

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 047**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/64 (2006.01)

C08G 18/65 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2010 E 10726097 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013 EP 2448986**

54 Título: **Geles porosos a base de poliurea aromática**

30 Prioridad:

29.06.2009 EP 09164027

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.01.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**FRICKE, MARC y
SCHÄDLER, VOLKER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 439 047 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Geles porosos a base de poliurea aromática

La invención se refiere a un gel poroso que contiene los siguientes componentes, en forma reaccionada:

- 5 (a1) por lo menos un isocianato polifuncional,
 (a2) por lo menos una amina aromática polifuncional y
 (a3) por lo menos una polialquilenpoliamina.

La invención se refiere además a un procedimiento para preparar geles porosos, a los geles porosos que pueden obtenerse de esta manera así como al uso de los geles porosos como material aislante y en paneles de aislamiento de vacío.

- 10 Los geles porosos con poros en el intervalo de tamaño de algunos micrómetros, o claramente inferior y una alta porosidad de por lo menos el 70 % son aislantes térmicos particularmente buenos sobre la base de consideraciones teóricas.

- 15 Tales geles porosos con un diámetro de poro medio pequeño pueden encontrarse, por ejemplo, como xerogeles orgánicos. En la bibliografía, el término xerogel no se usa uniformemente. En general, por un xerogel se entiende un material poroso que se ha preparado mediante un procedimiento de sol-gel, habiéndose eliminado la fase líquida mediante secado por debajo de la temperatura crítica y por debajo de la presión crítica de la fase líquida ("condiciones subcríticas"). Por el contrario, a este respecto se habla generalmente de aerogeles, cuando la eliminación de la fase fluida del gel se realizó en condiciones supercríticas.

- 20 En el procedimiento de sol-gel, en primer lugar se prepara un sol a base de un precursor de gel orgánico reactivo y después se gelifica el sol mediante una reacción de reticulación dando un gel. Con el fin de obtener un material poroso, por ejemplo un xerogel, ha de eliminarse el líquido. Esta etapa se denomina en adelante, de manera simplificada, secado.

- 25 El documento WO-95/02009 describe xerogeles a base de isocianato que son especialmente adecuados para aplicaciones en el campo del aislamiento de vacío. La publicación da a conocer además un procedimiento basado en sol-gel para preparar xerogeles, usándose poliisocianatos conocidos, entre otros, poliisocianatos aromáticos así como un disolvente no reactivo. Como compuestos adicionales con átomos de H activos se usan poliaminas alifáticas o aromáticas o polioles. Los ejemplos que se dan a conocer en la publicación comprenden aquellos en los que se hace reaccionar un poliisocianato con diaminodietiltolueno. Los xerogeles que se dan a conocer presentan generalmente tamaños de poro medios en el intervalo de 50 μm . En un ejemplo se menciona un diámetro de poro medio de 10 μm .
- 30

Por el documento WO2008/138978 se conocen xerogeles que contienen del 30 al 90 % en peso de por lo menos un isocianato polifuncional y del 10 al 70 % en peso de por lo menos una amina aromática polifuncional, cuyo diámetro de poro medio ponderado en volumen asciende como máximo a 5 micrómetros.

- 35 Las propiedades del material, especialmente la estabilidad mecánica de los geles porosos conocidos a base de poliurea, sin embargo, no son suficientes para todas las aplicaciones. Además, las formulaciones en las que se basan muestran durante el secado en condiciones subcríticas, una contracción con reducción de la porosidad y muestran una baja velocidad de gelificación.

- 40 Por lo tanto, existía el objetivo de proporcionar un gel poroso que no presente, o sólo en pequeña medida, las desventajas mencionadas anteriormente. Además, los geles poroso deberán presentar una conductividad térmica baja también a presiones por encima del intervalo de vacío, especialmente en un intervalo de presión de aproximadamente 10^{-4} MPa a aproximadamente 0,01 MPa. Esto es deseable dado que en paneles de vacío, en el transcurso del tiempo, se produce un aumento de presión. En particular, el gel poroso deberá presentar una alta porosidad y una estabilidad mecánica suficientemente alta. Además, los geles porosos deberán presentar una inflamabilidad baja y una estabilidad térmica alta.

- 45 Un objetivo adicional consistía en proporcionar un procedimiento que ponga a disposición un gel poroso con bajo tamaño de poro, alta porosidad y al mismo tiempo alta estabilidad mecánica. Además, el procedimiento para preparar los geles poroso deberán proporcionar geles porosos con una conductividad térmica baja y llevar a una baja contracción durante la eliminación del disolvente en condiciones subcríticas.

- 50 Por consiguiente, se encontraron los geles porosos de acuerdo con la invención y el procedimiento de acuerdo con la invención para preparar geles porosos.

Formas de realización preferidas pueden desprenderse de las reivindicaciones y de la descripción. Las combinaciones de formas de realización preferidas no abandonan el contexto de esta invención.

Geles porosos

De acuerdo con la invención, el gel poroso contiene los siguientes componentes en forma reaccionada:

- (a1) por lo menos un isocianato polifuncional,
- (a2) por lo menos una amina aromática polifuncional y
- (a3) por lo menos una polialquilenpoliamina.

- 5 En el contexto de la presente invención, un gel poroso es un material que es poroso y se obtiene por medio de un procedimiento de sol-gel. En el contexto de la presente invención, el gel poroso de acuerdo con la invención se encuentra como xerogel o aerogel. En el contexto de la presente invención, el gel poroso de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente como xerogel.
- 10 En el contexto de la presente invención, por un xerogel se entiende un gel poroso con una porosidad de por lo menos el 70 % en volumen y un diámetro de poro medio ponderado en volumen de como máximo 50 micrómetros, que se preparó mediante método de sol-gel, separándose la fase líquida del gel mediante secado por debajo de la temperatura crítica y por debajo de la presión crítica de la fase líquida ("condiciones subcríticas").
- Por el contrario por un aerogel se entiende un gel poroso correspondiente cuando la eliminación de la fase fluida del gel se realizó en condiciones supercríticas.
- 15 Durante la eliminación de la fase fluida del gel, actúan fuerzas capilares que influyen en la estructura de poro del gel poroso resultante. Durante la eliminación de la fase fluida del gel en condiciones supercríticas, estas fuerzas capilares son muy pequeñas. Durante la eliminación de la fase fluida del gel en el caso de condiciones subcríticas, las fuerzas capilares, dependiendo de la estabilidad y del tipo del gel y la polaridad del disolvente a eliminar, provocan una contracción del gel con modificación de la estructura de poro.
- 20 En una forma de realización preferida, el gel poroso de acuerdo con la invención contiene del 30 al 90 % en peso del componente (a1) compuesto por lo menos por un isocianato polifuncional y del 9,99 al 66 % en peso del componente (a2) compuesto por lo menos por una amina aromática polifuncional así como (a3) del 0,01 al 4 % en peso de por lo menos una polialquilenpoliamina, dando como resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes (a1) a (a3), con respecto al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3) el 100 % en peso.
- 25 Los componentes (a1), (a2) y (a3) se encuentran en forma reaccionada en el gel poroso. Por forma reaccionada se entiende como una forma polimérica y/o unida a polímero.
- El gel poroso contiene preferentemente del 38 al 80 % en peso del componente (a1) y del 19 al 58 % en peso del componente (a2) así como del 1 al 4 % en peso del componente (a3), con respecto al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3). Los porcentajes en peso reflejan siempre la cantidad usada de los componentes, que se encuentran en forma reaccionada en el gel poroso.
- 30 En el contexto de la presente invención, por funcionalidad de un compuesto se entenderá el número de grupos reactivos por molécula. En el caso del componente (a1), la funcionalidad es el número de grupos isocianato por molécula. En el caso de los grupos amino del componente (a2), la funcionalidad designa el número de grupos amino reactivos por molécula. Un compuesto polifuncional presenta una funcionalidad de por lo menos 2.
- 35 En caso de como componentes (a1) o (a2) se usen mezclas de compuestos con diferente funcionalidad, la funcionalidad de los componentes resulta de la media ponderada en número de la funcionalidad de los compuestos individuales. Un compuesto polifuncional contiene por lo menos dos de los grupos funcionales mencionados anteriormente por molécula.
- 40 El diámetro de poro medio se determina por medio de medición de intrusión de mercurio según la norma DIN 66133 y siempre es un valor medio ponderado en volumen en el contexto de la presente invención. La medición de intrusión de mercurio según la norma DIN 66133 es un método de porosimetría y se realiza en un porosímetro. A este respecto, el mercurio se presiona en una muestra del material poroso. Los poros pequeños requieren una presión mayor para llenarse con el mercurio que los poros grandes, y a partir del diagrama de presión/volumen correspondiente puede determinarse una distribución de tamaño de poro y el diámetro de poro medio ponderado en volumen.
- 45 El diámetro de poro medio ponderado en volumen del gel poroso asciende preferentemente como máximo a 5 micrómetros. De manera especialmente preferente, el diámetro de poro medio ponderado en volumen del gel poroso asciende como máximo a 3,5 micrómetros, de manera muy especialmente preferente como máximo a 3 micrómetros y especialmente como máximo a 2,5 micrómetros.
- 50 Si bien es deseable un tamaño de poro lo más pequeño posible con alta porosidad desde el punto de vista de una baja conductividad térmica, sin embargo, por razones de producción y para obtener un gel poroso suficientemente estable mecánicamente, resulta un límite inferior práctico del diámetro de poro medio ponderado en volumen. En general, el diámetro de poro medio ponderado en volumen asciende por lo menos a 10 nm, preferentemente por lo menos 50 nm. En muchos casos, el diámetro de poro medio ponderado en volumen asciende por lo menos a 100
- 55 nm, especialmente por lo menos a 200 nm.

