

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 454 615**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08J 9/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2010 E 10790749 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2510026**

54 Título: **Materiales porosos mejorados basados en aminas aromáticas**

30 Prioridad:

11.12.2009 EP 09178783

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

11.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**FRICKE, MARC y
ELBING, MARK**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 454 615 T3

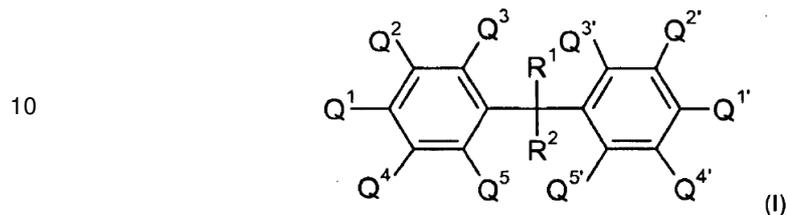
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Materiales porosos mejorados basados en aminas aromáticas

La invención se refiere a un material poroso que contiene los siguientes componentes en forma que ha reaccionado:

- 5 (a1) un componente de isocianato que comprende al menos un poliisocianato polifuncional, y
- (a2) un componente de amina que comprende al menos una amina aromática polifuncional substituida (a2-s) conforme a la fórmula general I



15 y opcionalmente al menos otra amina polifuncional distinta de las aminas (a2-s) conforme a la fórmula general I seleccionada del grupo constituido por aminas alifáticas polifuncionales (a2-a) y aminas aromáticas polifuncionales (a2-u),

20 en la que R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno y grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 6 átomos de carbono y en la que todos los sustituyentes Q^1 a Q^5 y $Q^{1'}$ a $Q^{5'}$ pueden ser iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, un grupo amino primario y un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo llevar el grupo alquilo otros grupos funcionales, con la condición de que

- el compuesto conforme a la fórmula general I comprenda al menos dos grupos amino primarios, siendo al menos uno de Q^1 , Q^3 y Q^5 un grupo amino primario y al menos uno de $Q^{1'}$, $Q^{3'}$ y $Q^{5'}$ un grupo amino primario y
 - Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ se seleccionan de modo que el compuesto conforme a la fórmula general I presente al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, que opcionalmente puede llevar otros grupos funcionales, de 1 a 12 átomos de carbono en posición α respecto a al menos uno de los grupos amino primarios unidos al núcleo aromático.
- 25

30 Además la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de materiales porosos, los materiales porosos que pueden obtenerse así y al uso de los materiales porosos como material aislante y en paneles de aislamiento por vacío.

Los materiales porosos, por ejemplo las espumas de polímeros, con poros del orden de magnitud de pocos micrómetros o claramente inferior y una elevada porosidad de al menos el 70% son debido a consideraciones teóricas aislantes térmicos especialmente buenos.

35 Tales materiales porosos con diámetros de poros medios pequeños pueden presentarse por ejemplo como xerogeles orgánicos. En la literatura el término xerogel no se usa en todos los casos uniformemente. En general por un xerogel se entiende un material poroso que se ha fabricado por un procedimiento sol-gel, en el que la fase líquida se eliminó del gel por secado por debajo de la temperatura crítica y por debajo de la presión crítica de la fase líquida ("condiciones subcríticas"). En contraposición a esto se habla en general de aerogeles cuando la eliminación de la fase líquida del gel se llevó cabo en condiciones supercríticas.

40 En el procedimiento sol-gel se prepara primeramente un sol sobre la base de un precursor de gel orgánico reactivo y después de esto el sol se gelifica mediante una reacción reticulante. Para obtener un material poroso, por ejemplo un xerogel, a partir del gel, debe eliminarse el líquido. Este paso se denomina en lo que sigue simplificando como secado.

45 El documento WO-95/02009 da a conocer xerogeles basados en isocianato que son adecuados en particular para aplicaciones en el sector del aislamiento por vacío. La publicación da a conocer además un procedimiento basado en sol-gel para la fabricación de los xerogeles, utilizándose poliisocianatos conocidos, entre otros aromáticos, así como un disolvente no reactivo. Como otros compuestos con átomos de H activos se utilizan poliaminas o polioles alifáticos o aromáticos. Los ejemplos dados a conocer en la publicación comprenden aquellos en los que se hace

reaccionar un poliisocianato con diaminodietiltolueno. Los xerogeles dados a conocer presentan generalmente tamaños de poro medios del orden de 50 μm . En un ejemplo se indica un diámetro de poro medio de 10 μm .

5 Por el documento WO-2008/138978 se conocen xerogeles que contienen de 30 a 90% en peso de al menos un isocianato polifuncional y de 10 a 70% en peso de al menos una amina aromática polifuncional cuyo diámetro medio promedio en volumen asciende como máximo a 5 micrómetros.

Las propiedades del material, en particular la estabilidad mecánica de los materiales porosos conocidos basados en poliurea no son sin embargo suficientes para todas las aplicaciones. Además las formulaciones de base muestran en el secado una contracción con reducción de la porosidad e incremento de la densidad.

10 Un problema especial en las formulaciones conocidas del estado de la técnica basadas en isocianatos y aminas son los llamados defectos mixtos. Los defectos de mezcla se presentan a consecuencia de la elevada velocidad de reacción entre isocianatos y grupos amino, pues antes de un entremezclado completo la reacción de gelificación ya ha progresado mucho. Los defectos de mezcla conducen a materiales porosos con propiedades del material heterogéneas e insuficientes. Es por tanto deseable en general un concepto para reducir el fenómeno de los defectos de mezcla.

15 Por lo tanto, el objetivo ha consistido en evitar los inconvenientes indicados anteriormente. En particular debería proporcionarse un material poroso que no presentase los inconvenientes indicados anteriormente o los presentase en menor medida. Los materiales porosos deberían presentar con una porosidad comparable una densidad reducida en comparación con el estado de la técnica. Además de esto los materiales porosos deberían presentar también a presiones por encima de la región de vacío, en particular en un intervalo de presiones de 1 hPa a 20 aproximadamente 100 hPa, una baja conductividad térmica. Esto es deseable, pues en los paneles a vacío con el transcurso del tiempo se produce un aumento de presión. Además, el material poroso debería presentar al mismo tiempo una elevada porosidad, una baja densidad y una estabilidad mecánica suficientemente alta.

25 Finalmente deberían evitarse los defectos de mezcla y con ello las heterogeneidades en la estructura del material y las propiedades del material en los materiales porosos que se forman en la reacción de los isocianatos con las aminas.

En consecuencia se han encontrado los materiales porosos conforme a la invención y el procedimiento conforme a la invención para la fabricación de materiales porosos.

Formas de realización preferidas se desprenden de las reivindicaciones y de la memoria descriptiva. Las combinaciones de formas de realización preferidas no se salen del marco de esta invención.

30 A continuación se describen más detalladamente constituyentes preferidos de los materiales porosos conforme a la invención.

35 Los isocianatos polifuncionales (a1) se denominan en lo que sigue conjuntamente como componente (a1). Correspondientemente las aminas polifuncionales (a2) se denominan en lo que sigue conjuntamente como componente (a2). Es evidente para el técnico en la materia que los denominados componentes monómeros están presentes en el material poroso en forma que ha reaccionado.

