시키는 임의의 에어로겔 또는 다른 개방 셀 화합물을 포함한다.

[0014] 에어로겔 물질은 또한 다음을 포함한 추가적인 물리적 특성에 의해 추가로 특징지어질 수 있다: (d) 약 2.0 mL/g 이상, 바람직하게는 약 3.0 mL/g 이상의 기공 용적; (e) 약 0.50 g/cc 이하, 바람직하게 약 0.25 g/cc 이하의 밀도; 및 (f) 전체 기공 용적의 50% 이상이 2 내지 50 nm의 기공 직경을 갖는 기공 포함; (이러한 추가적

인 특성의 만족이 화합물을 에어로겔 물질로서 특성화하는데 요구되지는 않는다).

- [0015] 본 발명의 맥락에서, 용어 "혁신적인 가공 및 추출 기술"은 낮은 기공 붕괴 및 겔의 골격 구조에 대해 낮은 수축을 초래하는 방식으로 습윤 겔 물질의 액상 간극 상을 공기와 같은 기체로 치환하는 방법을 의미한다. 주변 압력 증발과 같은 건조 기술은 종종 증발 또는 제거되는 간극 상의 액체-증기 계면에서 강한 모세관 압력 및 기타 물질 이동 한계를 도입한다. 액체 증발 또는 제거에 의해 생성된 강한 모세관힘은 겔 물질 내에서 상당한 기공 수축 및 골격 붕괴를 유발할 수 있다. 액체 간극 상의 추출 동안 혁신적인 가공 및 추출 기술의 사용은 액상 추출시 겔의 골격과 기공에 대한 모세관힘의 부정적인 영향을 감소시킨다.
- [0016] 특정 구체예에서, 혁신적인 가공 및 추출 기술은 습윤 겔 물질로부터 액체 간극 상을 추출하기 위해 근임계 또는 초임계 유체, 또는 근임계 또는 초임계 상태를 사용한다. 이것은 액체 또는 액체 혼합물의 임계점 부근 또는 위에서 겔로부터 액체 간극 상을 제거함으로써 달성할 수 있다. 공-용매 및 용매 교환은 근임계 또는 초임계 유체 추출 공정을 최적화하기 위해 사용될 수 있다.
- [0017] 특정 구체예에서, 혁신적인 가공 및 추출 기술은 액체-증기 계면에서의 모세관 압력 및 다른 물질 이동 한계의 비가역적 영향을 감소시키기 위해 겔 골격을 변형시키는 것을 포함한다. 이 구체예는 소수성화제 또는 다른 작용화제로 겔 골격을 처리하여 액체 간극 상의 임계점 아래에서 수행되는 액상 추출 도중 겔 골격이 어떤 붕괴력으로로부터도 견딜 수 있거나 회복될 수 있도록 한다. 이러한 구체예는 또한 액체 간극 상의 임계점 아래에서 수행되는 액상 추출 도중 붕괴력을 견디거나 회복시키기 위해 충분히 높은 골격 계수를 제공하는 작용기 또는 골격 요소의 도입을 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명의 맥락에서, 용어 "골격" 또는 "골격 구조"는 겔 또는 에어로겔의 고체 구조를 형성하는 상호 연결된 올리고머, 폴리머 또는 콜로이드 입자의 네트워크를 가리킨다. 골격 구조를 구성하는 폴리머 또는 입자는 전형적으로 약 100 옹스트롬의 직경을 갖는다. 그러나, 본 발명의 골격 구조는 겔 또는 에어로겔 내에서 고체 구조를 형성하는 모든 직경 크기의 상호 연결된 올리고머, 폴리머 또는 콜로이드 입자의 네트워크를 포함할 수 있다. 또한, 용어 "실리카-기반 에어로겔" 또는 "실리카-기반 골격"은 실리카가 겔 또는 에어로겔 내에서 고체 골격 구조를 형성하는 올리고머, 폴리머 또는 콜로이드 입자를 적어도 50%(중량) 포함하는 에어로겔 골격을 가리킨다.
- [0019] 본 발명의 맥락에서, 용어 "에어로겔 조성물"은 복합체의 성분으로서 에어로겔 물질을 포함하는 임의의 복합 물질을 가리킨다. 에어로겔 조성물의 예로는 섬유 강화 에어로겔 복합체; 불투명화제와 같은 첨가제 요소를 포함하는 에어로겔 복합체; 에어로겔-폼 복합체; 에어로겔-폴리머 복합체; 및 에어로겔 미립자, 입자, 과립, 비드 또는 분말을 바인더, 수지, 시멘트, 발포제, 폴리머, 또는 유사한 고체 물질과 같은 고체 또는 반고체 물질로 도입한 복합 물질을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0020] 본 발명의 맥락에서, 용어 "단일체 (monolithic)"는 에어로겔 물질 또는 조성물에 포함된 다수 (중량 기준)의 에어로겔이 단일체로 상호 연결된 에어로겔 나노구조 형태를 가지는 에어로겔 물질을 가리킨다. 단일체 에어로겔 물질은 처음에는 단일체로 상호 연결된 겔 또는 에어로겔 나노구조를 갖도록 형성되었다가 이어서 비단일체의 에어로겔 나노구조로 균열, 과열 또는 분절되는 에어로겔 물질을 포함한다. 단일체 에어로겔 물질은 미립자 에어로겔 물질과 구별된다. 용어 "미립자 에어로겔 물질"은 에어로겔 물질에 포함된 다수 (중량 기준)의 에어로겔이 함께 결합 또는 압축될 수 있으나 개개의 입자 사이에 상호 연결된 에어로겔 나노구조가 없는 미립자, 입자, 과립, 비드 또는 분말의 형태를 가지는 에어로겔 물질을 가리킨다.
- [0021] 본 발명의 문맥 내에서, 용어 "강화된 에어로겔 조성물"은 에어로겔 골격의 일부가 아닌 에어로겔 물질 내에 강화상을 포함하는 에어로겔 조성물을 가리킨다. 강화상은 에어로겔 물질에 증가된 유연성, 복원력, 형태성 또는 구조 안정성을 제공하는 임의의 물질일 수 있다. 잘 알려진 강화 물질의 예로는 개방 셀 폼 강화 물질, 폐쇄 셀 폼 강화 물질, 개방 셀 멤브레인, 벌집형 강화 물질, 폴리머 강화 물질 및 섬유 강화 물질, 예컨대 이산 섬유, 직물, 부직포 물질, 배팅재 (batting), 웹, 매트 및 펠트를 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 추가로, 섬유 기반 강화 물질은 하나 이상의 다른 강화 물질과 결합될 수 있으며, 조성물의 한정된 바람직한 부분에서 또는 전반에 걸쳐 연속적으로 배향될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 맥락에서, 용어 "섬유 강화 에어로겔 조성물"은 강화상으로서 섬유 보강 물질을 포함하는 강화된 에어로겔 조성물을 가리킨다. 섬유 강화 물질의 예로는 이산 섬유, 직물, 부직포 물질, 배팅재, 웹, 매트, 펠트 또는 이들의 조합을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 섬유 강화 물질은 폴리에스테르, 폴리올레핀 테레프탈레이트, 폴리(에틸렌) 나프탈레이트, 폴리카보네이트 (예: 레이온, 나일론), 면화 (예: 듀폰사 제 라이크라),

탄소 (예: 그래파이트), 폴리아크릴로니트릴 (PAN), 산화 PAN, 비탄화 열처리된 PAN (예: SGL 카본제의 것), 유리섬유계 물질 (S-유리, 901 유리, 902 유리, 475 유리, E-유리 등), 실리카계 섬유, 예컨대 석영 (예: 생고백 제 Quartzel), Q-펠트 (존스 맨빌 제), Saffil (사필 제), Durablanket (유니프랙스 제) 및 기타 실리카 섬유, Duraback (카보런덤 제), 폴리아라미드 섬유, 예컨대 Kevlar, Nomex, Sontera (모두 듀퐁 제), Conex (타이진 제), 폴리올레핀, 예컨대 Tyvek (듀퐁 제), Dyneema (DSM 제), Spectra (허니웰 제), 기타 폴리프로필렌 섬유, 예컨대 Typar, Xavan (둘 다 듀퐁 제), 플루오로 폴리머, 예컨대 Teflon 상표명의 PTFE (듀퐁 제), Goretex (W.L. GORE 제), 실리콘 카바이드 섬유, 예컨대 Nicalcon (COI 세라믹스 제), 세라믹 섬유, 예컨대 Nextel (3M 제), 아크릴 폴리머, 양모, 실크, 대마, 피혁, 스웨이드 섬유, PBO-자일론 섬유 (토보 제), 액정 물질, 예컨대 Vectan (헥스트 제), 캄브렐 섬유 (듀퐁 제), 폴리우레탄, 폴리아마이드, 울 섬유, 봉소, 알루미늄, 철, 스테인레스 스틸 섬유 및 PEEK, PES, PET, PEK, PPS 등의 다른 열가소성 수지를 포함하나 이에 한정되지 않는 광범위 물질을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 맥락에서, 용어 "에어로겔 블랭킷" 또는 "에어로겔 블랭킷 조성물"은 강화 물질의 연속적인 시트로 보강된 에어로겔 조성물을 가리킨다. 에어로겔 블랭킷 조성물은 분리된 응집체 또는 섬유 물질 덩어리와 같은 비연속 섬유 또는 폼 네트워크로 보강된 다른 강화 에어로겔 조성물과 구별될 수 있다. 에어로겔 블랭킷 조성물은 고도의 정합성을 갖고 단순 또는 복잡한 형상의 표면을 덮기 위해 담요처럼 사용될 수 있으며 에어로겔의 우수한 단열 특성을 유지하기 때문에 유연성이 요구되는 응용 분야에 특히 유용하다. 에어로겔 블랭킷 조성물 및 유사한 섬유 강화 에어로겔 조성물은 공개된 미국 특허 출원 2002/0094426호 (단락 12-16, 25-27, 38-58, 60-88)에 기재되어 있으며, 이는 개별적으로 인용된 절 및 단락에 따라 참조로 본원에 인용된다.

[0024] 본 발명의 맥락에서, 용어 "습윤 겔"은 상호 연결된 기공들의 네트워크 내 이동성 간극 상이 주로 통상적인 용매와 같은 액체상, 액체 이산화탄소와 같은 액화 가스, 또는 이들의 조합으로 이루어진 겔을 가리킨다. 에어로겔은 전형적으로 습윤 겔의 초기 생성, 이어 겔 내의 이동성 간극 액상을 공기로 대체하기 위한 혁신적인 가공 및 추출을 요구한다. 습윤 겔의 예는 알코겔, 하이드로겔, 케토겔, 카보노겔 및 당 업계에 공지된 임의의 다른 습윤 겔을 포함하나 이에 한정되지 않는다.

[0025] 본 발명의 맥락에서, 용어 "첨가제" 또는 "첨가 요소"는 에어로겔의 제조 전, 동안 또는 후에 에어로겔 조성물에 첨가될 수 있는 물질을 가리킨다. 첨가제는 에어로겔에서 바람직한 성질을 변화시키거나 개선하기 위해, 또는 에어로겔에서 바람직하지 않은 성질에 대응하기 위해 첨가될 수 있다. 첨가제는 전형적으로 겔화 전 또는 도중에 에어로겔 물질에 첨가된다. 첨가제의 예는 마이크로섬유, 충전제, 강화제, 안정제, 증점제, 탄성 화합물, 불투명화제, 착색제 또는 안료 화합물, 방사선 흡수 화합물, 방사선 반사 화합물, 부식 억제제, 열전도성 성분, 상 변화 물질, pH 조절제, 산화환원 조절제, HCN 완화제, 오프-가스 완화제, 전기 전도성 화합물, 전기 유전체 화합물, 자성 화합물, 레이더 차단 성분, 경화제, 향수촉제 및 당업자에게 공지된 기타 에어로겔 첨가제를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 첨가제의 다른 예는 매연 억제제 및 화염 억제제를 포함한다. 공개된 미국 특허 출원 20070272902 A1호 (단락 [0008] 및 [0010]-[0039])은 매연 억제제 및 화염 억제제의 교시를 포함하며, 개별적으로 인용된 단락에 따라 참조로 본원에 인용된다.

[0026] 본 발명의 맥락에서, 용어 "가요성인" 및 "가요성"은 에어로겔 물질 또는 조성물이 거대구조의 파괴 없이 굽혀지거나 휘 수 있는 능력을 가리킨다. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 조성물은 거시적 결함 없이 적어도 5°, 적어도 25°, 적어도 45°, 적어도 65° 또는 적어도 85°의 굽힘이 가능하고; 및/또는 거시적인 결함 없이 4 피트 미만, 2 피트 미만, 1 피트 미만, 6 인치 미만, 3 인치 미만, 2 인치 미만, 1 인치 미만, 1/2 인치 미만의 굴곡 반경을 가질 수 있다. 유사하게, 용어 "고도로 가요성인" 또는 "고도의 가요성"은 거시적인 결함 없이 적어도 90°로 구부러질 수 있고/있거나 1/2 인치 미만의 굽힘 반경을 갖는 에어로겔 물질 또는 조성물을 가리킨다. 또한, "분류된 가요성" 및 "가요성으로 분류된"이라는 용어는 ASTM 분류 표준 C1101 (ASTM International, West Conshohocken, PA)에 따라 가요성으로 분류될 수 있는 에어로겔 물질 또는 조성물을 가리킨다.

[0027] 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 가요성, 고도의 가요성 및/또는 분류된 가요성을 가질 수 있다. 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 또한 드레이프가능 (drapable)할 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "드레이프가능" 및 "드레이프성 (drapability)"은 에어로겔 물질 또는 조성물이 거시적인 결함 없이 약 4 인치 이하의 곡률 반경으로 90° 이상 굽혀지거나 휘 수 있는 능력을 가리킨다. 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 바람직하게는 조성물이 비-강성이며 3차원 표면 또는 대상물에 적용 및 적합화될 수 있거나, 또는 설치 또는 적용을 단순화하기 위해 다양한 형상 및 형태로 예비성형될 수 있을 정도로 가요성을 가진다.