5 El gel poroso de acuerdo con la invención presenta preferentemente una porosidad de por lo menos el 70 % en volumen, en particular del 70 al 99 % en volumen, de manera especialmente preferente por lo menos del 80 % en volumen, de manera muy especialmente preferente de por lo menos el 85 % en volumen, en particular del 85 % al 95 % en volumen. La porosidad en % en volumen significa que el porcentaje mencionado del volumen total del gel poroso consiste en poros. Si bien desde el punto de vista de la conductividad térmica es deseable una porosidad lo más alta posible, en cambio la porosidad está limitada por arriba por las propiedades mecánicas y la capacidad de procesamiento del gel poroso.

10 De acuerdo con la invención, los componentes (a1) a (a3) se encuentran en forma polimérica en el gel poroso. Debido a la composición de acuerdo con la invención, los componentes (a1) y (a2) se encuentran en el gel poroso principalmente unidos a través de enlaces de urea. Un enlace posible adicional en el gel poroso son enlaces de isocianurato, que se generan a través de trimerización de grupos isocianato del componente (a1). Siempre que el gel poroso contiene componentes adicionales, los enlaces posibles adicionales son, por ejemplo, grupos uretano que se generan por reacción de grupos isocianato con alcoholes o fenoles.

15 Preferentemente, los componentes (a1) y (a2) se encuentran en el gel poroso enlazados mediante grupos urea -NH-CO-NH- en por lo menos el 50 % en moles. Preferentemente, los componentes (a1) y (a2) se encuentran enlazados mediante grupos urea del 50 al 100 % en moles, en particular del 80 al 100 % en moles, por ejemplo, del 90 al 100 % en moles.

20 El % en moles que falta hasta el 100 % en moles se encuentra como enlaces adicionales, en particular como enlaces isocianurato. Los enlaces adicionales, sin embargo, pueden encontrarse también en forma de otros enlaces conocidos por el experto, de polímeros de isocianato. A modo de ejemplo se mencionan grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y/o uretano.

La determinación del % en moles de los enlaces de los componentes monoméricos en el gel poroso tiene lugar por medio de espectroscopía de RMN (resonancia magnética nuclear) en el cuerpo sólido o en estado hinchado. Métodos de determinación adecuados son conocidos para el experto.

25 La relación de uso (relación de equivalencia) de grupos NCO de los componentes (a1) con respecto a grupos amino del componente (a2) asciende preferentemente a de 1,01 con respecto a 1 a 1,5 con respecto a 1. De manera especialmente preferente, la relación de equivalencia de grupos NCO del componente (a1) con respecto a grupos amino del componente (a2) asciende a de 1,1 con respecto a 1 a 1,4 con respecto a 1, en particular de 1,1 con respecto a 1 a 1,3 con respecto a 1. Un exceso de grupos NCO lleva a una menor contracción del gel poroso durante la eliminación del disolvente.

Componente (a1)

35 De acuerdo con la invención, el gel poroso contiene por lo menos un isocianato polifuncional en forma reaccionada. El gel poroso preferentemente contiene del 30 al 90 % en peso, de manera especialmente preferente del 38 al 80 % en peso, en particular del 40 al 70 % en peso de por lo menos un isocianato polifuncional en forma reaccionada, con respecto al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3). Como isocianatos polifuncionales útiles se tienen en cuenta isocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos. Dichos isocianatos polifuncionales son conocidos por sí mismos o pueden prepararse mediante métodos conocidos por sí mismos. Los isocianatos polifuncionales pueden usarse en particular como mezclas, de modo que el componente (a1) en este caso contiene isocianatos polifuncionales distintos. Isocianatos polifuncionales que se tienen en cuenta como constituyente del componente (a1) presentan dos (denominados de aquí en adelante diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula del componente.

45 En particular son adecuados diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolileno (TDI), diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de p-feileno (PPDI), diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, 2,4- y/o 2,6-ciclohexanodiisocianato de 1-metilo y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano.

50 Como isocianatos polifuncionales del componente (a1) se prefieren isocianatos aromáticos. Como isocianatos polifuncionales del componente (a1) se prefieren particularmente las siguientes formas de realización:

- i) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de tolileno (TDI), en particular 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- ii) isocianatos polifuncionales a base de diisocianato de difenilmetano (MDI), especialmente 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, que también se denomina poli(isocianato de fenilpolimetileno), o mezclas de dos o tres de los diisocianatos de difenilmetano mencionados anteriormente, o MDI bruto, que se produce en la preparación de MDI, o mezclas de por lo menos un oligómero de MDI y por lo menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular bajo mencionados anteriormente;
- iii) mezclas de por lo menos un isocianato aromático de acuerdo con la forma de realización i) y por lo menos un

isocianato aromático de acuerdo con la forma de realización ii).

5 Como isocianato polifuncional se prefiere especialmente diisocianato de difenilmetano oligomérico. En el caso del diisocianato de difenilmetano oligomérico (denominado de aquí en adelante MDI oligomérico) se trata de uno o de una mezcla de varios productos de condensación oligoméricos y por lo tanto derivados de diisocianato de difenilmetano (MDI). Los isocianatos polifuncionales pueden estar contruidos preferentemente también a partir de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI oligoméricos.

10 El MDI oligomérico contiene uno o varios productos de condensación de varios núcleos del MDI con una funcionalidad de más de 2, en particular 3 o 4 o 5. El MDI oligomérico se conoce y se denomina con frecuencia poli(isocianato de fenilpolimetileno). El MDI oligomérico se construye normalmente a partir de una mezcla de isocianatos a base de MDI con diferente funcionalidad. Normalmente, el MDI oligomérico se usa en mezcla con MDI monomérico.

La funcionalidad (media) de un isocianato que contiene MDI oligomérico puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 5, en particular de 2,5 a 3,5, en particular de 2,5 a 3. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales a base de MDI con diferentes funcionalidades es en particular el MDI bruto, que se produce durante la preparación de MDI.

15 Los isocianatos polifuncionales o mezclas de una o varios isocianatos polifuncionales a base de MDI se conocen y se comercializan, por ejemplo, por Elastogran GmbH, con el nombre Lupranat®.

Preferentemente, la funcionalidad del componente (a1) asciende por lo menos a dos, en particular por lo menos a 2,2 y de manera especialmente preferente por lo menos a 2,5. La funcionalidad del componente (a1) asciende preferentemente a de 2,5 a 4 y de manera especialmente preferente a de 2,5 a 3.

20 Preferentemente, el contenido en grupos isocianato del componente (a1) asciende de 5 a 10 mmol/g, en particular de 6 a 9 mmol/g, de manera especialmente preferente a de 7 a 8,5 mmol/g. El experto conoce que el contenido en grupos isocianato en mmol/g y el denominado peso equivalente en g/equivalente se encuentran en una relación recíproca. El contenido en grupos isocianato en mmol/g resulta del contenido en % por peso según la norma ASTM D-5155-96 A.

25 En una forma de realización preferida, el componente (a1) consiste en por lo menos un isocianato polifuncional seleccionado de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico.

En el contexto de esta forma de realización preferida, el componente (a1) contiene de manera especialmente preferente diisocianato de difenilmetano oligomérico y presenta una funcionalidad de por lo menos 2,5.

30 Componente (a2)

De acuerdo con la invención, el gel poroso contiene por lo menos una amina aromática polifuncional en forma reaccionada. El gel poroso contiene preferentemente del 9,99 al 65 % en peso, de manera especialmente preferente del 19 al 58 % en peso, en particular del 29 al 57 % en peso de por lo menos una amina aromática polifuncional en forma reaccionada, con respecto al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3).

35 Aminas aromáticas adecuadas (a2) son en particular isómeros y derivados de diaminodifenilmetano. En el contexto del componente (a2) isómeros y derivados preferidos de diaminodifenilmetano son en particular 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y diaminodifenilmetano oligomérico.

40 Aminas aromáticas adecuadas (a2) son además isómeros y derivados de especiales de toluenammina. Los isómeros y derivados preferidos de toluenammina en el contexto del componente (a2) son en particular toluendiamina, en particular toluen-2,4-diamina y/o toluen-2,6-diamina y dietiltoluenodiamina, en particular 3,5-dietiltoluen-2,4-diamina y/o 3,5-dietiltoluen-2,6-diamina.