40 Por funcionalidad de un compuesto debe entenderse en el marco de la presente invención el número de los grupos reactivos por molécula. En el caso de las unidades estructurales monoméricas (a1) la funcionalidad es la cantidad de grupos isocianato por molécula. En el caso de los grupos amino de las unidades estructurales monoméricas (a2) la funcionalidad designa el número de grupos amino reactivos por molécula. Un compuesto polifuncional presenta a este respecto una funcionalidad de al menos 2.

En el caso de que como componente (a1) o (a2) se utilicen mezclas de compuestos con distinta funcionalidad, la funcionalidad de los componentes resulta respectivamente de la media ponderada en número de la funcionalidad de los distintos componentes. Un compuesto polifuncional contiene al menos dos de los grupos funcionales anteriormente indicados por molécula.

45 Preferentemente los materiales porosos conforme a la invención contienen de 20 a 80% en peso del componente (a1) y de 20 a 80% en peso del componente (a2), resultando la suma de los % en peso de los componentes (a1) y (a2) siempre el 100% en peso. Con especial preferencia los materiales porosos conforme a la invención contienen de 25 a 75% en peso del componente (a1) y de 25 a 75% en peso del componente (a2), en particular de 35 a 65% en peso del componente (a1) y de 35 a 65% en peso del componente (a2).

50 Componente (a1)

Conforme a la invención el material poroso contiene como componente (a1) al menos un isocianato polifuncional en forma que ha reaccionado.

Como isocianatos polifuncionales se consideran isocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos. Tales isocianatos polifuncionales son conocidos de por sí o pueden prepararse por métodos conocidos de por sí.

5 Los isocianatos polifuncionales pueden utilizarse en particular también como mezclas, de modo que en este caso el componente (a1) contiene distintos isocianatos polifuncionales. Los isocianatos polifuncionales que se consideran como unidades estructurales monoméricas (a1) presentan dos (en lo que sigue denominados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula.

10 En particular son adecuados 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4'-y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), 3,3'-dimetildifenildiisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o p-fenilendiisocianato (PPDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metilpentametileno-1,5-diisocianato, 2-etilbutileno-1,4-diisocianato, pentametileno-1,5-diisocianato, butileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4'- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato, 1-metil-2,4'- y/o -2,6-ciclohexanodiisocianato y 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-dicrohexilmetanodiisocianato.

Como isocianatos polifuncionales (a1) son preferidos isocianatos aromáticos. Son especialmente preferidos como isocianatos polifuncionales del componente (a1) las siguientes formas de realización:

- 20 i) isocianatos polifuncionales basados en toluilendiisocianato (TDI), en particular 2,4-TDI ó 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- ii) isocianatos polifuncionales basados en difenilmetanodiisocianato (MDI), en particular 2,2'-MDI ó 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, que también se designa como polifenilpolimetilenoisocianato, o mezclas de dos o tres de los difenilmetanodiisocianatos anteriormente indicados o MDI bruto, que se forma en la preparación de MDI, o mezclas de al menos un oligómero del MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular anteriormente indicados.
- 25 iii) mezclas de al menos un isocianato aromático conforme a la forma de realización i) y al menos al menos un isocianato aromático conforme a la forma de realización ii).

Como isocianato polifuncional es especialmente preferido el difenilmetanodiisocianato oligomérico. En el caso del difenilmetanodiisocianato oligomérico (en lo que sigue denominado MDI oligomérico) se trata de un o una mezcla de varios producto(s) de condensación oligoméricos y por consiguiente derivados del difenilmetanodiisocianato (MDI). Los isocianatos polifuncionales pueden estar constituidos preferentemente también por mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI oligomérico.

35 El MDI oligomérico contiene uno o varios productos de condensación polinucleares del MDI con una funcionalidad de más de 2, en particular de 3 ó 4 ó 5. El MDI oligomérico es conocido y frecuentemente se le designa como polifenilpolimetilenoisocianato o también como MDI polimérico. El MDI oligomérico está constituido habitualmente por una mezcla de isocianatos basados en MDI con distinta funcionalidad. Habitualmente se utiliza MDI oligomérico en mezcla con MDI monomérico.

La funcionalidad (media) de un isocianato que contiene MDI polimérico puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, en particular de 2,4 a 3,5, en particular de 2,5 a 3. Una mezcla tal de isocianatos polifuncionales basados en MDI con distintas funcionalidades es en particular el MDI bruto, que se forma en la preparación de MDI.

Los isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales basados en MDI son conocidos y se comercializan por ejemplo por Elastogran GmbH con el nombre de Lupranat®.

45 Preferentemente la funcionalidad del componente (a1) asciende a al menos dos, en particular a al menos 2,2 y con especial preferencia a al menos 2,5. La funcionalidad del componente (a1) asciende preferentemente a 2,2 a 4 y con especial preferencia a 2,5 a 3.

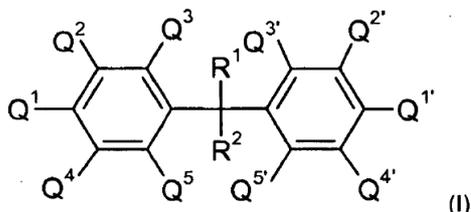
Preferentemente el contenido de grupos isocianato del componente (a1) asciende a 5 a 10 mmol/g, en particular a 6 a 9 mmol/g y con especial preferencia a 7 a 8,5 mmol/g. Es sabido para el técnico en la materia que el contenido de grupos isocianato en mmol/g y el llamado peso equivalente en g/equivalente están en una relación recíproca. El contenido de grupos isocianato en mmol/g resulta del contenido en % en peso conforme a la norma ASTM D-5155-96 A.

En una forma de realización preferida el componente monomérico (a1) está constituido por al menos un isocianato polifuncional seleccionado de difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato y difenilmetanodiisocianato oligomérico. En el marco de esta forma de realización preferida el

componente (a1) contiene con especial preferencia difenilmetanodiisocianato y presenta una funcionalidad de al menos 2,5.

Componente (a2)

5 Conforme a la invención los materiales porosos en lo relativo al componente (a2) contienen al menos una amina aromática polifuncional substituida (a2-s) conforme a la fórmula general I



10

y opcionalmente al menos otra amina polifuncional distinta de las aminas (a2-s) conforme a la fórmula general I seleccionada del grupo constituido por aminas alifáticas polifuncionales (a2-a) y aminas aromáticas polifuncionales (a2-u),

15

en la que R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno y grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 6 átomos de carbono y en la que todos los substituyentes Q^1 a Q^5 y $Q^{1'}$ a $Q^{5'}$ son iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, un grupo amino primario y un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo llevar el grupo alquilo otros grupos funcionales, con la condición de que

20

- el compuesto conforme a la fórmula general I comprenda al menos dos grupos amino primarios, siendo al menos uno de Q^1 , Q^3 y Q^5 un grupo amino primario y al menos uno de $Q^{1'}$, $Q^{3'}$ y $Q^{5'}$ un grupo amino primario y
- Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ se seleccionan de modo que el compuesto conforme a la fórmula general I presente al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, que opcionalmente puede llevar otros grupos funcionales, de 1 a 12 átomos de carbono en posición α respecto a al menos uno de los grupos amino primarios unidos al núcleo aromático.

25

El componente (a2) está constituido por tanto por aminas polifuncionales, siendo las aminas aromáticas polifuncionales (a2-s) conforme a la fórmula general I un constituyente.

30

Por aminas polifuncionales debe entenderse aquellas que presentan al menos dos grupos amino reactivos frente a isocianatos por molécula. Son reactivos frente a isocianatos a este respecto grupos amino primarios y secundarios, siendo la reactividad de los grupos amino primarios en general claramente mayor que la de los secundarios.

