WIPO
WORLD
INTELLECTUAL PROPERTY
ORGANIZATION

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

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

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

34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
www.wipo.int

COV 179334

中华人民共和国国家知识产权局
STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE
OF THE PEOPLE'S REPUBLIC OF CHINA

证　明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请文件副本。

申　　请　　号：201710754887.7

申　请　类　型：发明专利

发明 创造 名称：一种复合气凝胶及其制备方法和应用

申　　请　　日：2017年08月29日

申　　请　　人：科思创德国股份有限公司

发明人或设计人：周志平、高建伍、薛亮、林仁杰、P. 海因茨、沈军、吴学玲、张志华

局长
申长雨

2018 年 05 月 31 日

2017107548877

权 利 要 求 书

1. 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，优选包含胺基和/或羟基的化合物；

一氨基硅烷偶联剂；

可选的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，优选下列的一种或多种：丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇和四氢呋喃；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。

2. 如权利要求 1 所述的复合气凝胶，其特征在于，所述能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物和所述氨基硅烷偶联剂的质量比为 0:1-10：1，优选 2：1-5：1，最优选 2：1-3：1。

3. 如权利要求 1 所述的复合气凝胶，其特征在于，所述氨基硅烷偶联剂是 3-氨丙基三乙氧基硅烷。

4. 如权利要求 1 所述的复合气凝胶，其特征在于，所述能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物是正硅酸烷基酯，优选正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯，最优选正硅酸乙酯。

5. 如权利要求 1 所述的复合气凝胶，其特征在于，所述复合气凝胶的热导率为 0.008 W/m•K -0.040 W/m•K，优选 0.015 W/m•K -0.025 W/m•K，最优选 0.019W/m•K-0.023W/m•K，在一个大气压和环境温度下测得。

6. 如权利要求 1-5 任一项所述的复合气凝胶，其特征在于，所述异氰酸酯的异氰酸酯基团和所述含异氰酸酯反应性基团的化合物的异氰酸酯反应性基团的摩尔比为 120-600：1，优选 120：1。

7. 如权利要求 1-6 任一项所述的复合气凝胶，其特征在于，所述复合气凝胶包含氨基甲酸酯基团和硅基团。

8. 如权利要求 1-7 任一项的复合气凝胶的制备方法，包含以下步骤：

a. 使一氨基硅烷偶联剂、一可选的能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联

2017107548877

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。

20170829

2017107548877

说　明　书

一种复合气凝胶及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及一种复合气凝胶及其制备方法和应用，以及包含该复合气凝胶的保温隔热材料。

背景技术

气凝胶是一种低密度、多孔的纳米材料，常被用于保温隔热领域。气凝胶分为无机气凝胶、有机气凝胶和无机-有机气凝胶。无机-有机复合气凝胶，由于其既具有无机气凝胶的低热导率，又具有有机气凝胶的良好的机械性能而广受关注。

以二氧化硅-有机复合气凝胶为例，现有的制备二氧化硅-有机复合气凝胶的方法之一是将聚合物和二氧化硅气凝胶物理混合以形成混合物。例如，WO1996000750 公开了一种将硅气凝胶与聚氨酯泡沫结合的方法，该方法使用聚硅氧烷表面活性剂。这种方法的缺点是混合物的结构不稳定。

现有的制备二氧化硅-有机复合气凝胶的方法之二是通过化学结合得到二氧化硅-有机复合气凝胶。

例如，US20040132846A1 公开了一种多层结构，包含至少一层气凝胶和至少一层纤维材料，气凝胶和纤维材料化学粘结在一起。其中，气凝胶可以通过二氧化硅和聚合物交联得到。

例如，CN101014535A 公开了一种有机改性的二氧化硅气凝胶组合物，使丙烯酸酯类低聚物结合到二氧化硅气凝胶的硅酸盐网络中，具体是使丙烯酸酯类低聚物与二氧化硅前体例如正硅酸烷基酯反应、干燥得到二氧化硅-有机气凝胶。缺点是形成的二氧化硅-有机复合气凝胶机械性能差。

因此，行业内需要寻找一种既具有低热导率，又具有良好的机械性能的复合气凝胶。

发明内容

2017107548877

本发明的目的是提供一种复合气凝胶及其制备方法和应用，以及包含该复合气凝胶的保温隔热材料。

根据本发明的复合气凝胶，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。

根据本发明的一个方面，提供了本发明所提供的复合气凝胶的制备方法，包含以下步骤：

a. 使一氨基硅烷偶联剂、一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和水反应形成含硅骨架的化合物；