Preferentemente, el componente (a2) contiene por lo menos una amina aromática polifuncional, de las que por lo menos una se selecciona de isómeros y derivados de diaminodifenilmetano, en particular los mencionados anteriormente.

45 El componente (a2) contiene de manera especialmente preferente por lo menos una amina aromática polifuncional, de las que por lo menos una se selecciona de 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y diaminodifenilmetano oligomérico.

50 El diaminodifenilmetano oligomérico contiene uno o varios productos de condensación con puente de metileno de varios núcleos de anilina y formaldehído. El MDA oligomérico contiene por lo menos uno, sin embargo generalmente varios oligómeros de MDA, con una funcionalidad de más de 2, en particular de 3 o 4 o 5. El MDA oligomérico se conoce o puede prepararse por métodos conocidos por sí mismos. Normalmente, el MDA oligomérico se usa en forma de mezclas con MDA monomérico.

- La funcionalidad (media) de una amina polifuncional que contiene MDA oligomérico puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,3 a aproximadamente 5, en particular de 2,3 a 3,5 y en particular de 2,3 a 3. Una mezcla de este tipo de aminas polifuncionales a base de MDA con diferentes funcionalidades es en particular MDA bruto que se genera en particular con la condensación de anilina con formaldehído, normalmente catalizada por ácido clorhídrico, como producto intermedio de la preparación de MDI bruto. El componente (a2) contiene preferentemente diaminodifenilmetano oligomérico y presenta una funcionalidad de por lo menos 2,3.
- 5
- Componente (a3)
- De acuerdo con la invención, el gel poroso contiene por lo menos una polialquilenpoliamina en forma reaccionada como componente (a3).
- 10 Los geles porosos de acuerdo con la invención contienen preferentemente del 0,1 al 5 % en peso del componente (a3), con respecto al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), de manera especialmente preferente del 1 al 4 % en peso, en particular del 1 al 3 % en peso.
- Un porcentaje mayor del componente (a3) repercute de manera ventajosa en cuanto a la estructura de poro y en particular en cuanto a las propiedades mecánicas y el comportamiento de aislamiento térmico.
- 15 No obstante, un aumento del porcentaje del componente (a3), debido a su alta reactividad, lleva a un deterioro potencial de la homogeneidad de la estructura y propiedades del material. Antes de que sea posible un mezclado homogéneo, pueden formarse zonas endurecidas en el material, lo que lleva a un deterioro en las propiedades.
- En este contexto, ha resultado ventajoso usar el componente (a3) en una cantidad de por lo menos el 0,1 % en peso, preferentemente por lo menos el 1 % en peso, en particular por lo menos el 2 % en peso, con respecto al peso total de componentes (a1) a (a3). También ha resultado ventajoso usar el componente (a3) en una cantidad de como máximo el 5 % en peso, en particular como máximo el 4 % en peso, de manera especialmente preferente como máximo del 3 % en peso, en cada caso con respecto al peso total de los componentes (a1) a (a3).
- 20
- En el contexto de la presente invención, por el término "polialquilenpropilamina" se entenderán aminas alifáticas que contienen por lo menos 3 grupos amino reactivos, es decir, grupos amino primario o secundarios y que presentan un peso molecular ponderado medio (Mw) de por lo menos 500 g/mol.
- 25
- El peso molecular de la polialquilenpoliaminas que se tiene en cuenta puede variar en un amplio intervalo, en particular de 500 g/mol a 3.000.000 g/mol. Preferentemente, las polialquilenpoliaminas preferidas como componente (a3) presentan un peso molecular ponderado medio (Mw) de 500 g/mol a 750.000 g/mol, preferentemente de 800 g/mol a 500.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 1000 g/mol a 400.000 g/mol.
- 30 Como polialquilenpoliaminas se prefieren especialmente polietileniminas. En el contexto de la presente invención, por polietileniminas se entienden tanto oligómeros como homo- y copolímeros que presentan la agrupación -CH₂-CH₂-NH- y contienen por lo menos 3 grupos amino y presentan un peso molecular ponderado medio (Mw) de por lo menos 500 g/mol.
- 35 Preferentemente, las polietilenimidias que especialmente preferidas como componente (a3) están construidas preferentemente por unidades que se seleccionan de unidades de etilenimina terminales de estructura -(CH₂-CH₂-NH₂-), las unidades de trietilenimina lineales de estructura -(CH₂-CH₂-NH)- y unidades de etilenimina ramificada de estructura N-(CH₂CH₂)₃-
- De manera muy especialmente preferente, el componente (a3) consiste en por lo menos una polietilenimina. El peso molecular de las polietileniminas que se tienen en cuenta puede variar en un amplio intervalo, en particular de 500 g/mol a 3.000.000 g/mol. Preferentemente, las polietileniminas especialmente preferidas como componente (a3) presentan un peso molecular ponderado medio (Mw) de 500 g/mol a 750.000 g/mol, preferentemente de 800 g/mol a 500.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 800 g/mol a 50.000 g/mol, en particular de 1000 g/mol a 25.000 g/mol.
- 40
- En el contexto de la presente invención, el peso molecular ponderado medio de las polialquilenpoliaminas se determina por medio de barrido luminoso estático, a los que se refieren todos los pesos moleculares de las polialquilenpoliaminas y polietileniminas citadas en el contexto de la invención. En este sentido, se determina en primer lugar el incremento de índice de refracción dn/dc mediante refractometría diferencial. La medición mediante barrido luminoso estático tiene lugar en un disolvente termodinámicamente adecuado. El experto en la materia selecciona además la concentración de la polialquilenpoliamina en el disolvente de manera que exista una disolución diluida. La evaluación del peso molecular tiene lugar mediante una representación de Zimm.
- 45
- El uso de polietileniminas con un peso molecular alto o una alta viscosidad lleva generalmente a geles porosos con propiedades especialmente buenas, en particular con respecto a la porosidad, conductividad térmica y resistencia. El uso de polietileniminas con un peso molecular bajo o con una baja viscosidad lleva generalmente a una realización especialmente sencilla del procedimiento de preparación con propiedades suficientemente buenas, en particular con respecto a la porosidad, conductividad térmica y resistencia.
- 50
- 55

La viscosidad de las polietileniminas se encuentra generalmente en el intervalo de 100 a 300.000 mPa.s, preferentemente en el intervalo de 500 a 250.000 mPa.s, en particular de 1000 a 200.000 mPa.s, determinado de acuerdo con la norma DIN EN ISO 2555 (viscosímetro del tipo RVT, de la empresa Brookfield, 20 °C, 20 rpm).

5 Las polietileniminas pueden obtenerse, por ejemplo, según los procedimientos en Ullmann Electronic Release en la entrada "aziridinas" o de acuerdo con el documento WO-A 94/12560.

10 Los homopolímeros de etilenimina y los oligómeros a base de etilenimina generalmente pueden obtenerse mediante la polimerización de etilenimina (aziridina) en disolución acuosa u orgánica en presencia de compuestos de eliminación de ácido, ácidos o ácidos de Lewis. Dichos homopolímeros son polímeros lineales o preferentemente ramificados. Estos últimos presentan por regla general grupos amino primario, secundario y terciario en una relación de, por ejemplo, aproximadamente 1:1:0,7. La distribución de los grupos amino se determina por medio de espectroscopía de RMN de ¹³C.

15 Siempre que cuando como polietilenimina se utilicen copolímeros, se prefieren comonómeros que presenten por lo menos dos funciones amino. Como comonómeros adecuados se mencionan alquilendiaminas con 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquileo, prefiriéndose etilendiamina y propilendiamina. Además son monómeros adecuados dietilendiamina, trietilendiamina, tetraetilendiamina, dipropilendiamina, tripropilendiamina, dihexametildiamina, aminopropilendiamina y bis-aminopropilendiamina.

Sin embargo, como polietileniminas se usan preferentemente aquellas que se forman esencialmente por etilenimina, especialmente homopolímeros de etilenimina.

20 Las polialquilenpoliaminas se usan preferentemente en forma libre de agua, significando libre de agua que el contenido en agua es del 0 a 1,5 % en peso según la norma DIN 53715 de acuerdo con Karl Fischer, preferentemente del 0 al 1 % en peso, de manera especialmente preferente del 0 al 0,5 % en peso. El agua en mayores cantidades lleva con frecuencia a la espumación y a un deterioro en la estructura de poro.

Sin embargo, en principio es posible usar disoluciones acuosas concentradas de las polialquilenpoliaminas, lo que tiene una ventaja de procedimiento especialmente cuando se usan aquellas con un peso molecular muy alto.