35

Conforme a la invención R^1 y R^2 en el marco de la fórmula general I son iguales y distintos y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, un grupo amino primario y un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 6 átomos de carbono. Preferentemente R^1 y R^2 se seleccionan de hidrógeno y metilo. Con especial preferencia rige que $R^1 = R^2 = H$.

40

Preferentemente Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ se seleccionan de modo que la amina aromática substituida (a2-s) comprenda al menos dos grupos amino primarios que presenten respectivamente uno o dos grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 12 átomos de carbono en posición α , que pueden llevar otros grupos funcionales. Si se seleccionan uno o varios de Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ que correspondan a grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 12 átomos de carbono que lleven otros grupos funcionales, entonces son preferidos como tales grupos funcionales grupos amino y/o grupos hidroxilo y/o átomos de halógeno.

Preferentemente los grupos alquilo en el marco de los substituyentes Q conforme a la fórmula general I se seleccionan de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

45

Preferentemente las aminas (a2-s) se seleccionan del grupo constituido por 3,3',5,5'-tetraalquil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraalquil-2,2'-diaminodifenilmetano y 3,3',5,5'-tetraalquil-2,4'-diaminodifenilmetano, pudiendo ser los grupos alquilo en la posición 3,3',5 y 5' iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 12 átomos de carbono, que además pueden llevar otros grupos funcionales. Preferentemente son grupos alquilo anteriormente indicados metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo o t-butilo (respectivamente no substituidos).

En una forma de realización uno, varios o todos los átomos de hidrógeno de uno o varios grupos alquilo de los

substituyentes Q pueden estar reemplazados por átomos de halógeno, en particular cloro. Como alternativa uno, varios o todos los átomos de hidrógeno de uno o varios grupos alquilo de los substituyentes Q pueden estar reemplazados por NH₂ u OH. Sin embargo es preferido que los grupos alquilo en el marco de la fórmula general (I) estén constituidos por carbono e hidrógeno.

- 5 En una forma de realización especialmente preferida el componente (a2) comprende 3,3',5,5'-tetraalquil-4,4'-diaminodifenilmetano, en el que los grupos alquilo pueden ser iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 12 átomos de carbono, que opcionalmente pueden llevar grupos funcionales. Preferentemente los grupos alquilo anteriormente indicados se seleccionan de grupos alquilo no substituidos, en particular de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, con especial preferencia de metilo y etilo. Es muy especialmente preferido el tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano.

Las aminas polifuncionales del tipo (a2-s) anteriormente indicadas son conocidas de por sí para el técnico en la materia o pueden prepararse por métodos conocidos. Uno de los métodos conocidos es la reacción de anilina o de derivados de la anilina con formaldehído con catálisis ácida, en particular la reacción de 2,4 ó 2,6-dialquilanilina.

- 15 Opcionalmente el componente (a2-s) puede comprender también otras aminas polifuncionales. Como otras aminas polifuncionales se consideran en particular aminas aromáticas polifuncionales (a2-u) distintas de las aminas de estructura (a2-s), así como aminas alifáticas polifuncionales (a2-a). Naturalmente opcionalmente se consideran igualmente aminas que presenten grupos amino reactivos unidos tanto alifática como aromáticamente.

- 20 Son aminas aromáticas polifuncionales (a2-u) adecuadas en particular isómeros y derivados de diaminodifenilmetano. En el marco del componente (a2) son isómeros y derivados de diaminodifenilmetano preferidos en particular 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y diaminodifenilmetano oligomérico.

- 25 Son aminas aromáticas polifuncionales (a2-u) adecuadas además en particular isómeros y derivados de toluendiamina. En el marco del componente (a2) son isómeros y derivados de toluendiamina preferidos en particular toluen-2,4-diamina y/o toluen-2,6-diamina y dietiltoluendiaminas, en particular 3,5-dietiltoluen-2,4-diamina y/o 3,5-dietiltoluen-2,6-diamina.

- 30 En una primera forma de realización preferida el componente (a2) está constituido exclusivamente por aminas aromáticas polifuncionales del tipo (a2-s). En una segunda forma de realización el componente (a2) está constituido por aminas aromáticas polifuncionales de los tipos (a2-s) y (a2-u). En el marco de la segunda forma de realización preferida indicada en último lugar el componente (a2) contiene preferentemente al menos una amina aromática polifuncional (a2-u), de las que al menos una está seleccionada de isómeros y derivados de diaminodifenilmetano (MDA).

- 35 Con especial preferencia el componente (a2) comprende en el marco de la segunda forma de realización preferida al menos una amina aromática polifuncional (a2-u) seleccionada de 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y diaminodifenilmetano oligomérico.

- 40 El diaminodifenilmetano oligomérico contiene uno o varios productos de condensación polinucleares de anilina y formaldehído con puente de metileno. El MDA oligomérico contiene al menos uno, en general sin embargo varios, oligómeros del MDA con una funcionalidad de más de 2, en particular 3, 4 ó 5. El MDA oligomérico es conocido o puede prepararse por métodos conocidos de por sí. Habitualmente se utiliza MDA oligomérico en forma de mezclas con MDA monomérico.

- 45 La funcionalidad (media) de una amina polifuncional (a2-u) 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 semejante de aminas polifuncionales basadas en MDA con distintas funcionalidades es en particular el MDA bruto, que se forma en particular en la condensación de anilina con formaldehído, habitualmente catalizada por ácido clorhídrico, como producto intermedio en la preparación de MDI bruto.

En el marco de la segunda forma de realización es especialmente preferido que el componente (a2) contenga diaminodifenilmetano oligomérico como compuesto (a2-u) y que en total presente una funcionalidad de al menos 2,1.

- 50 En una tercera forma de realización preferida, que puede ser una variante de la primera o segunda forma de realización, pueden usarse como otro constituyente del componente (a2), es decir, además de las aminas de la primera o segunda forma de realización, también aminas alifáticas polifuncionales (a2-a).

En el marco de la tercera forma de realización preferida las aminas alifáticas polifuncionales (a2-a) contienen

preferentemente al menos un grupo amino primario, en particular al menos dos grupos amino primarios. Las aminas alifáticas polifuncionales adecuadas pueden utilizarse solas o en mezclas.

Correspondientes aminas alifáticas polifuncionales son conocidas de por sí y están descritas en la publicación internacional WO-2009/027310, página 7, línea 28 a página 11, línea 32, a la que aquí con esto se hace referencia expresa.

Como amina (a2-a) son especialmente preferidas polialquilenpoliaminas. Bajo el término polialquilenpoliamina debe entenderse en el marco de la presente invención aminas alifáticas que contengan al menos 3 grupos amino (primario, secundario o terciario) y que presenten un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 500 g/mol. En el documento WO-2009/027310 en la página 87, línea 23 a la página 11, línea 23, se describen polialquilenpoliaminas adecuadas.

Como polialquilenpoliaminas son en particular especialmente preferidas polietileniminas. Por polietileniminas se entiende en el marco de la presente invención tanto oligómeros como también homo- y copolímeros que presentan el agrupamiento $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ así como al menos 3 grupos amino y un peso molecular promedio en peso (Mw) de al menos 500 g/mol. Preferentemente como polietileniminas se utilizan sin embargo aquellas que están constituidas esencialmente por etilenimina, en particular homopolímeros de etilenimina.