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。

根据本发明的另一方面，将本发明所提供的复合气凝胶用于制备保温隔热材料的用途。

根据本发明的又一方面，提供了一种保温隔热材料，其包含根据本发明所提供的复合气凝胶。

本发明人发现，使含氨基硅烷偶联剂、异氰酸酯、含异氰酸酯反应性基团的化合物、有机溶剂和水的体系反应形成的湿凝胶和现有技术，即将异氰酸酯基团引入二氧化硅气凝胶或将二氧化硅前体引入有机聚合物形成的复合气凝胶相比反应效率高、复合气凝胶结构稳定。并且，氨基硅烷偶联剂特

2017107548877

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。

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。

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。

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。

<u>异氰酸酯</u>

所述异氰酸酯的官能度优选不小于 2，进一步优选 2-4。

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）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、1，2，3-三（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、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_6XDI）、1,4-环己基二异氰酸酯 (H_6PPDI)、1，5-戊二异氰酸酯（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

异氰酸酯、联苯二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、4，4’-亚甲基双（异氰酸苯酯）、4，4’-亚甲基双（2-甲基苯基异氰酸酯）、联苄-4，4’-二异氰酸酯、双（异氰酸苯酯基）乙烯、双（异氰酸甲酯基）苯、双（异氰酸乙酯基）苯、双（异氰酸丙酯基）苯、α，α，α’，α’-四甲基苯二甲撑二异氰酸酯、双（异氰酸丁酯基）苯、双（异氰酸甲酯基）萘、双（异氰酸甲酯基苯基）醚、双（异氰酸乙酯基）邻苯二甲酸酯、2，6-二（异氰酸甲酯基）呋喃、2-异氰酸苯酯基-4-异氰酸苯酯基硫醚、双（4-异氰酸苯酯基）硫醚、双（4-异氰酸甲酯基苯基）硫醚、双（4-异氰酸苯酯基）二硫醚、双（2-甲基-5-异氰酸苯酯基）二硫醚、双（3-甲基-5-异氰酸苯酯基）二硫醚、双（3-甲基-6-异氰酸苯酯基）二硫醚、双（4-甲基-5-异氰酸苯酯基）二硫醚、双（4-甲氧基-3-异氰酸苯酯基）二硫醚、1，2-二异硫氰酸酯基苯、1，3-二异硫氰酸酯基苯、1，4-二异硫氰酸酯基苯、2，4-二异硫氰酸酯基甲苯、2，5-二异硫氰酸酯基-间二甲苯、4，4’-亚甲基双（异硫氰酸苯酯）、4，4’-亚甲基双（2-甲基苯基异硫氰酸酯）、4，4’-亚甲基双（3-甲基苯基异硫氰酸酯）、4，4’-二异硫氰酸酯基二苯甲酮、4，4’-二异硫氰酸酯基-3，3’-二甲基二苯甲酮、双（4-异硫氰酸苯酯基）醚、1-异硫氰酸酯基-4-[（2-异硫氰酸酯基）磺酰基]苯、硫代双（4-异硫氰酸酯基苯）、磺酰基（4-异硫氰酸酯基苯）、氢化甲苯二异氰酸酯（H6TDI）、聚二苯基甲烷二异氰酸酯和二硫代双（4-异硫氰酸酯基苯），优选下列的一种或多种：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、聚二苯基甲烷二异氰酸酯和 2，4-二异氰酸酯基甲苯。

所述异氰酸酯也可以具有异氰酸酯基和异硫氰酸酯基，例如 1-异氰酸酯基-6-异硫氰酸酯基己烷、1-异氰酸酯基-4-异硫氰酸酯基环己烷、1-异氰酸酯基-4-异硫氰酸酯基苯、4-甲基-3-异氰酸酯基-1-异硫氰酸酯基苯、2-异氰酸酯基-4，6-二异硫氰酸酯基-1，3，5-三嗪、4-异氰酸苯酯基-4-异硫氰酸苯酯基硫醚和 2-异氰酸乙酯基-2-异硫氰酸乙酯基二硫醚。

所述异氰酸酯还可以是上述异氰酸酯的卤素取代物，例如氯取代物、溴取代物、烷基取代物、烷氧基取代物、硝基取代物或硅烷取代物如异氰酸丙基三乙氧基硅烷或异氰酸丙基三甲氧基硅烷。

