

## DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:	<b>PCT/EP2018/073087</b>
International filing date:	<b>28 August 2018 (28.08.2018)</b>
Document type:	<b>Certified copy of priority document</b>
Document details:	Country/Office: <b>CN</b>
	Number: <b>201710754887.7</b>
	Filing date: <b>29 August 2017 (29.08.2017)</b>
Date of receipt at the International Bureau:	<b>15 September 2018 (15.09.2018)</b>

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-bis)







- 剂的硅化合物和水反应形成一含硅骨架的化合物；
- b. 使所述含硅骨架的化合物、异氰酸酯、含异氰酸酯反应性基团的化合物和有机溶剂反应形成湿凝胶；和
- c. 干燥所述湿凝胶得到所述复合气凝胶。
9. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 a 和步骤 b 的反应温度不超过 0℃，各自独立地优选为-30℃-0℃。
10. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述干燥是二氧化碳超临界法干燥。
11. 如权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于，所述氨基硅烷偶联剂和可选的能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物的质量和和水的质量的比为 3:1-6:1。
12. 根据权利要求 1-7 任一项的复合气凝胶用于制备保温隔热材料的用途。
13. 一种保温隔热材料，包含根据权利要求 1-7 任一项的复合气凝胶。









别是 3-氨丙基三乙氧基硅烷，可以化学交联硅骨架和异氰酸酯基团，形成具有纳米结构且结构均匀的复合气凝胶。

本发明的制备方法中的步骤 a 和步骤 b 在较低的温度下进行，从而减缓步骤 a 和步骤 b 反应的反应速率，得到的复合气凝胶的结构更均匀。

5 复合气凝胶的结构稳定，意味着其机械强度良好。本发明进一步使用二氧化碳超临界法干燥，可以消除湿凝胶的内部结构表面张力，保留湿凝胶内部的骨架结构，进一步优化了复合气凝胶的机械强度。

复合气凝胶的结构均匀，意味着其热导率低。本发明复合气凝胶中的硅基团含量不大于 30 重量%，进一步降低复合气凝胶的热导率。

10 因此，本发明的复合气凝胶既具有低热导率，又具有良好的机械强度。

### 具体实施方式

本发明提供一种复合气凝胶，由包含下列组分的体系反应得到：一异氰酸酯；一含异氰酸酯反应性基团的化合物；一氨基硅烷偶联剂；可选的  
15 一能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物；一有机溶剂；和水；所述复合气凝胶中的硅基团含量不大于 30 重量%，以所述复合气凝胶的重量为 100 重量%计。本发明还提供了该复合气凝胶的制备方法和应用，以及包含该复合气凝胶的保温隔热材料。

20 所述复合气凝胶中的硅基团含量优选大于 15 重量%且不大于 30 重量%，以所述复合气凝胶的重量为 100 重量%计。

### 异氰酸酯

所述异氰酸酯的官能度优选不小于 2，进一步优选 2-4。

25 所述异氰酸酯的 NCO 含量优选为 25%-33%。

所述异氰酸酯可以为选自下列的一种或多种：脂肪族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯和芳香族异氰酸酯。

所述脂肪族异氰酸酯可以为选自下列的一种或多种：1, 6-己二异氰酸酯、2, 2-二甲基戊二异氰酸酯、2, 2, 4-三甲基己二异氰酸酯、丁烯二  
30 异氰酸酯、1, 3-丁二烯-1, 4-二异氰酸酯、2, 4, 4-三甲基 1, 6-己二异



氰酸酯、1, 6, 11-十一烷三异氰酸酯、1, 3, 6-六亚甲基三异氰酸酯、1,  
 8-二异氰酸酯基-4-异氰酸甲酯基辛烷、双(异氰酸乙酯基)碳酸酯、双  
 (异氰酸乙酯基)醚、赖氨酸甲酯二异氰酸酯、赖氨酸三异氰酸酯、双  
 (异氰酸甲酯基)硫醚、双(异氰酸乙酯基)硫醚、双(异氰酸丙酯基)  
 5 硫醚、双(异氰酸己酯基)硫醚、双(异氰酸甲酯基)砜、双(异氰酸甲  
 酯基)二硫醚、双(异氰酸乙酯基)二硫醚、双(异氰酸丙酯基)二硫醚、  
 双(异氰酸酯基甲硫基)甲烷、双(异氰酸酯基乙硫基)甲烷、双(异氰  
 酸酯基甲硫基)乙烷、双(异氰酸酯基乙硫基)乙烷、1, 5-二异氰酸酯基  
 -2-异氰酸甲酯基-3-硫杂戊烷、1, 2, 3-三(异氰酸酯基甲硫基)丙烷、1,  
 10 2, 3-三(异氰酸酯基乙硫基)丙烷、3, 5-二硫杂-1, 2, 6, 7-庚烷四异氰  
 酸酯、2, 6-二异氰酸甲酯基-3, 5-二硫杂-1, 7-庚烷二异氰酸酯、2, 5-二  
 异氰酸酯甲基噻吩、异氰酸酯基乙硫基-2, 6-二硫杂-1, 8-辛烷二异氰酸酯、  
 硫代双(3-异硫氰酸酯基丙烷)、硫代双(2-异硫氰酸酯基乙烷)、二硫  
 代双(2-异硫氰酸酯基乙烷)、六亚甲基二异氰酸酯和异佛尔酮二异氰酸  
 15 酯, 优选 1, 6-己二异氰酸酯。