Preferentemente como aminas del tipo (a2-a) son especialmente preferidas polietileniminas constituidas por unidades que están seleccionadas de unidades de etilenimina terminales de la estructura $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$, unidades de etilenimina lineales de la estructura $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})$ y unidades de etilenimina ramificadas de la estructura $\text{N}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3$.

Las polietileniminas se utilizan preferentemente en forma anhidra, significando anhidra que el contenido de agua es de 0 a 1,5% en peso conforme a la norma DIN 53715 según Karl Fischer, preferentemente de 0 a 1% en peso, con especial preferencia de 0 a 0,5% en peso.

Preferentemente las polietileniminas son altamente ramificadas. Por polietileniminas altamente ramificadas se entiende en el marco de esta invención macromoléculas no reticuladas con grupos $-\text{NH}$ que en lo referente a su diseño estructural, en particular en lo referente a la longitud y secuencia de los segmentos entre puntos de ramificación, son heterogéneas. Pueden estar estructuradas o bien partiendo de una molécula central análogamente a los dendrímeros o bien con longitudes de cadena de las ramas desiguales. Pero también pueden estar estructuradas lineales, con grupos laterales funcionales o bien, como combinación de ambos extremos, presentar partes de la molécula lineales y ramificadas.

El grado de ramificación (degree of branching, DB) está definido como $\text{DB} = (\text{T} + \text{Z}) / (\text{T} + \text{Z} + \text{L})$, significando T el número de las unidades monoméricas terminales, Z el número de las unidades monoméricas ramificadas y L el número de las unidades monoméricas lineales y se indica habitualmente en %. Estos números se determinan mediante espectros de resonancia nuclear de ^{13}C como grupos amino primarios (resulta T), terciarios (resulta Z) así como secundarios (resulta L). Para la definición del grado de ramificación véase también H. Frey y col., Acta Polym. 1997, 48, 30.

El grado de ramificación DB de las polietileniminas altamente ramificadas especialmente preferidas en el marco de la tercera forma de realización preferida asciende a 40 a 100%, preferentemente a 50 a 80% y en particular a 55 a 70%.

Polietileniminas adecuadas pueden obtenerse comercialmente, por ejemplo como Lupasol[®] de BASF.

Son especialmente adecuadas como amina (a2-a) polietileniminas altamente ramificadas con 2 a 6, en particular con 2 a 4 grupos amino primarios y un peso molecular promedio en número de 400 a aproximadamente 10000 g/mol, preferentemente de 800 a aproximadamente 6000 g/mol y que presentan un grado de ramificación DB de 40 a 100%, preferentemente de 50 a 80% y en particular de 55 a 70%.

La proporción de las aminas del tipo (a2-s) según la fórmula general I asciende en el peso total de todas las aminas polifuncionales del componente (a2), que por consiguiente resulta en total el 100% en peso, a preferentemente 1 a 100% en peso, en particular a 10 a 100% en peso, con muy especial preferencia a 30 a 100% en peso.

La proporción de las aminas alifáticas polifuncionales del tipo (a2-a) asciende en el peso total de todas las aminas polifuncionales del componente (a2) preferentemente a 0 a 90% en peso, en particular a 0 a 50% en peso, con especial preferencia a 0 a 20% en peso.

La proporción de las aminas aromáticas polifuncionales del tipo (a2-u) distintas de las aminas alifáticas del tipo (a2-s), asciende en el peso total de todas las aminas polifuncionales del componente (a2) preferentemente a 0 a 90%

en peso, en particular a 0 a 80% en peso, con especial preferencia a 0 a 60% en peso.

El uso de polialquilenpoliaminas como amina alifática polifuncional (a2-a) conduce en combinación con las aminas (a2-s) a materiales porosos con una estabilidad mecánica especialmente elevada con al mismo tiempo alta porosidad, alto volumen de poros y baja densidad.

- 5 Correspondientemente el componente (a2) comprende en una forma de realización especialmente preferida de en total 50 a 99,5% en peso de aminas aromáticas polifuncionales (a2-s) conforme a la fórmula general I y dado el caso aminas aromáticas (a2-u) distintas de estas así como de 0,5 a 50% en peso de aminas alifáticas polifuncionales (a2-a), resultando la suma de los % en peso de todas las aminas polifuncionales el 100% en peso.
- 10 En una forma de realización muy especialmente preferida el componente (a2) contiene de 80 a 99,5% en peso de aminas aromáticas polifuncionales (a2-s) conforme a la fórmula general I y de 0,5 a 20% en peso de aminas alifáticas polifuncionales (a2-a).

Procedimientos para la fabricación de materiales porosos

Un procedimiento preferido para la fabricación de los materiales porosos conforme a la invención comprende los siguientes pasos:

- 15 (a) proporcionar el componente (a1) y el componente (a2) en un disolvente (C);
 (b) reacción de los componentes (a1) y (a2) en presencia del disolvente (C) para obtener un gel;
 (c) secado del gel obtenido en el paso anterior.

Preferentemente conforme al paso (a) primeramente los componentes (a1) y (a2) se proporcionan separadamente entre sí, en particular separadamente entre sí disueltos previamente en el disolvente (C).

- 20 Según una forma de realización preferida el componente (a1) se proporciona en un primer recipiente y los constituyentes del componente (a2) en un segundo recipiente respectivamente en un disolvente (C) y finalmente se juntan al principio del paso (b). Un procedimiento preferido para la fabricación de los materiales porosos conforme a la invención comprende los siguientes pasos:

- 25 (a-1) proporcionar el componente (a1) y separadamente de él el componente (a2), respectivamente en un disolvente (C);
 (a-2) proporcionar un precursor de gel (A) que contiene los componentes (a1) y (a2) en un disolvente (C) por combinación de los componentes proporcionados en el paso (a-1);
 (b) reacción del precursor de gel (A) en presencia del disolvente (C) para obtener un gel;
 (c) secado del gel obtenido en el paso anterior.

- 30 A continuación se describen más detalladamente formas de realización preferidas de los pasos (a) a (c).

Paso (a)

- 35 Conforme a la invención en el paso (a) se realiza el proporcionar el componente (a1) y el componente (a2) respectivamente en un disolvente (C). El precursor de gel (A) se obtiene mediante la mezcla de los componentes (a1) y (a2). El precursor de gel (A) contiene por lo tanto las unidades estructurales monoméricas (a1) y (a2) anteriormente descritas en las proporciones cuantitativas igualmente descritas anteriormente.

- 40 La relación de utilización (relación de equivalencia) de grupos NCO del componente (a1) a grupos amino del componente (a2) asciende preferentemente a 1,01 a 1 a 1,5 a 1. Con especial preferencia la relación de equivalencia de grupos NCO del componente (a1) a grupos amino del componente (a2) asciende a 1,1 a 1 a 1,4 a 1, en particular a 1,1 a 1 a 1,3 a 1. Un exceso de grupos NCO conduce a una menor contracción del material poroso, en particular xerogel, al eliminar el disolvente.

- 45 Las unidades estructurales (a1) y (a2) se presentan en el precursor de gel (A) en forma monomérica o se transformaron primeramente en un prepolímero por reacción parcial o no equimolecular de grupos isocianato y amino, que dado el caso forma con otras unidades estructurales monoméricas (a1) y (a2) el precursor de gel (A). El precursor de gel (A) es por lo tanto gelificable, es decir, por reticulación en el marco del paso (b) puede transformarse en un gel, un polímero reticulado. Las proporciones cuantitativas de los componentes (a1) y (a2) en el material poroso, en el que están presentes en forma polimérica, corresponden a las proporciones cuantitativas de los componentes (a1) y (a2) en el precursor de gel (A), en el que todavía no están presentes en forma que ha reaccionado.

