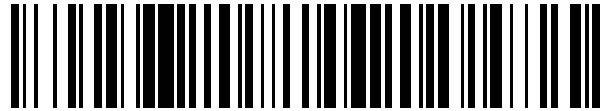


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 192**

51 Int. Cl.:

C08G 18/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2011 E 11727695 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2585508**

54 Título: **Procedimiento para la producción de materiales porosos a base de poliurea**

30 Prioridad:

28.06.2010 EP 10167454

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

06.10.2014

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 2 503 192 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

Procedimiento para la producción de materiales porosos a base de poliurea

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de materiales porosos que comprende la reacción de al menos un isocianato polifuncional con un componente amino, que comprende al menos una amina aromática sustituida polifuncional, así como agua en presencia de un disolvente.

Adicionalmente la invención se refiere a los materiales porosos así obtenidos así como al uso de los materiales porosos como aislamientos y en paneles de aislamiento de vacío.

10 Los materiales porosos, por ejemplo espumas poliméricas, con poros en el intervalo de tamaños de pocos micrómetros o claramente inferiores y una porosidad alta de al menos 70 % son aislantes térmicos especialmente buenos debido a sus consideraciones teóricas.

15 Tales materiales porosos pueden presentarse con diámetros de poro medios pequeños, por ejemplo, como xerogeles orgánicos. En la bibliografía no se usa el término xerogel propiamente. En general se entiende con un xerogel un material poroso, que se preparó mediante un procedimiento de Sol-Gel, en donde la fase líquida se separó del gel mediante 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, si se lleva a cabo la separación de la fase líquida del gel en condiciones supercríticas.

20 En el procedimiento sol-gel se gelifica en primer lugar un sol a base de un precursor de gel orgánico reactivo y luego el sol se gelifica mediante una reacción de reticulación dando un gel. Para obtener del gel un material poroso, por ejemplo un xerogel, se debe separar el líquido. Esta etapa se designa en lo sucesivo de forma simplificada como secado.

25 El documento WO-95/02009 da a conocer xerogeles a base de isocianato, que son adecuados de forma particular para aplicaciones en el sector del aislamiento de vacío. El documento de publicación da a conocer además un procedimiento a base de sol-gel para la preparación de xerogeles, en donde se considera el uso de poliisocianatos conocidos aromáticos entre otros, así como un disolvente no reactivo. Como otros compuestos con átomos de H activos se usan 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 diaminodietil-tolueno. Los xerogeles dados a conocer presentan por lo general tamaños de poro medios en el intervalo de 50 µm. En un ejemplo se cita un diámetro de poro medio de 10 µm.

30 Del documento WO-2008/138978 se conocen xerogeles que contienen del 30 al 90 % en peso de al menos un isocianato polifuncional y del 10 al 70 % en peso de al menos una amina aromática polifuncional, cuyo diámetro de poro medio ponderado al volumen es como máximo de 5 micrómetros.

35 El documento EP-A 09178783.8 no publicado describe materiales porosos a base de isocianatos polifuncionales y aminas aromáticas polifuncionales, en donde el componente amino comprende aminas aromáticas sustituidas polifuncionales. La preparación de materiales porosos citados se realiza mediante reacción de isocianatos con la cantidad deseada de amina en un disolvente, que no es reactiva frente a los isocianatos. La formación de uniones de urea se realiza a este respecto exclusivamente mediante reacción de grupos isocianato con los grupos amino usados.

40 Las propiedades del material, de forma particular la estabilidad mecánica y/o la resistencia a la presión así como la conductividad térmica, de los materiales porosos conocidos a base de poliurea no son sin embargo suficientes para todas las aplicaciones. Además las formulaciones en las que se basa la invención muestran en el secado un encogimiento con reducción de la porosidad y aumento de la densidad. Adicionalmente el tiempo de gelificación, es decir, el tiempo requerido para la gelificación de los compuestos de partida, es frecuentemente demasiado largo.