- [0028] 본 발명의 맥락에서, 용어 "탄성적" 및 "탄성"은 에어로겔 물질 또는 조성물이 압축, 휨 또는 굽힘에 의한 변형 후에 적어도 부분적으로 원래의 형태 또는 치수로 돌아갈 수 있는 능력을 가리킨다. 탄성은 완전하거나 부분적일 수 있으며, 회복 백분율의 단위로 표시될 수 있다. 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 바람직하게는 변형 후 25% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과, 75% 초과, 80% 초과, 85% 초과, 90% 초과 또는 95% 초과로 원래의 형태 또는 치수로 되돌아가는 탄성을 가진다. 마찬가지로, 용어 "분류된 탄성" 및 "탄성으로 분류된"은 ASTM 분류 표준 C1101 (ASTM International, West Conshohocken, PA)에 따라 탄성적 가요성으로 분류될 수 있는 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물을 가리킨다.
- [0029] 본 발명의 맥락에서, 용어 "자립"은 에어로겔 물질 또는 조성물이 주로 에어로겔의 물리적 특성 및 에어로겔 조성물 내 임의의 보강 상에 기초하여 가요성 및/또는 탄성으로될 수 있는 능력을 의미한다. 본 발명의 자립 에어로겔 물질 또는 조성물은 물질에 가요성 및/또는 탄성을 제공하기 위해 하부 기판에 의존하는 코팅과 같은 다른 에어로겔 물질과 구별될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 맥락에서, 용어 "수축률"은 2) 졸-겔 전구체 용액 중의 고체 함량으로부터 계산된 목표 밀도에 대한 1) 건조 에어로겔 물질 또는 조성물의 측정된 최종 밀도와 졸-겔 전구체 용액 중의 고체 함량으로부터 계산된 목표 밀도 간 차이의 비율을 가리킨다. 수축률은 다음 식으로 계산할 수 있다: 수축률 = [최종 밀도 (g/cm³) - 목표 밀도 (g/cm³)]/[목표 밀도 (g/cm³)]. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 물질의 수축률은 바람직하게는 50% 이하, 25% 이하, 10% 이하, 8% 이하, 6% 이하, 5% 이하, 4% 이하, 3% 이하, 2% 이하, 1% 이하, 0.1% 이하, 약 0.01% 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위이다.
- [0031] 본 발명의 맥락에서, 용어 "열전도도" 및 "TC"는 두 표면 사이의 온도차를 가지고 측정된, 물질 또는 조성물의 양 면 상의 두 표면 사이에서 열을 전달하는 물질 또는 조성물의 능력을 의미한다. 열전도도는 구체적으로 단위 시간당 및 단위 면적당 전달된 열 에너지를 온도차로 나눈 값으로 측정된다. 이는 전형적으로 mW/m²K (밀리와트/미터²켈빈)로서 SI 단위로 기록된다. 물질의 열전도도는 열 유량계 장치 (ASTM C518, ASTM International, West Conshohocken, PA)에 의한 정상 상태의 열 전달 특성 시험 방법; 보호 열판 장치 (ASTM C177, ASTM International, West Conshohocken, PA)에 의한 정상 상태 열유속 측정 및 열 전달 특성 시험 방법; 파이프 절연체의 정상 상태 열 전달 특성 시험 방법 (ASTM C335, ASTM International, West Conshohocken, PA); 박막 히터 열전도도 시험 (ASTM C1114, ASTM International, West Conshohocken, PA); 보호된 열판 및 열 유량계 방법에 의한 열 저항 측정 (EN 12667, British Standards Institution, United Kingdom); 또는 정상 상태 열 저항 및 관련 특성의 측정 - 보호된 열판 장치 (ISO 8203, International Organization for Standardization, Switzerland)을 포함하나 이에 한정되지 않는 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 달리 언급하지 않는 한 본 명세서의 문맥 내에서, 열전도도 측정은 대기압 및 약 2 psi의 압축 하에 약 37.5 °C의 온도에서 ASTM C177 표준에 따라 획득된다. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 약 50 mW/mK 이하, 약 40 mW/mK 이하, 약 30 mW/mK 이하, 약 25 mW/mK 이하, 약 20 mW/mK 이하, 약 18 mW/mK 이하, 약 16 mW/mK 이하, 약 14 mW/mK 이하, 약 12 mW/mK 이하, 약 10 mW/mK 이하, 약 5 mW/mK 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 열전도도를 갖는다.
- [0032] 본 발명의 맥락에서, 용어 "밀도"는 에어로겔 물질 또는 조성물의 단위 부피당 측정된 질량을 의미한다. 용어 "밀도"는 일반적으로 에어로겔 물질의 진 밀도뿐만 아니라 에어로겔 조성물의 벌크 밀도를 지칭한다. 밀도는 전형적으로 kg/m³ 또는 g/cc로서 기록된다. 에어로겔 물질 또는 조성물의 밀도는 성형 블록 및 보드형 단열재의 크기 및 밀도에 대한 표준 시험 방법 (ASTM C303, ASTM International, West Conshohocken, PA); 블랭킷 또는 매트 단열재의 두께 및 밀도에 대한 표준 시험 방법 (ASTM C167, ASTM International, West Conshohocken, PA); 또는 성형 파이프 절연체의 겉보기 밀도 측정 (ISO 18098, International Organization for Standardization, Switzerland)을 포함하나 이에 한정되지 않는 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 달리 언급하지 않는 한 본 명세서의 문맥 내에서, 밀도의 측정은 ASTM C167 표준에 따라 획득된다. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 약 0.60 g/cc 이하, 약 0.50 g/cc 이하, 약 0.40 g/cc 이하, 약 0.30 g/cc 이하, 약 0.25 g/cc 이하, 약 0.20 g/cc 이하, 약 0.18 g/cc 이하, 약 0.16 g/cc 이하, 약 0.14 g/cc 이하, 약 0.12 g/cc 이하, 약 0.10 g/cc 이하, 약 0.05 g/cc 이하, 약 0.01 g/cc 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 밀도를 갖는다.
- [0033] 본 발명의 맥락에서, 용어 "소수성"은 물에 반발하는 에어로겔 물질 또는 조성물의 능력의 척도를 의미한다.

[0034] 에어로겔 물질 또는 조성물의 소수성은 액체수 흡수의 면으로 표시될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "액체수 흡수"는 액체수를 흡수하거나 또는 다른 방식으로 보유하는 에어로겔 물질 또는 조성물의 잠재성 척도를 의미한다. 액체수 흡수는 특정 측정 조건하에 액체수에 노출시 에어로겔 물질 또는 조성물에 의해 흡수되거나 다르게 유지되는 물의 퍼센트 (중량 또는 부피 단위)로서 표시될 수 있다. 에어로겔 물질 또는 조성물의 액체수 흡수는 섬유성 유리 절연체의 수분 보유 (반발) 특성을 결정하기 위한 표준 시험 방법 (ASTM C1511, ASTM International, West Conshohocken, PA); 단열재의 침지에 의한 수분 흡수에 대한 표준 시험 방법 (ASTM C1763, ASTM International, West Conshohocken, PA); 건축용 단열 제품: 부분 침지에 의한 단기 물 흡수율 측정 (EN 1609, British Standards Institution, United Kingdom)을 포함하나 이에 한정되지 않는 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 달리 언급하지 않는 한 본 명세서의 맥락 내에서, 액체수 흡수의 측정은 주변 압력 및 온도에서 ASTM C1511 표준에 따라 얻는다. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 ASTM C1511에 준해 약 100 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 약 1 중량% 이하, 약 0.1 중량% 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 액체수 흡수능을 가질 수 있다. 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 ASTM C1763에 준해 약 100 vol 중량% 이하, 약 80 중량% 이하, 약 60 중량% 이하, 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 약 1 중량% 이하, 약 0.1 중량% 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 액체수 흡수능을 가질 수 있다. 다른 에어로겔 물질 또는 조성물에 비해 향상된 액체수 흡수력을 가지는 에어로겔 물질 또는 조성물은 기준 에어로겔 물질 또는 조성물에 비해 더 낮은 퍼센트의 액체수 흡수/보유율을 가질 것이다.

[0035] 에어로겔 물질 또는 조성물의 소수성은 액체수 흡수 관점으로 표시될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "액체수 흡수"는 수증기를 흡수하는 에어로겔 물질 또는 조성물의 잠재성 척도를 의미한다. 수증기 흡수는 특정 측정 조건하에 수증기에 노출시 에어로겔 물질 또는 조성물에 의해 흡수되거나 다르게 유지되는 물의 퍼센트 (중량 또는 부피 단위)로서 표시될 수 있다. 에어로겔 물질 또는 조성물의 수증기 흡수는 비결정면 광물 섬유 절연체의 수증기 흡착을 결정하기 위한 표준 시험 방법 (ASTM C1104, ASTM International, West Conshohocken, PA)을 포함하나 이에 한정되지 않는 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 달리 언급하지 않는 한 본 명세서의 문맥 내에서, 수증기 흡수의 측정은 주변 압력 및 온도에서 ASTM C1511 표준에 따라 얻는다. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 약 50 중량% 이하, 약 40 중량% 이하, 약 30 중량% 이하, 약 20 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 약 3 중량% 이하, 약 2 중량% 이하, 약 1 중량% 이하, 약 0.1 중량% 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 수증기 흡수능을 가질 수 있다. 다른 에어로겔 물질 또는 조성물에 비해 향상된 수증기 흡수력을 가지는 에어로겔 물질 또는 조성물은 기준 에어로겔 물질 또는 조성물에 비해 더 낮은 퍼센트의 수증기 흡수/보유율을 가질 것이다.

[0036] 에어로겔 물질 또는 조성물의 소수성은 물질의 표면과의 계면에서 물방울의 평형 접촉각을 측정함으로써 표시될 수 있다. 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 약 90° 이상, 약 120° 이상, 약 130° 이상, 약 140° 이상, 약 150° 이상, 약 160° 이상, 약 170° 이상, 약 175° 이상, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 수 접촉각을 가질 수 있다.

[0037] 본 발명의 맥락에서, 용어 "연소열" 및 "HOC"는 에어로겔 물질 또는 조성물의 연소 시 방출되는 열 에너지 양의 척도를 가리킨다. 연소열은 전형적으로 에어로겔 물질 또는 조성물 그램 당 방출되는 열 에너지의 칼로리 (cal/g), 또는 에어로겔 물질 또는 조성물 킬로그램 당 방출되는 열 에너지의 메가줄 (MJ/kg)로 기록된다. 물질 또는 조성물의 연소열은 제품의 연소 시험에 대한 반응 - 총 연소열 (발열량)의 결정 ((ISO 1716, International Organization for Standardization, Switzerland)을 포함하나 이에 한정되지 않는 당업계에 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 달리 언급되지 않는 한 본 명세서의 문맥에서, 연소 측정 열은 ISO 1716 표준에 필적하는 조건에 따라 얻어진다. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 조성물은 약 750 cal/g 이하, 약 717 cal/g 이하, 약 700 cal/g 이하, 약 650 cal/g 이하, 약 600 cal/g 이하, 약 575 cal/g 이하, 약 550 cal/g 이하, 약 500 cal/g 이하, 약 450 cal/g 이하, 약 400 cal/g 이하, 약 350 cal/g 이하, 약 300 cal/g 이하, 약 250 cal/g 이하, 약 200 cal/g 이하, 약 150 cal/g 이하, 약 100 cal/g 이하, 약 50 cal/g 이하, 약 25 cal/g 이하, 약 10 cal/g 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 연소열을 가질 수 있다. 다른 에어로겔 조성물에 비해 향상된 연소열을 갖는 에어로겔 조성물은 기준 에어로겔 조성물에 비해 더 낮은 연소열 값을 가질 것이다.

[0038] 본 발명의 맥락에서, 용어 "소수성 유기 물질의 열분해 개시", "열분해 개시" 및 "Td"는 소수성 유기 물질의 분

해로 인한 급격한 발열 반응이 물질 또는 조성물 내에서 나타나는 환경 열의 최저 온도 측정값을 나타낸다. 물질 또는 조성물의 열분해 개시는 열중량 분석 (TGA)을 이용하여 측정할 수 있다. 물질의 TGA 곡선은 주변 온도의 상승에 노출될 때 물질의 중량 손실 (질량%)을 나타낸다. 물질의 열분해 개시는 TGA 곡선의 다음 접선의 교차점과 상호 연관될 수 있다: TGA 곡선의 기준선에 접하는 선 및 소수성 유기 물질의 분해와 관련된 급속한 분해 사건 중에 최대 경사점에서 TGA 곡선에 접하는 선. 달리 언급되지 않는 한 본 발명의 맥락에서, 소수성 유기 물질의 열분해 개시 측정은 본 단락에서 제공된 바와 같은 TGA 분석을 사용하여 얻어진다.

[0039] 물질의 열분해 개시는 또한 시차주사열량계 (DSC) 분석을 이용하여 측정할 수 있다. 물질의 DSC 곡선은 주변 온도의 점진적인 증가에 노출될 때 물질에 의해 방출되는 열 에너지 (mW/mg)를 나타낸다. 물질의 열분해 개시 온도는 Δ mW/mg/(열 에너지 출력의 변화)가 최대로 증가하고 따라서 에어로겔 물질로부터 발열 생성을 나타내는 DSC 곡선의 점과 상관될 수 있다. 달리 언급되지 않는 한 본 발명의 맥락에서, DSC를 이용하여 측정되는 열분해 개시는 20 °C/분 이하의 승온 속도를 이용하여 얻어진다.

[0040] 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 약 100° C 이상, 약 150° C 이상, 약 200° C 이상, 약 250° C 이상, 약 300° C 이상, 약 350° C 이상, 약 400° C 이상, 약 450° C 이상, 약 500° C 이상, 약 550° C 이상, 약 600° C 이상, 약 650° C 이상, 약 700° C 이상, 약 750° C 이상, 약 800° C 이상, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 열분해 개시를 가진다. 다른 에어로겔 물질 또는 조성물에 비해 향상된 열분해 개시를 갖는 에어로겔 물질 또는 조성물은 기준 에어로겔 물질 또는 조성물의 열분해 온도보다 더 높은 열분해 개시 온도를 가질 것이다.

[0041] 본 발명의 맥락에서, 용어 "자기 발열 온도"는 절연 시스템, 예컨대 에어로겔 물질 또는 조성물을 포함하는 절연 시스템 내에서 특정 측정 조건하에 발열 반응이 나타나는 환경 열의 최저 온도의 측정값을 가리킨다. 달리 명시되지 않는 한 본 명세서의 문맥 내에서, 절연 시스템의 자기 발열 온도의 측정은 다음 방법에 따라 측정된다: a) 각 면이 20 mm 치수를 갖는 기하학적으로 정육면체인 절연 시스템을 제공하는 단계; b) 절연 시스템의 중심에 열전대 측정 장치를 배치하는 단계; 및 c) 절연 시스템을 자기 발열 이벤트 (이는 절연 시스템 내에서 자기 발열 이벤트를 나타낼 정도의 상당한 양으로 샘플의 외부 노출 온도를 초과하는 열전대 측정 장치의 온도로 표시된다)가 발생할 때까지 일련의 온도 증가에 노출시키는 단계. 바람직하게는, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 약 100° C 이상, 약 150° C 이상, 약 200° C 이상, 약 250° C 이상, 약 300° C 이상, 약 350° C 이상, 약 400° C 이상, 약 450° C 이상, 약 500° C 이상, 약 550° C 이상, 약 600° C 이상, 약 650° C 이상, 약 700° C 이상, 약 750° C 이상, 약 800° C 이상, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 자기 발열 온도를 가진다. 다른 에어로겔 물질 또는 조성물에 비해 향상된 자기 발열 온도를 가지는 에어로겔 물질 또는 조성물은 기준 에어로겔 물질 또는 조성물보다 더 높은 자기 발열 온도를 가질 것이다.