- 50 La viscosidad del componente (a1) utilizado puede variar en un amplio intervalo. Preferentemente el componente (a1) utilizado en el paso (a) del procedimiento conforme a la invención presenta una viscosidad de 100 a 3000

mPa.s, con especial preferencia de 200 a 2500 mPa.s.

En el paso (a) del procedimiento conforme a la invención se proporciona por consiguiente una mezcla que contiene el precursor de gel (A) en un diluyente líquido. El término disolvente (C) comprende en el marco de la presente invención diluyente líquido, es decir tanto disolvente en el sentido más estricto como también dispersante. La mezcla puede ser en particular una disolución auténtica, una disolución coloidal o una dispersión, p.ej. una emulsión o suspensión. Preferentemente la mezcla es una disolución auténtica. El disolvente (C) es un compuesto líquido en las condiciones del paso (a), preferentemente un disolvente orgánico.

Como disolvente (C) se consideran principalmente un compuesto orgánico o una mezcla de varios compuestos, siendo el disolvente (C) en las condiciones de temperatura y presión en las que se proporciona la mezcla al paso (a) (brevemente: condiciones de disolución) líquido. La composición del disolvente (C) se selecciona de modo que tenga la capacidad de disolver o dispersar el precursor de gel orgánico, preferentemente de disolverlo. Son disolventes (C) preferidos aquellos que son un disolvente para el precursor de gel (A), es decir aquellos que disuelven completamente el precursor de gel orgánico (A) en las condiciones de reacción.

El producto de reacción del paso (b) es un gel, es decir una red química viscoelástica que está hinchada por el disolvente (C). Un disolvente (C) que representa un buen agente de hinchamiento para la red formada en el paso (b) conduce por regla general a una red con poros finos y un diámetro de poro medio pequeño, conduciendo por lo contrario un disolvente (C) que representa un mal agente de hinchamiento para el gel resultante del paso (b) por regla general a una red de poro grueso con diámetro de poro medio grande.

La elección del disolvente (C) influye por consiguiente en la distribución de tamaños de poro pretendidos y la porosidad pretendida. La elección del disolvente (C) se realiza en general además de modo que no se produzca más ampliamente una precipitación o floculación por la formación de un producto de reacción precipitado durante o después del paso (b) del procedimiento conforme a la invención.

En la elección de un disolvente (C) adecuado la proporción de producto de reacción precipitado es habitualmente menor del 1% en peso, referida al peso total de la mezcla. La cantidad de producto precipitado formado en un determinado disolvente (C) puede determinarse gravimétricamente, filtrando la mezcla de reacción antes del punto de gelificación a través de un filtro.

Como disolvente (C) se consideran los disolventes conocidos del estado de la técnica para polímeros basados en isocianato. Son disolventes preferidos a este respecto aquellos que son un disolvente para los componentes (a1) y (a2), es decir aquellos que disuelven lo más completamente los constituyentes de los componentes (a1) y (a2) en las condiciones de reacción, de modo que el contenido del precursor de gel orgánico (A) en la mezcla completa proporcionada en el paso (a) incluido el disolvente (C) ascienda preferentemente a al menos el 5% en peso. Es preferido que el disolvente (C) sea inerte, es decir no reactivo, frente al componente (a1).

Como disolvente (C) se consideran por ejemplo cetonas, aldehídos, alcanosatos de alquilo, amidas como formamida y N-metilpirrolidona, sulfóxidos como dimetilsulfóxido, hidrocarburos alifáticos y cicloalifáticos halogenados, compuestos aromáticos halogenados y éteres que contienen flúor. Igualmente se consideran mezclas de dos o más de los compuestos anteriormente indicados.

Además se consideran como disolvente (C) acetales, en particular dietoximetano, dimetoximetano y 1,3-dioxolano.

Son igualmente adecuados como disolvente (C) dialquiléteres y éteres cíclicos. Son dialquiléteres preferidos en particular aquellos con 2 a 6 átomos de carbono, en particular metil-etiléter, dietiléter, metil-propiléter, metil-isopropiléter, propil-etiléter, etil-isopropiléter, dipropiléter, propil-isopropiléter, diisopropiléter, metil-butiléter, metil-isobutiléter, metil-t-butiléter, etil-n-butiléter, etil-isobutiléter y etil-t-butiléter. Son éteres cíclicos preferidos en particular tetrahidrofurano, dioxano y tetrahidropirano.

Son especialmente preferidos como disolvente (C) aldehídos y/o cetonas. Son aldehídos o cetonas adecuados como disolvente (C) en particular 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 de 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Son aldehídos o cetonas adecuados en particular acetaldehído, propionaldehído, n-butiraldehído, isobutiraldehído, 2-etilbutiraldehído, valeraldehído, isopentaldehído, 2-metilpentaldehído, 2-etilhexaldehído, acroleína, metacroleína, crotonaldehído, furfural, dímero de acroleína, dímero de metacroleína, 1,2,3,6-tetrahidrobenzaldehído, 6-metil-3-ciclohexanoaldehído, cianoacetaldehído, éster etílico de ácido glioxínico, benzaldehído, acetona, metilisobutilcetona, dietilcetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, metil-n-butilcetona, etilisopropilcetona, 2-acetilfurano, 2-metoxi-4-metilpentan-2-ona, ciclohexanona y acetofenona. Los aldehídos y cetonas anteriormente indicados pueden utilizarse también en forma de mezclas. Son preferidos como disolvente (C) aldehídos y cetonas con grupos alquilo de hasta 3 átomos de carbono por sustituyente. Es especialmente preferida la acetona.

En muchos casos resultan especialmente adecuados disolventes (C) en los que se utilizan en forma de una mezcla dos o más compuestos totalmente miscibles entre sí seleccionados de los disolventes anteriormente indicados.

5 Si como constituyente del componente (a2) se usa una amina alifática polifuncional (a2-a), entonces es ventajoso utilizar los grupos amino primarios de las aminas alifáticas al principio del paso (b) protegidos, de modo que los grupos amino primarios no estén presentes substancialmente en forma libre como $-NH_2$. Los grupos amino primarios de las aminas alifáticas presentes protegidos presentan una reactividad reducida frente a isocianatos. Con especial preferencia los grupos amino primarios de las aminas alifáticas están presentes en el paso (b) en forma de una cetimina y/o de una aldimina. Preferentemente tales aldiminas y/o cetiminas se preparan por disolución previa de la amina (a2-a) en uno de los aldehídos y/o cetonas anteriormente indicados con formación de una aldimina y/o cetimina correspondiente.

10 Métodos correspondientes son conocidos para el técnico en la materia y están descritos en el documento WO-2009/027310 en la página 12, línea 24 a la página 15, línea 10, así como en la página 18, línea 23 a la página 19, línea 13.

15 Para obtener en el paso (b) un gel suficientemente estable que no se contraiga fuertemente en el secado en el paso (c), la proporción del precursor de gel (A) en el total de la mezcla proporcionada en el paso (a) del procedimiento conforme a la invención en general no es inferior al 5% en peso. Preferentemente la proporción del precursor de gel (A) en el total de la mezcla proporcionada en el paso (a) del procedimiento conforme a la invención incluido el disolvente (C) es de al menos el 6% en peso, con especial preferencia de al menos el 8% en peso, en particular de al menos el 10% en peso.