所述异氰酸酯并不限定于以上举出的各化合物。另外，以上举出的各

化合物可以单独使用，也可以二种以上混合使用。

所述异氰酸酯的含量可以为 1.5-5.0 重量%，优选 3.0-4.5 重量%，以体系重量为 100 重量%计。

含异氰酸酯反应性基团的化合物

所述含异氰酸酯反应性基团的化合物优选含羟基的化合物和/或含胺基的化合物，最优选含胺基的化合物。

所述含羟基的化合物可以为选自下列的一种或多种：聚酯多元醇、聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇、聚酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚丙烯酸酯多元醇、聚氨酯聚酯多元醇、聚氨酯聚醚多元醇、聚碳酸酯聚醚多元醇、聚氨酯聚碳酸酯多元醇、聚酯聚碳酸酯多元醇和具有 32-400 g/mol 分子量的羟基官能化合物。

所述含胺基的化合物可以为选自下列的一种或多种：单-、二-、三官能胺和/或单-、二-、三官能羟胺，脂肪族和/或脂环族伯和/或仲单胺如乙胺、二乙胺、异构丙胺、丁胺、环己胺，氨基醇如乙醇胺、N-甲基乙醇胺、二乙醇胺、二乙丙醇胺、1，3-二氨基-2-2丙醇、N-（2-羟乙基）-乙二胺、N，N-双（2-羟乙基）乙二胺、2-丙醇胺，二胺或三胺如1，2-乙二胺、1，6-己二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-二氨基二苯基甲烷、哌嗪、1，4-二氨基环己烷、双-（4-氨基环己基）-甲烷和二亚乙基三胺，己二酸二酰肼、肼和水合肼。优选下列的一种或多种：1，2-乙二胺、异佛尔酮二胺和4,4'-二氨基二苯基甲烷，最优选4,4'-二氨基二苯基甲烷。

所述含羟基的化合物或含胺基的化合物也可以以单体的预聚物形式存在。

所述含异氰酸酯反应性基团的化合物的含量可以为 1.5-5.0 重量%，优选 1.5-2.5 重量%，以体系的重量为 100 重量%计。

所述异氰酸酯的 NCO 基团和所述含异氰酸酯反应性基团的化合物的异氰酸酯反应性基团的摩尔比为 120-600：1，最优选 120：1。

氨基硅烷偶联剂

所述氨基硅烷偶联剂用于形成硅骨架和交联异氰酸酯基团。

所述氨基硅烷偶联剂优选为3-氨丙基三乙氧基硅烷。

能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物

所述能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物可以是下列的一种或多种：硅酸钠、正硅酸烷基酯、单体烷基烷氧基硅烷、双三烷氧基烷基或芳基硅烷和多面体倍半硅氧烷。

所述能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物优选正硅酸烷基酯。

所述正硅酸烷基酯优选正硅酸乙酯和/或正硅酸甲酯，最优选正硅酸乙酯。

所述能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物和所述氨基硅烷偶联剂的质量比可以为0:1-10：1，优选2：1-5：1，最优选2：1-3：1。

有机溶剂

所述有机溶剂优选下列的一种或多种：丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇和四氢呋喃，最优选丙酮。

所述有机溶剂的含量为 90-95 重量%，以体系的重量为 100 重量%计。

水

所述水优选去离子水。

所述水的含量优选不多于 0.5 重量%，以体系的重量为 100 重量%计。

在一个大气压、环境温度下，所述复合气凝胶的密度可以是0.025 g/cm^3-0.500 g/cm^3，优选0.050g/cm^3-0.250g/cm^3，最优选0.050g/cm^3-0.090g/cm^3。

在一个大气压、环境温度下，所述复合气凝胶的热导率可以是0.008 W/m•K -0.040 W/m•K，优选0.015 W/m•K -0.025 W/m•K，最优选0.019W/m•K-0.023W/m•K。

所述复合气凝胶包含氨基甲酸酯基团和硅基团。

制备方法

步骤 a

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在水中水解反应形成含硅骨架的化合物。

所述步骤 a 的反应温度优选不超过 0℃，最优选-30℃-0℃。

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优选为 3:1-6:1。

步骤 b

所述异氰酸酯、含异氰酸酯反应性基团的化合物和有机溶剂可以反应形成氨基甲酸酯基，在本专利申请中也称为聚氨酯基。在形成所述聚氨酯基的同时，所述含硅骨架混合物中的，来自于所述氨基硅烷偶联剂的氨基基团可以和所述异氰酸酯反应，从而形成稳定的聚氨酯基-硅基湿凝胶结构。