25 En una forma de realización particularmente preferida, la polietileniminas son altamente ramificadas. En el contexto de esta invención, por polietileniminas altamente ramificadas se entienden macromoléculas no reticuladas con grupos -NH-, que son inhomogéneas con respecto a su estructura, especialmente con respecto a la longitud y secuencia de las secciones entre puntos de ramificación. Pueden formarse de manera análoga a los dendrímeros procediendo de una molécula central, pero con diferente longitud de cadena de las ramificaciones. Como alternativa
30 presentan una estructura lineal con grupos laterales funcionales, o también, como una combinación de los dos extremos, presentan partes de molécula lineales y ramificadas.

35 El grado de ramificación (*degree of branching* DB) se define como $DB = (T+Z)/(T+Z+L)$ donde T es el número de unidades monoméricas terminales, Z es el número de unidades monoméricas ramificadas y L es el número de unidades monoméricas lineales y normalmente se indican en %. Estos números se determinan por medio de espectros de resonancia magnética nuclear de ¹³C como grupos amino primario (da T), terciario (da Z) y secundario (da L). Para la definición del grado de ramificación, véase también H. Frey y otros, Acta Polym. 1997, 48, 30.

El grado de ramificación DB de las polietileniminas altamente ramificadas especialmente preferidas es del 40 al 100 %, preferentemente del 50 al 80 % y especialmente del 55 al 70 %.

Polietileniminas adecuadas se encuentran comercialmente disponibles, por ejemplo, como Lupasol® de BASF.

40 Procedimiento para preparar geles porosos

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

- 45 (a) proporcionar el componente (a1) y por separado, los componentes (a2) y (a3) en cada caso en un disolvente (C);
(b) hacer reaccionar los componentes (a1) a (a3) en presencia del disolvente (C) dando un gel;
(c) secar el gel obtenido en la etapa anterior, preferentemente convirtiendo el líquido contenido en el gel al estado gaseoso a una temperatura y una presión por debajo de la temperatura crítica y la presión crítica del líquido contenido en el gel.

50 De acuerdo con una forma de realización preferida, se proporciona el componente (a1) en un primer recipiente, y los componentes (a2) y (a3) en un segundo recipiente, en cada caso en un disolvente (C) y por último se combinan al inicio de la etapa (b). El procedimiento de acuerdo con la invención, comprende con consecuencia preferentemente las siguientes etapas:

- (a-1) proporcionar el componente (a1) y, por separado de los mismos, los componentes (a2) y (a3), en cada caso en un disolvente (C), mezclándose los componentes (a2) y (a3) preferentemente por adelantado,
(a-2) proporcionar un precursor de gel (A) que comprende los componentes (a1) a (a3) en un disolvente (C)

combinando los componentes provistos en la etapa (a-1);
 (b) convertir el precursor de gel (A) en presencia del disolvente (C) dando un gel;
 (c) secar el gel obtenido en la etapa anterior, preferentemente convirtiendo el líquido presente en el gel a estado gaseoso a una temperatura y presión por debajo de la temperatura crítica y la presión crítica del líquido contenido en el gel.

Etapa (a)

De acuerdo con la invención, en la etapa (a), tiene lugar la provisión del componente (a1) por separado de los componentes (a2) y (a3), en cada caso en un disolvente (C). El precursor de gel (A) se obtiene mediante el mezclado de los componentes (a1) a (a3). El precursor de gel (A) contiene por lo tanto los componentes (a1) a (a3) descritos anteriormente con gel poroso en las proporciones descritas anteriormente.

Los componentes (a1) y (a2) se encuentran en el precursor de gel (A) en forma monomérica o se han convertido anteriormente mediante reacción parcial o no equimolar de isocianato y grupos amino a un prepolímero que forma el precursor de gel (A), opcionalmente con componentes adicionales (a1) a (a3). El precursor de gel (A) por lo tanto es gelificable, es decir, puede convertirse en un gel mediante reticulación. Las proporciones de los componentes (a1) a (a3) en el gel poroso, en el que están presentes en forma polimérica, corresponden a las proporciones de componentes (a1) a (a3) en el precursor de gel (A) en el cual están presentes en una forma no convertida aún.

La viscosidad del componente (a1) usado puede variar dentro de un amplio intervalo. El componente (a1) usado en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferentemente una viscosidad de 100 a 3000 mPa.s, más preferentemente de 200 a 2500 mPa.s.

El término precursor de gel (A) caracteriza la mezcla gelificable de componentes (a1) a (a3). El precursor de gel (A) se convierte a continuación en la etapa (b), en presencia del disolvente (C), dando un gel, un polímero reticulado.

En la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención, se proporciona por lo tanto una mezcla que comprende el precursor de gel (A) en un diluyente líquido. En el contexto de la presente invención, el término disolvente (C) comprende diluyentes líquidos, es decir, ambos disolventes en el sentido más estrecho y dispersantes. La mezcla puede ser en particular una solución real, una disolución coloidal o una dispersión, por ejemplo, una emulsión o suspensión. La mezcla es preferentemente una solución real. El disolvente (C) es un compuesto que es líquido en las condiciones de la etapa (a), preferentemente un disolvente orgánico.

Saben los expertos que las aminas aromáticas, en particular diaminas, se generan cuando se hacen reaccionar isocianatos aromáticos, en particular diisocianatos, con agua. En consecuencia, es posible, en lugar de las aminas aromáticas polifuncionales, usar isocianatos polifuncionales aromáticos correspondientes y una cantidad equivalente de agua como componente (a2), de modo que la cantidad deseada de amina aromática polifuncional se forma *in situ* o en una reacción preliminar. En el caso de un exceso de componente (a1) y adición simultánea de agua, el componente (a1) puede convertirse *in situ* parcialmente al componente (a2), que entonces reacciona inmediatamente con el componente restante (a1) con la formación de enlaces de urea.

Sin embargo, la amina polifuncional no se genera en el disolvente (C) en presencia del componente (a1) a partir del componente (a2), sino que se añaden por separado como componente (a2). En consecuencia, la mezcla proporcionada en la etapa (a) preferentemente no contiene nada de agua.

Como disolventes (C) se tienen en cuenta en principio un compuesto o una mezcla de una pluralidad de compuestos, siendo líquido el disolvente (C) en las condiciones de presión y temperatura en las que se proporciona la mezcla en la etapa (a) condiciones de disolución para control. La composición del disolvente (C) se selecciona de manera que puede disolver o dispersar el precursor de gel orgánico, preferentemente disolviéndolo. Los disolventes preferidos (C) son aquellos que son un disolvente para el precursor de gel orgánico (A), es decir, aquellos que disuelven el precursor de gel orgánico (A) completamente en condiciones de reacción.

El producto de reacción de la etapa (b) es un gel, es decir, una red química viscoelástica que se hincha por el disolvente (C). Un disolvente (C) que es un buen agente de hinchamiento para la red formada en la etapa (b) generalmente lleva a una red con poros finos y diámetro de poro medio pequeño, mientras que un disolvente (C) que es un agente de hinchamiento pobre para el gel que resulta de la etapa (b) lleva generalmente a una red de poro grueso con un diámetro de poro medio grande.

La elección del disolvente (C) influye por lo tanto en la distribución de tamaño de poro deseada y la porosidad deseada. La elección del disolvente (C) tiene lugar en general adicionalmente de manera que no se produce en gran medida una precipitación o floculación mediante la formación de un producto de reacción precipitado, durante o después de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención.

En el caso la elección de un disolvente adecuado (C), el porcentaje del producto de reacción precipitado normalmente es menor del 1 % en peso con respecto al peso total de la mezcla. La cantidad de producto precipitado formado en un disolvente particular (C) puede determinarse por gravimetría filtrando la mezcla de reacción a través de un filtro adecuado antes del punto de gelificación.

