



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105102873 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201480011429. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 02. 27

F16L 59/04(2006. 01)

C01B 33/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

2013-041080 2013. 03. 01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 08. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/001074 2014. 02. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/132656 JA 2014. 09. 04

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 日高康博 柴田哲司 细井健太

安藤秀行 钉宫一真 生驹善光

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 柴丽敏 于辉

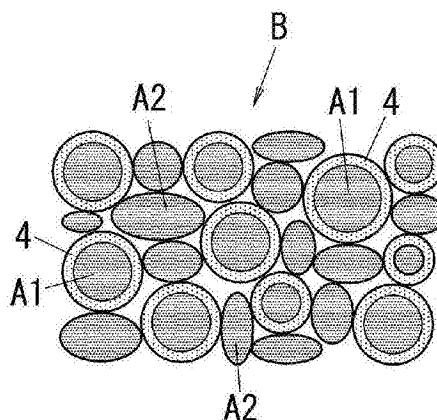
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

绝热成形体及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供高强度和优异绝热性能的绝热成形体。通过将涂布有粘合剂 4 的第一气凝胶颗粒 A1 和未涂布有粘合剂 4 的第二气凝胶颗粒 A2 进行混合而模塑形成所述绝热成形体。



1. 绝热成形体, 其由涂布有粘合剂的第一气凝胶颗粒和未涂布有粘合剂的第二气凝胶颗粒的混合物模塑而形成。
2. 绝热成形体的制备方法, 其包括:
模塑涂布有粘合剂的第一气凝胶颗粒和未涂布有粘合剂的第二气凝胶颗粒的混合物。

绝热成形体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及基于气凝胶颗粒的绝热成形体及其制备方法。

背景技术

[0002] 作为绝热体,已知有泡沫材料,例如聚氨酯泡沫和酚醛泡沫(发泡基绝热体)。所述泡沫材料表现的绝热性能缘于发泡产生的空气气泡。然而,此类聚氨酯泡沫和酚醛泡沫通常具有高于空气热导率的热导率。因此,使绝热体的热导率小于空气热导率对于进一步提高绝热性能是有利的。作为获得热导率小于空气热导率的方法,已知有使用具有低热导率的气体(例如氯氟烃)等填充发泡材料(例如聚氨酯泡沫和酚醛泡沫)的气隙的方法。然而,用气体填充气隙的方法存在的顾虑在于:随着时间的推移,填充气体可能从气隙中泄漏出来,其可能导致热导率的增加。

[0003] 近年来,已经提出了基于真空的用于改善绝热性能的方法。在这些方法中,例如,使用诸如硅酸钙和/或玻璃纤维的多孔材料,并且它们被保持在约10Pa的真空状态下。然而,基于真空的绝热方法需要保持真空状态,因此具有随时间劣化和制备成本的问题。此外,在基于真空的绝热体中,因为它需要保持真空状态,绝热体的形状会受到限制,因此它的应用领域也受到严格限制。由于这些原因,所述基于真空的绝热体在实际应用中受到限制。

[0004] 顺便提一下,已知多孔二氧化硅细块(所谓的气凝胶)作为绝热体的材料,其表现出比常压下的空气热导率更低的热导率。这种材料可以基于在例如US4402927、US4432956以及US4610863中公开的方法得到。根据这些方法,二氧化硅气凝胶可通过使用烷氧基硅烷(其也被称为“硅醇盐”和“烷基硅酸盐”)作为原料来制备。具体而言,所述二氧化硅气凝胶如下获得:在溶剂的存在下水解烷氧基硅烷,以制备作为缩聚的结果的具有二氧化硅骨架的湿胶凝化的化合物;并且在不低于所述溶剂的临界点的超临界条件下干燥所述湿胶凝化的化合物。作为所述溶剂,例如可以使用醇、液化二氧化碳等。气凝胶颗粒,其是所述气凝胶的颗粒材料,具有比空气热导率低的热导率,因此用作绝热体的原料。

[0005] 参考文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:US4402927

[0008] 专利文献2:US4432956

[0009] 专利文献3:US4610863

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 然而,由于所述气凝胶颗粒重量非常轻、强度差且易碎,因此难于处理气凝胶颗粒。此外,由于所述气凝胶颗粒本身是脆性的,由气凝胶颗粒模塑形成的绝热体具有较差的强度,易于开裂和破损。为了增加绝热体的强度,可以添加补强材料等或增加粘合剂的量,

但在这种情况下,所添加的补强材料或粘合剂的增加量可能导致绝热体的绝热性能的降低。鉴于上述情况,要求通过增加气凝胶颗粒及其模塑产品的强度且同时防止绝热性能降低而同时实现对足够的强度和绝热性能两者的要求。

[0012] 考虑到上述情况而完成了本发明,本发明的目的是提供强度高并且绝热性能优异的绝热成形体及其制备方法。

[0013] 解决方案

[0014] 根据本发明的绝热成形体由涂布有粘合剂的第一气凝胶颗粒和未涂布有粘合剂的第二气凝胶颗粒的混合物模塑而成。

[0015] 根据本发明的绝热成形体的制备方法包括模塑涂布有粘合剂的第一气凝胶颗粒和未涂布有粘合剂的第二气凝胶颗粒的混合物。

[0016] 本发明的有益效果

[0017] 根据本发明,可以获得强度增加并且绝热性能优异的绝热成形体。

附图说明

[0018] 图 1A 是说明绝热成形体的内部的实例的放大示意图;

[0019] 图 1B 是说明绝热成形体的内部的另一实例的放大示意图;

[0020] 图 2A 是说明绝热成形体的制备方法的实施例的方法的示意图;

[0021] 图 2B 是说明绝热成形体的制备方法的所述实施例的方法的示意图;

[0022] 图 2C 是说明绝热成形体的制备方法的所述实施例的方法的示意图;

[0023] 图 2D 是说明绝热成形体的制备方法的所述实施例的方法的示意图;

[0024] 图 3A 是说明气凝胶颗粒的实例的示意图;

[0025] 图 3B 是说明气凝胶颗粒的另一个实例的示意图;

[0026] 图 3C 是说明气凝胶颗粒的另一个实例的示意图;