所述步骤 b 的反应温度优选不超过 0℃，最优选-30℃-0℃。

步骤 c

所述干燥优选为二氧化碳超临界法干燥。

所述二氧化碳超临界法干燥可以如下：将所述湿凝胶浸在含有二氧化碳液体的高压釜中 3-5 天，高压釜内的温度为 5℃，随后将高压釜升温至 40℃-50℃，压力为 8-10Mpa，经过 3-5 小时，得到聚氨酯-硅复合气凝胶。

实施例

本发明中所有百分比均为重量百分比，另有说明的除外。

本发明的分析测量都在 23℃下进行，另有说明的除外。

密度的测量方法：在温度为 25℃，压力为一个大气压下，采用电子天平称取复合气凝胶样品，天平精度为 10^{-4}；采用游标卡尺量取复合气凝胶样品的直径和高度，计算样品的体积 V；采用 $\rho=m/V$ 计算得到样品密度。

热导率的测量使用德国 Nestz 耐驰热导仪，测试温度为 25℃，压力为一个大气压，复合气凝胶样品高度 18 mm，直径 25mm。

异氰酸酯基团（NCO）含量根据 DIN-EN ISO 11909 按体积测定。

原料和试剂

Desmodur 44V20L：聚二苯基甲烷二异氰酸酯，官能度 2.3，NCO 含量 30.5-32.5%，可购自德国科思创股份有限公司，作为异氰酸酯使用。

AHD447-B3：聚二苯基甲烷二异氰酸酯，官能度 2.6，NCO 含量 26.7%，三聚体含量 35.7%，来自德国科思创股份有限公司，作为异氰酸酯使用。

MDA：4,4'-二氨基二苯基甲烷，NH_2基团含量 16.1%，可购自德国科思创股份有限公司，作为含异氰酸酯反应性基团的化合物使用。

MDA-61：4,4'-二氨基二苯基甲烷，NH_2基团含量 15.5-17.5%，可购自德国科思创股份有限公司，作为含异氰酸酯反应性基团的化合物使用。

正硅酸乙酯：硅基团含量≥28.4%，可购自国药基团化学试剂有限公司，作为能形成硅骨架的且不同于氨基硅烷偶联剂的硅化合物使用。

3-氨丙基三乙氧基硅烷：可购自北京伊诺凯有限公司，作为氨基硅烷偶联剂使用。

实施例 1

将 1.0g 正硅酸乙酯、0.5g 3-氨丙基三乙氧基硅烷和 0.3 g 去离子水混合，在-20 ℃下搅拌 5 分钟，得到含硅骨架的化合物。混合 3.3g Desmodur 44V20L、1.7gMDA、 94.0g 丙酮和含硅骨架的化合物，在-20 ℃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_2液体的高压釜中 5 天，高压釜内温度为 5℃，然后将高压釜升温至 50℃、压力为 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 0.087g/cm^3，热导率为 0.023W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA 的 NH_2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。

实施例 2

2017107548877

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 ℃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 ℃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_2 液体的高压釜中 3 天，高压釜内温度为 5℃，然后将高压釜升温至 50℃、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^3，热导率为 0.019W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA-61 的 NH_2 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。

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 ℃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 ℃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_2 液体的高压釜中 4 天，高压釜内温度为 5℃，然后将高压釜升温至 50℃、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^3，热导率为 0.020W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA-61 的 NH_2 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。

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 ℃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 ℃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_2 液体的高压釜中 3 天，高压釜内温度为 5℃，然后将高压釜升温至 50℃、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^3，热导率为 0.020W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA 的 NH_2 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

2017107548877

100 重量%计。

实施例 5

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 ℃下搅拌 5 分钟，得到含硅骨架的化合物。混合 4.5gAHD447-B3、2.0gMDA-61、 92.5g 丙酮和含硅骨架的化合物，在-20 ℃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_2 液体的高压釜中 5 天，高压釜内温度为 5℃，然后将高压釜升温至 50℃、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 0.074g/cm^3，热导率为 0.019W/m·K。其中，异氰酸酯的 NCO 基团与 MDA-61 的 NH_2 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。

所属领域的技术人员易知，本发明不仅限于前述的具体细节，且在不脱离本发明的精神或主要特性的前提下，本发明可实施为其他特定形式。因此从任何角度来说都应将所述实施例视作例示性而非限制性的，从而由权利要求书而非前述说明来指出本发明的范围；且因此任何改变，只要其属于权利要求等效物的含义和范围中，都应视作属于本发明。