- 5 Como disolventes (C) se tienen en cuenta los disolventes conocidos del estado de la técnica para polímeros a base de isocianato. Disolventes preferidos son aquellos que son un disolvente para todos los componentes, (a1) a (a3), es decir, aquellos que disuelven los componentes (a1) a (a3) sustancialmente de manera completa en las condiciones de reacción, de manera que el contenido del precursor de gel orgánico (A) en la mezcla general proporcionada en la etapa (a) incluyendo el disolvente (C) preferentemente asciende por lo menos al 5 % en peso. El disolvente (C) preferentemente es inerte, es decir, no reactivo, con respecto al componente (a1).
- 10 Como disolventes (C) se tienen en cuenta, por ejemplo, cetonas, aldehídos, alcanos de alquilo, amidas tales como formamida, y N-metilpirrolidona, sulfóxidos tales como dimetilsulfóxido, hidrocarburos halogenados alifáticos y cicloalifáticos, compuestos aromáticos halogenados y éteres fluorados. Así mismo, se tienen en cuenta mezclas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente.
- Además se tienen en cuenta como disolventes (C) acetales, en particular dietoximetano, dimetoximetano y 1,3-dioxolano.
- 15 Los dialquil éteres y éteres cíclicos son así mismo adecuados como disolvente (C). Dialquil éteres preferidos son especialmente aquellos que tienen de 2 a 6 átomos de carbono, especialmente metiletil éter, dietil éter, metilpropil éter, metilisopropil éter, propiletil éter, etilisopropil éter, dipropil éter, propilisopropil éter, diisopropil éter, metilbutil éter, metil-isobutil éter, metil-t-butil éter, etil-n-butil éter, etil-isobutil éter y etil-t-butil éter. Los éteres cíclicos preferidos son especialmente tetrahydrofurano, dioxano y tetrahydropirano.
- Cetonas y aldehídos con grupos alquilo con hasta 3 átomos de carbono por sustituyente se prefieren como disolvente (C).
- 20 En muchos casos, los disolventes particularmente adecuados (C) resultan usando dos o más compuestos que pueden mezclarse completamente entre sí y se seleccionan de los disolventes mencionados anteriormente en forma de una mezcla.
- De acuerdo con la invención, en la etapa (a), los componentes (a1) por un lado, y (a2) y (a3) por otro lado, proporcionan de forma separada.
- 25 Los grupos amino primario del componente (a3) se encuentran preferentemente presentes en forma protegida al inicio de la etapa (b). De manera especialmente preferente, los grupos amino primario del componente (a3) se encuentran protegidos antes de la realización de la etapa (b). De manera muy especialmente preferente, el componente (a3) se proporciona en la etapa (a), encontrándose los grupos amino primario en forma protegida, especialmente mediante disolución en un medio para proteger grupos amino primario, que es al mismo tiempo el disolvente (C).
- 30 Por grupos amino primario presentes en forma protegida ha de entenderse que los grupos amino primario esencialmente no están presentes en forma libre como $-NH_2$. Los grupos amino primario presentes en forma protegida del componente (a3) presentan una reactividad reducida hacia isocianatos. Preferentemente, los grupos amino primario se encuentran en forma protegida mediante unión reversible a por lo menos un grupo funcional adicional o por lo menos a una molécula adicional (denominados grupos protectores).
- 35 Por unión reversible se entiende que los grupos funcionales correspondientes o moléculas de (grupos protectores) si bien reducen la reactividad de los grupos amino primario hacia isocianatos, en cambio no suprimen completamente la reacción, escindiéndose de manera controlada o bien antes de la reacción de grupos amino primario con grupos isocianato o bien, esto es lo preferido, se vuelven a formar grupos amino primario reactivos en el transcurso de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, lo que lleva a una velocidad de reacción reducida entre grupos amino primario y grupos isocianato. Dicha nueva formación puede tener lugar, por ejemplo, en el contexto de un equilibrio entre forma protegida y forma libre reactiva.
- 40 De manera especialmente preferente, los grupos amino primario del componente (a3) se encuentran en la etapa (b) en la forma de una cetimina y/o de una aldimina. De manera muy especialmente preferente la provisión del componente (a3) de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención tiene lugar en forma de una cetimina y/o aldimina.
- 45 Por ello se entiende que los grupos amino primario el componente (a3), al menos en parte, preferentemente todos, se encuentran en forma de un grupo cetimina y/o aldimina. La cetimina y/o aldimina pueden obtenerse especialmente usando una cetona y/o aldehído como disolvente (C).
- 50 Aldiminas adecuadas o cetiminas se derivan de diaminas o aminas polifuncionales con grupos amino primario y aldehídos o cetonas y pueden obtenerse a partir de estas sustancias de manera en sí conocida, por ejemplo, calentando en un disolvente orgánico inerte, opcionalmente con la eliminación del agua que se forma, y opcionalmente de manera catalizada, por ejemplo, por medio de un ácido, pero preferentemente mediante la reacción en un exceso de cetona y/o aldehído como disolvente. Las aldiminas o cetiminas también pueden comprender además grupos funcionales adicionales que son reactivos hacia isocianato, por ejemplo, grupos hidroxilo o imino.
- 55

Además se tienen en cuenta cetiminas o aldiminas que, aparte de los grupos amino primario protegidos, también contienen grupos amino secundario libres, por ejemplo, la dicetimina de dietilentriamina con metil-isobutil-cetona.

5 Siempre que el grupo protector se desprende antes o durante la realización de la etapa (b) mediante la adición de un agente de desprendimiento, el grupo protector en el caso de las aldiminas y cetiminas puede desprenderse especialmente agregando agua como agente de desprendimiento.

Sin embargo, las aldiminas y/o cetiminas preferentemente se hacen reaccionar sin adición previa de un agente de desprendimiento en una reacción ralentizada con isocianatos en la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención. En este caso, se aprovecha preferentemente un equilibrio entre los grupos amino primario libres y protegidos en el disolvente (C).

10 Los productos de reacción entre aldiminas y/o cetiminas polifuncionales y poliisocianatos en principio son químicamente idénticas o sustancialmente idénticas a aquellas de una reacción directa de grupos amino y grupos isocianato. No obstante, la reducción en el régimen de reacción de grupos amino alifáticos primarios y grupos isocianato tiene una influencia positiva especialmente en la estructura de poro del gel que da como resultado la etapa (b).

15 Preferentemente, los grupos protectores que reaccionan reversiblemente con aminas primarias preferentemente son líquidos en condiciones experimentales. Los grupos protectores preferentemente se usan en forma de un disolvente (c) que es reactivo hacia los grupos amino primario.

20 De manera muy especialmente preferente, en la etapa (a), el componente (a3) se proporciona disuelto en una cetona y/o aldehído como el disolvente (C) junto con el componente (a2) y combinado con el componente (a1) en la etapa (b).

25 Aldehídos o cetonas que pueden usarse para preparar las aldiminas o cetiminas son especialmente aquellos que corresponden a la fórmula general $R^2-(CO)-R^1$, en la que R^1 y R^2 son hidrógeno o grupos alquilo con 1, 2, 3 o 4 átomos de carbono. Aldehídos o cetonas adecuados son especialmente acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, valeraldehído, isopentaldehído, 2-metilpentaldehído, 2-etilhexaldehído, acroleína, metacroleína, crotonaldehído, furural, dímero de acroleína, dímero de metacroleína, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 6-metil-3-ciclohexenaldehído, cianacetaldehído, éster etílico del ácido glioxílico, benzaldehído, acetona, metil-isobutil-cetona, dietil-cetona, metil-etil-cetona, metil-n-butil-cetona, etil-isorpopil-cetona, 2-acetilfurano, 2-metoxi-4-metilpentan-2-ona, ciclohexanona y acetofenona. Los aldehídos y cetonas mencionados anteriormente también pueden usarse en la forma de mezclas.

30 En principio, es posible preparar una aldimina o cetimina previamente en forma pura así como proporcionar la misma a continuación como una disolución en un disolvente (C). Preferentemente, los aldehídos y/o cetonas mencionados anteriormente en el procedimiento de acuerdo con la invención se usan, sin embargo, como disolvente (C), teniendo lugar la formación de la aldimina o cetimina al disolverse el componente (a2).

35 Es deseable que el aldehído o la cetona tengan un punto de ebullición por debajo de aproximadamente 180 °C, de manera que puedan escaparse fácilmente del polímero durante la etapa de fraguado.

Preferentemente, los componentes (a1) por un lado y los componentes (a2) y (a3) por otro lado, se disuelven por separado uno del otro en un disolvente (C), especialmente en un aldehído y/o cetona.

40 Disolventes (C) adecuados son especialmente aquellos aldehídos y/o cetonas en los que los componentes (a1) a (a3) tienen suficiente solubilidad y en los que mediante reacción con los grupos amino primario del componente (a2) se forma una aldimina y/o cetimina, preferentemente a temperatura ambiente.

En principio, los componentes (a1), (a2) y (a3) pueden disolverse en diferentes disolventes (c1) y (c2), siempre que los disolventes sean completamente miscibles entre sí y los componentes (a1) a (a3) tenga cada uno suficiente solubilidad en la mezcla de disolvente.

45 Para obtener en la etapa (b), un gel suficientemente estable que no se contraiga mucho en el transcurso del secado en la etapa (c), el porcentaje del precursor de gel (A) en la mezcla total proporcionada en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención generalmente no deberá ascender a menos del 5 % en peso. Preferentemente, el porcentaje del precursor de gel (A) en la mezcla total proporcionada en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención incluyendo el disolvente (C) asciende preferentemente a por lo menos el 8 % en peso, más preferentemente por lo menos el 10 % en peso, especialmente por lo menos el 12 % en peso.

50 Por otro lado, la concentración de los componentes en la mezcla proporcionada no deberá seleccionarse demasiado alta, dado que de lo contrario no se obtiene un gel poroso con propiedades favorables. En general, el porcentaje del precursor de gel (A) en la mezcla total proporcionada en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención asciende como máximo al 40 % en peso. El porcentaje del precursor de gel (A) en la mezcla total proporcionada en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención incluyendo el disolvente (C) asciende preferentemente como máximo al 30 % en peso, más preferentemente como máximo el 20 % en peso, especialmente como máximo

55

el 15 % en peso.