[0042] 에어로겔은 가장 일반적으로 상호 연결된 올리고머, 폴리머 또는 콜로이드 입자로 구성된 상호 연결된 구조의 골격으로서 설명된다. 에어로겔 골격은 무기 전구체 물질 (예컨대 실리카-기반 에어로겔의 제조에 사용되는 전구체); 유기 전구체 물질 (예컨대 탄소-기반 에어로겔의 제조에 사용되는 전구체); 하이브리드 유기/무기 전구체 물질; 및 이들의 조합을 포함하는 다양한 전구체 물질로부터 제조될 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "아말감 에어로겔"은 2 이상의 상이한 겔 전구체의 조합으로부터 제조된 에어로겔을 가리킨다.

[0043] 무기 에어로겔은 일반적으로 금속 산화물 또는 금속 알콕시드 물질로부터 형성된다. 금속 산화물 또는 금속 알콕시드 물질은 산화물을 형성할 수 있는 임의의 금속의 알콕시드 또는 산화물에 기초할 수 있다. 이러한 금속은 규소, 알루미늄, 티타늄, 지르코늄, 하프늄, 이트륨, 바나듐, 세륨 등을 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 무기 실리카 에어로겔은 전통적으로 실리카-기반 알콕시드 (예컨대 테트라에톡시실란)의 가수분해 및 축합을 통해, 또는 규산 또는 물유리의 겔화를 통해 이루어진다. 실리카 기반 에어로겔 합성을 위한 다른 관련 무기 전구체 물질은 금속 실리케이트, 예컨대 규산나트륨 또는 규산칼륨, 알콕시실란, 부분 가수분해된 알콕시실란, 테트라에톡시실란 (TEOS), 부분 가수분해된 TEOS, TEOS의 축합 폴리머, 테트라메톡시실란 (TMOS), 부분 가수분해된 TMOS, TMOS의 축합 폴리머, 테트라-n-프로폭시실란, 테트라-n-프로폭시실란의 부분 가수분해 및/또는 축합 폴리머, 폴리에틸실리케이트, 부분 가수분해된 폴리에틸실리케이트, 모노머 알킬알콕시실란, 비스-트리알콕시알킬 또는 아릴 실란, 다면체형 실세스퀴옥산, 또는 이들의 조합을 포함하지만 이에 한정되지 않는다.

[0044] 본 발명의 특정 구체예에서, 예비 가수분해된 TEOS, 예컨대 약 1.9-2의 물/실리카 비율로 가수분해된 Silbond H-5 (SBH5, Silbond Corp)는 상업적으로 입수한 채로 사용할 수 있거나, 겔화 공정에 도입되기 전에 추가 가수분해될 수 있다. 부분 가수분해된 TEOS 또는 TMOS, 예컨대 폴리에틸실리케이트 (Silbond 40) 또는 폴리에틸실리케이트도 또한 상업적으로 입수한 채로 사용할 수 있거나, 겔화 공정에 도입되기 전에 추가 가수분해될 수

있다.

- [0045] 무기 에어로겔은 또한 겔에 안정성 및 소수성과 같은 특정 특성을 부여하거나 개선시킬 수 있는 알킬 금속 알콕시드, 사이클로알킬 금속 알콕시드 및 아릴 금속 알콕시드와 같은 적어도 하나의 소수성기를 포함하는 겔 전구체를 포함할 수 있다. 무기 실리카 에어로겔은 특히 알킬실란 또는 아릴실란과 같은 소수성 전구체를 포함할 수 있다. 소수성 겔 전구체는 겔 물질의 골격을 형성하기 위한 1차 전구체 물질로서 사용될 수 있다. 그러나, 소수성 겔 전구체는 보다 일반적으로 아말감 에어로겔의 형성에서 단순한 금속 알콕시드와 함께 공동-전구체로서 사용된다. 실리카-기반 에어로겔 합성을 위한 소수성 무기 전구체 물질은 트리메틸 메톡시실란 [TMS], 디메틸 디메톡시실란 [DMS], 메틸 트리메톡시실란 [MTMS], 트리메틸 에톡시실란, 디메틸 디에톡시실란 [DMDS], 메틸 트리 에톡시실란 [MTES], 에틸 트리 에톡시실란 [ETES], 디에틸 디에톡시실란, 에틸 트리 에톡시실란, 프로필 트리메톡시실란, 프로필 트리 에톡시실란, 페닐 트리메톡시실란, 페닐 트리 에톡시실란 [PhTES], 헥사메틸디실라잔 및 헥사에틸디실라잔 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0046] 에어로겔은 또한 소수성을 부여하거나 개선시키도록 처리될 수 있다. 소수성 처리는 액상 추출 전에 졸-겔 용액, 습윤 겔에, 또는 액상 추출 후 에어로겔에 적용될 수 있다. 소수성 처리는 특히 실리카 에어로겔과 같은 금속 산화물 에어로겔의 생성에 일반적이다. 겔의 소수성 처리의 일례는 특히 실리카 습윤 겔의 처리와 관련한 문맥에서 보다 상세히 논의된다. 그러나, 본원에 제공된 특정 실시 및 예시는 본 개시의 범위를 임의의 특정 유형의 소수성 처리 절차 또는 에어로겔 기질로 제한하지 않는다. 본 발명은 당업계에 공지된 임의의 겔 또는 에어로겔뿐만 아니라 습윤 겔 형태 또는 건조 에어로겔 형태의 에어로겔의 소수성 처리의 관련 방법을 포함할 수 있다.
- [0047] 소수성 처리는 실리카겔의 골격 상에 존재하는 실라놀기 (Si-OH)와 같은 겔 상의 하이드록시 잔기를 소수성화제의 작용기와 반응시킴으로써 수행된다. 그 결과 반응은 실라놀기 및 소수성화제를 실리카겔의 골격 상의 소수성기로 전환시킨다. 소수성화제 화합물은 하기 반응에 따라 겔 상의 하이드록실기와 반응할 수 있다: R_nMX_{4-n} (소수성화제) + MOH (실라놀) → $MOMR_n$ (소수성기) + HX. 소수성 처리는 겔의 다공성 네트워크 내의 내부-기공 표면뿐만 아니라 실리카겔의 외부 마크로-표면 모두에서 발생할 수 있다.
- [0048] 겔은 소수성화제 및 이 소수성화제가 용해성이고 또한 습윤 겔의 겔 용매와 혼화성인 임의적인 소수성 처리 용매의 혼합물에 침지될 수 있다. 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 크실렌, 톨루엔, 벤젠, 디메틸포름아미드 및 헥산 등의 용매를 포함하여 광범위 소수성 처리 용매가 사용될 수 있다. 액체 또는 기체 형태의 소수성화제는 또한 소수성을 부여하기 위해 겔과 직접 접촉될 수 있다.
- [0049] 소수성 처리 공정은 소수성화제가 습윤 겔을 침투하는 것을 돕기 위해 혼합 또는 교반하는 것을 포함한다. 소수성 처리 공정은 또한 처리 반응을 더욱 향상시키고 최적화하기 위해 온도 및 pH와 같은 다른 조건의 변경을 포함할 수 있다. 반응이 완결된 후, 습윤 겔은 미반응 화합물 및 반응 부산물의 제거를 위해 세척된다.
- [0050] 에어로겔의 소수성 처리를 위한 소수성화제는 일반적으로 식 R_nMX_{4-n} 의 화합물 (여기서, M은 금속이고; R은 CH_3 , CH_2CH_3 , C_6H_6 또는 유사한 소수성 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 잔기와 같은 소수성 기이고; X는 할로젠, 일반적으로 Cl임)이다. 소수성화제의 구체적인 예는 트리메틸클로로실란 [TMCS], 트리에틸클로로실란 [TECS], 트리페닐클로로실란 [TPCS], 디메틸클로로실란 [DMCS], 디메틸디클로로실란 [DMDCS] 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 소수성화제는 또한 식 $Y(R_3M)_2$ 의 화합물 (여기서, M은 금속이고; Y는 NH 또는 O와 같은 가교기이고; R은 CH_3 , CH_2CH_3 , C_6H_6 또는 유사한 소수성 알킬, 사이클로알킬 또는 아릴 잔기와 같은 소수성 기임)일 수 있다. 이러한 소수성화제의 구체적인 예는 헥사메틸디실라잔 [HMDZ] 및 헥사메틸디실록산 [HMDSO]을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 소수성화제는 추가로 식 R_nMV_{4-n} 의 화합물 (여기서, V는 할로젠 이외의 반응성 또는 이탈기임)을 포함할 수 있다. 이러한 소수성화제의 구체적인 예는 비닐트리 에톡시실란 및 비닐트리 메톡시실란을 포함하나 이에 한정되지 않는다.
- [0051] 본 발명의 맥락에서, 용어 "소수성 결합 실리콘"은 규소 원자에 공유적으로 결합된 적어도 하나의 소수성기를 포함하는 겔 또는 에어로겔 골격 내의 규소 원자를 가리킨다. 소수성 결합 실리콘의 예는 적어도 하나의 소수성기 (예컨대 MTES 또는 DMDS)를 포함한 겔 전구체로부터 형성되는 겔 골격 내의 실리카기 중의 규소 원자를 포함하나 이에 한정되지 않는다. 소수성 결합 실리콘은 또한 추가 소수성기를 조성물에 도입함으로써 소수성을 부여하거나 향상시키기 위해 소수성화제 (예컨대 HMDZ)로 처리된 겔의 표면 상 또는 겔 골격 중의 규소 원자를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 소수성기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기,

이소부틸기, tert-부틸기, 옥틸기, 페닐기, 또는 당업자에게 공지된 다른 치환 또는 비치환된 소수성 유기 기를 포함하지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "소수성 기", "소수성 유기 물질" 및 "소수성 유기 함량"은 구체적으로 유기 용매와 실라놀기 간의 반응 생성물인 겔 물질의 골격 상의 용이한 가수분해성 유기 실리콘-결합 알콕시기는 제외한다.

[0052] 본 발명의 맥락에서, 용어 "지방족 소수성기", "지방족 소수성 유기 물질" 및 "지방족 소수성 유기 함량"은 직쇄, 분지쇄, 환식 잔기 (융합, 브릿징 및 스피로-융합된 폴리사이클릭 포함) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고 포화 또는 불포화 (그러나 방향족이 아닌)일 수 있는 탄소 원자수 1 내지 40의 탄화수소 잔기를 포함하나 이에 제한되지 않는 지방족 탄화수소, 예컨대 알킬, 알케닐, 알키닐, (사이클로알킬)알킬, (사이클로알케닐)알킬, 또는 (사이클로알킬)알케닐 잔기 및 헤테로-지방족 잔기 (여기서 하나 이상의 탄소 원자는 독립적으로 산소, 황, 질소 또는 인으로 구성된 군중에서 선택되는 하나 이상의 원자로 대체된다)로 제한되는 소수성 결합 실리콘 상의 소수성기를 의미한다. 본 발명의 특정 구체예에서, 에어로겔 조성물 중 소수성 유기 물질의 적어도 50%는 지방족 소수성기를 포함한다.

[0053] 에어로겔에 함유된 소수성 결합 실리콘의 양은 NMR 분광법, 예컨대 CP/MAS ²⁹Si 고상 NMR을 이용하여 분석할 수 있다. 에어로겔의 NMR 분석은 M-형 소수성 결합 실리콘 (일작용성 실리카, 예컨대 TMS 유도체); D-형 소수성 결합 실리콘 (이작용성 실리카, 예컨대 DMDS 유도체); T-형 소수성 결합 실리콘 (삼작용성 실리카, 예컨대 MTES 유도체); 및 Q-형 실리콘 (사작용성 실리카, 예컨대 TEOS 유도체)의 특성 및 상대적인 정량을 허용한다. NMR 분석은 또한 특정 유형의 소수성 결합 실리콘을 하위 유형으로 분류하여 (예컨대 T-형 소수성 결합 실리콘을 T¹ 종, T² 종, 및 T³ 종으로 분류화) 에어로겔에 포함된 소수성 결합 실리콘의 결합 화학을 분석하는 데 사용될 수 있다. 실리카 물질의 NMR 분석에 관한 구체적인 내용은 문서 ("Applications of Solid-State NMR to the Study of Organic/Inorganic Multicomponent Materials" by Geppi et al., specifically pages 7-9 (Appl. Spec. Rev. (2008), 44-1: 1-89)에서 찾을 수 있고, 이는 특징적으로 인용된 페이지에 따라 참조로 본원에 원용된다.

[0054] CP/MAS ²⁹Si NMR 분석에서 소수성 결합 실리콘의 특성화는 다음과 같은 화학적 시프트 피크에 기초할 수 있다: M¹ (30 내지 10 ppm); D¹ (10 내지 -10 ppm), D² (-10 내지 -20 ppm); T¹ (-30 내지 -40 ppm), T² (-40 내지 -50 ppm), T³ (-50 내지 -70 ppm); Q² (-70 내지 -85 ppm), Q³ (-85 내지 -95 ppm), Q⁴ (-95 내지 -110 ppm). 이들 화학적 시프트 피크는 대략적이고 예시적인 것이며, 제한하거나 한정적인 것으로 의도되지 않는다. 물질 내의 다양한 실리콘 종으로 인한 정확한 화학적 시프트 피크는 물질의 특정 화학 성분에 의존할 수 있고, 일반적으로 당업자에 의해 통상적인 실험 및 분석을 통해 판독될 수 있다.

[0055] 본 발명의 에어로겔 물질은 약 0.01 내지 약 0.5, 약 0.01 내지 약 0.3, 또는 약 0.1 내지 약 0.3의 T¹⁻²:T³의 비율을 가질 수 있다. T¹⁻²:T³의 비율은 T³ 종에 대한 T¹ 및 T² 종 조합의 비를 나타낸다. T¹, T² 및 T³의 양은 이전에 정의된 바와 같이, ²⁹Si NMR 분석에서 각각 T¹ 종, T² 종 또는 T³ 종과 관련된 개별 화학적 시프트의 피크를 적분하여 정량화할 수 있다. 본 발명의 에어로겔 물질은 약 0.1 내지 2.5, 약 0.1 내지 2.0, 약 0.1 내지 1.5, 약 0.1 내지 1.0, 또는 약 0.5 내지 1.0의 Q²⁻³:Q⁴의 비율을 가질 수 있다. Q²⁻³:Q⁴의 비율은 Q⁴ 종에 대한 Q² 및 Q³ 종 조합의 비를 나타낸다. Q², Q³ 및 Q⁴의 양은 이전에 정의된 바와 같이, ²⁹Si NMR 분석에서 각각 Q² 종, Q³ 종 또는 Q⁴ 종과 관련된 개별 화학적 시프트의 피크를 적분하여 정량화할 수 있다.