[0027] 图 4 是气凝胶颗粒的电子显微镜照片;和

[0028] 图 5 是说明常规绝热成形体的内部的放大示意图。

具体实施方案

[0029] 下文将说明本发明的实施方案。

[0030] 气凝胶是多孔材料(多孔体),其通过干燥凝胶以使气体置换包含在凝胶中的溶剂而获得。气凝胶的颗粒材料被称为气凝胶颗粒。气凝胶的已知实例包括二氧化硅气凝胶、碳气凝胶以及氧化铝气凝胶,其中优选使用二氧化硅气凝胶。二氧化硅气凝胶具有优异的绝热性能,易于制备,并且制备成本低,因此与其它类型的气凝胶相比容易获得。需要注意的是,作为凝胶中的溶剂完全挥发的结果而制备出的具有含气隙的网状结构的材料也可以被称为“干凝胶”,本说明书中的气凝胶可包括干凝胶。

[0031] 图 3A 至图 3C 显示所述气凝胶颗粒 A 的实例的示意图。如图 3A 和图 3B 中所示,气凝胶颗粒 A 是二氧化硅气凝胶颗粒,并且是具有尺寸为约数十纳米(例如在 20-40nm 的范围内)的孔隙的二氧化硅(SiO_2)结构。这种气凝胶颗粒 A 可通过超临界干燥等而获得。气凝胶颗粒 A 由微粒 P(二氧化硅微粒)组成,它们彼此结合以形成三维网状形状。一种二氧化硅微粒的尺寸是:例如约 1-2nm。如图 3C 中所示,气体 G 被允许进入气凝胶颗粒 A 的尺

寸为约数十纳米的孔隙。这些孔隙阻断空气组分（如氮气和氧气）的传递，因此有可能将热导率降低到小于空气热导率的程度。例如，设置有空气的常规绝热体具有的热导率（WLF） λ 是 35-45mW/m·K，但通过气凝胶颗粒 A，绝热体的热导率（WLF） λ 可以降低到约 9-12mW/m·K。通常，气凝胶颗粒 A 具有疏水性。例如，在图 3B 所示的二氧化硅气凝胶颗粒中，大多数的硅原子（Si）键合到（一个或多个）烷基基团，它们中的少数键合到（一个或多个）羟基基团（OH）。因此，这种颗粒具有相对低的表面极性。

[0032] 图 4 是二氧化硅气凝胶颗粒的电子显微镜照片。这种二氧化硅气凝胶颗粒由超临界干燥法获得。从这张照片可以了解到，二氧化硅气凝胶颗粒具有三维立体网状结构。典型地，气凝胶颗粒 A 的网状结构由尺寸小于 10nm 的线性结合的二氧化硅微粒形成。需要注意的是，所述网状结构可以具有微粒 P 之间的模糊边界，并且所述网状结构的一些部分可以由线性延伸的二氧化硅结构（-O-Si-O-）形成。

[0033] 对于绝热成形体的气凝胶颗粒 A 没有特别的限制，并且可以使用由常用的制备方法得到的气凝胶颗粒 A。气凝胶颗粒 A 的典型实例包括：由超临界干燥法获得的气凝胶颗粒 A 以及基于液态玻璃获得的气凝胶颗粒 A。

[0034] 由超临界干燥法得到的二氧化硅气凝胶颗粒可如下获得：通过用液相反应方法的溶胶-凝胶法聚合原料来制备二氧化硅颗粒；并且通过超临界干燥除去其溶剂。例如，烷氧基硅烷（其也被称为“硅醇盐”或“烷基硅酸盐”）被用作原料。烷氧基硅烷在溶剂的存在下水解，以生成作为缩聚结果的具有二氧化硅骨架的湿胶凝化的化合物，然后，湿胶凝化的化合物在超临界条件下干燥，其中的温度和压力等于或大于溶剂的临界点的温度和压力。溶剂可以是醇、液化二氧化碳等。根据超临界条件下的凝胶化合物的干燥，其溶剂被除去，而同时凝胶的网状结构被保持，结果是可以得到气凝胶。气凝胶颗粒 A，其是气凝胶的颗粒材料，可以通过将包括溶剂的凝胶粉碎成颗粒，然后通过超临界干燥来干燥包括溶剂的凝胶的颗粒来获得。可替代地，气凝胶颗粒 A 可通过粉碎作为超临界干燥结果获得的气凝胶的块状体得到。

[0035] 作为气凝胶颗粒 A 的原料的烷氧基硅烷没有特别限制，可以是双官能的烷氧基硅烷、三官能的烷氧基硅烷、四官能的烷氧基硅烷或它们的组合。双官能的烷氧基硅烷的实例包括二甲基二甲氧基硅烷、二甲基二乙氧基硅烷、二苯基二乙氧基硅烷、二苯基二甲氧基硅烷、甲基苯基二乙氧基硅烷、甲基苯基二甲氧基硅烷、二乙基二乙氧基硅烷以及二乙基二甲氧基硅烷。三官能的烷氧基硅烷的实例包括甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、乙基三甲氧基硅烷、乙基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷和苯基三乙氧基硅烷。四官能的烷氧基硅烷的实例包括四甲氧基硅烷以及四乙氧基硅烷。双（三甲基甲硅烷基）甲烷、双（三甲基甲硅烷基）乙烷、双（三甲基甲硅烷基）己烷或乙烯基三甲氧基硅烷可以用作烷氧基硅烷。烷氧基硅烷的部分水解产物可以用作所述原料。

[0036] 优选地，烷氧基硅烷的水解和缩聚在水的存在下进行，更优选地在水和有机溶剂的混合液体的存在下进行，烷氧基硅烷在所述有机溶剂中是可溶的，并且所述有机溶剂与水相容。使用这种混合液作为溶剂使得能够连续进行水解过程和缩聚过程，因此可以高效率地获得凝胶。在该过程中，由于胶凝化的物质（湿凝胶）存在于作为分散介质的溶剂中，从而产生了聚合物。对于烷氧基硅烷在其中是可溶的并与水相容的溶剂没有特别的限制。这种溶剂的实例包括：醇，例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇；丙酮以及 N,N-二甲基甲酰