45 Un problema especial en las formulaciones conocidas del estado de la técnica basadas en isocianatos y aminas son los denominados fallos de mezcla. Los fallos de mezcla aparecen a consecuencia de la alta velocidad de reacción entre isocianatos y grupos amino, ya que antes de una entremezcla completa la reacción de gelificación ya ha progresado ampliamente. Los fallos de mezcla conducen a materiales demasiado porosos con propiedades de material heterogéneas e insuficientes. Por tanto es deseable en general un concepto para la reducción del fenómeno de los fallos de mezcla.

50 Persiste por tanto el objetivo de evitar las desventajas citadas previamente. De forma particular debería proporcionarse un material poroso, que no presente las desventajas citadas previamente o solo mínimamente. Los materiales porosos deberían presentar en comparación con el estado de la técnica conductividad térmica mejorada a vacío. Adicionalmente deberían presentar los materiales porosos también a presiones por encima del intervalo de vacío, de forma particular en un intervalo de presión de aproximadamente 1 mbar, una conductividad térmica baja. Esto es deseable ya que en paneles de vacío en el transcurso del tiempo tiene lugar un aumento de la presión.
55 Adicionalmente el material poroso debería presentar al mismo tiempo una alta porosidad, una baja densidad y una estabilidad mecánica suficientemente alta.

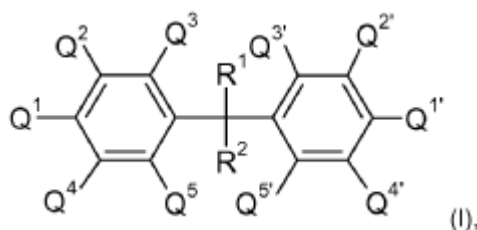
Finalmente deberían evitarse los fallos por mezcla y por tanto las heterogeneidades en la estructura del material y las propiedades del material en los materiales porosos, que se generan en la reacción de isocianatos con las aminas.

5 Conforme a lo anterior se encontró el procedimiento de acuerdo con la invención y los materiales porosos así obtenido.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de un material poroso comprende la reacción de los siguientes componentes (a1), (a2) y (a3):

(a1) al menos un isocianato polifuncional,

(a2) al menos una amina (a2-s) aromática sustituida polifuncional según la fórmula general I



10 en donde R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente uno de otro de hidrógeno y grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono y en donde todos los sustituyentes Q^1 a Q^5 y $Q^{1'}$ a $Q^{5'}$ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente unos de otros de hidrógeno, un grupo amino primario y un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, en donde el grupo alquilo puede llevar otros grupos funcionales, con la condición de que

- el compuesto según la fórmula general I comprenda al menos dos grupos amino primarios, en donde al menos uno de Q^1 , Q^3 y Q^5 sea un grupo amino primario y al menos uno de $Q^{1'}$, $Q^{3'}$ y $Q^{5'}$ sea un grupo amino primario y
- Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ se seleccionen de modo que el compuesto según la fórmula general I presente al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, que pueda llevar otros grupos funcionales, con 1 a 12 átomos de carbono en la posición α respecto a al menos un grupo amino primario unido al núcleo aromático, y de forma opcional al menos una amina aromática polifuncional (2a-u) adicional, que se diferencie de las aminas (a2-s) según la fórmula general I, y

(a3) agua,

25 en presencia de un disolvente (C) y opcionalmente en presencia de al menos un catalizador (a4) con formación de los materiales porosos de acuerdo con la invención.

Formas de realización preferidas se desprenden de las reivindicaciones y la descripción. Las combinaciones de formas de realización preferidas permiten no se salen del marco de esta invención. A continuación se aclaran formas de realización preferidas de los componentes usados.

30 Los isocianatos polifuncionales (a1) se designan en adelante conjuntamente como componente (a1). En correspondencia se designan en adelante las aminas polifuncionales (a2) conjuntamente como componente (a2). Es evidente para el especialista en la técnica que los componentes monoméricos citados se presentan en el material poroso en forma reaccionada.