Opcionalmente, la mezcla proporcionada en la etapa (a) contiene, como componente adicional (B), también por lo menos un catalizador (b1). Preferentemente, la reacción del precursor de gel (A) se realiza sin embargo sin la presencia de un catalizador.

- 5 Siempre que se utilice un catalizador (b1), normalmente se usan catalizadores de trimerización, que catalizan la formación de isocianuratos. Como tales catalizadores de trimerización usado pueden usarse, por ejemplo, catalizadores ampliamente conocidos por el experto, por ejemplo, los expuestos a continuación.

10 Siempre que se utilicen catalizadores de trimerización como componente (b1), son adecuados catalizadores conocidos tales como hidróxidos de amonio cuaternario, hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, alcóxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos y carboxilatos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, por ejemplo, acetato de potasio y 2-etilhexanoato de potasio, aminas terciarias particulares y carboxilatos metálicos no básicos, por ejemplo, octoato de plomo y derivados de triazina, especialmente derivados de triazina simétricos. Los derivados de triazina son particularmente adecuados como catalizadores de trimerización.

15 Los componentes (a1) a (a3) se usan preferentemente de modo que el precursor (A) contiene del 30 al 90 % en peso del componente (a1) del 9,99 al 65 % en peso del componente (a2) y del 0,01 al 5 % en peso del componente (a3).

20 El precursor de (A) contiene preferentemente del 38 al 80 % en peso del componente (a1), del 19 al 58 % en peso del componente (a2) y del 1 al 4 % en peso del componente (a3). El precursor de gel (A) contiene de manera especialmente preferente del 40 al 70 % en peso del componente (a1), del 28 al 57 % en peso del componente (a2) y del 1 al 3 % en peso del componente (a3).

25 La mezcla proporcionada en la etapa (a) también puede contener agentes auxiliares conocidos por el experto como constituyentes adicionales (B). Se mencionan como ejemplos sustancias tensioactivas, retardadores de la llama, agentes de nucleación, estabilizadores de oxidación, agentes auxiliares de lubricación y desmoldeo, tintes y pigmentos, estabilizadores, por ejemplo contra hidrólisis, luz, calor o decoloración, materiales de relleno inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y biocidas.

Datos más detallados de los agentes auxiliares y aditivos mencionados anteriormente pueden tomarse de la bibliografía técnica, por ejemplo, de *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed., Hanser Publishers, Múnich, 2001.

30 La provisión de la mezcla de acuerdo con la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar de manera habitual. Para ello se usa preferentemente un agitador u otro aparato de mezclado para lograr un buen mezclado. Las otras condiciones de mezclado por regla general no son críticas; por ejemplo, es posible mezclar a de 0 a 100 °C y de 0,01 a 1 MPa (absoluto), especialmente, por ejemplo, a temperatura ambiente y presión atmosférica.

35 La mezcla proporcionada en la etapa (a) también puede denominarse sol. A este respecto, por un sol se entenderá una disolución coloidal en la que el precursor de gel orgánico (A) se distribuye finamente en un disolvente como medio de dispersión, o una verdadera disolución del precursor de gel orgánico (A) en un disolvente.

Etapa (b)

40 De acuerdo con la invención, en la etapa (b), tiene lugar la reacción de los componentes (a1) a (a3) en presencia del disolvente (C) dando un gel. En la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el precursor de gel orgánico (A) por lo tanto se convierte en un gel en una reacción de gelificación. La reacción de gelificación es una reacción de poliadición, especialmente una poliadición de grupos isocianato y grupos amino.

Por un gel se entenderá un sistema reticulado a base de un polímero que está presente en contacto con un líquido (solvogel o liogel así llamado, o con agua como líquido: acuagel o hidrogel). A este respecto, la fase polimérica forma una red espacial continua.

45 En el contexto de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el gel se genera habitualmente mediante reposo, por ejemplo, simplemente dejando el recipiente, recipiente de reacción o reactor en el que se encuentra la mezcla (denominado de aquí en adelante dispositivo de gelificación). Durante la gelificación/formación de gel, la mezcla preferentemente no se agita o mezcla debido a que puede impedir la formación de gel. Ha resultado ventajoso cubrir la mezcla durante la gelificación o cerrar el dispositivo de gelificación.

50 La duración de la gelificación varía de acuerdo con el tipo y la cantidad de componentes usados y la temperatura y pueden ser varios días. Normalmente asciende a de 1 minuto a 10 días, preferentemente menos de 1 día, especialmente de 5 minutos a 12 horas, más preferentemente como máximo 1 hora, especialmente de 5 minutos a 1 hora.

La gelificación puede tener lugar a este respecto sin aporte de calor a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente, especialmente de 15 a 25 °C, o una temperatura elevada en relación con la temperatura ambiente que es de 20 °C o más, especialmente de 25 °C a 80 °C. Normalmente, una temperatura de gelificación superior acorta la duración de gelificación. Sin embargo, una temperatura de gelificación superior no es ventajosa en todos los casos, dado que una temperatura de gelificación elevada puede llevar a geles con propiedades mecánicas inadecuadas. Se da preferencia a la formación de gelificación a una temperatura en la región de temperatura ambiente, especialmente de 15 °C a 25 °C.

La presión en el transcurso de la gelificación puede variar dentro de un amplio intervalo y generalmente no es crítica. Por ejemplo, puede ser de 0,01 MPa a 1 MPa, preferentemente de 0,05 MPa a 0,8 MPa y especialmente de 0,09 a 0,5 MPa (en cada caso absoluto). En particular, es posible permitir que las mezclas acuosas gelifiquen a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Durante la gelificación, la mezcla se solidifica dando un gel más o menos dimensionalmente estable. La formación de gel por lo tanto puede reconocerse en una forma simple por el contenido del dispositivo de gelificación sin moverse más cuando el dispositivo de gelificación o un recipiente con una muestra que se ha tomado, se inclina lentamente. Además, durante la gelificación las propiedades acústicas de la mezcla varían, la mezcla gelificada da un sonido de zumbido diferente al golpear la pared exterior que la mezcla aún no gelificada (denominado el gel con sonido).

En una forma de realización preferida, el gel obtenido en la gelificación en la etapa (b), antes de la realización de la etapa (C), se somete a un denominado envejecimiento, en el que se completa la formación del gel. Se efectúa el envejecimiento especialmente exponiendo el gel a una temperatura superior que en la gelificación precedente durante cierto tiempo. Con este fin pueden usarse, por ejemplo, un baño de calentamiento o una estufa, o el dispositivo o el entorno en el que el gel está presente pueden calentarse de manera adecuada.

La temperatura en el transcurso del envejecimiento puede variar dentro de un amplio intervalo y no es crítica por sí misma. En general, el envejecimiento se efectúa a temperaturas de 30 °C a 150 °C, preferentemente de 40 °C a 100 °C. La temperatura de envejecimiento deberá estar en el intervalo de 10 °C a 100 °C, especialmente de 0 °C a 80 °C, por encima de la temperatura de gelificación. Cuando se ha efectuado la gelificación a temperatura ambiente, es posible efectuar el envejecimiento especialmente a temperaturas de 40 °C a 80 °C, preferentemente a aproximadamente 60 °C. La presión en el transcurso de envejecimiento no es crítica y normalmente es de 0,09 a 0,5 MPa (absoluto).

La duración del envejecimiento depende del tipo de gel y puede ser de algunos minutos, pero también puede durar mucho tiempo. La duración del envejecimiento, por ejemplo, puede ser de hasta 30 días. Normalmente, la duración del envejecimiento es de 10 minutos a 12 horas, preferentemente de 20 minutos a 6 horas y más preferentemente de 30 minutos a 5 horas.

De acuerdo con el tipo y la composición, el gel puede contraerse ligeramente durante el envejecimiento y desprenderse de la pared del dispositivo de gelificación. Ventajosamente, el gel se cubre durante el envejecimiento, o se cierra el dispositivo de gelificación en el que se encuentra el gel.

Etapa (c)

De acuerdo con la invención, en la etapa (c), el gel obtenido en la etapa previa se seca, preferentemente convirtiendo el líquido presente en el gel al estado gaseoso a una temperatura y una presión por debajo de la temperatura crítica y la presión crítica del líquido presente en el gel para obtener un xerogel. Se entiende que el secado significa la eliminación de la fase fluida del gel.

Como una alternativa, es así mismo posible secar el gel en condiciones supercríticas para obtener un aerogel, especialmente intercambiando el disolvente por una fase fluida adecuada, especialmente dióxido de carbono, que a continuación se elimina en condiciones supercríticas.

Preferentemente, el secado del gel obtenido tiene lugar convirtiendo el disolvente (C) al estado gaseoso a una temperatura y a una presión por debajo de la temperatura crítica y la presión crítica del disolvente (C). En consecuencia, preferentemente, el secado tiene lugar eliminando el disolvente (C) que se encontraba en la reacción sin intercambio previo por un disolvente adicional.