20 Por otra parte la concentración del precursor de gel (A) en la mezcla proporcionada no debe seleccionarse demasiado alta, pues sino no se obtiene un material poroso con propiedades adecuadas. En general la proporción del precursor de gel (A) en el total de la mezcla proporcionada en el paso (a) del procedimiento conforme a la invención asciende al 40% en peso como máximo. Preferentemente la proporción del precursor de gel (A) en el total de la mezcla proporcionada en el paso (a) del procedimiento conforme a la invención incluido el disolvente (C) asciende como máximo al 35% en peso, con especial preferencia como máximo al 25% en peso, en particular como máximo al 20% en peso.

30 La mezcla proporcionada en el paso (a) puede además contener como otros constituyentes coadyuvantes habituales conocidos para el técnico en la materia. Son de mencionar por ejemplo sustancias tensioactivas, agentes ignífugos, agentes de nucleación, estabilizadores frente a la oxidación, coadyuvantes de deslizamiento y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, estabilizadores, p.ej. frente a la hidrólisis, la luz, el calor o el coloramiento, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y biocidas.

Datos más detallados sobre los coadyuvantes y aditivos anteriormente indicados pueden encontrarse en la literatura especializada, p.ej. en *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed. Hanser Publishers, Múnich, 2001.

35 La puesta a disposición de la mezcla conforme al paso (a) del procedimiento conforme a la invención puede realizarse de modo habitual. Preferentemente se utiliza para ello un agitador u otro dispositivo de mezcla para conseguir un buen entremezclado. Las demás condiciones de mezcla no son críticas por regla general, por ejemplo puede mezclarse a 0 a 100 °C y 10 a 1000 kPa (absolutos), en particular p.ej. a temperatura ambiente y presión atmosférica.

40 La mezcla proporcionada en el paso (a) puede designarse también como sol. Debe entenderse a este respecto por un sol tanto una disolución coloidal en la que el precursor de gel orgánico (A) esté dispersada de modo finamente dividido en un disolvente como medio de dispersión, o una disolución auténtica del precursor de gel orgánico (A) en un disolvente.

Paso (b)

45 Conforme a la invención en el paso (b) se realiza la reacción de los componentes (a1) y (a2) en presencia del disolvente (C) para obtener un gel. En el paso (b) del procedimiento conforme a la invención se hace reaccionar por consiguiente el precursor de gel orgánico (A) en una reacción de gelificación para obtener un gel. La reacción de gelificación es una reacción de poliadición, en particular una poliadición de grupos isocianato y grupos amino.

50 Por un gel debe entenderse un sistema reticulado basado en un polímero que está en contacto con un líquido (llamado solvogel o liogel, o con agua como líquido: aquagel o hidrogel). A este respecto la fase polimérica forma una red espacial continua.

En el marco del paso (b) del procedimiento conforme a la invención el gel se forma habitualmente dejando reposar, p.ej. por un simple dejar reposar el contenedor, recipiente de reacción o reactor en el que se encuentra la mezcla

(en lo que sigue llamado dispositivo de gelificación). Preferentemente durante la gelificación (formación de gel) la mezcla no se agita o entremezcla, porque esto podría impedir la formación del gel. Ha mostrado ser ventajoso cubrir la mezcla durante la gelificación o cerrar el dispositivo de gelificación.

5 La gelificación es conocida de por sí para el técnico en la materia y se describe por ejemplo en el documento WO-2009/027310 en la página 21, línea 19 a página 23, línea 13.

Paso (c)

Conforme a la invención en el paso (c) se seca el gel obtenido en el paso precedente.

10 Básicamente se considera un secado en condiciones supercríticas, preferentemente después de intercambiar el disolvente por CO₂ u otros disolventes adecuados para fines de secado supercrítico. Un secado semejante es conocido de por sí para el técnico en la materia. Condiciones supercríticas designan una temperatura y una presión a las que la fase fluida a eliminar está presente en estado supercrítico. De este modo puede minimizarse una contracción del cuerpo de gel al eliminar el disolvente.

15 Sin embargo es preferido con vistas a la conducción sencilla del procedimiento secar los geles obtenidos por transformación del líquido contenido en el gel al estado gaseoso a una temperatura y una presión por debajo de la temperatura crítica y de la presión crítica del líquido contenido en el gel.

Preferentemente el secado del gel obtenido se realiza por transformación del disolvente (C) al estado gaseoso a una temperatura y una presión por debajo de la temperatura crítica y de la presión crítica del disolvente (C). En consecuencia el secado se realiza preferentemente por eliminación del disolvente (C) que estaba presente en la reacción sin previo intercambio por otro disolvente.

20 Métodos correspondientes son igualmente conocidos para el técnico en la materia y están descritos en el documento WO-2009/027310 en la página 26, línea 22 a la página 28, línea 36.

Propiedades de los materiales porosos y uso

Los xerogeles son preferidos como materiales porosos en el marco de la presente invención, es decir preferentemente el material poroso conforme a la invención es un xerogel.

25 Por un xerogel se entiende en el marco de la presente invención un material poroso con una porosidad de al menos el 70% en vol. y un diámetro de poro medio ponderado en volumen de 50 micrómetros como máximo, fabricado por un procedimiento sol-gel en el que la fase líquida se eliminó del gel por secado por debajo de la temperatura crítica y por debajo de la presión crítica de la fase líquida ("condiciones subcríticas").

30 El diámetro de poro medio se determina mediante medición de intrusión de mercurio conforme a la norma DIN 66 133 y en el marco de la presente invención es básicamente un valor medio ponderado en volumen. La medición de la intrusión de mercurio conforme a la norma DIN 66 133 es un método porosimétrico y se lleva a cabo en un porosímetro. A este respecto se comprime mercurio en una muestra del material poroso. Los poros pequeños requieren una mayor presión para ser llenados por el mercurio que los poros grandes y a partir del correspondiente diagrama presión/volumen puede determinarse una distribución del tamaño de los poros y determinar el diámetro de poro medio ponderado en volumen.

35 Preferentemente el diámetro de poro medio ponderado en volumen del material poroso asciende a 5 micrómetros como máximo. Con especial preferencia el diámetro de poro medio ponderado en volumen del material poroso asciende a 4 micrómetros como máximo, con muy especial preferencia a 3 micrómetros como máximo y en particular a 2,5 micrómetros como máximo.

40 Ciertamente es deseable un tamaño de poro lo más pequeño posible con elevada porosidad desde el punto de vista de una baja conductividad térmica. Condicionado por la fabricación y para obtener un material poroso suficientemente estable, resulta sin embargo un límite del diámetro de poro medio ponderado en volumen práctico inferior. En general el diámetro de poro medio ponderado en volumen asciende a al menos 200 nm, preferentemente a al menos 400 nm. En muchos casos el diámetro de poro medio ponderado en volumen asciende a al menos 500 nm, en particular a al menos 1 micrómetro.

45 Preferentemente el material poroso conforme a la invención presenta una porosidad de al menos el 70% en vol., en particular del 70 al 99% en vol., con especial preferencia de al menos el 80% en vol., con muy especial preferencia de al menos el 85% en vol., en particular del 85 al 99% en vol. La porosidad en % en vol. significa que la proporción indicada del volumen total del material poroso está constituida por poros. Ciertamente desde el punto de vista de una conductividad térmica mínima lo más deseado es una porosidad lo más alta posible, sin embargo la porosidad

está limitada por arriba por las propiedades mecánicas y la procesabilidad del material poroso.