[0056] 본 발명의 맥락에서, 용어 "소수성 유기 함량"은 에어로겔 물질 또는 조성물의 골격에 결합된 소수성 유기 물질의 양을 가리킨다. 에어로겔 물질 또는 조성물의 소수성 유기 함량은 에어로겔 물질 또는 조성물 내 물질의 전체 양에 대한 에어로겔 골격 상의 소수성 유기 물질의 양의 중량 백분율로 표시될 수 있다. 소수성 유기 함량은 에어로겔 물질 또는 조성물의 제조에 사용된 물질의 특성 및 상대 농도에 기초하여 당업자가 계산할 수 있다. 소수성 유기 함량은 또한 불활성 분위기에서 열 중량 분석 (TGA)을 사용하여 측정할 수 있다. 특히, 에어로겔 중 소수성 유기 물질의 백분율은 TGA 분석 동안 연소열 온도에 노출될 때 소수성 에어로겔 물질 또는 조성물의 중량 손실과 상관될 수 있으며, TGA 분석 동안 수분 손실, 잔류 용매의 손실, 및 용이하게 가수분해 가능한 알콕시기의 손실에 대해 조정이 이루어진다.

[0057] 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 50 중량% 이하, 40 중량% 이하, 30 중량% 이하, 25 중량% 이하, 20 중

량% 이하, 15 중량% 이하, 10 중량% 이하, 8 중량% 이하, 6 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 1 중량% 이하, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 소수성 유기 함량을 가질 수 있다.

[0058] 용어 "연료 함량"은 TGA 또는 TG-DSC 분석 동안 연소열 온도에 노출될 때 에어로겔 물질 또는 조성물의 중량 손실 총 백분율과 상관될 수 있는 에어로겔 물질 또는 조성물의 가연성 물질의 총량을 가리키며, 수분 손실에 대해 조정이 이루어진다. 에어로겔 물질 또는 조성물의 연료 함량은 소수성 유기 함량뿐만 아니라, 잔류 알콜 용매, 충전제, 강화제, 용이하게 가수분해 가능한 알콕시기와 같은 기타 연소성 물질을 포함할 수 있다.

[0059] 유기 에어로겔은 일반적으로 탄소-기반 폴리머 전구체로부터 형성된다. 이러한 폴리머 물질로는 레소시놀 포름알데히드 (F), 폴리이미드, 폴리아크릴레이트, 폴리메틸 메타크릴레이트, 아크릴레이트 올리고머, 폴리옥시알킬렌, 폴리우레탄, 폴리페놀, 폴리부타디엔, 트리알콕시실릴 말단 폴리디메틸실록산, 폴리스티렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리푸르푸랄, 멜라민-포름알데히드, 크레졸 포름알데히드, 페놀푸르푸랄, 폴리에테르, 폴리올, 폴리이소시아네이트, 폴리하이드록시벤즈, 폴리비닐 알콜 디알데히드, 폴리시아누레이트, 폴리아크릴아미드, 각종 에폭시, 한천, 아가로스, 키토산 및 이들의 조합이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 일례로서, 유기 RF 에어로겔은 전형적으로 알칼리 조건하에서 레소시놀 또는 멜라민과 포름알데히드의 졸-겔 중합으로 형성된다.

[0060] 유/무기 하이브리드 에어로겔은 주로 오르모실 (ormosil) (유기적으로 변형된 실리카) 에어로겔로 구성된다. 이들 오르모실 물질은 실리카 네트워크에 공유적으로 결합된 유기 성분을 포함한다. 오르모실은 전형적으로 유기적으로 변형된 실란, R-Si(OX)₃와 전통적인 알콕사이드 전구체 Y(OX)₄의 가수분해 및 축합을 통해 형성된다. 이들 식에서, X는 예를 들어 CH₃, C₂H₅, C₃H₇, C₄H₉를 나타낼 수 있고, Y는 예를 들어 Si, Ti, Zr, 또는 Al을 나타낼 수 있으며; R은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소프로필, 메타크릴레이트, 아크릴레이트, 비닐, 에폭시드 등과 같은 임의의 유기 단편일 수 있다. 오르모실 에어로겔 중의 유기 성분은 또한 실리카 네트워크에 화학적으로 결합될 수 있거나, 전체에 분산될 수 있다.

[0061] 본 발명의 맥락에서, 용어 "오르모실"은 상기한 물질뿐만 아니라 종종 "오르모커 (ormocer)"라고도 불리는 다른 유기적으로 변형된 세라믹을 포함한다. 오르모실은 종종 오르모실막이, 예를 들어, 졸-겔 공정을 통해 기재 물질 위에 캐스팅되는 경우 코팅재로서 사용된다. 본 발명의 다른 유/무기 하이브리드 에어로겔의 예는 실리카-폴리에테르, 실리카-PMMA, 실리카-키토산, 탄화물, 질화물 및 상기 언급된 유기 및 무기 에어로겔 형성 화합물의 다른 조합을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 공개된 미국 특허 출원 20050192367호 (단락 [0022]-[0038] 및 [0044]-[0058])은 이러한 하이브리드 유/무기 물질의 교시를 포함하며, 개별적으로 인용된 절 및 단락에 따라 참조로 본원에 원용된다.

[0062] 본 발명의 에어로겔은 바람직하게는 실리콘 알콕사이드로부터 형성된 가수분해된 실리케이트 에스테르의 알콜 용액으로부터 주로 형성된 무기 실리카 에어로겔이다. 그러나, 전체 개시 내용은 당업자에게 공지된 임의의 다른 에어로겔 조성물로 실시될 수 있으며, 어느 하나의 전구체 물질 또는 전구체 물질의 아말감 혼합물에 한정되지 않는다.

[0063] 에어로겔의 제조는 일반적으로 다음 단계를 포함한다: i) 졸-겔 용액의 형성; ii) 졸-겔 용액으로부터 겔의 형성; 및 iii) 혁신적인 공정 및 추출을 통해 겔 물질로부터 용매를 추출하여 건조 에어로겔 물질을 얻는 단계. 이 공정은 특히 실리카 에어로겔과 같은 무기 에어로겔을 형성하는 것과 관련하여 이하에 보다 상세하게 설명된다. 그러나, 본원에 제공된 특정 예 및 예시가 본 발명을 임의의 특정 유형의 에어로겔 및/또는 제조 방법에 제한되도록 의도되지 않는다. 본 발명은 당업자에게 공지된 임의의 관련 제조 방법에 의해 형성된 임의의 에어로겔을 포함할 수 있다.

[0064] 무기 에어로겔을 형성하는 데 있어 첫 번째 단계는 일반적으로 알콜 기반 용매에서 금속 알콕사이드 전구체의 가수분해 및 축합을 통한 졸-겔 용액의 형성이다. 무기 에어로겔 형성에서 주요 변수는 졸-겔 용액에 포함된 알콕사이드 전구체 유형, 용매의 성질, 졸-겔 용액의 처리 온도 및 pH (산 또는 염기의 첨가에 의해 변경될 수 있음), 및 졸-겔 용액 내 전구체/용매/물의 비율을 포함한다. 졸-겔 용액의 형성 시에 이들 변수를 제어함으로써 겔 물질이 "졸" 상태에서 "겔" 상태로 후속 전이되는 동안 겔의 성장 및 응집을 제어하는 것이 가능하다. 생성된 에어로겔의 특성은 전구체 용액의 pH 및 반응물의 몰비에 의해 영향을 받는데, 겔의 형성을 허용하는 임의의 pH 및 임의의 몰비가 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0065] 졸-겔 용액은 적어도 하나의 겔화 전구체를 용매와 조합함으로써 형성된다. 졸-겔 용액을 형성하는데 사용하기에 적합한 용매는 탄소수 1 내지 6, 바람직하게는 2 내지 4의 저급 알콜을 포함하지만, 당업자에게 공지된 다른 용매도 사용될 수 있다. 유용한 용매의 예는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸 아세테이트, 에틸 아세토아세

테이트, 아세톤, 디클로로메탄, 테트라하이드로푸란 등을 포함하나 이에 한정되지 않는다. 원하는 분산 수준을 달성하거나 겔 물질의 특성을 최적화하기 위해 여러 용매들이 조합될 수도 있다. 따라서, 졸-겔 및 겔 형성 단계를 위한 최적의 용매의 선택은 졸-겔 용액에 도입되는 특정 전구체, 충전제 및 첨가제뿐만 아니라 겔화 및 액상 추출을 위한 목표 처리 조건, 및 최종 에어로겔 물질의 원하는 특성에 달려 있다.

[0066] 물이 또한 전구체-용매 용액에 존재할 수 있다. 물은 금속 알콕시드 전구체가 금속 수산화물 전구체로 가수분해 되도록 작용한다. 가수분해 반응은 다음과 같을 수 있다 (일례로서 에탄올 용매 중에 TEOS 사용): $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 + 4(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$. 생성된 가수분해된 금속 수산화물 전구체는 개별 분자 또는 분자의 작은 중합 (또는 올리고머화) 콜로이드성 클러스터로서 "졸" 상태로 용매 용액에 현탁된 채 남아 있다. 예를 들어, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 전구체의 중합/축합은 다음과 같이 일어날 수 있다: $2 \text{Si}(\text{OH})_4 = (\text{OH})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O}$. 이 중합은 중합된 (또는 올리고머화) SiO_2 (실리카) 분자의 콜로이드 클러스터가 형성될 때까지 계속될 수 있다.

[0067] 산 및 염기가 용액의 pH를 조절하고, 전구체 물질의 가수분해 및 축합 반응을 촉매화하도록 졸-겔 용액으로 도입될 수 있다. 임의의 산이 전구체 반응을 촉매화하고 낮은 pH 용액을 얻기 위해 사용될 수 있지만, 바람직한 산은 HCl, H_2SO_4 , H_3PO_4 , 옥살산 및 아세트산을 포함한다. 임의의 염기가 마찬가지로 전구체의 반응을 촉진하고, 높은 pH 용액을 얻기 위해 사용될 수 있지만, NH_4OH 를 포함하는 염기가 바람직하다.

[0068] 졸-겔 용액은 충전제 물질 및 다른 첨가제뿐만 아니라 추가적인 공동-겔화 전구체를 포함할 수 있다. 충전제 물질 및 다른 첨가제는 겔의 형성 전 또는 겔 형성 도중 임의의 시점에 졸-겔 용액에 분산될 수 있다. 충전제 물질 및 다른 첨가제는 또한 당업계에 공지된 다양한 기술을 통해 겔화 후 겔 물질에 도입될 수 있다. 바람직하게는, 겔화 전구체, 용매, 촉매, 물, 충전제 물질 및 다른 첨가제를 포함하는 졸-겔 용액은 적합한 조건하에서 효과적인 겔 형성이 가능한 균질 용액이다.

[0069] 일단 졸-겔 용액이 형성되고 최적화되면, 졸-겔 내의 겔 형성 성분이 겔 물질로 전이될 수 있다. 겔 형성 성분을 겔 물질로 전이시키는 공정은 겔이 겔 물질의 겔 점까지 고화하는 초기 겔 형성 단계를 포함한다. 겔 물질의 겔 점은 겔화 용액이 유동에 대해 저항성을 나타내고 /내거나, 그의 체적 전체에 걸쳐 실질적으로 연속적인 중합체 골격을 형성하는 지점으로 볼 수 있다. 다양한 겔 형성 기술이 당업자에게 공지되어 있다. 그 예는 다음을 포함하지만 이에 한정되지 않는다: 혼합물을 충분한 시간 동안 정지 상태로 유지하는 것; 용액의 pH를 조절하는 것; 용액의 온도를 조절하는 것; 혼합물에 에너지 형태 (자외선, 가시광선, 적외선, 마이크로파, 초음파, 입자 복사, 전자기)를 유도하는 것; 또는 이들의 조합.

[0070] 겔 형성 성분을 겔 물질로 전이시키는 공정은 또한 액상 추출 전에 숙성 단계 (경화라고도 함)를 포함할 수 있다. 겔 물질을 그의 겔 점에 도달한 후 숙성시키는 것은 네트워크 내의 가교 결합 수를 증가시킴으로써 겔 골격을 더욱 강화시킬 수 있다. 겔 숙성의 지속 시간은 생성된 에어로겔 물질 내에서 다양한 특성을 제어하도록 조정될 수 있다. 이러한 숙성 과정은 액상 추출 중에 잠재적인 부피 손실 및 수축을 방지하는데 유용할 수 있다. 숙성은 겔을 (추출 전) 장기간 동안 정지 상태에서 유지하는 것; 고온에서 겔을 유지하는 것; 가교 결합 촉진 화합물을 첨가하는 것; 또는 이들의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 숙성을 위한 바람직한 온도는 약 10 °C 내지 약 100 °C이다. 겔 물질의 숙성은 전형적으로 습식-겔 물질의 액상 추출까지 계속된다.

[0071] 겔 형성 물질을 겔 물질로 전이시키기 위한 시간은 초기 겔 형성의 지속 시간 (겔화 개시부터 겔 점까지), 및 액상 추출 전 겔 물질의 임의의 후속 경화 및 숙성 기간 (겔 점에서 액상 추출 개시까지) 둘 다를 포함한다. 겔 형성 물질을 겔 물질로 전이시키기 위한 총 시간은 전형적으로 약 1 분 내지 수 일, 바람직하게는 약 30 시간 이하, 약 24 시간 이하, 약 15 시간 이하, 약 10 시간 이하, 약 6 시간 이하, 약 4 시간 이하, 약 2 시간 이하, 약 1 시간 이하, 약 30 분 이하, 또는 약 15 분 이하이다.

[0072] 생성된 겔 물질을 습윤 겔에 존재하는 1차 반응 용매를 대체하기 위해 적합한 2차 용매로 세척할 수 있다. 이러한 2차 용매는 1개 이상의 지방족 탄소 원자를 갖는 선형 1가 알콜, 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 2가 알콜, 분지 알콜, 환형 알콜, 지환식 알콜, 방향족 알콜, 다가 알콜, 에테르, 케톤, 환형 에테르, 또는 이들의 유도체일 수 있다.