35 Con funcionalidad de un compuesto se debe entender en el marco de la presente invención el número de grupos reactivos por molécula. En el caso del componente monomérico (a1) es la funcionalidad el número de grupos isocianato por molécula. En el caso de grupos amino del componente monomérico (a2) la funcionalidad designa el número de grupos amino reactivos por molécula. Un compuesto polifuncional presente a este respecto una funcionalidad de al menos 2.

40 En caso de que como componente (a1) o bien (a2) se considere el uso de mezclas de compuestos con distinta funcionalidad, resulta la funcionalidad de los componentes respectivamente de la media ponderada de la funcionalidad de compuestos individuales. Un compuesto polifuncional contiene al menos dos de los grupos funcionales anteriormente citados por molécula.

Componente (a1)

45 En el procedimiento de acuerdo con la invención se hace reaccionar como componente (a1) al menos un isocianato polifuncional.

En el marco del procedimiento de acuerdo con la invención la cantidad usada del componente (a1) es preferiblemente del 40 al 99,8 % en peso, de forma particular del 55 al 99,3 % en peso, con especial preferencia del 68 al 97,5 % en peso, referido respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y(a3), que da el 100 % en peso.

5 Como isocianatos polifuncionales se tienen en cuenta isocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos y/o aralifáticos. Tales isocianatos polifuncionales se preparan de forma conocida o se pueden preparar según procedimientos conocidos. Los isocianatos polifuncionales se pueden usar de forma particular también como mezclas de modo que el componente (a1) contenga en este caso distintos isocianatos polifuncionales. Como
10 componentes monoméricos (a1) en cuestión los isocianatos polifuncionales presentan dos (en adelante denominados diisocianatos) o más de dos grupos isocianato por molécula del componente polimérico.

De forma 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-
15 diisocianato, 2-etilbutileno-1 ,4-diisocianato, penta-metileno-1,5-diisocianato, butileno-1,4-diisocianato, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-iso-cianatometil-ciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(iso-cianatometil)ciclohexano (HXDI), 1 ,4-ciclohexandiisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexandiisocianato y 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexilmethandiisocianato.

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

- 20 i) Isocianatos polifuncionales a base de tolulendiisocianato (TDI), de forma particular 2,4-TDI o 2,6-TDI o mezclas de 2,4- y 2,6-TDI;
- ii) Isocianatos polifuncionales a base de difenilmetanodiisocianato (MDI), de forma particular 2,2'-MDI o 2,4'-MDI o 4,4'-MDI o MDI oligomérico, que se designa también como polifenilpolimetilenisocianato, o
25 mezclas de dos o tres de los difenilmetanodiisocianatos citados previamente, o MDI bruto, que se genera en la producción de MDI, o mezclas de al menos un oligómero de MDI y al menos uno de los derivados de MDI de bajo peso molecular citados previamente;
- iii) Mezclas de al menos un isocianato aromático según la forma de realización i) y al menos un isocianato aromático según la forma de realización ii).

30 Como isocianato polifuncional es especialmente preferido difenilmetanodiisocianato oligomérico. El difenilmetanodiisocianato oligomérico (en adelante denominado MDI oligomérico) se trata de un o una mezcla de varios productos de condensación oligoméricos y por tanto de derivados de difenilmetanodiisocianato (MDI). Los isocianatos polifuncionales pueden estar constituidos preferiblemente también de mezclas de diisocianatos aromáticos monoméricos y MDI oligomérico.

35 MDI oligomérico contiene uno o varios productos de condensación de varios núcleos de MDI con una funcionalidad de más de 2, de forma particular de 3 ó 4 ó 5. El MDI oligomérico es conocido y se designa frecuentemente como polifenilpolimetilenisocianato o también como MDI polimérico. El MDI oligomérico está constituido normalmente por una mezcla de isocianatos a base de MDI con distinta funcionalidad. Normalmente se usa MDI oligomérico en mezcla con MDI monomérico.