胺。这些物质可以单独使用或组合使用。

[0037] 还优选烷氧基硅烷的水解和缩聚在催化剂的存在下进行,所述催化剂导致从烷氧基硅烷中脱除烷氧基基团,以促进缩合反应。这种催化剂的实例包括酸性催化剂和碱性催化剂。具体地,所述酸性催化剂的实例包括盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸和氟化铵。所述碱性催化剂的实例包括氨和哌啶。

[0038] 合适的组分可以被加入到烷氧基硅烷的反应溶液中。这种组分的实例可以包括表面活性剂 (surface-activating agent) 和官能团诱导剂 (functional group induction agent)。这种附加组分可以为气凝胶颗粒 A 提供有利的功能。

[0039] 气凝胶可以通过用超临界干燥法干燥所得到的湿凝胶获得。优选地,所述湿凝胶首先被切割或粉碎为颗粒,以制备包括所述溶剂的凝胶的颗粒,然后凝胶的颗粒通过超临界干燥而干燥。通过这样做,气凝胶可以被制成颗粒,并且被干燥,而不会使气凝胶结构破裂,因此气凝胶颗粒 A 可以容易地获得。在这种情况下,优选制备尺寸均匀的凝胶颗粒,并且这使得气凝胶颗粒 A 的粒径均匀化。可替代地,气凝胶颗粒 A 可通过制备块状气凝胶,然后通过粉碎装置粉碎气凝胶的块状体得到。所得到的气凝胶颗粒可以过筛或分级,以得到尺寸更均匀的气凝胶颗粒 A。当气凝胶颗粒 A 的尺寸被均一化时,可操作性可以提高,并且可以容易地获得稳定的产物。

[0040] 基于液态玻璃获得的气凝胶颗粒 A 可以通过常压干燥法来制备,所述方法顺序包括以下过程:硅溶胶的制备过程、硅溶胶的胶凝化过程、熟化过程、凝胶的粉碎过程、溶剂置换过程、疏水过程和干燥过程。液态玻璃通常可以是诸如硅酸钠的矿物硅酸盐的高浓度水溶液,并且可以通过例如将矿物硅酸盐溶解于水中并将其加热而获得。

[0041] 硅溶胶的原料可以是硅醇盐、碱金属的硅酸盐等。硅醇盐的实例包括四甲氧基硅烷和四乙氧基硅烷。在关于超临界干燥法的说明中描述的烷氧基硅烷可以用作所述硅醇盐。碱金属的硅酸盐可以是硅酸钾、硅酸钠等。优选使用碱金属的硅酸盐,因为它便宜;并且更优选使用硅酸钠,因为它易于获得。

[0042] 在使用碱金属的硅酸盐的情况下,硅溶胶可以通过使用以诸如盐酸和硫酸的无机酸进行脱酸的方法,或使用具有 H⁺反荷离子的阳离子交换树脂的方法来制备。在这些方法中,优选使用阳离子交换树脂。

[0043] 通过使具有适当浓度的碱金属的硅酸盐的溶液通过填充有阳离子交换树脂的填充层,可以通过使用酸型阳离子交换树脂来制备硅溶胶。可替代地,硅溶胶可以如下制备:将阳离子交换树脂引入碱金属的硅酸盐的溶液中;将其混合;除去碱金属;然后通过例如过滤除去阳离子交换树脂。阳离子交换树脂的量优选不小于交换包括在溶剂中的碱金属所需的量。溶剂通过阳离子交换树脂经受脱碱作用(脱金属)。

[0044] 酸型阳离子交换树脂可以是苯乙烯系、丙烯酸系或甲基丙烯酰系,并且例如具有置换的磺酸基基团或羧基基团作为离子交换基团。其中,优选使用具有磺酸基基团的所谓强酸型阳离子交换树脂。用于碱金属交换的阳离子交换树脂可以在用硫酸或盐酸从中通过的再生过程之后再利用。

[0045] 此后,胶凝所制备的二氧化硅溶胶,然后将其熟化。在胶凝过程和熟化过程中,优选控制其 pH 值。通常,采用阳离子交换树脂的离子交换过程后的二氧化硅溶胶具有相对低的 pH 值,例如 3 或更少。当中和这种二氧化硅溶胶以使其 pH 在弱酸性至中性的 pH 范围内

时,二氧化硅溶胶被胶凝化。可以通过控制其 pH 范围至 5.0-5.8,并且优选在 5.3-5.7 的范围内来胶凝二氧化硅溶胶。其 pH 可以通过添加碱和 / 或酸进行控制。所述碱可以是氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、碱金属的硅酸盐等。所述酸可以是盐酸、柠檬酸、硝酸、硫酸等。pH 受控的凝胶在稳定的状态下熟化。熟化过程可以在 40-80°C 的温度范围内进行 4-24 小时。

[0046] 优选地,熟化过程后,凝胶被粉碎。可通过粉碎凝胶容易地获得期望的气凝胶颗粒 A。例如,凝胶的粉碎过程的进行可以通过:将凝胶放入 Henschel 型混合器或在混合器内胶凝所述溶胶;并且以适当的旋转速度操作混合器一段适当的时期。

[0047] 粉碎过程之后,优选进行溶剂置换过程。在溶剂置换过程中,用于制备凝胶的溶剂(例如水)被置换成具有小表面张力的另一种溶剂,以避免凝胶被干燥时发生干燥收缩。溶剂置换过程通常包括多个步骤,并且优选两个步骤,因为难于直接将水置换成具有小表面张力的溶剂。选择用于第一步骤的溶剂的准则可包括:具有与水与用于第二步骤的溶剂的良好亲和性。用于第一步骤中的溶剂可以是甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮等,并且乙醇是优选的。选择用于第二步骤的溶剂的准则可包括:具有与在后续疏水过程中使用的处理剂的较低的反应性;并且具有小的表面张力,从而导致较少的干燥收缩。用于第二步骤中的溶剂可以是己烷、二氯甲烷、甲基乙基酮等,并且己烷是优选的。根据需要,附加的溶剂置换步骤可以在第一溶剂置换步骤和第二溶剂置换步骤之间进行。

[0048] 溶剂置换过程之后,优选进行疏水化过程。烷基烷氧基硅烷、卤代烷基硅烷等可用作所述疏水化过程中的处理剂。例如,可以优选使用二烷基二氯硅烷或单烷基三氯硅烷,并且,考虑到反应性和材料成本,更优选使用二甲基二氯硅烷。疏水化过程可在溶剂置换过程之前进行。