[0073] 일단 겔 물질이 형성되고 가공되면, 겔의 액상을 혁신적인 공정 및 추출 기술을 포함하는 추출 방법을 사용하여 습식 겔로부터 적어도 부분적으로 추출하여 에어로겔 물질을 형성할 수 있다. 액상 추출은 다른 요소들 중에서도 특히 다공성 및 밀도와 같은 에어로겔의 특성뿐만 아니라 열전도도와 같은 관련 특성을 조작하는데 중요한 역할을 한다. 일반적으로, 에어로겔은 습윤 겔의 다공성 네트워크 및 골격에 수축을 적게 일으키는 방식으로 액

상을 겔로부터 추출하는 경우 얻어진다.

- [0074] 에어로겔은 일반적으로 액체 이동상의 임계점 부근 또는 그 이상의 온도 및 압력에서 겔 물질로부터 액체 이동을 제거함으로써 형성된다. 일단 임계점에 도달하거나 (임계 근처) 또는 초과 (초임계)하면 (즉, 시스템의 압력 및 온도가 각각 임계 압력 및 임계 온도이거나 이 보다 높음), 유체 중에 액체 또는 증기상과 상이한 새로운 초임계 상이 나타난다. 이어 액체-증기 계면, 모세관 압력 또는 전형적으로 액체-증기 경계와 관련된 임의의 관련 물질 이동의 제한의 도입 없이 용매를 제거할 수 있다. 또한, 초임계 상은 일반적으로 유기 용매와 더 잘 혼화되어 추출능이 더 나아진다. 공-용매 및 용매 교환이 또한 초임계 유체 건조 공정을 최적화하기 위해 일반적으로 사용된다.
- [0075] 초임계점 아래에서 증발 또는 추출이 일어나면, 액체 증발에 의해 발생된 모세관힘이 겔 물질 내에서 수축 및 기공 붕괴를 일으킬 수 있다. 용매 추출 공정 동안 이동상을 임계 압력 및 온도 근처 또는 이 보다 높게 유지하는 것은 이러한 모세관힘의 부정적인 영향을 감소시킨다. 본 발명의 특정 구체예에서, 용매 시스템의 임계점 바로 아래 근임계 조건의 사용은 충분히 낮은 수축률을 갖는 에어로겔 물질 또는 조성물의 제조를 허용하여 상업적으로 실행 가능한 최종 생성물을 생성시킬 수 있다.
- [0076] 에어로겔 건조에 있어 초임계 유체의 사용 시 다양한 광범위 접근법을 포함하여, 몇 가지 추가적인 에어로겔 추출 기술이 당 업계에 공지되어 있다. 예를 들어, Kistler (J. Phys. Chem. (1932) 36: 52-64)는 겔 용매가 그의 임계 압력 및 온도 이상으로 유지되어 증발 모세관힘을 감소시키고 겔 네트워크의 구조적 완전성을 유지하는 간단한 초임계 추출 공정을 설명한다. 미국 특허 제4,610,863호에는 겔 용매가 액체 이산화탄소로 교환되고 이어서 이산화탄소가 초임계 상태로 있는 조건에서 추출되는 추출 공정이 기재되어 있다. 미국 특허 제6,670,402호는 실질적으로 초임계 조건 또는 그 이상으로 예열 및 예비가압된 추출기로 초임계 (액체가 아닌) 이산화탄소를 주입하여 에어로겔을 생성함으로써 신속한 용매 교환을 통해 겔로부터 액상을 추출하는 것을 교시한다. 미국 특허 제5,962,539호는 중합체 분해 온도보다 낮은 임계 온도를 갖는 유체로 유기 용매를 교환하고, 유체/졸-겔을 초임계적으로 추출함으로써 유기 용매 중에서 졸-겔 형태로 있는 중합체 물질로부터 에어로겔을 얻는 방법을 기재하고 있다. 미국 특허 제6,315,971호는 겔 고체 및 건조제를 포함하는 습윤 겔을 건조시켜 건조 동안 겔의 수축을 감소시키기 위해 충분한 건조 조건하에서 건조제를 제거하는 단계를 포함하는, 겔 조성물의 제조 방법을 개시한다. 미국 특허 제5,420,168호는 레소시놀/포름알데히드 에어로겔이 간단한 공기 건조 절차를 사용하여 제조될 수 있는 방법을 기술한다. 미국 특허 제5,565,142호는 겔 골격 및 기공이 주변 건조 또는 아임계 추출 중 붕괴에 저항할 수 있도록 겔 표면이 보다 강하고 더 소수성이 되도록 개질된 건조 기술을 기술한다. 에어로겔 물질로부터 액상을 추출하는 다른 예는 미국 특허 제5,275,796호 및 5,395,805호에서 찾을 수 있다.
- [0077] 습윤 겔로부터 액상을 추출하는 한가지 바람직한 구체예는 이산화탄소의 초 임계 조건을 사용하는 것으로, 예를 들면, 먼저 겔의 기공 네트워크에 존재하는 1차 용매를 액체 이산화탄소로 실질적으로 교환하고, 이어서 습윤 겔을 (전형적으로 오토 클레이브에서) 이산화탄소의 임계 온도 (약 31.06 °C) 이상으로 가열하고, 시스템의 압력을 이산화탄소의 임계 압력 (약 1070 psig) 보다 높은 압력으로 증가시키는 것을 포함한다. 겔 물질 주변의 압력은 겔로부터 초임계 이산화탄소 유체의 제거를 용이하게 하기 위해 다소 변동될 수 있다. 이산화탄소는 추출 시스템을 통해 재순환되어 습윤 겔로부터 1차 용매의 연속적인 제거를 용이하게할 수 있다. 마지막으로, 온도 및 압력을 천천히 주변 조건으로 되돌려 건조 에어로겔 물질을 생성한다. 이산화탄소는 또한 추출 챔버에 주입되기 전에 초임계 상태로 예비처리될 수 있다.
- [0078] 에어로겔을 형성하는 또 다른 방법의 일례는 염기성 금속 산화물 전구체 (예: 규산나트륨)를 물에서 산성화하여 하이드로겔을 형성하는 것을 포함한다. 염 부산물은 이온 교환에 의해 및/또는 후속적으로 형성된 겔을 물로 세척함으로써 규산 전구체로부터 제거될 수 있다. 겔의 기공으로부터 물을 제거하는 것은 에탄올, 메탄올 또는 아세톤과 같은 극성 유기 용매와의 교환을 통해 수행될 수 있다. 이어서 겔 중의 액상이 혁신적인 가공 및 추출 기술을 사용하여 적어도 부분적으로 추출된다.
- [0079] 에어로겔을 형성하는 대안적인 방법의 다른 예는 습윤 겔 상태의 매트릭스 물질의 화학적 변형에 의해 표면 하이드록실기를 소수성 트리메틸실릴에테르로 전환시켜 용매/기공 계면에서 불리한 모세관 압력을 감소시킴으로써 용매의 임계점 아래의 온도 및 압력에서 겔 물질로부터 액상 추출이 가능하도록 하는 것을 포함한다.
- [0080] 에어로겔 물질 또는 조성물의 대규모 생산은 겔 물질을 대규모로 연속 형성하는 것과 관련된 장애뿐만 아니라, 혁신적인 가공 및 추출 기술을 사용하여 대량으로 겔 물질로부터 액상 추출하는 것과 관련된 장애로 인해 복잡해질 수 있다. 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 바람직하게는 대규모 생산에 적합하다. 특정 구체예에서, 본 발명의 겔 물질은 연속 캐스팅 및 겔화 공정을 통해 대규모로 제조될 수 있다. 특정

구체예에서, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물은 대규모로 제조되며, 대규모 추출 용기의 사용을 필요로 한다. 본 발명의 대규모 추출 용기는 약 0.1 m³ 이상, 약 0.25 m³ 이상, 약 0.5 m³ 이상, 또는 약 0.75 m³ 이상의 용적을 갖는 추출 용기를 포함할 수 있다.

[0081] 본 발명의 에어로겔 조성물은 15 mm 이하, 10 mm 이하, 5 mm 이하, 3 mm 이하, 2 mm 이하, 또는 1 mm 이하의 두께를 가질 수 있다.

[0082] 건조 에어로겔 물질 또는 조성물은 에어로겔 물질 또는 조성물의 목표로 하는 특성을 최적화하도록 추가로 가공될 수 있다. 특정 구체예에서, 건조 에어로겔 조성물은 열처리된 에어로겔 조성물을 생성하기 위해 하나 이상의 열처리, 예컨대 열분해를 거칠 수 있다. 에어로겔 물질 또는 조성물의 탄화수소 연료 함량을 감소시키거나 안정화시키기 위해 주의하여 제어되는 열처리가 사용될 수 있으며, 이는 에어로겔 물질 또는 조성물의 상응하는 HOC 및 T_d 특성을 개선할 수 있다. 특정 구체예에서, 건조된 에어로겔 조성물의 열처리는 광범위 온도, 압력, 지속 시간 및 대기 조건에서 일어날 수 있다.

[0083] 본 발명의 특정 구체예에서, 건조된 에어로겔 조성물은 200 °C 이상, 250 °C 이상, 300 °C 이상, 350 °C 이상, 400 °C 이상, 450 °C 이상, 500 °C 이상, 550 °C 이상, 600 °C 이상, 650 °C 이상, 700 °C 이상, 750 °C 이상, 800 °C 이상, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 처리 온도로 실시될 수 있다.

[0084] 본 발명의 특정 구체예에서, 건조된 에어로겔 조성물은 3 시간 이상, 10 초 내지 3 시간, 10 초 내지 2 시간, 10 초 내지 1 시간, 10 초 내지 45 분, 10 초 내지 30 분, 10 초 내지 15 분, 10 초 내지 5 분, 10 초 내지 1 분, 1 분 내지 3 시간, 1 분 내지 1 시간, 1 분 내지 45 분, 1 분 내지 30 분, 1 분 내지 15 분, 1 분 내지 5 분, 10 분 내지 3 시간, 10 분 내지 1 시간, 10 분 내지 45 분, 10 분 내지 30 분, 10 분 내지 15 분, 30 분 내지 3 시간, 30 분 내지 1 시간, 30 분 내지 45 분, 45 분 내지 3 시간, 45 분 내지 90 분, 45 분 내지 60 분, 1 시간 내지 3 시간, 1 시간 내지 2 시간, 1 시간 내지 90 분, 또는 이들 임의의 두 값 사이의 범위의 시간 동안 하나 이상의 열처리를 거칠 수 있다.

[0085] 본 발명의 특정 구체예에서, 건조된 에어로겔 조성물은 10 초 내지 3 시간의 시간동안 200 °C 내지 750 °C의 처리 온도가 실시될 수 있다.

[0086] 에어로겔 물질 또는 조성물의 열처리는 감소된 산소 환경에서 일어날 수 있다. 본 발명의 맥락에서, 용어 "감소된 산소 환경"은 부피에 의한 농도로 10 부피% 이하의 산소 (표준 조건에서 주변 공기 중의 산소량보다 적음)를 포함하는 분위기를 가리킨다. 감소된 산소 환경은 (제한없이) 질소, 아르곤, 헬륨, 네온, 아르곤 및 제논을 포함하는 불활성 가스의 농도가 증가된 양압의 대기를 포함할 수 있다. 감소된 산소 환경은 또한 진공 및 부분 진공을 포함하여 감소된 산소 농도를 갖는 진공 대기를 포함할 수 있다. 감소된 산소 환경은 제한된 연소가 밀폐 분위기에서 산소 함량의 일부를 소비하는 밀폐 용기에 함유된 대기를 더 포함할 수 있다. 감소된 산소 환경은 10 부피% 산소 이하, 8 부피% 산소 이하, 6 부피% 산소 이하, 5 부피% 산소 이하, 4 부피% 산소 이하, 3 부피% 산소 이하, 2 부피% 산소 이하, 또는 1 부피% 산소 이하를 포함할 수 있다. 감소된 산소 환경은 0.1 내지 10 부피% 산소, 0.1 내지 5 부피% 산소, 0.1 내지 3 부피% 산소, 0.1 내지 2 부피% 산소, 또는 0.1 내지 1 부피% 산소를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 구체예에서, 소수성 에어로겔 물질 또는 조성물은 약 85% 내지 약 99.9%의 열 불활성 가스 (예컨대 질소)를 포함하는 감소된 산소 분위기에서 열처리된다. 본 발명의 바람직한 구체예에서, 건조된 소수성 에어로겔 조성물은 약 95% 내지 약 99.9%의 열 불활성 가스 (예컨대 질소)를 포함하는 감소된 산소 분위기에서 약 200 °C 내지 약 800 °C의 온도에서 약 1 분 내지 약 3 시간의 시간동안 열처리된다.

[0087] 에어로겔 물질 또는 조성물의 열처리는 특정 에어로겔 물질의 다양한 특성에 매우 해로울 수 있다. 예를 들어, 라오 (Rao) 등은 (J. Sol-Gel Sci. Tech., 2004, 30:141-147)에서 소수성을 제공하기 위해 공동 겔화 및 표면 유도체화 둘 다를 통해 첨가된 각종 소수성 시약 (MTMS, MTES, TMES, PhTES, ETES, DMCS, TMCS 및 HMDZ 포함)을 사용하여 TEOS 전구체로부터 제조된 에어로겔 물질을 교시하나, 이들은 모두 310 °C 초과 온도에 노출되는 경우 소수성을 잃는다 (390 °C까지에서 안정한 DMCS 코-겔 및 520 °C까지에서 안정한 PhTES 코-겔 제외); 리우 (Liu) 등은 (J. Sol-Gel Sci. Tech., 2012, 62:126-133)에서 소수성을 제공하기 위해 HMDZ로 처리되지만 표준 분위기에서 430 °C 초과 온도에 노출되는 경우 소수성을 잃는, 규산나트륨 전구체로 제조된 에어로겔 물질을 교시한다; 주오 (Zhou) 등 (Inorg. Mat., 2008, 44-9:976-979)은 소수성을 제공하기 위해 TMCS로 처리되지만 표준 분위기에서 500 °C 초과 온도에 노출되는 경우 소수성을 잃는, TEOS 전구체로 제조된 에어로겔 물질을 교시한다. 일 구체예에서, 본 발명의 에어로겔 물질 또는 조성물의 열처리는 950 °C 아래, 900 °C 아래, 850 °C 아

래, 800 °C 아래, 750 °C 아래, 700 °C 아래, 650 °C 아래, 또는 600 °C 아래의 온도 노출로 제한된다.