En consecuencia, después de la etapa (b), el gel preferentemente no se pone en contacto con un líquido orgánico con el fin de intercambiar el disolvente (c) presente en el gel, especialmente en los poros del gel, por este líquido orgánico. Esto es válido independientemente de si el gel se envejece o no. Cuando se omite un intercambio de disolventes, el procedimiento puede llevarse a cabo en una forma particularmente sencilla y no costosa. Cuando, sin embargo, se realiza un intercambio de disolvente, se prefiere intercambiar el disolvente (C) por un disolvente no polar, especialmente por hidrocarburos tales como pentano.

Para el secado mediante conversión del líquido presente en el gel, preferentemente el disolvente (c), al estado gaseoso, los métodos útiles en principio son vaporización y evaporación, pero sin sublimación. El secado por

5 vaporización o evaporación incluye especialmente el secado a presión atmosférica, secado a presión reducida, secado a temperatura ambiente y secado a temperatura elevada, pero no secado por congelación. De acuerdo con la invención, el secado se efectúa a una presión y una temperatura que está por debajo de la presión crítica y por debajo de la temperatura crítica del líquido presente en el gel. En la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención, se seca por lo tanto el gel que contiene disolvente generando como producto de procedimiento el xerogel orgánico.

10 Para secar el gel, el dispositivo de gelificación normalmente se abre y el gel se mantiene en las condiciones de presión y temperatura establecidas hasta que se ha retirado la fase fluida por conversión al estado gaseoso, es decir, la fase líquida se vaporiza o evapora. Con el fin de acelerar la vaporización, frecuentemente es ventajoso retirar el gel del recipiente. De esta manera, la interfase gel/aire ambiente sobre la que tiene lugar la vaporización y/o evaporación se amplía. Por ejemplo, el gel puede colocarse en forma plana o en un tamiz para secado. Los procedimientos de secado útiles también son procedimientos de secado con los que están familiarizados los expertos, tales como secado por convección, el secado con microondas, estufas de secado a vacío o combinaciones de estos procedimientos.

15 El gel puede secarse con aire o, si es sensible al oxígeno, también con otros gases tales como gases de nitrógeno o nobles, y es posible con este fin opcionalmente usar una estufa de secado u otros dispositivos adecuados en los que la presión, la temperatura y el contenido en disolventes del ambiente pueden controlarse.

20 Las condiciones de temperatura y presión que se seleccionarán durante el secado dependen de factores que incluyen la naturaleza del líquido presente en el gel. El secado se efectúa preferentemente a una presión que está por debajo de la presión crítica p_{crit} del líquido presente en el gel, preferentemente el disolvente (C) y a una temperatura que está por debajo de la temperatura crítica T_{crit} , la fase líquida ya no puede licuarse aún en el caso de aplicación de presiones ultra altas.

25 Si se usa acetona como disolvente, se efectúa el secado a temperaturas de 0 °C a 150 °C, preferentemente de 10 °C a 100 °C y más preferentemente de 15 °C a 80 °C y a presiones de alto vacío, por ejemplo de 10^{-7} MPa, a 0,5 MPa, preferentemente de 10^{-4} MPa a 0,3 MPa y especialmente de 10^{-3} MPa a aproximadamente 0,1 MPa (absoluto). Por ejemplo, el secado se puede efectuar a presión atmosférica y de 0 °C a 80 °C, especialmente a temperatura ambiente. Se prefiere especialmente secar el gel en la etapa (d) a una presión de 0,05 a 0,2 MPa (absoluto) y a una temperatura de 0 a 100 °C.

30 Otros líquidos presentes en el gel, especialmente otros disolventes (c) diferentes a acetona, requieren ajustes a las condiciones de secado (presión, temperatura, tiempo) que pueden determinarse por el experto mediante pruebas sencillas.

35 El secado puede acelerarse o completarse aplicando un vacío. Con el fin de mejorar más la acción de secado, este secado a vacío puede realizarse a una temperatura superior que el secado a presión habitual. Por ejemplo, la mayor parte del disolvente (C) puede eliminarse en primer lugar a temperatura ambiente y presión atmosférica en el plazo de 30 minutos a 3 horas y entonces el gel puede secarse de 40 a 80 °C a una presión reducida de 10^{-4} a 0,01 MPa, especialmente de 5×10^{-4} a 3×10^{-3} MPa, en el plazo de 10 min a 6 horas. Se apreciará que también son posibles tiempos de secado más largos, por ejemplo de 1 a 5 días. Sin embargo, con frecuencia se prefieren tiempos de secado de menos de 12 horas.

40 En lugar del secado por etapas, la presión también puede disminuirse de manera continua, por ejemplo, de manera lineal o exponencial, durante el secado o la temperatura puede incrementarse de dicha manera, es decir, de acuerdo con un programa de presión o temperatura. Por su naturaleza, cuanto más rápido se seca el gel, menor es el contenido en humedad del aire. Lo mismo es válido para otras fases líquidas diferentes al agua y otros gases diferentes del aire.

45 Las condiciones de secado preferidas no solamente dependen del disolvente sino también de la naturaleza del gel, especialmente la estabilidad de la red en relación con las fuerzas capilares que actúan en el transcurso del secado.

En el transcurso del secado en la etapa (d), la fase fluida se elimina generalmente por completo o por debajo del contenido residual del 0,01 a 1 % en peso con respecto al gel poroso obtenido.

Propiedades de los geles y uso

50 Los geles porosos que pueden obtenerse con el procedimiento de acuerdo con la invención presentan preferentemente un diámetro de poro medio promedio en volumen de como máximo 5 μm . El diámetro de poro medio promedio en volumen de los xerogeles que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención asciende preferentemente a de 200 nm a 5 μm

55 El diámetro de poro medio ponderado en volumen particularmente preferido de los geles porosos que pueden obtenerse por el procedimiento de acuerdo con la invención asciende como máximo a 5 μm , especialmente como máximo a 3,5 μm , más preferentemente como máximo a 2,5 μm .

En general, el diámetro de poro medio ponderado en volumen es de por lo menos 10 nm, preferentemente por lo menos 50 nm. En muchos casos el diámetro de poro medio ponderado en volumen asciende al menos a 100 nm, especialmente por lo menos a 200 nm. Los geles porosos que pueden obtenerse por el procedimiento de acuerdo con la invención tienen preferentemente una porosidad de por lo menos el 70 % en volumen, especialmente del 70 al 99 % en volumen, más preferentemente por lo menos 80 % en volumen, todavía más preferentemente por lo menos del 85 % en volumen, especialmente del 85 al 95 % en volumen.

La densidad de los geles porosos que pueden obtenerse por el procedimiento de acuerdo con la invención normalmente asciende a de 20 a 600 g/l, preferentemente de 50 a 500 g/l y más preferentemente de 100 a 400 g/l.

El procedimiento de acuerdo con la invención da origen a un material poroso coherente y no sólo a un polvo de polímero o partículas de polímero. A este respecto, la forma espacial del gel poroso obtenido se determina por la forma del gel, que se determina a su vez por la forma del dispositivo de gelificación. Por ejemplo, un recipiente de gelificación cilíndrico normalmente origina un gel aproximadamente cilíndrico que puede secarse dando un gel poroso en forma de cilindro.

Los geles porosos de acuerdo con la invención y los geles porosos que pueden obtenerse por el procedimiento de acuerdo con la invención tienen una baja conductividad térmica, una alta porosidad y una baja densidad con una estabilidad mecánica al mismo tiempo alta. Además, los geles porosos tienen un tamaño de poro medio bajo. La combinación de las propiedades mencionadas anteriormente permite el uso como material aislante en el campo del aislamiento térmico, especialmente para aplicaciones en el sector de vacío en el que se prefiere un grosor mínimo de paneles de vacío, por ejemplo, en unidades de enfriamiento o en edificios. Por ejemplo, se prefiere el uso en paneles de aislamiento de vacío, especialmente como material de núcleo para paneles de aislamiento de vacío. También se prefiere el uso de geles porosos de acuerdo con la invención como material aislante.

Además, la conductividad térmica baja de los geles porosos de acuerdo con la invención permite aplicaciones a presiones de 10^{-4} a 0,01 MPa y especialmente de 10^{-3} MPa a 0,01 MPa. El perfil de propiedades de los geles porosos de acuerdo con la invención abre especialmente aplicaciones en las que se desean un tiempo de vida largo de los paneles de vacío y que tienen una conductividad térmica baja aún en el caso de un incremento de presión de aproximadamente 2×10^{-4} MPa por año aun después de muchos años, por ejemplo, a una presión de 0,01 MPa. Los geles porosos de acuerdo con la invención y los geles porosos que pueden obtenerse por el procedimiento de acuerdo con la invención tienen propiedades térmicas favorables por un lado y propiedades de material favorables tales como capacidad de procedimiento simple y alta estabilidad mecánica, por ejemplo, bajo brillo por otro lado.