40 La funcionalidad (media) de un isocianato, que contiene MDI oligomérico, puede variar en el intervalo de aproximadamente 2,2 a aproximadamente 5, de forma particular de 2,4 a 3,5, de forma particular de 2,5 a 3. Una mezcla de este tipo de isocianatos polifuncionales a base de MDI con distintas funcionalidades es particularmente el MDI bruto que se genera en la preparación de MDI.

Se conocen isocianatos polifuncionales o mezclas de varios isocianatos polifuncionales a base de MDI y se comercializan por ejemplo por parte de BASF Polyurethanes GmbH con el nombre Lupranat®.

45 Preferiblemente la funcionalidad del componente (a1) es al menos dos, de forma particular al menos 2,2 y con especial preferencia al menos 2,5. La funcionalidad del componente (a1) es preferiblemente de 2,2 a 4 y con especial preferencia de 2,5 a 3.

50 Preferiblemente el contenido en grupos isocianato del componente (a1) es de 5 a 10 mmol/g, de forma particular de 6 a 9 mmol/g, con especial preferencia de 7 a 8,5 mmol/g. Es conocido para el especialista en la técnica que el contenido en grupos isocianato en mmol/g y el peso equivalente citado en g/equivalente se presenta en una relación recíproca. El contenido en grupos isocianato en mmol/g resulta del contenido en % en peso según la norma ASTM D-5155-96 A.

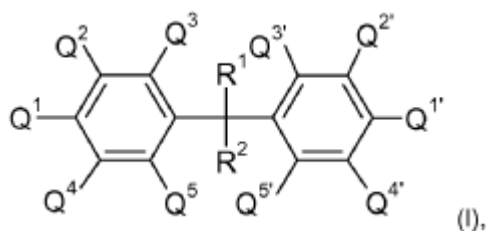
55 En una forma de realización preferida el componente (a1) se compone de al menos un isocianato polifuncional seleccionado de difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, difenilmetano-2,2'-diisocianato y difenilmetanodiisocianato oligomérico. En el marco de esta forma de realización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

contiene con especial preferencia difenilmetanodiisocianato oligomérico y presenta una funcionalidad de al menos 2,5.

La viscosidad del componente (a1) usado puede variar en un intervalo adicional. Preferiblemente el componente (a1) presenta una viscosidad de 100 a 3000 mPa.s, con especial preferencia de 200 a 2500 mPa.s.

5 Componente (a2)

De acuerdo con la invención se hace reaccionar en el marco del componente (a2) al menos una amina aromática sustituida (a2-s) polifuncional según la fórmula general I



10 en donde R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente uno de otro de hidrógeno y grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 6 átomos de carbono y en donde todos los sustituyentes Q^1 a Q^5 y $Q^{1'}$ a $Q^{5'}$ son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente unos de otros de hidrógeno, un grupo amino primario y un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono, en donde el grupo alquilo puede llevar otros grupos funcionales, con la condición de que

- 15 - el compuesto según la fórmula general I comprenda al menos dos grupos amino primarios, en donde al menos uno de Q^1 , Q^3 y Q^5 sea un grupo amino primario y al menos uno de $Q^{1'}$, $Q^{3'}$ y $Q^{5'}$ sea un grupo amino primario y
- Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ se seleccionen de modo que el compuesto según la fórmula general I presente al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, que pueda llevar otros grupos funcionales, con 1 a 12 átomos de carbono en la posición α respecto a al menos un grupo amino primario unido al núcleo aromático,

20 y de forma opcional al menos una amina aromática polifuncional (2a-u) adicional, que se diferencie de las aminas (a2-s) según la fórmula general I.

El componente (a2) se compone por tanto de aminas aromáticas polifuncionales, en donde las aminas aromáticas polifuncionales (a2-s) según la fórmula general I son un componente.

25 Con aminas polifuncionales se entienden 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, en donde la reactividad de los grupos amino primarios es por lo general claramente mayor que la de los secundarios.