- [0088] 특정 구체예에서, 본 발명은 에어로겔 물질의 탄화수소 연료 함량을 감소시키거나 안정화시키기 위해 제어된 열 처리를 가능케 하고 (따라서 HOC 및 T_d 와 같은 에어로겔 물질의 상응하는 특성이 개선됨); 에어로겔 물질이 약 550 °C 이상의 온도에 노출 및 약 650 °C 이상의 온도에 노출을 포함하여 고온에서 소수성의 기능적 수준을 유지하는 것이 가능한 에어로겔 물질, 조성물 및 가공 방법을 제공한다.
- [0089] 본 발명의 구체예는 본원에서 논의된 임의의 처리, 추출 및 처리 기술의 사용뿐만 아니라, 본원에서 정의된 바와 같은 에어로겔, 에어로겔형 물질 및 에어로겔 조성물의 제조를 위한 당업자에게 공지된 다른 처리, 추출 및 처리 기술을 이용하여 실시될 수 있다.
- [0090] 에어로겔 조성물은 보다 유연하고 탄성적이고 적합한 복합 제품을 얻기 위해 다양한 섬유 강화 물질로 섬유 강화될 수 있다. 섬유 강화 물질은 습윤 섬유성 겔 조성물을 생성하기 위해 겔화 공정의 임의의 시점에서 겔에 첨가될 수 있다. 이어서, 습윤 겔 조성물을 건조시켜 섬유 강화 에어로겔 조성물을 생성할 수 있다. 섬유 강화 물질은 이산화망간, 직물, 부직포 물질, 배터재, 웹, 매트 및 펠트의 형태일 수 있다. 섬유 강화제는 유기 섬유성 물질, 무기 섬유성 물질, 또는 이들의 조합으로 제조될 수 있다.
- [0091] 바람직한 구체예에서, 부직 섬유 강화 물질은 상호연결 또는 교차 섬유 강화 물질의 연속 시트로서 에어로겔 조성물에 도입된다. 이 공정은 먼저 겔 전구체 용액을 상호연결 또는 교차 섬유 강화 물질의 연속 시트로 캐스팅하거나 리레 함침하여 섬유 강화 겔의 연속 시트를 제조하는 단계를 포함한다. 이어 액상을 섬유 강화 겔 시트로부터 적어도 부분적으로 추출하여 시트형의 섬유 강화된 에어로겔 조성물을 제조할 수 있다.
- [0092] 에어로겔 조성물은 또한 열 전달 방사 성분을 감소시키기 위한 불투명화제를 포함할 수 있다. 겔 형성 전 임의 시점에, 불투명화 화합물 또는 그의 전구체를 겔 전구체를 포함하는 혼합물에 분산시킬 수 있다. 불투명화 화합물의 예로는 탄화붕소 $[B_4C]$, 규조토, 망간 페라이트, MnO , NiO , SnO , Ag_2O , Bi_2O_3 , 카본 블랙, 산화티탄, 철 티탄 산화물, 산화알루미늄, 규산지르코늄, 산화지르코늄, 산화철 (II), 산화철 (III), 이산화망간, 철 티탄 산화물 (일메나이트), 산화크롬, 카바이드 (예컨대 SiC , TiC 또는 WC), 또는 이들의 혼합물을 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 불투명화 화합물의 전구체의 예로는 $TiOSO_4$ 또는 $TiOCl_2$ 를 들 수 있으나 이에 한정되지 않는다.
- [0093] 본 발명의 에어로겔 물질 및 조성물은 절연재로서 매우 효과적인 것으로 밝혀졌다. 그러나, 본 발명의 방법 및 물질의 적용은 절연에 관련된 용도에만 한정되지는 않는다. 본 발명의 방법 및 물질은 본 발명의 물질 및 방법에 의해 제공되는 특성 또는 절차의 특정 조합으로 이익을 취할 임의의 시스템 또는 응용에 적용될 수 있다.
- [0094] 하기 실시예는 본 발명의 다양한 비제한적인 구체예 및 특성을 제공한다.
- [0095] 실시예 1 -
- [0096] $SiO_2:Na_2O$ 중량비가 2.88이고, 31.7 중량% SiO_2 및 11 중량% Na_2O 를 함유하는 K 급 규산나트륨을 전구체로 사용하였다. 나트륨 메틸실리코네이트는 물 중 30% $NaSiO_3CH_3$ 으로서 이용 가능하다. 생성되는 에어로겔 질량의 31.4%가 나트륨 메틸 실리코네이트로부터 유도되도록 ($NaSiO_3CH_3$ 으로부터 $SiO_{1.5}CH_3$) 규산나트륨과 나트륨 메틸실리코네이트를 혼합하였다. (에어로겔 물질 내 예상 소수성 유기 함량 7.0 중량%).
- [0097] 이 조합물을 32% H_2SO_4 에 첨가하기 전에 산성화 졸에서 9.68 중량%의 실리카 고형분 (6.64 중량% SiO_2 및 3.04 중량% $SiO_{1.5}CH_3$)이 되도록 물로 희석하였다. H_2SO_4 및 Na_2SiO_3 둘 다를 빙조에서 10 °C까지 냉각하였다. Na_2SiO_3 을 급속 교반하면서 H_2SO_4 에 천천히 첨가하였다. 이러한 발열 첨가는 온도가 겔화 방지를 위해 절대 12 °C가 넘지 않도록 하는 속도로 이루어졌다. 졸을 일부 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 의 침전을 촉진하기 위해 4 °C로 냉각하였다. 용액의 온도를 4 °C로 유지하였다. 황산나트륨의 추가 침전을 위해, 에탄올을 졸 내 성분들의 몰비가 1:0.409:2.34:6.97:0.156의 Si (물유리로부터의 것):Si (메틸 실리코네이트로부터의 것):EtOH:H₂O:H₂SO₄가 되도록 수성 졸 부피의 68.7%에 해당하는 양으로 첨가하였다. Na_2SO_4 를 즉시 진공 여과에 의해 제거하였다.
- [0098] 묽은 수산화암모늄 (물 중 10 부피%의 28% NH_4OH)을 촉매로서 첨가하여 겔을 0.07-0.08 g/cc의 목표 에어로겔 밀도로 캐스팅하였다. 85 부피% sol, 5 부피% EtOH, 및 10 부피% 촉매 스트림을 사용하였다 (수 초에 걸쳐 첨가). 촉매 첨가 후, 졸을 30 초동안 300 rpm으로 교반한 후, 섬유 강화상으로 캐스팅하고 겔화시켰다. 약 1 시간동안 경화시킨 후, 에어로겔 물질을 3:1의 EtOH:겔 부피로 EtOH 조에 넣어 숙성에 앞서 수분을 감소시켰다.

이들을 3:1의 유체:겔 비로 0.8 중량/부피% NH₃을 함유하는 에탄올 숙성 유체에서 68 °C에서 14 시간동안 숙성시켰다. 쿠폰을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.

- [0099] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).
- [0100] 실시예 2 -
- [0101] 산 촉매를 사용하여 EtOH 및 H₂O에서 TEOS 및 MTES를 공동 가수분해시켜 졸을 제조하였다. 졸 물질의 물비를 조절하여 에어로겔 물질 내에 약 7.0 중량%의 유기 함량을 가지는 에어로겔을 수득하였다. 졸을 60 °C에서 4 시간동안 교반한 후, 실온으로 냉각시켰다. 가수분해 중에 졸 부피가 약 3% 손실되었으며, EtOH를 첨가하여 졸을 원래 부피로 복구시켰다.
- [0102] 결합된 졸에 0.5M NH₄OH를 0.07-0.08 g/cc의 에어로겔의 목표 밀도로 첨가하였다. 졸을 섬유 강화상으로 캐스팅하고 겔화시켰다. 약 1 시간동안 경화시킨 후, 에어로겔 물질을 3:1의 유체:겔 비로 0.8 중량/부피% NH₃을 함유하는 에탄올 숙성 유체에서 68 °C에서 약 16 시간동안 숙성시켰다. 쿠폰을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.
- [0103] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).
- [0104] 실시예 3 -
- [0105] 산 촉매를 사용하여 EtOH 및 H₂O에서 TEOS 및 MTES를 공동 가수분해시켜 졸을 제조하였다. 졸 물질의 물비를 조절하여 에어로겔 물질 내에 약 7.0 중량%의 유기 함량을 가지는 에어로겔을 수득하였다. 졸을 60 °C에서 4 시간동안 교반한 후, 실온으로 냉각시켰다. 탄화붕소 [B₄C], 카본 블랙, 이산화망간, 산화티타늄, 또는 규산지르코늄을 결합된 졸의 분리된 배치에 도입하고 1 시간 이상 교반하였다.
- [0106] 결합된 졸에 0.5M NH₄OH를 0.07-0.08 g/cc의 에어로겔의 목표 밀도로 첨가하였다. 졸을 섬유 강화상으로 캐스팅하고 겔화시켰다. 약 1 시간동안 경화시킨 후, 에어로겔 물질을 3:1의 유체:겔 비로 0.8 중량/부피% NH₃을 함유하는 에탄올 숙성 유체에서 68 °C에서 약 16 시간동안 숙성시켰다. 쿠폰을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.
- [0107] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).
- [0108] 실시예 4 -
- [0109] 산 촉매를 사용하여 EtOH 및 H₂O에서 TEOS를 가수분해시켜 폴리메틸실리케이트 졸을 제조한 후, 주변 온도에서 6 시간 이상 교반하였다. 산 촉매를 사용하여 MTES를 EtOH 및 H₂O에서 가수분해시켜 폴리메틸실세스퀴옥산 졸을 제조한 후, 주변 온도에서 6 시간 이상 교반하였다. 폴리메틸실리케이트 (TEOS)와 폴리메틸실세스퀴옥산 (MTES) 졸을 합해 약 10-11 중량%의 유기 함량을 갖는 에어로겔을 얻었다. 탄화규소 분말 (F1200 Grit) 또는 이산화티타늄 분말을 약 15:1의 졸 대 분말의 중량비로 결합된 졸의 분리된 배치에 도입하였다. 결합한 졸을 1 시간 이상 교반하였다.
- [0110] 결합된 졸에 0.5M NH₄OH를 0.07-0.08 g/cc의 최종 에어로겔의 목표 밀도로 첨가하였다. 졸을 부직포 유리섬유 강화상으로 캐스팅하고, 겔화시켰다. 에어로겔 물질을 0.5 중량/부피% NH₃을 함유하는 에탄올 숙성 유체에서 10 시간 이상 숙성시켰다. 쿠폰을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 약 180 °C에서 통상적인 가열로 건조시켰다.
- [0111] 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를

가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).

[0112] 실시예 5 -

[0113] 산 촉매를 사용하여 EtOH 및 H₂O에서 TEOS를 가수분해시켜 폴리에틸실리케이트 졸을 제조한 후, 주변 온도에서 6 시간 이상 교반하였다. 산 촉매를 사용하여 EtOH 및 H₂O에서 MTES를 가수분해시켜 폴리메틸실세스퀴옥산 졸을 제조한 후, 주변 온도에서 6 시간 이상 교반하였다. 폴리에틸실리케이트 (TEOS)와 폴리메틸실세스퀴옥산 (MTES) 졸을 합해 약 10-11 중량%의 유기 함량을 갖는 에어로겔을 얻었다. 산화철, 탄화티타늄, 규조토, 망간 페라이트 또는 철 티탄 산화물을 결합된 졸의 분리 배치에 도입하였다. 결합된 졸을 1 시간 이상 교반하였다.

[0114] 결합된 졸에 0.5M NH₄OH를 0.07-0.08 g/cc의 최종 에어로겔의 목표 밀도로 첨가하였다. 졸을 부직포 유리섬유 강화상으로 캐스팅하고, 겔화시켰다. 에어로겔 물질을 0.5 중량/부피% NH₃을 함유하는 에탄올 숙성 유체에서 10 시간 이상 숙성시켰다. 쿠펜을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 약 180 °C에서 통상적인 가열로 건조시켰다.

[0115] 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).

[0116] 실시예 6 -

[0117] EtOH 및 1 mM 수성 옥살산에서 TEOS 및 유기실란 소수성 물질을 공동 가수분해하여 졸을 제조하였다. 유기실란 소수성 공동 전구체는 메틸 트리메톡시실란 (MTMS), 메틸 트리에톡시실란 (MTES), 트리메틸 에톡시실란 (TMES), 에틸 트리에톡시 실란 (ETES) 및 페닐 트리에톡시실란 (PhTES) 중에서 선택될 수 있다. 본 실시예에서는 PhTES가 유기실란 소수성 물질로 사용되었다. 옥살산을 1 mM 옥살산으로서 물과 함께 도입하여 EtOH:H₂O:옥살산의 몰비를 5:7:1.26x10⁻⁴로 일정하게 유지하였다. 각 경우 8.0 및 9.0 중량% 소수성 유기 함량을 갖는 에어로겔이 얻어지도록 TEOS 및 PhTES의 몰비를 제공하였고, 목표 밀도는 0.07-0.08 g/cc였다. 이들 두 체제에 대한 졸 성분의 몰비는 각각 0.0719:1:8.98:12.57:2.26x10⁻⁴ 및 0.0825:1:9.18:12.85:2.31x10⁻⁴ PhTES:TEOS:EtOH:H₂O:옥살산이었다.

[0118] 졸을 15 분동안 교반한 다음, 섬유 강화상으로 캐스팅하고, 60 °C의 오븐에서 겔화시켰다. 60 °C에서 21-33 시간 동안 경화시킨 후, 에어로겔 물질을 3:1의 유체:겔 비로 0.8 중량/부피% NH₃을 함유하는 에탄올 숙성 유체에서 68 °C에서 22 시간동안 숙성시켰다. 쿠펜을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.

[0119] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).

[0120] 실시예 7 -

[0121] 1 mM 수성 옥살산 촉매를 사용하여 MeOH에서 TEOS 및 PhTES를 공동 가수분해하여 졸을 제조하였다. 옥살산을 1 mM 옥살산으로서 물과 함께 도입하여 MeOH:H₂O:옥살산의 몰비를 66:7:1.26x10⁻⁴로 일정하게 유지하였다. 목표 밀도는 모든 체제에 대해 0.07-0.08 g/cc였다. PhTES 함량은 7.0, 11.0 또는 19.0 중량%의 목표 유기 함량을 갖는 에어로겔이 얻어지도록 변화하였다. 이들 체제에 대한 졸 성분의 몰비는 각각 1:0.062:16.57:1.76:3.16x10⁻⁵, 1:0.105:18.15:1.93:3.47x10⁻⁵, 및 1:0.217:22.18:2.35:4.24x10⁻⁵ TEOS:PhTES:MeOH:H₂O:옥살산이었다. 졸을 28 °C에서 24 시간동안 교반하였다.