Conforme a la invención los componentes (a1) y (a2) están presentes en el material poroso en forma que ha reaccionado (polimérica). Debido a la composición conforme a la invención las unidades estructurales monoméricas (a1) y (a2) están presentes en el material poroso predominantemente unidas por enlaces urea. Otro enlace posible en el material poroso son enlaces isocianurato que se forman por trimerización de grupos isocianato de las unidades estructurales monoméricas (a1). Si el material poroso contiene otros componentes, son posibles otros enlaces, por ejemplo grupos uretano, que se forman por reacción de grupos isocianato con alcoholes o fenoles.

Preferentemente los componentes (a1) y (a2) están presentes en el material poroso enlazados al menos en un 50% en moles por grupos urea -NH-CO-NH-. Preferentemente los componentes (a1) a (a3) están presentes en el material poroso enlazados al menos en un 50 a 100% en moles por grupos urea, en particular en un 80 a 100% en moles, con muy especial preferencia en un 70 a 100% en moles, en particular en un 80 a 100% en moles, por ejemplo en un 90 a 100% en moles.

El % en moles que falta hasta el 100% en moles está presente como otros enlaces, en particular como enlaces isocianurato. Los otros enlaces pueden sin embargo estar presentes también en forma de otros enlaces de polímeros de isocianato conocidos para el técnico en la materia. A modo de ejemplo son de mencionar grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretidiona y/o uretano.

La determinación del % en moles de los enlaces de las unidades estructurales monoméricas en el material poroso se realiza mediante espectroscopia de RMN (resonancia de espín nuclear) en cuerpo sólido o en estado hinchado. Métodos de determinación adecuados son conocidos para el técnico en la materia.

La densidad de los materiales porosos orgánicos que pueden obtenerse según el procedimiento conforme a la invención asciende habitualmente a 20 a 600 g/l, preferentemente a 50 a 500 g/l y con especial preferencia a 100 a 300 g/l.

El procedimiento conforme a la invención da por resultado un material poroso continuo y no solo un polvo o partícula polimérico. A este respecto la forma espacial del material poroso resultante se determina por la forma del gel, que se determina de nuevo por la forma del dispositivo de gelificación. Así, por ejemplo, un recipiente de gelificación cilíndrico da por resultado habitualmente un gel aproximadamente de forma cilíndrica, que entonces se seca para obtener un material poroso en forma cilíndrica.

Los materiales porosos conforme a la invención y los materiales porosos que pueden obtenerse por el procedimiento conforme a la invención presentan una baja conductividad térmica, una alta porosidad y una baja densidad con al mismo tiempo elevada estabilidad mecánica. Los materiales porosos presentan además un tamaño de poro medio bajo. La combinación de las propiedades anteriormente indicadas permite la utilización como material aislante en el sector del aislamiento térmico, en particular para aplicaciones en el campo del vacío, donde es preferido un espesor lo menor posible de las placas a vacío, por ejemplo en aparatos frigoríficos o en edificios. Así, es preferido el uso en paneles de aislamiento por vacío, en particular como material de núcleo para paneles de aislamiento por vacío. Es preferido además el uso de los materiales porosos conforme a la invención como material aislante.

Además de esto mediante la baja conductividad térmica de los materiales porosos conforme a la invención se hacen posibles aplicaciones a presiones de 1 a 100 hPa y en particular de 10 hPa a 100 hPa. El perfil de propiedades de los materiales porosos conforme a la invención abre en particular aplicaciones en las que se desea una duración de la vida de los paneles a vacío larga y que también con un aumento de presión de aproximadamente 2 hPa por año todavía después de muchos años, por ejemplo a una presión de 100 hPa, presentan una baja conductividad térmica. Los materiales porosos conforme a la invención y los materiales porosos que pueden obtenerse por el procedimiento conforme a la invención presentan por un lado propiedades térmicas adecuadas y por otro lado propiedades de material adecuadas, como fácil procesabilidad y elevada estabilidad mecánica, por ejemplo poca fragilidad.

Ejemplos

La determinación del volumen de poros en ml por g de muestra y el tamaño de poro medio de los materiales se realizó por porosimetría de mercurio conforme a la norma DIN 66133 (1993) a temperatura ambiente. El tamaño de poro medio puede equipararse en el marco de esta invención al diámetro de poro medio. La determinación del diámetro de poro medio ponderado en volumen se realiza a este respecto por cálculo a partir de la distribución de tamaños de poro determinados conforme a la norma anteriormente indicada.

La porosidad en la unidad % en vol. se calculó conforme a la fórmula $P = (V_i / (V_i + V_s)) * 100$ % en vol., en la que P es la porosidad, V_i el volumen de intrusión de Hg conforme a la norma DIN 66133 en ml/g y V_s el volumen

específico en ml/g de la probeta.

La densidad ρ del material poroso en la unidad g/ml se calculó conforme a la fórmula $\rho = 1 / (V_i + V_s)$. Como volumen específico se usó el valor $1 / V_s = 1,38$ g/ml. Este valor se determina por picnometría de He.

Se utilizaron los siguientes compuestos.

- 5 a1-1: MDI oligomérico (Lupranat[®] M200) con un contenido de NCO de 30,9 g por 100 g conforme a la norma ASTM D-5155-96 A, una funcionalidad del orden de tres y una viscosidad de 2100 mPa.s a 25°C conforme la norma DIN 53018.
- a1-2: MDI oligomérico (Lupranat[®] M50) con un contenido de NCO de 31,5 g por 100 g conforme a 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
- 10 conforme la norma DIN 53018.
- a2-1: tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano
- a2-2: tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano
- a2-3: 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano
- a2-4: 4,4'-diaminodifenilmetano

15 Ejemplo 1

Se disolvieron 1,6 g del compuesto a1-1 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados de vidrio. En un segundo vaso de precipitados de vidrio se disolvieron 1,6 g de tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (a2-1) en 11 g de acetona. Las dos disoluciones del paso (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A

20 continuación se sacó el gel del vaso de precipitados de vidrio y se eliminó el líquido (acetona) por secado a 20 °C durante 7 días.

El material obtenido tenía un diámetro de poro promedio de 4 μ m. La porosidad ascendió al 89% en vol. con una densidad correspondiente de 135 g/l.

Ejemplo 2

25 Se disolvieron 1,6 g del compuesto a1-2 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados de vidrio. En un segundo vaso de precipitados de vidrio se disolvieron 1,6 g de 3,3'-diisopropil-5,5'-dimetil-4,4'-diaminodifenilmetano (a2-3) en 11 g de acetona. Las dos disoluciones del paso (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación se sacó el gel del vaso de precipitados de vidrio y se eliminó el líquido (acetona)

30 por secado a 20 °C durante 7 días.

El material obtenido tenía un volumen de poros de 5,6 ml/g y un diámetro de poro promedio de 3 μ m. La porosidad ascendió al 89% en vol. con una densidad correspondiente de 155 g/l.

Ejemplo 3

35 Se disolvieron 1,4 g del compuesto a1-1 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados de vidrio. En un segundo vaso de precipitados de vidrio se disolvieron 1,7 g de tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (a2-2) en 11 g de acetona. Las dos disoluciones del paso (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación se sacó el gel del vaso de precipitados de vidrio y se eliminó el líquido (acetona) por secado a 20 °C durante 7 días.

40 El material obtenido tenía un volumen de poros de 6,3 ml/g y un diámetro de poro promedio de 2 μ m. La porosidad ascendió al 85% en vol. con una densidad correspondiente de 143 g/l.