[0049] 疏水化过程之后,通过过滤将得到的凝胶从溶剂中分离,然后洗涤凝胶以除去未反应的处理剂。此后,将凝胶干燥。干燥过程可以在常压下进行,并且可以在加热和 / 或热空气下进行。优选在不活泼气体(例如氮气)气氛中进行干燥过程。根据这一过程,将凝胶中的溶剂从凝胶中去除,从而可获得气凝胶颗粒 A。

[0050] 由超临界干燥法得到的气凝胶颗粒 A 和基于液态玻璃得到的气凝胶颗粒 A 基本上具有相同的结构。也即,它们各自都有颗粒结构,其中二氧化硅微粒结合在一起,从而形成三维网状形状。

[0051] 对于气凝胶颗粒 A 的形状没有特别的限制,其可以是多种形状之一。通常情况下,由上述的方法得到的气凝胶颗粒 A 具有不确定的形状,因为气凝胶颗粒 A 经历粉碎过程等。可以说,它们可以具有不规则表面的岩石状。它们也可以是球形、橄榄球形、板形、薄片形、纤维形等。用于模塑的气凝胶颗粒 A 可以是具有不同粒径的颗粒的混合物。在模塑产品中,颗粒彼此粘附而一体化,因此气凝胶颗粒 A 不一定具有均匀的尺寸。关于气凝胶颗粒 A 的尺寸,考虑到强度、可操作性和易成型性,优选过大的颗粒和过小的颗粒的数目较小。具体而言,气凝胶颗粒 A 的平均粒径优选落入等于或大于 100 μm 并且等于或小于 5mm 的范围内。更优选地,气凝胶颗粒 A 的平均粒径优选落入等于或大于 500 μm 并且等于或小于 1.5mm 的范围内。需要注意的是,在本说明书中,气凝胶颗粒 A 的平均粒径是指在基于激光衍射散射法测定的累积粒径分布中位于 50% 处的粒径值。

[0052] 此外,作为气凝胶颗粒 A,两种气凝胶颗粒(第一气凝胶颗粒 A1 和第二气凝胶颗粒 A2) 被用于制备根据本发明的绝热成形体 B。换言之,如图 1A 和图 1B 中所示,根据本发明

的绝热成形体 B 从第一气凝胶颗粒 A1 和第二气凝胶颗粒 A2 的混合物模塑而成。

[0053] 第一气凝胶颗粒 A1 的外表面涂布有粘合剂 4。

[0054] 作为粘合剂 4, 单独的热塑性树脂、单独的热固性树脂或热塑性树脂与热固性树脂的组合都可以使用。热塑性树脂的实例包括丙烯酸树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂和尼龙树脂。这些树脂可单独使用或组合使用。热固性树脂的实例包括酚醛树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂和硅树脂。这些树脂可单独使用或组合使用。

[0055] 优选地, 所述第一气凝胶颗粒 A1 的外表面 50% 或以上涂布有粘合剂 4, 并且更优选地, 80% 或以上 (上限为 100%) 的所述第一气凝胶颗粒 A1 的外表面覆盖有粘合剂 4。

[0056] 涂布第一气凝胶颗粒 A1 的粘合剂 4 的厚度优选落入 $0.1 \mu\text{m}$ – $50 \mu\text{m}$ 的范围内, 并且更优选落入 $0.5 \mu\text{m}$ – $10 \mu\text{m}$ 的范围内。

[0057] 对于绝热成形体 B 中的粘合剂 4 的含量没有特别的限制, 但是, 例如其落入绝热成形体 B 的总量的 5–50 质量% 的范围内。

[0058] 第二气凝胶颗粒 A2 的外表面未涂布有任何粘合剂 4。

[0059] 第一气凝胶颗粒 A1 (不包括粘合剂 4 的厚度) 的平均粒径与第二气凝胶颗粒 A2 的平均粒径的比例优选落入 $1/500$ – $1/1$ 的范围内, 更优选落入 $1/100$ – $1/2$ 的范围内。在第一气凝胶颗粒 A1 的平均粒径与第二气凝胶颗粒 A2 的平均粒径的比例是 $1/500$ 或更多, 能够防止可操作性和易成型性的损失。在第一气凝胶颗粒 A1 的平均粒径与第二气凝胶颗粒 A2 的平均粒径的比例是 $1/1$ 或更小的情况下, 可以防止形成所谓的热桥, 并且抑制绝热性能的降低。

[0060] 优选地, 第一气凝胶颗粒 A1 (不包括粘合剂 4 的质量) 与第二气凝胶颗粒 A2 的质量比例落入 $1/10$ – $1/1$ 的范围之内。在第一气凝胶颗粒 A1 与第二气凝胶颗粒 A2 的质量比例是 $1/10$ 或以上的情况下, 能够防止可操作性和易成型性的损失。在第一气凝胶颗粒 A1 与第二气凝胶颗粒 A2 的质量比例是 $1/1$ 或以下的情况下, 可以防止形成所谓的热桥, 并且抑制绝热性能的降低。

[0061] 然后, 将对绝热成形体 B 的制备方法进行说明。此方法包括: 用粘合剂 4 涂布第一气凝胶颗粒 A1 的外表面的第一步骤, 以及模塑涂布有粘合剂 4 的第一气凝胶颗粒 A1 与未涂布有粘合剂 4 的第二气凝胶颗粒 A2 的混合物的第二步骤。

[0062] 在第一步骤中, 为了用粘合剂 4 涂布第一气凝胶颗粒 A1, 可以使用普通制粒机或涂布装置。例如, 上述装置的类型实例可以是可旋转容器型、旋转刀片型、流体型等, 并且上述一种类型可根据将使用的粘合剂 4 来选择。通过将预定量的第一气凝胶颗粒 A1、粘合剂 4 以及必要的水置于如上所述的装置内, 将其混合达预定的时间, 然后干燥, 可以得到涂布有粘合剂 4 的第一气凝胶颗粒 A1。