所述脂环族异氰酸酯可以为选自下列的一种或多种: 2, 5-双(异氰  
 酸甲酯基)-二环[2.2.1]庚烷、2, 6-双(异氰酸甲酯基)-二环[2.2.1]庚烷、  
 双(异氰酸甲酯基)环己烷、异佛尔酮二异氰酸酯、2, 5-二异氰酸酯基四  
 氢噻吩、2, 5-二异氰酸甲酯基四氢噻吩、3, 4-二异氰酸甲酯基四氢噻吩、  
 20 2, 5-二异氰酸酯基-1, 4-二噻烷、2, 5-二异氰酸甲酯基-1, 4-二噻烷、4,  
 5-二异氰酸酯基-1, 3-二硫杂环戊烷、4, 5-双(异氰酸甲酯基)-1, 3-二  
 硫杂环戊烷、4, 5-二异氰酸甲酯基-2-甲基-1, 3-二硫杂环戊烷、降冰片烷  
 二异氰酸酯(NBDI)、苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)、氢化苯二亚甲基  
 二异氰酸酯(H<sub>6</sub>XDI)、1,4-环己基二异氰酸酯(H<sub>6</sub>PPDI)、1, 5-戊二异氰酸  
 25 酯(PDI)、间-四甲基苯二甲基二异氰酸酯(m-TMXDI)和环己烷二异硫  
 氰酸酯, 优选异佛尔酮二异氰酸酯和/或二环己基二异氰酸酯。

所述芳香族异氰酸酯可以为选自下列的一种或多种: 1, 2-二异氰酸  
 酯基苯、1, 3-二异氰酸酯基苯、1, 4-二异氰酸酯基苯、2, 4-二异氰酸酯  
 基甲苯、乙基苯二异氰酸酯、异丙基苯二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、二  
 30 乙基苯二异氰酸酯、二异丙基苯二异氰酸酯、三甲基苯三异氰酸酯、苯三

















将 1.0g 正硅酸乙酯、0.5g3-氨丙基三乙氧基硅烷和 0.3g 去离子水混合，在-20 °C下搅拌 5 分钟，得到含硅骨架的化合物。混合 3.4g AHD447-B3、1.5gMDA-61、94.1g 丙酮和含硅骨架的化合物，在-20 °C下搅拌均匀，静置 5 分钟、老化 12 小时后得到湿凝胶。将湿凝胶浸在含有 CO<sub>2</sub> 液体的高压釜中 3 天，高压釜内温度为 5°C，然后将高压釜升温至 50°C、压力 8MPa，经过 5 小时后，缓慢放气得到聚氨酯基-硅基复合气凝胶，密度为 0.054g/cm<sup>3</sup>，热导率为 0.019W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA-61 的 NH<sub>2</sub> 基团的摩尔比为 120，复合气凝胶中的硅基团含量为 16.67%，以复合气凝胶的重量为 100 重量%计。

10

### 实施例 3

将 1.5g 正硅酸乙酯、0.5g3-氨丙基三乙氧基硅烷和 0.4 g 去离子水混合，在-20 °C下搅拌 5 分钟，得到含硅骨架的化合物。混合 4.4g AHD447-B3、2.0gMDA-61、92.1g 丙酮和含硅骨架的化合物，在-20 °C下搅拌均匀，静置 5 分钟、老化 12 小时后得到湿凝胶。将湿凝胶浸在含有 CO<sub>2</sub> 液体的高压釜中 4 天，高压釜内温度为 5°C，然后将高压釜升温至 50°C、压力 8MPa，经过 5 小时后，缓慢放气得到聚氨酯基-硅基复合气凝胶，密度为 0.080g/cm<sup>3</sup>，热导率为 0.020W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA-61 的 NH<sub>2</sub> 基团的摩尔比为 120，复合气凝胶中的硅基团含量为 28.57%，以复合气凝胶的重量为 100 重量%计。

15

### 实施例 4

将 1.5g 正硅酸乙酯、0.5g3-氨丙基三乙氧基硅烷和 0.4g 去离子水混合，在-20 °C下搅拌 5 分钟，得到含硅骨架的化合物。混合 4.4g AHD447-B3、2.3gMDA、91.8g 丙酮和含硅骨架的化合物，在-20 °C下搅拌均匀，静置 5 分钟、老化 12 小时后得到湿凝胶。将湿凝胶浸在含有 CO<sub>2</sub> 液体的高压釜中 3 天，高压釜内温度为 5°C，然后将高压釜升温至 50°C、压力 8MPa，经过 5 小时后，缓慢放气得到聚氨酯基-硅基复合气凝胶，密度为 0.076g/cm<sup>3</sup>，热导率为 0.020W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA 的 NH<sub>2</sub> 基团的摩尔比为 120，复合气凝胶中的硅基团含量为 28.57%，以复合气凝胶的重量为

25

30