Ejemplo 4

45 Se disolvieron 1,4 g del compuesto a1-2 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados de vidrio. En un segundo vaso de precipitados de vidrio se disolvieron 1,7 g de tetraisopropil-4,4'-diaminodifenilmetano (a2-2) en 11 g de acetona. Las dos disoluciones del paso (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación se sacó el gel del vaso de precipitados de vidrio y se eliminó el líquido (acetona) por secado a 20 °C durante 7 días.

El material obtenido tenía un volumen de poros de 5,5 ml/g y un diámetro de poro promedio de 1,5 μ m. La

porosidad ascendió al 85% en vol. con una densidad correspondiente de 160 g/l.

Ejemplo 5V

5 Se disolvieron 1,9 g del compuesto a1-1 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados de vidrio. En un segundo vaso de precipitados de vidrio se disolvieron 1,3 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (a2-4) en 11 g de acetona. Las dos disoluciones del paso (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación se sacó el gel del vaso de precipitados de vidrio y se eliminó el líquido (acetona) por secado a 20 °C durante 7 días.

10 El material obtenido tenía un volumen de poros de 5,1 ml/g y un diámetro de poro promedio de 2,9 µm. La porosidad ascendió al 87% en vol. con una densidad correspondiente de 170 g/l.

Ejemplo 6V

15 Se disolvieron 2 g del compuesto a1-2 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados de vidrio. En un segundo vaso de precipitados de vidrio se disolvieron 1,3 g de 4,4'-diaminodifenilmetano (a2-4) en 11 g de acetona. Las dos disoluciones del paso (a) se mezclaron. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas para el endurecimiento. A continuación se sacó el gel del vaso de precipitados de vidrio y se eliminó el líquido (acetona) por secado a 20 °C durante 7 días.

El material obtenido tenía un volumen de poros de 3,1 ml/g y un diámetro de poro promedio de 1,5 µm. La porosidad ascendió al 81% en vol. con una densidad correspondiente de 260 g/l.

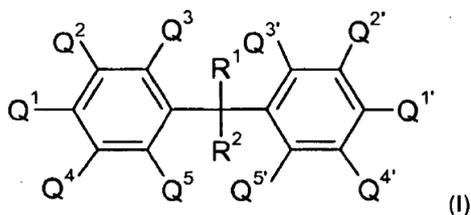
20 El uso de las aminas aromáticas polifuncionales substituidas conforme a la invención conduce a materiales porosos que en particular presentan una densidad reducida con porosidad comparable.

REIVINDICACIONES

1. Material poroso que contiene los siguientes componentes en forma que ha reaccionado:

(a1) al menos un isocianato polifuncional, y

(a2) al menos una amina aromática polifuncional sustituida (a2-a) conforme a la fórmula general I



10 y opcionalmente al menos otra amina polifuncional distinta de las aminas (a2-s) conforme a la fórmula general I seleccionada del grupo constituido por aminas alifáticas polifuncionales (a2-s) y aminas aromáticas polifuncionales (a2-u),

15 en la que R¹ y R² pueden ser iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno y grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 6 átomos de carbono y en la que todos los sustituyentes Q¹ a Q⁵ y Q^{1'} a Q^{5'} son iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de hidrógeno, un grupo amino primario y un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo llevar el grupo alquilo otros grupos funcionales, con la condición de que

20 - el compuesto conforme a la fórmula general I comprenda al menos dos grupos amino primarios, siendo al menos uno de Q¹, Q³ y Q⁵ un grupo amino primario y al menos uno de Q^{1'}, Q^{3'} y Q^{5'} un grupo amino primario y

- Q², Q⁴, Q^{2'} y Q^{4'} se seleccionan de modo que el compuesto conforme a la fórmula general I presente al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, que puede llevar otros grupos funcionales, de 1 a 12 átomos de carbono en posición α respecto a al menos uno de los grupos amino primarios unidos al núcleo aromático.

25 2. Material poroso conforme a la reivindicación 1, en el que Q², Q⁴, Q^{2'} y Q^{4'} se seleccionan de modo que la amina aromática sustituida (a2-s) comprende al menos dos grupos amino primarios que presentan respectivamente en posición α un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 12 átomos de carbono, que puede llevar otros grupos funcionales.

30 3. Material poroso conforme a la reivindicación 1 ó 2, en el que el componente de amina (a2) comprende al menos un compuesto (a2-s) que se selecciona del grupo constituido por 3,3',5,5'-tetraalquil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetraalquil-2,2'-diaminodifenilmetano y 3,3',5,5'-tetraalquil-2,4'-diaminodifenilmetano, pudiendo ser los grupos alquilo en la posición 3,3',5 y 5' iguales o distintos y se seleccionan independientemente entre sí de grupos alquilo lineales o ramificados de 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo llevar los grupos alquilo otros grupos funcionales.

35 4. Material poroso conforme a las reivindicaciones 1 a 3, en el que los grupos alquilo de las aminas aromáticas polifuncionales (a2-s) conforme a la fórmula general I se seleccionan de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

5. Material poroso conforme a las reivindicaciones 1 a 4, en el que las aminas aromáticas polifuncionales (a2-s) conforme a la fórmula general I son 3,3',5,5'-tetraalquil-4,4'-diaminodifenilmetanos, preferentemente tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano

40 6. Material poroso conforme a las reivindicaciones 1 a 5, en el que el componente (a2) comprende además una amina aromática polifuncional (a2-u) seleccionada de 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y diaminodifenilmetano oligomérico.

45 7. Material poroso conforme a las reivindicaciones 1 a 6, que contiene de 20 a 80% en peso del componente de isocianato (a1) y de 20 a 80% en peso del componente de amina (a2) respectivamente en forma que ha reaccionado, resultando la suma de los % en peso de los componentes (a1) y (a2) el 100% en peso.

8. Material poroso conforme a las reivindicaciones 1 a 7, en el que el componente monomérico (a1) está constituido por al menos un isocianato polifuncional seleccionado de difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato y difenilmetanodiisocianato oligomérico.

9. Material poroso conforme a las reivindicaciones 1 a 8, en el que el diámetro de poro medio ponderado en volumen del xerogel asciende a 5 micrómetros como máximo.
10. Procedimiento para la fabricación de materiales porosos conforme a las reivindicaciones 1 a 9, que comprende:
- 5 (a) proporcionar el componente (a1) y separadamente de él el componente (a2), como se han definido en las reivindicaciones 1 a 9, respectivamente en un disolvente (C),
(b) reacción de los componentes (a1) y (a2) en presencia del disolvente (C) para obtener un gel;
(c) secado del gel obtenido en el paso anterior.
11. Procedimiento conforme a la reivindicación 10, en el que el secado del gel obtenido se realiza por transformación del líquido contenido en el gel al estado gaseoso a una temperatura y una presión por debajo de la
10 temperatura crítica y de la presión crítica del líquido contenido en el gel.
12. Procedimiento conforme a la reivindicación 10, en el que el secado del gel obtenido se realiza en condiciones supercríticas.
13. Material poroso que pueda obtenerse conforme a las reivindicaciones 10 a 12.
14. Uso de materiales porosos conforme a las reivindicaciones 1 a 9 o de materiales porosos conforme a la
15 reivindicación 13 como material aislante.
15. Uso de materiales porosos conforme a las reivindicaciones 1 a 9 o de materiales porosos conforme a la reivindicación 13 para paneles de aislamiento por vacío.