[0063] 然后, 在用于模塑涂布有粘合剂 4 的第一气凝胶颗粒 A1 和未涂布有粘合剂 4 的第二气凝胶颗粒 A2 的混合物的第二步骤中, 压缩模塑、传递模塑或注射模塑可被使用。上述模塑方法之一可以根据将要使用的粘合剂 4 以及将要制备的绝热成形体 B 的形状来选择。

[0064] 图 2A 到图 2D 显示第二步骤的实例。在图 2A 至图 2D 中, 涂布第一气凝胶颗粒 A1 的粘合剂 4 未示出。首先, 通过在瓶 5 内均匀地混合第一气凝胶颗粒 A1 和第二气凝胶颗粒 A2, 得到混合物。然后, 压制机 30 被用于模塑所述混合物。压制机 30 包括下压模 31 和上压模 32。

[0065] 然后,如图 2A 中所示,侧壁模 31b 附着到下压模 31,以便形成凹部 31a。剥离片 34 被放置在凹部 31a 的底面上,然后把表面片材 6 放在其上。然后,将气凝胶颗粒 A(第一气凝胶颗粒 A1 和第二气凝胶颗粒 A2 的混合物)从所述瓶 5 引入到下压模 31 上方的凹部 31a 中。优选所述下压模 31 通过加热到不高于粘合剂 4 的固化温度而预热。

[0066] 然后,如图 2B 中所示,引入的颗粒的顶面被平整工具 33 平整,例如药匙、桨片等。另一片表面片材 6 被放置在顶面被平整的气凝胶颗粒 A 上,此后,在其上放置另一片剥离片 34。

[0067] 此后,将上压模 32 从上侧引入凹部 31a 中,然后用热和压力进行压制,如图 2C 中所示。优选地,压制以不压碎或破坏气凝胶颗粒 A 的压力来进行。通过这种压制,粘合剂 4 表现出粘合性能,从而气凝胶颗粒 A 通过粘合一一体化。此外,通过粘合剂 4 的粘合,各个表面片材 6 被粘合到气凝胶颗粒 A,因此表面片材 6 与气凝胶颗粒 A 的模塑产品一体化。压制完成后,将所得产品从中取出,并通过干燥机干燥。

[0068] 其结果是,形成由气凝胶颗粒 A(气凝胶层 A3)和表面片材 6 的模塑产品组成的绝热成形体 B,如图 2D 中所示。需要注意的是,为增强表面片材 6 和气凝胶层 A3 的粘合性,附加的粘合剂 4 可以被引入到未固化的气凝胶层 A3 和表面片材 6 之间的界面。

[0069] 如上所述的绝热成形体 B 形成为板状的绝热体。然而,通过采用适当的模塑工具等模塑,绝热成形体 B 可以形成为除板状之外的形状。所述绝热成形体 B 具有如下结构,其中,表面片材 6 分别放置在粘合的气凝胶颗粒 A 形成的气凝胶层 A3 的相对表面上。通过用表面片材 6 覆盖气凝胶层 A3,能够提高绝热成形体 B 的强度。表面片材 6 的实例包括树脂片材、纤维片材、含树脂的纤维片材等。在表面片材 6 含有树脂的情况下,通过用表面片材 6 的树脂将表面片材 6 与气凝胶层 A3 粘合并一体化,有可能进一步改善气凝胶层 A3 与表面片材 6 的粘合性。需要注意的是,表面片材 6 可以仅放置在气凝胶层 A3 的一个表面上。绝热成形体 B 也可通过在其上不放置表面片材 6 的气凝胶层 A3 组成。然而,优选表面片材 6 放置在气凝胶层 A3 的相对表面上,以增加强度。

[0070] 在通过上述过程得到的绝热成形体 B 中,粘合剂 4 以不连续的方式存在,如图 1A 或图 1B 所示,因为第二气凝胶颗粒 A2 未涂布有粘合剂 4。

[0071] 图 1A 是说明其中气凝胶颗粒 A 的第一气凝胶颗粒 A1 被各自地涂布粘合剂 4 的状态的示意图。此外,图 1A 显示第一气凝胶颗粒 A1 的平均粒径与第二气凝胶颗粒 A2 的平均粒径基本相同的情况。在图 1A 所示的实例中,作为未涂布粘合剂 4 的第二气凝胶颗粒 A2 被插入到涂布有粘合剂 4 的第一气凝胶颗粒 A1 之间的结果,粘合剂 4 以不连续的方式存在。

[0072] 另一方面,图 1B 是说明多个集合体 (united body) 7 形成的状态的示意图,在其中的每一集合体中,第一气凝胶颗粒 A1 被集中涂布有粘合剂 4。此外,图 1B 显示其中第一气凝胶颗粒 A1 的平均粒径小于第二气凝胶颗粒 A2 的平均粒径的情况。在实际的实例中,第一气凝胶颗粒 A1 的平均粒径与第二气凝胶颗粒 A2 的平均粒径的比例是 1/500 或比 1/500 稍大。另外,在图 1B 所示的实例中,作为未涂布有粘合剂 4 的第二气凝胶颗粒 A2 被部分地插入多个集合体 7 之间的结果,其中的每一个集合体中包括第一气凝胶颗粒 A1 的聚集体,粘合剂 4 以不连续的方式存在。

[0073] 在图 1A 中,第一气凝胶颗粒 A1 各自涂布有粘合剂 4。在图 1B 中,第一气凝胶颗粒 A1 被集体涂布粘合剂 4,以形成集合体 7。然而,在图 1A 和图 1B 中所示两种状态可能存在

于同一产品中。也即,在绝热成形体 B 中,各自涂布有粘合剂 4 的第一气凝胶颗粒 A1 与多个集合体 7 可以被混合在一起。

[0074] 粘合剂 4 具有高的热导率,并且趋于形成所谓的热桥。但是,由于粘合剂 4 分散地存在于气凝胶层 A3 中,热桥的形成可以被抑制,并且可以实现高绝热性能。第二气凝胶颗粒 A2 未涂布有粘合剂 4,但第一气凝胶颗粒 A1 本身以及第一个气凝胶颗粒 A1 和第二气凝胶颗粒 A2 可以通过涂布第一气凝胶颗粒 A1 的粘合剂 4 彼此粘合。因此,能够获得高强度。如上所述,根据本发明,能够得到具有高强度和优异绝热性能的绝热成形体 B,并且因此这种绝热成形体 B 可以适于用作建筑材料等。