[0122] 가수분해된 졸을 겔화시키기 위해, 1M NH₄OH를 이전 단계에서 H₂O 1 몰당 추가로 1 몰의 H₂O가 가해지는 양으로 첨가하였다. 이는 각각 7.0, 11.0 및 19.0 중량%의 유기 체제에 대해 TEOS 1 몰당 0.0316, 0.0347 또는 0.0424 몰의 NH₄OH에 해당한다. 졸을 3 분동안 교반한 다음, 섬유 강화상으로 캐스팅하고, 28 °C에서 겔화시켰다. 겔을 실온에서 2 일동안 경화시킨 다음, 24 시간마다 새로운 에탄올로 교환하여 4 일동안 에탄올조에 담가 두었다.

쿠폰을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.

- [0123] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).
- [0124] 실시예 8 -
- [0125] 86 mM NH₄OH 촉매를 사용하여 MeOH에서 테트라메틸오르토실리케이트 (TMOS) 및 PhTES를 공동 가수분해하여 졸을 제조하였다. NH₄OH를 86 mM NH₄OH로서 물과 함께 도입하여 용매와 촉매간 물비를 11:5:3.7x10⁻³ MeOH:H₂O:NH₄OH로 일정하게 유지하였다. 목표 밀도는 모든 제제에 대해 0.07-0.08 g/cc였다. PhTES 함량은 7.0, 11.0 또는 19.0 중량%의 목표 유기 함량을 갖는 에어로겔이 얻어지도록 변화하였다. 이들 제제에 대한 졸 성분의 물비는 각각 1:0.062:16.61:7.55:5.59x10⁻³, 1:0.105:18.04: 8.20:6.07x10⁻³, 및 1:0.217:21.78:9.90:7.33x10⁻³ TMOS:PhTES:MeOH:H₂O:NH₄OH이었다.
- [0126] 졸을 15 분동안 교반한 다음, 섬유 강화상으로 캐스팅하고, 겔화시켰다. 겔을 실온에서 3 일동안 경화시킨 다음, 24 시간마다 새로운 에탄올로 교환하여 4 일동안 에탄올조에 담가 두었다. 쿠폰을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.
- [0127] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).
- [0128] 실시예 9 -
- [0129] 1M HCl 촉매를 사용하여 EtOH 및 H₂O 에서 TEOS 및 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄 (BTESE)을 공동 가수분해하여 졸을 제조하였다. 각각 1:0.223:13.84:3.46:2.42x10⁻³, 1:0.275:15.04:3.76:2.63x10⁻³ 및 1:0.334:16.24:4.06:2.84x10⁻³의 TEOS:BTESE:EtOH:H₂O:HCl 물비를 사용하여 7.0, 8.0, 또는 9.0 중량%의 유기 함량을 갖는 에어로겔을 얻었다. 각 경우, 용매와 촉매간 비는 8:2:1.4x10⁻³ EtOH:H₂O:HCl로 일정하게 유지되었지만, BTESE 함량은 변화하였다. 졸을 60 °C에서 4 시간동안 교반한 후, 실온으로 냉각시켰다. 가수분해 중에 졸 부피가 약 3% 손실되었으며, EtOH를 첨가하여 졸을 원래 부피로 복구시켰다.
- [0130] 가수분해된 졸을 겔화시키기 위해, 최종 캐스트된 졸이 8.0 부피% 0.5 M NH₄OH를 함유하고 최종 에어로겔의 목표 밀도가 0.07-0.08 g/cc가 되도록 묽은 NH₄OH를 첨가하였다. 졸을 섬유 강화상으로 캐스팅하고, 겔화시켰다. 약 1 시간동안 경화시킨 다음, 에어로겔 물질을 3:1의 유체:겔 비로 0.8 중량/부피 NH₃을 함유하는 에탄올 속성 유체에서 68 °C에서 약 16 시간동안 숙성시켰다. 쿠폰을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.
- [0131] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).
- [0132] 실시예 10 -
- [0133] SiO₂:Na₂O 중량비가 2.88이고, 31.7 중량% SiO₂ 및 11 중량% Na₂O를 함유하는 K 급 규산나트륨을 전구체로 사용하였다. 나트륨 실리케이트 전구체를 먼저 물로 희석하고, 32% H₂SO₄에 첨가하였다. 생성된 용액은 산성화된 졸 중에 10.34 중량% SiO₂, 1.34 M Na⁺, 및 1.50 M H⁺를 포함하였다. H₂SO₄ 및 Na₂SiO₃ 둘 다를 빙조에서 10 °C까지 냉각한 후, Na₂SiO₃을 급속 교반하면서 H₂SO₄에 천천히 첨가하였다. 이러한 발열 첨가는 온도가 겔화 방지를 위해 절대 12 °C가 넘지 않도록 하는 속도로 이루어졌다. 졸을 일부 Na₂SO₄ · 10H₂O의 침전을 촉진하기 위해 4 °C로 냉각하였다. 용액의 온도를 4 °C로 유지하였다.

- [0134] THF를 최종 졸 중에 6.72 중량%의 SiO₂가 될 때까지의 양으로 첨가하여 Na₂SO₄를 추가로 침전시켰다. 침전된 Na₂SO₄를 진공 여과에 의해 즉시 제거하고, 졸이 포화될 때까지 NaCl을 여과된 졸 용액에 첨가하였다. NaCl은 수성 및 유기 상을 분리시킨다. 95%의 H₂O를 유기상으로부터 제거하고, 100% SiO₂를 유기상에 분배하였다. 유기상을 단리하였으며, 예상 고형분은 약 0.18 g SiO₂/mL이었다. 졸 중 성분들 몰비가 1(Si):6.256(EtOH):0.975(H₂O):4.115(THF)가 되도록, 에탄올을 THF 총 부피의 104%에 해당하는 양으로 첨가하였다.
- [0135] 2.7 H₂O:Si (몰비)를 가지는 69.4 중량% MTES 및 EtOH로 희석된 70 mM 아세트산 (99.7%)을 포함하며 26 중량% 예상 고형분 [SiO_{1.5}(CH₃)₃]을 제공하는 MTES 전구체 졸 용액을 제조하였다. MTES:EtOH:H₂O:HOAc의 몰비는 1:0.624:2.703:0.0199이다. 졸을 보온병에서 5 시간동안 교반한 다음, 냉각하여 급냉시켰다.
- [0136] 85.9 부피% 규산 졸 (1a) 및 14.1 부피% MTES 졸 (1b)을 합하고, 2 시간동안 교반하였다 (소수성 성분에서 발생하는 예상 최종 에어로겔 매스 (MTES로부터 SiO_{1.5}CH₃) 31.4 중량%, 및 예상 소수성 유기 함량 7.0 중량%).
- [0137] EtOH 및 묽은 수산화암모늄 (물 중 2.5 부피%의 28% NH₄OH)을 촉매로서 첨가하여 겔을 0.07-0.08 g/cc의 목표 에어로겔 밀도로 캐스팅하였다. 67 부피% 졸 용액, 21 부피% EtOH, 및 12 부피% 촉매 스트림을 사용하였다 (수초에 걸쳐 첨가). 촉매 첨가 후, 졸을 30 초동안 300 rpm으로 교반한 후, 섬유 강화상으로 캐스팅하고 겔화시켰다. 약 1 시간동안 경화시킨 후, 에어로겔 물질을 3:1의 유체:겔 비로 0.8 중량/부피% NH₃을 함유하는 에탄올 속성 유체에서 68 °C에서 약 16 시간동안 숙성시켰다. 쿠펜을 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.
- [0138] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공).
- [0139] 실시예 11 -
- [0140] SiO₂:Na₂O 중량비가 2.88이고, 31.7 중량% SiO₂ 및 11 중량% Na₂O를 함유하며 1.48 g/mL의 밀도를 갖는 K 급 규산나트륨을 사용하였다. 이것을 먼저 물로 희석하여 희석된 용액이 22.1 중량%의 원래 물유리 (7.0 중량% SiO₂)을 함유하도록 하였다. 묽은 규산나트륨에 앰버라이트 Na⁺ 수지를 통과시켜 이온 교환시켰다. 이어 생성된 규산을 희석제 H₂O 및 촉매 스트림이 각각 최종 하이드로졸의 6.9 부피% 및 0.4 부피%가 되도록 H₂O 및 1M NH₄OH 촉매를 첨가하여 겔화시켰다. 졸을 300 rpm에서 30 초동안 교반한 후, 섬유 보강 상으로 캐스팅하고, 겔화시켰다. Si:H₂O:NH₃의 몰비는 1:47.8:0.0016이고, 목표로 하는 실리카 에어로겔 밀도는 0.07-0.08 g/cc이다. 겔을 50 °C에서 3 시간동안 숙성시켰다. 에탄올에 의한 용매 교환을 36 시간에 3회 수행한 다음, 에탄올을 36 시간에 3회 헥산으로 교환하였다.
- [0141] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공, 소수성 처리 불포함).
- [0142] 습윤 겔의 소수성 처리를 메틸트리메톡시실란 (MTMS), 메틸트리에톡시실란 (MTES), 비닐트리메톡시실란 (VTMS), 페닐트리메톡시실란 (PhTMS), 페닐트리에톡시실란 (PhTES) 또는 디메틸디메톡시실란 (DMDMS) 중 어느 하나의 소수성 실릴화제로 행하였다. 4:1 유체:겔 비율을 이용하여 50 °C에서 24 시간동안 20 부피%의 소수성 물질을 함유하는 헥산소에서 겔의 실란화를 수행하였다. 유체 내 소수성 물질 대 겔 내 Si의 몰비는 사용되는 소수성 물질에 따라 2.8 - 5.0이다. 겔을 24 시간 내에 헥산으로 2회 세척한 다음, 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시한 후, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.
- [0143] 실시예 12 -
- [0144] 옥살산 촉매의 존재하에 EtOH로 희석된 TEOS의 가수분해 및 축합에 의해 실리카겔을 제조하였다. TEOS:EtOH:H₂O:옥살산의 몰비는 1:7.60:10.64:1.92x10⁻⁴로서, 옥살산은 1 mM의 옥살산으로서 물과 함께

도입된다. 목표 실리카 에어로겔 밀도는 0.07-0.08 g/cc이다. 졸을 15 분동안 교반한 후, 섬유 강화상으로 캐스팅하고, 60 °C 오븐에서 겔화시켰다.

- [0145] 섬유 강화상으로 9 마이크론 직경의 섬유, 약 3.8 oz/sq ft의 밀도와 두께 약 10 mm를 가지는 실리카 PD 배팅을 사용하였다. 생성된 에어로겔 물질은 약 45 중량% 에어로겔 및 55 중량% 섬유로서, 약 0.16-0.20 g/cc의 예상 물질 밀도를 가졌다 (0.07-0.08 g/cc의 에어로겔 밀도 제공, 소수성 처리 불포함).
- [0146] 겔을 메탄올 중 20 부피%의 소수성 물질을 함유하는 조로 옮기고, 4:1 유체:겔 비율을 이용하여 45 °C에서 24 시간동안 가열하였다. 소수성 시약은 메틸트리메톡시실란 (MTMS), 메틸트리에톡시실란 (MTES), 에틸트리에톡시실란 (ETES) 또는 페닐트리에톡시실란 (PhTES) 중 하나이다. 유체 내 소수성 물질 대 겔 내 Si의 물비는 사용되는 소수성 물질에 따라 2.8 - 4.8이다. 겔을 EtOH로 3회 매회 6 시간씩 45 °C에서 세척한 다음, 초임계 CO₂로 용매 추출을 실시하고, 110 °C에서 2 시간동안 건조시켰다.
- [0147] 실시예 13 -
- [0148] 실시예 1, 2, 6, 7, 8 및 9는 각 실시예에서 예상되는 에어로겔 물질 (복합물의 3.0 내지 5.0 중량%)에 약 7.0 내지 9.0 중량%의 소수성 유기 함량을 갖는 에어로겔 조성물을 생성하였다. 실시예 4는 에어로겔 물질 (복합물의 4.0 내지 6.0 중량%)에서 약 9.0 내지 11.0 중량%의 소수성 유기 함량을 갖는 에어로겔 조성물을 생성하였다. 실시예 7 및 8은 또한 에어로겔 물질 (복합물의 6.0 내지 9.0 중량%)에 약 11.0 중량% 및 19.5 중량%의 PhTES 소수성 유기 함량을 갖는 에어로겔 조성물을 생성하였다. 실시예 3 및 5는 조정된 생산 조건 (소수성 물질의 양, 시간, 온도 등) 하에서 에어로겔 물질에 약 9.0 내지 11.0 중량%의 소수성 유기 함량을 갖는 에어로겔 조성물을 생성할 수 있다. 실시예 10 내지 12는 조정된 생산 조건 (소수성 물질의 양, 시간, 온도 등) 하에서 에어로겔 물질에 약 7.0 내지 9.0 중량%의 소수성 유기 함량을 갖는 에어로겔 조성물을 생성할 수 있다.
- [0149] 실시예 1, 2, 6, 7, 8 및 9에서 제조된 샘플뿐만 아니라 탄화규소 분말을 포함하는 실시예 4에서 제조된 샘플을 튜브로 (furnace)에서 N₂ 하에 10 °C/분의 온도 상승 속도로 200 °C 내지 700 °C 범위의 선택된 처리 온도에 도달할 때까지 열처리하였다. 처리 기간 종료 후, 로를 5 °C/분의 냉각 속도로 냉각시키고, 샘플을 제거하였다.
- [0150] 처리된 샘플은 실시예 2로부터 7% MTES 샘플; 실시예 1로부터 7% NaSiO₃CH₃ 샘플; 실시예 9로부터 1%, 7%, 8% 및 9% BTESE 샘플; 실시예 6으로부터의 8% 및 9% PhTES 샘플; 실시예 7로부터 7%, 11% 및 19% PhTES 샘플; 및 실시예 8로부터 7%, 11% 및 19% PhTES 샘플을 포함하였다. 샘플들을 200 °C 내지 700 °C 범위의 다양한 온도에서 10 초 내지 1 시간의 시간동안 열처리하였다. 475 °C에서 10 분간, 525 °C에서 10 분간 처리한 샘플을 추가 시험을 위해 선택하였다.
- [0151] 이산화티타늄 분말을 포함하는 실시예 4에서 제조된 샘플을, 각 배치로부터의 샘플 쿠폰을 스테인레스 스틸 호일 백에 밀봉하고 백을 60 분 이하의 시간동안 450 °C 내지 800 °C의 다양한 온도에서 예열된 불활성 로 내로 삽입하여 열처리하였다.
- [0152] 실시예 4로부터의 처리된 샘플 (이산화티타늄 분말 또는 탄화규소 분말)이 본 발명에서 분말 물질 (S = 탄화규소; T = 이산화 티타늄), 열처리 온도 (450-800) 및 처리 시간 (0-60)에 의해 확인되었다.
- [0153] 7%, 8% 및 9% BTESE로부터의 샘플의 열처리는 약 475 °C에서 분해가 시작되는 현상을 보였다. PhTES로부터의 샘플의 열처리는 모두 400 °C 초과 고온에서 불안정한 페닐 종의 현상을 보였다.
- [0154] 실시예 14 -
- [0155] 표 1은 실시예 13으로부터의 처리된 에어로겔 복합체 샘플에 대한 밀도 측정 값을 나타낸다. 밀도 측정은 ASTM C167에 따라 완료하였다. 모든 복합 에어로겔 샘플은 0.216 g/cc 이하의 측정 밀도값을 가졌다.
- [0156] 실시예 15 -
- [0157] 표 1은 실시예 13으로부터의 처리된 에어로겔 복합체 샘플에 대한 열전도도 (TC) 측정값을 나타낸다. TC 측정은 약 37.5 °C의 온도 및 2 psi (8 × 8 샘플) 또는 8 psi (4 × 4 샘플)의 가압에서 ASTM C177에 따라 완료하였다.
- [0158] 모든 처리된 에어로겔 복합체 샘플은 31.6 mW/mK 또는 그 아래의 열전도도 측정값을 가졌다.
- [0159] 실시예 16 -