Ejemplos

La determinación del volumen de poro en ml por g de muestra y el tamaño de poro medio de los materiales tuvo lugar por medio de porosimetría de mercurio de acuerdo con la norma DIN 66133 (1993) a temperatura ambiente. En el contexto de esta invención, el tamaño de poro medio puede ser igual al diámetro de poro medio. La determinación del diámetro de poro medio ponderado en volumen se determina por el cálculo de la distribución de tamaño de poro determinado de acuerdo con la norma mencionada anteriormente.

La porosidad en la unidad % en volumen se determinó de acuerdo con la fórmula $P = (V_i / (V_i + V_s)) * 100$ % en volumen, donde P es la porosidad, V_i es el volumen de intrusión de Hg de acuerdo con la norma DIN 66133 en ml/g y V_s es el volumen específico en ml/g de la probeta.

La densidad ρ del gel poroso en la unidad g/ml se calculó de acuerdo con la fórmula $\rho = 1 / (V_i + V_s)$. Como volumen específico se usó el valor $1/V_s = 1,38$ g/ml, que se determinó mediante picnometría de He.

La conductividad térmica λ se determinó por medio del procedimiento de alambre caliente dinámico. En el método de alambre caliente, un alambre delgado se incrusta en la muestra a analizar, que sirve al mismo tiempo como elemento de calentamiento y sensor de temperatura. Como material de alambre se usó un alambre de platino con un diámetro de 100 micrómetros y una longitud de 40 mm, que se incrustó entre dos mitades de la probeta respectiva. La estructura de medición compuesta de muestra y alambre de calentamiento se preparó en un recipiente de evacuación en el que, después de la evacuación, se ajustó la presión deseada con entrada de nitrógeno gaseoso.

Durante el experimento, el alambre se calentó con potencia constante. La temperatura ascendió a 25 °C. El desarrollo temporal del aumento de temperatura resultante del alambre caliente in situ se registró midiendo la resistencia. La conductividad térmica se determinó adaptando una disolución analítica teniendo en cuenta una resistencia de contacto térmico entre la muestra y el alambre así como pérdidas de calor axiales en el desarrollo de temperatura temporal, de acuerdo con H.-P. Ebert y otros, High Temp.-Hig. Press, 1993, 25, 391-401. La determinación de la presión de gas tuvo lugar con dos sensores de presión capacitivos con diferentes intervalos de medición (de 10^{-5} a 0,1 MPa y de 10^{-7} a 10^{-3} MPa).

Se usaron los siguientes compuestos:

a-1: MDI oligomérico (Lupranat® M50) con un contenido en NCO de 31,5 g por 100 g según la norma ASTM D-5155-96 A, una funcionalidad en el intervalo de 2,8 a 2,9 y una viscosidad de 550 mPa.s a 25 °C según la norma

DIN 53018.

a-2: diaminodifenilmetano oligomérico con una viscosidad de 2710 mPa.s a 50 °C según la norma DIN 53018, una funcionalidad en el intervalo de 2,4 y un índice de amina determinado mediante potenciometría de aproximadamente 560 mg de KOH/g.

5 a-3: polietilenimina con un contenido en agua menor del 1 % en peso, una viscosidad a 20 °C de 200.000 mPa*s, una densidad de carga a pH 4,5 de 17 meq/g, con respecto al 100 % en peso de a-3, una relación de grupos amino prim/sec/ter de 1/1,2/0,76 y un peso molecular (Mw) de 25.000 g/mol.

10 a-4: MDI oligomérico (Lupranat® M200) con un contenido en NCO de 30,9 g por 100 g según la norma ASTM D-5155-96 A, una funcionalidad en el intervalo de tres y una viscosidad de 2100 mPa.s a 25 °C según la norma DIN 53018.

Ejemplo 1

15 2,4 g del compuesto a-1 se disolvieron con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados. 1,3 g del compuesto a-2 y 0,1 g del compuesto a-3 se disolvieron en 11 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Las dos disoluciones de la etapa (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla de baja viscosidad, transparente. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación, se retiró el gel del vaso y el líquido (acetona) se eliminó mediante secado a 20 °C durante 7 días.

El material obtenido tenía una porosidad del 87 % en volumen con una densidad correspondiente de 170 g/l.

Ejemplo 1 V

20 2,4 g del compuesto a-1 se disolvieron con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados. 1,3 g del compuesto a-2 se disolvieron en 11 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Las dos disoluciones de la etapa (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla de baja viscosidad, transparente. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación, se retiró el gel del vaso y el líquido (acetona) se eliminó secando a 20 °C durante 7 días.

25 En comparación con el ejemplo 1, el material obtenido presentaba una forma claramente contraída. La porosidad ascendía al 71 % en volumen con una densidad correspondiente de 390 g/l.

Ejemplo 2

30 40 g del compuesto a-4 se disolvieron con agitación a 20 °C en 212 g de acetona en un vaso de precipitados. 25 g del compuesto a-2 y 0,4 g del compuesto a-3 se disolvieron en 216,8 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Las dos disoluciones de la etapa (a) se mezclaron. Tuvo lugar una reacción inmediata. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación, se retiró el gel del vaso de precipitados y el líquido (acetona) se eliminó mediante secado a 20 °C durante 7 días.

El material obtenido tenía una porosidad del 87 % en volumen con una densidad correspondiente de 170 g/l.

El material obtenido tenía una conductividad térmica de 35 mW/m*K a una presión de 0,1013 MPa y 4,6 mW/m*K a una presión de $3,7 \times 10^{-6}$ MPa.

Ejemplo 3

40 2,4 g del compuesto a-1 se disolvieron con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados. 1,3 g del compuesto a-2 y 0,1 g de trietilendiamina se disolvieron en 11 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Las dos disoluciones de la etapa (a) se mezclaron. Tuvo lugar una reacción inmediata. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación, se extrajo el gel del vaso de precipitados y el líquido (acetona) se eliminó mediante secado a 20 °C durante 7 días.

En comparación con el ejemplo 1, el material obtenido presentaba una forma claramente contraída. La porosidad ascendía al 74 % en volumen con una densidad correspondiente de 350 g/l.

REIVINDICACIONES

1. Gel poroso que contiene los siguientes componentes, en forma reaccionada:
 - (a1) por lo menos un isocianato polifuncional,
 - (a2) por lo menos una amina aromática polifuncional seleccionada de 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y diaminodifenilmetano oligomérico, y
 - (a3) por lo menos una polialquilenpoliamina.
2. Gel poroso de acuerdo con la reivindicación 1, que contiene los siguientes componentes, en forma reaccionada:
 - (a1) del 30 al 90 % en peso de por lo menos un isocianato polifuncional,
 - (a2) del 9,99 al 66 % en peso de por lo menos una amina aromática polifuncional y
 - (a3) del 0,01 al 4 % en peso de por lo menos una polialquilenpoliamina,
 dando como resultado la suma de los porcentajes en peso de los componentes (a1) a (a3), con respecto al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3) el 100 % en peso.
3. Gel poroso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el componente (a3) es una polialquilenpoliamina altamente ramificada.
4. Gel poroso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el gel poroso es un xerogel.
5. Gel poroso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el componente (a3) es una polietilenimina.
6. Gel poroso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente (a2) contiene diaminodifenilmetano oligomérico y presenta una funcionalidad de por lo menos 2,3.
7. Gel poroso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el componente (a1) consiste en por lo menos un isocianato polifuncional seleccionado de 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,4'-diisocianato de difenilmetano, 2,2'-diisocianato de difenilmetano y diisocianato de difenilmetano oligomérico.
8. Gel poroso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente (a1) contiene diisocianato de difenilmetano oligomérico y presenta una funcionalidad de por lo menos 2,5.
9. Gel poroso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el componente (a1) contiene diisocianato de difenilmetano oligomérico y el componente (a2) contiene diaminodifenilmetano oligomérico y la suma de la funcionalidad del componente (a1) y la funcionalidad del componente (a2) asciende a por lo menos 5,5.
10. Gel poroso de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el diámetro de poro medio ponderado en volumen del material poroso asciende como máximo a 3 μm .
11. Procedimiento para preparar geles porosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende
 - (a) proporcionar el componente (a1) y, por separado del mismo, los componentes (a2) y (a3) tal como se define en una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, en cada caso en un disolvente (C);
 - (b) hacer reaccionar los componentes (a1) a (a3) en presencia del disolvente (C) dando un gel;
 - (c) secar el gel obtenido en la etapa anterior.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el secado del gel obtenido tiene lugar convirtiendo el disolvente (C) en el estado gaseoso a una temperatura y una presión por debajo de la temperatura crítica y de la presión crítica del disolvente (C).
13. Gel poroso que puede obtenerse de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12.
14. Uso de geles porosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, o de geles porosos de acuerdo con la reivindicación 13 como material aislante.
15. Uso de geles porosos de acuerdo con una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, o de geles porosos de acuerdo con la reivindicación 13, para paneles de aislamiento de vacío.