[0075] 图 5 是说明常规绝热成形体 B 的内部的放大示意图。在图 5 所示的实例中,作为涂布有粘合剂 4 的气凝胶颗粒 A1 彼此相邻的结果,粘合剂 4 以连续的方式存在。虽然可相应得到高强度,绝热性能将很容易被降低,因为热桥将容易地形成。

[0076] 实施例

[0077] 参考实施例对本发明进行具体说明。

[0078] 实施例 1

[0079] 气凝胶颗粒的制备方法

[0080] 准备四甲氧基硅烷低聚物(“硅酸甲酯 51”,购自 COLCOAT CO.,Ltd.,其平均分子量为 470)作为烷氧基硅烷,乙醇(特级试剂,购自 nacalai tesque inc.)和水作为溶剂,以及 0.01mol/l 的氨水作为催化剂。将 1mol 的四甲氧基硅烷低聚物、120mol 乙醇、20mol 水和 2.16mol 氨水混合,以制备溶胶状的反应液。

[0081] 然后,将溶胶状的反应液倒入容器中,然后放置在常温下胶凝化,以产生胶凝化的化合物。

[0082] 然后,将上述胶凝化的化合物放入填充有液化二氧化碳的温度为 18°C、压力为 5.4MPa(55kgf/cm²)的耐压容器中,并且将胶凝化的化合物中的乙醇置换为二氧化碳达三小时。此后,调节耐压容器的内部的温度和压力,以满足二氧化碳的超临界条件,其温度为 80°C 且压力为 16MPa(160kgf/cm²),然后去除溶剂达 48 小时。将 0.3mol/l 六甲基二硅氮烷作为疏水化剂加入超临界条件下的气氛中,所述疏水化剂在超临界流体中分散两小时,并且胶凝化的化合物保持于超临界流体中,以便被疏水化。此后,排出超临界二氧化碳并且降低容器内部的压力,由此将乙醇和疏水化剂从胶凝化的化合物中除去。从加入所述疏水化剂的开始时间到减压的结束时间共历时 15 小时。气凝胶颗粒(二氧化硅气凝胶颗粒)被从耐压容器中取出。气凝胶颗粒具有 700 μm 的平均粒径以及 0.086g/cm³的堆密度。

[0083] 粘合剂的涂布方法

[0084] 通过上述过程得到的气凝胶颗粒通过具有筛网尺寸为 500 μm 的筛子,从而制备具有约 300 μm 的平均粒径的第一气凝胶颗粒。剩余的颗粒用作第二气凝胶颗粒。

[0085] 此外,准备作为粘合剂的酚醛树脂(“工业应用酚 SP1103”,购自 ASAHI ORGANIC CHEMICALS INDUSTRY CO.,LTD.)和丙烯酸树脂(“Vinyblan2687”,购自 Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.)。

[0086] 然后,将 1.3g 第一气凝胶颗粒、0.75g 酚醛树脂、2.5g 丙烯酸树脂以及 3g 水置于旋转容器型涂布装置(“Rocking Mixer RM-10”,购自 AICHI ELECTRIC CO.,LTD.)内,混合 10 分钟,然后干燥,由此,获得用粘合剂涂布的第一气凝胶颗粒。在以这种方式获得的第一

气凝胶颗粒中,粘合剂涂布第一气凝胶颗粒的外表面的80%或以上。此外,涂布第一气凝胶颗粒的粘合剂的厚度为 $4\mu\text{m}$ 。

[0087] 需要注意的是,第二气凝胶颗粒未涂布有粘合剂。

[0088] 模塑气凝胶颗粒的方法

[0089] 通过上述过程获得的涂布有粘合剂的第一气凝胶颗粒与7.2g未涂布有粘合剂的第二气凝胶颗粒被均匀地混合,以获得混合物。然后将混合物在 180°C 的温度条件下用压制机模塑20分钟,由此制备板状的绝热成形体。所得到的绝热成形体的热导率为 $0.016\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。热导率的测量是根据“热阻与绝热的相关性质的JIS A1412-1测试方法”进行的。该绝热成形体具有足够的强度,可以用作建筑材料等,具体地,通过三点弯曲测试测量的强度为 0.06MPa 。三点弯曲强度根据“JIS K 7221-2 硬质多孔塑料弯曲性能的测定”来测量。

[0090] 比较例1

[0091] 气凝胶颗粒的制备方法

[0092] 气凝胶颗粒用与实施例1中相同的过程制备。

[0093] 粘合剂的涂布方法

[0094] 与实施例1中相同的材料被用作粘合剂。

[0095] 然后,8.5g气凝胶颗粒、0.75g酚醛树脂、2.5g丙烯酸树脂以及3g水被置于旋转容器型涂布装置(“Rocking Mixer RM-10”,购自AICHI ELECTRIC CO.,LTD.)内,混合10分钟,然后干燥,从而得到涂布有粘合剂的气凝胶颗粒。在以这样的方式得到的气凝胶颗粒中,粘合剂涂布在气凝胶颗粒的外表面的80%或以上。此外,粘合剂涂布气凝胶颗粒的厚度为 $1\mu\text{m}$ 。

[0096] 气凝胶颗粒的模塑方法

[0097] 只有涂布有粘合剂的气凝胶颗粒在容器中被均匀地混合。然后将混合物在 180°C 的温度条件下用压制机模塑20分钟,并由此制备板状的绝热成形体。以这种方式得到的绝热成形体由三点弯曲测试测定的强度为 0.06MPa ,热导率为 $0.017\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。