- [0160] 약 7.0 내지 8.0 중량%의 소수성 유기 함량을 갖는 에어로겔 조성물은 전형적으로 생성되었을 때 친수성일 것으로 예상되며, 예상 C1511 물 흡수값 (주변 조건에서 15 분 수침하에)은 약 350 중량% 이상이다.
- [0161] 표 1은 감소된 산소에서의 열처리 전후 실시예 13으로부터의 처리된 에어로겔 복합체 샘플에 대한 액체수 흡수 측정값을 나타낸다. 모든 측정은 (주변 조건에서 15 분 수침하에) ASTM C1511에 따라 수행되었다.
- [0162] 7% MTES 및 7% NaSiO₃CH₃에 대한 처리전 샘플은 모두 물 흡수율이 400 중량% 이상인 액체수 흡수 측정값을 가졌다. 7%, 8% 및 9% BTESE에 대한 처리전 샘플은 모두 물 흡수율이 340 중량% 이상인 액체수 흡수 측정값을 가졌다. PhTES 물질에 대한 처리전 샘플은 모두 물 흡수율이 280 중량% 이상인 액체수 흡수 측정값을 가졌다.
- [0163] 7% MTES에 대한 처리후 샘플은 약 0.0 중량% 물 흡수의 액체수 흡수 측정값을 가지며, 이것은 7% MTES에 대한 처리전 샘플보다 낮은 것이다. 7% NaSiO₃CH₃에 대한 처리후 샘플은 물 흡수율 약 81 중량% (475 °C에서 10 분 동안 열처리된 샘플의 경우)의 액체수 흡수 측정값을 가졌다. BTESE의 모든 처리후 샘플은 물 흡수율이 290 중량% 이상인 액체수 흡수값을 가졌다. PhTES에 대한 모든 처리후 샘플은 물 흡수율이 275 중량% 이상인 액체수 흡수값을 가졌다.
- [0164] 실시예 17 -
- [0165] 표 1은 감소된 산소에서의 열처리 전후 실시예 13으로부터의 처리된 에어로겔 복합체 샘플에 대한 연소열 (HOC) 측정값을 나타낸다. HOC 측정은 ISO 1716 측정 표준에 필적하는 조건에 따라 수행되었다.
- [0166] 7% MTES에 대한 처리전 샘플은 약 600 cal/g의 HOC 측정값을 가졌으며; 처리후 샘플 (525 °C에서 10 분간 열처리)는 약 425 cal/g의 HOC 측정값을 가졌다. 7% NaSiO₃CH₃에 대한 처리전 샘플은 약 415 cal/g의 HOC 측정값을 가졌으며; 처리후 샘플 (525 °C에서 10 분간 열처리)는 약 140 cal/g의 HOC 측정값을 가졌다. 9% BTESE에 대한 처리전 샘플은 약 780 cal/g의 HOC 측정값을 가졌으며; 9% BTESE (525 °C에서 10 분 동안 열처리)에 대한 처리후 샘플은 약 285 cal/g의 HOC 측정값을 가졌다. 9% PhTES에 대한 (실시예 3-1로부터의) 처리전 샘플은 약 437 cal/g의 HOC 측정을 가졌으며; 처리후 샘플 (525 °C에서 10 분간 열처리)은 약 144 cal/g의 HOC 측정값을 가졌다. 7% PhTES의 처리전 샘플 (실시예 3-3)은 약 351 cal/g의 HOC 측정값을 가졌으며; 처리후 샘플 (400 °C에서 10 분간 열처리)은 약 120 cal/g의 HOC 측정값을 가졌다. 11% PhTES의 처리전 샘플 (실시예 3-3)은 약 403 cal/g의 HOC 측정 값을 가졌으며; 처리후 샘플 (400 °C에서 10 분간 열처리)은 약 110 cal/g의 HOC 측정값을 가졌다.
- [0167] 실시예 18 -
- [0168] 도 1은 525 °C에서 10 분동안 감소된 산소에서의 열처리 전후 실시예 13으로부터의 7% MTES 샘플에 대한 CP/MAS ²⁹Si 고상 NMR 분석을 나타낸다.
- [0169] 7% MTES에 대한 전처리 샘플은 약 0.463의 T¹⁻²:T³ 비 및 약 1.961의 Q²⁻³:Q⁴ 비를 나타내었다. 7% MTES에 대한 처리후 샘플은 약 0.272의 T¹⁻²:T³ 비 및 약 0.842의 Q²⁻³:Q⁴ 비를 나타내었다. 겹치는 피크는 디콘볼루션에 의해 개별적으로 통합하여 상기 비를 얻었다.
- [0170] 실시예 19 -
- [0171] 도 2는 525 °C에서 10 분동안 감소된 산소에서의 열처리 전후 실시예 13으로부터의 7% MTES 샘플, 7% NaSiO₃CH₃ 샘플, 9% BTESE 샘플 및 9% PhTES 샘플 (실시예 3-1) 샘플에 대한 TGA/DSC 분석을 나타낸다. TGA/DSC 분석은 20 °C/분의 상승 속도로 주변 온도에서부터 1000 °C 까지의 온도 범위에서 수행되었다.
- [0172] 표 1은 도 2에 도시된 TGA/DSC 분석 플롯을 기반으로 한, 처리후 샘플에 대한 열분해 개시 온도 (°C)를 나타낸다.
- [0173] 7% MTES에 대한 처리후 샘플 (525 °C에서 10 분간 열처리)은 약 545 °C의 T_d 측정값을 가졌다. 7% NaSiO₃CH₃에 대한 처리후 샘플 (525 °C에서 10 분간 열처리)은 약 600 °C의 T_d 측정값을 가졌다. 9% BTESE에 대한 처리후 샘플 (525 °C에서 10 분간 열처리)은 약 460 °C의 T_d 측정값을 가졌다. 9% PhTES에 대한 처리후 샘플 (525 °C에서 10 분간 열처리)은 약 595 °C의 T_d 측정값을 가졌다.

표 1

실시에	복합 밀도 (g/cc)	열전도도** (mW/M-K)	액체수 흡수* (중량%)	액체수 흡수** (중량%)	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
*	감소된 산소 처리 전						
**	달리 명시하지 않는 한 475° C-525° C에서 10 분동안 감소된 산소 처리 후						
-	측정치 없음						

[0174]

[0175]

[0176]

[0177]

[0178]

[0179]

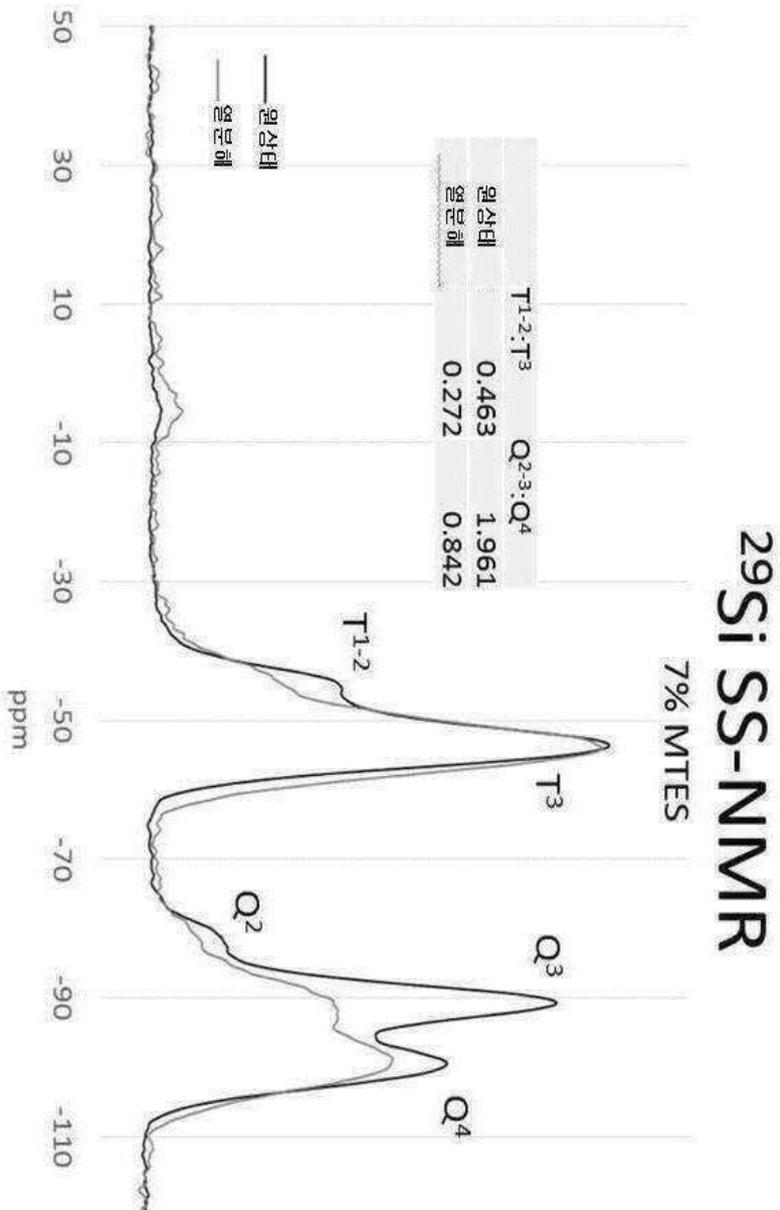
달리 명시되지 않는 한 본원에 사용된 접속사 "및"은 포괄적인 것으로 의도되고, 접속사 "또는"은 전용적인 것으로 의도되지 않는다. 예를 들어, 어구 "또는, 대안적으로"는 전용적인 것으로 의도된다.

개시 내용의 문맥 (특히 청구범위의 문맥)에서 용어 "하나", "그", 또는 유사한 지시대상의 사용은 본원에서 달리 명시되거나 문맥에 명확히 모순되지 않는 한 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다

용어 "포함하는", "갖는", "가지는" 및 "함유하는"은 다른 언급이 없는 한 개방형 용어 (즉, "포함하지만 이에 한정되지 않는"을 의미함)로 해석되어야 한다.

본원에서 사용된 용어 "약"은 확인된 특정 특성, 조성, 양, 값 또는 파라미터에 대해 통상적인 편차의 정도, 예컨대 실험 오차, 측정 오차, 근사 오차, 계산 오차, 평균값으로부터의 표준 편차, 일상적인 사소한 조정 등에 기초한 편차 정도를 지칭한다.

본원에서 열거되는 값의 범위는 본원에서 달리 지시되지 않는 한, 단지 그 범위 내에 속하는 각각의 개별 값을 개별적으로 나타내기 위해 간단한 방법으로 제공하기 위한 것이며, 각각의 개별 값은 개별적으로 본원에서 인용된 것처럼 명세서에 포함된다.



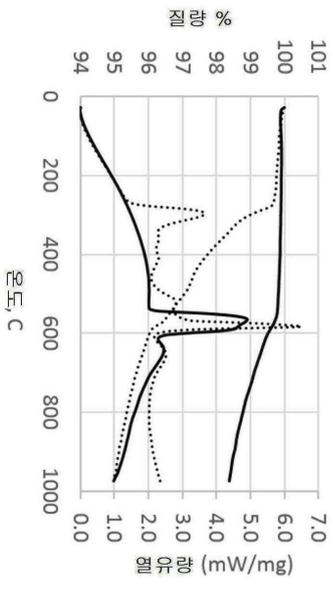
도면

도면1

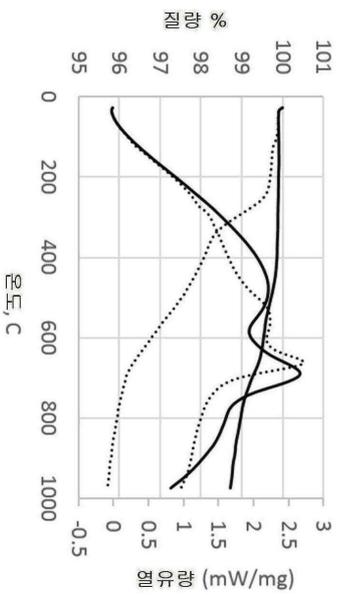
TGA/DSC 공기중

점선: 원 상태
 실선: 열분해, 525C/10min
 Ramp: 20C/min

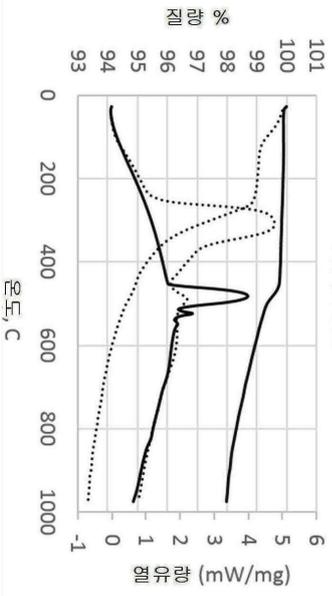
7% MTESE



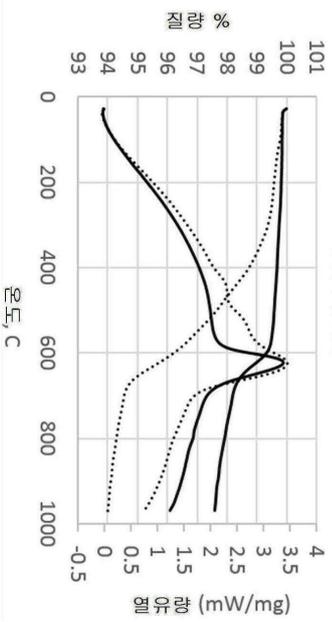
7% Na(CH3)SiO3



9% BTESE



9% PTES



도면2