[0098] 附图标记说明

[0099] A1:第一气凝胶颗粒

[0100] A2:第二气凝胶颗粒

[0101] B:绝热成形体

[0102] 4:粘合剂

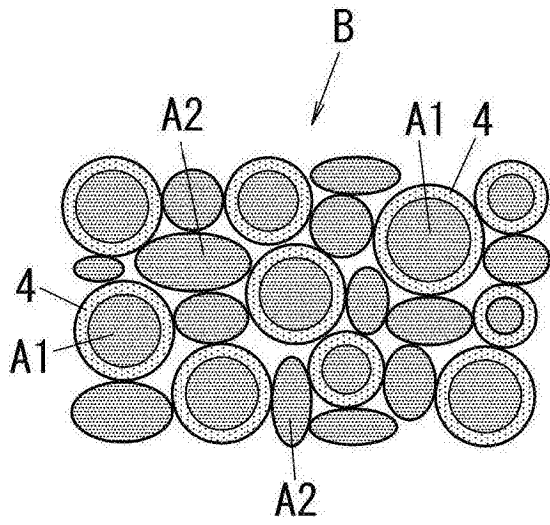


图 1A

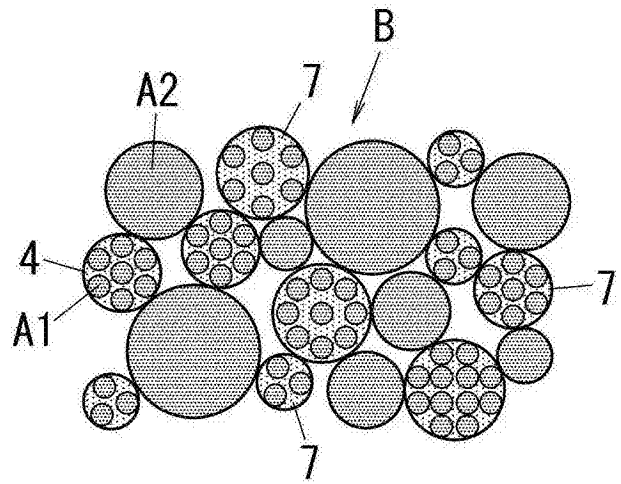


图 1B

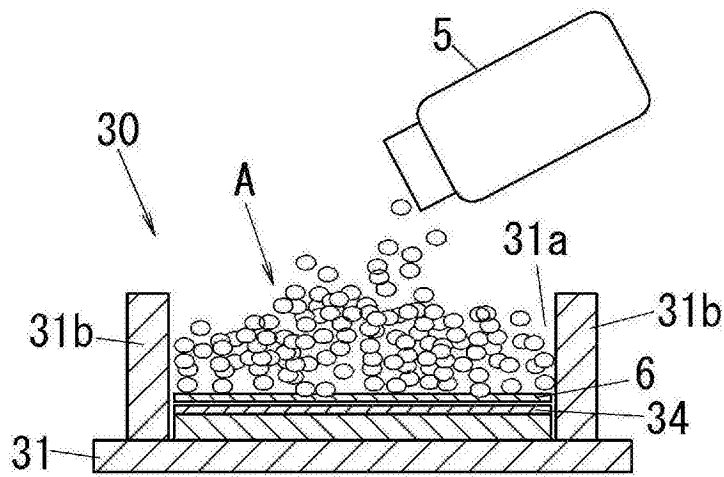


图 2A

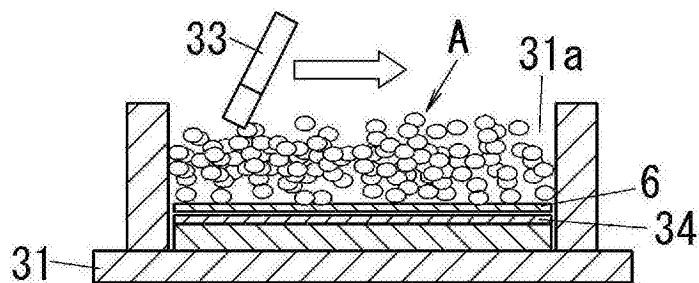


图 2B

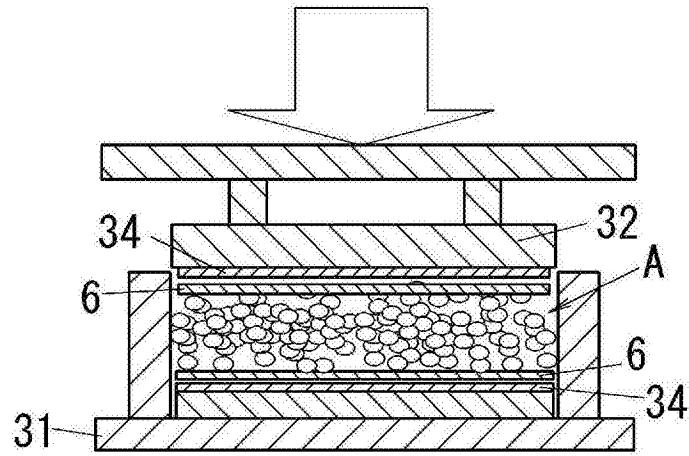


图 2C

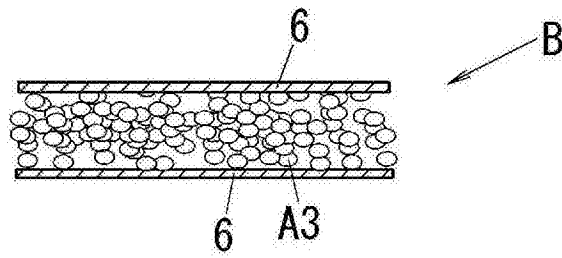


图 2D

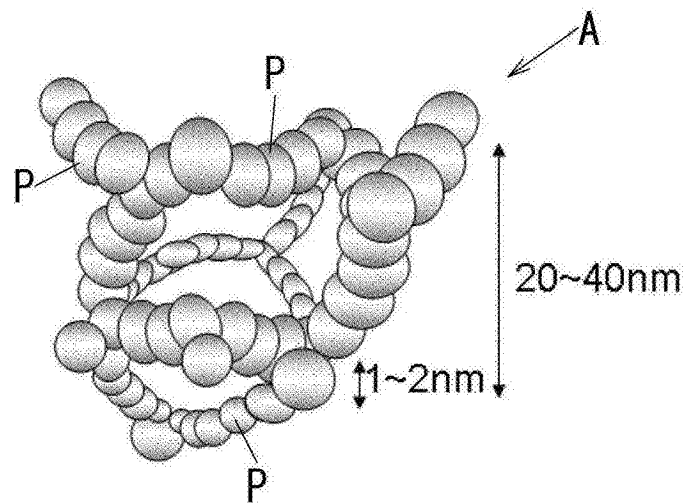


图 3A

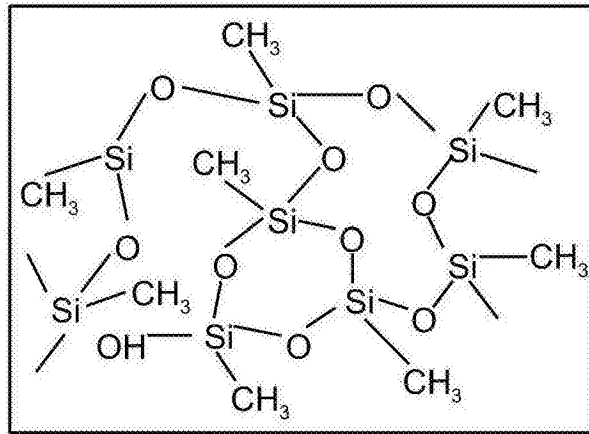


图 3B

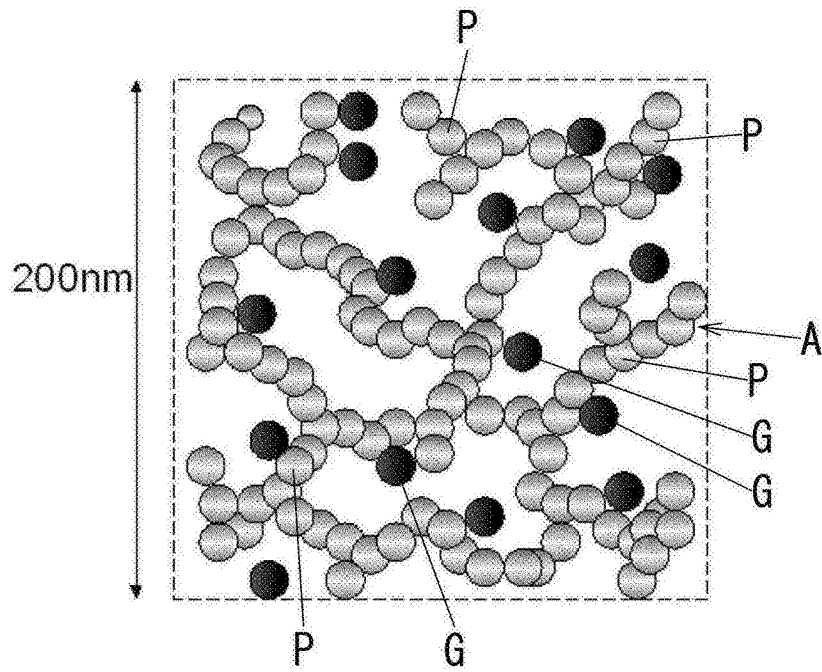


图 3C

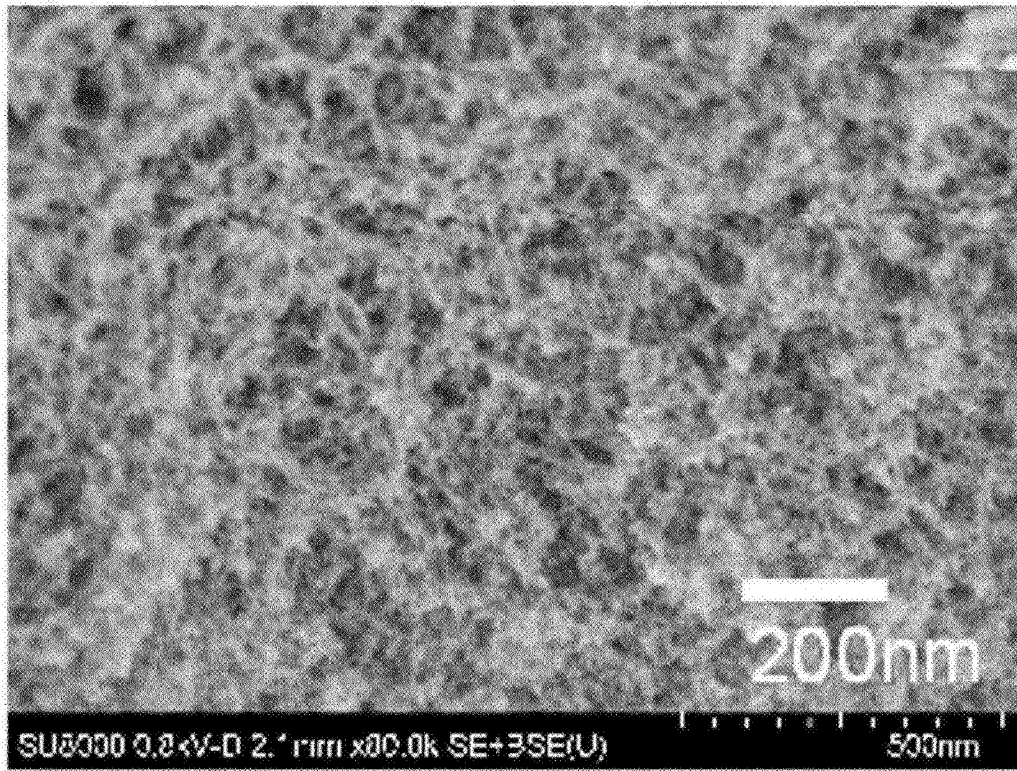


图 4

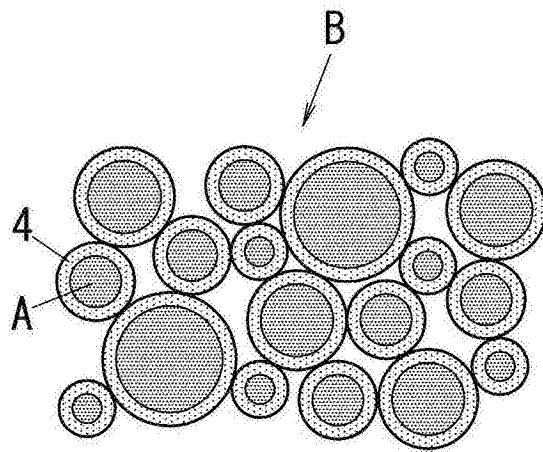


图 5