Preferiblemente la cantidad usada del componente (a2) es del 0,1 al 30 % en peso, de forma particular del 0,5 al 20 % en peso, con especial preferencia del 2 al 12 % en peso, referido respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso.

30 De acuerdo con la invención R^1 y R^2 en el marco de la fórmula general I son iguales o diferentes y se seleccionan independientemente uno de otro de hidrógeno, un grupo amino primario y un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente R^1 y R^2 se seleccionan de hidrógeno y metilo. Es especialmente preferido $R^1 = R^2 = H$.

35 Preferiblemente se seleccionan Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ de modo que la amina aromática sustituida (a2-s) comprenda al menos dos grupos amino primarios, que presentan respectivamente uno o dos grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono en la posición α , que puede llevar otros grupos funcionales. En tanto se seleccionen uno o varios de Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ de modo que correspondan a grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, que portan otros grupos funcionales, entonces se prefieren grupos amino y/o grupos hidroxilo y/o átomos de halógeno como tales grupos funcionales.

40 Preferiblemente se seleccionan los grupos alquilo en el marco de sustituyentes Q según la fórmula general I de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

45 Preferiblemente se seleccionan las aminas (a2-s) del grupo constituido por 3,3',5,5'-tetralquil-4,4'-diaminodifenilmetano, 3,3',5,5'-tetralquil-2,2'-diaminodifenilmetano y 3,3',5,5'-tetralquil-2,4'-diaminodifenilmetano, en donde los grupos alquilo en la posición 3, 3', 5 y 5' pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan

independientemente unos de otros de grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, que puede llevar otros grupos funcionales. Son grupos alquilo citados previamente preferiblemente de metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo o t-butilo (respectivamente no sustituidos).

5 En una forma de realización se pueden reemplazar uno, varios o todos los átomos de hidrógeno de uno o varios grupos alquilo de los sustituyentes Q con átomos de halógeno, de forma particular cloro. De forma alternativa pueden estar reemplazados uno, varios o todos los átomos de hidrógeno de uno o varios grupos alquilo de sustituyentes Q con NH₂ u OH. Sin embargo se prefiere que los grupos alquilo estén constituidos en el marco de la fórmula general I por carbono e hidrógeno.

10 En una forma de realización especialmente preferida el componente (a2) comprende 3,3',5,5'-tetralquil-4,4'-diaminodifenilmetano, en donde los grupos alquilo pueden ser iguales o diferentes y seleccionarse independientemente de grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, que pueden llevar de forma opcional grupos funcionales. Preferiblemente se seleccionan grupos alquilo citados previamente de grupos alquilo no sustituidos, de forma particular metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, con especial preferencia de metilo y etilo. Son muy especialmente preferidos 3,3'-5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano y/o 3,3'-5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano.

Las aminas polifuncionales citadas previamente del tipo (a2-s) son conocidas por el especialista en la técnica o se pueden preparar según procedimientos conocidos. Uno de los procedimientos conocidos es la reacción de anilina o bien de derivados de anilina con formaldehído con catálisis ácida, de forma particular la reacción de 2,4- ó 2,6-dialquilanilina.

20 De forma opcional el componente (a2) puede comprender también otras aminas aromáticas polifuncionales (a2-u), que se diferencian de las aminas de estructura (a2-s). Las aminas aromáticas (a2-u) presentan preferiblemente grupos amino unidos aromáticamente exclusivamente, pudiendo presentar grupos amino reactivos unidos tanto (ciclo)alifáticamente como también aromáticamente.

25 Aminas aromáticas polifuncionales (a2-u) son adecuadas de forma particular isómeros y derivados de diaminodifenilmetano. En el marco del componente (a2) isómeros y derivados de diaminodifenilmetano preferidos son de forma particular 4,4'-diaminodifenilmetano, 2,4'-diaminodifenilmetano, 2,2'-diaminodifenilmetano y diaminodifenilmetano oligomérico.

30 Aminas aromáticas polifuncionales (a2-u) adecuadas son además de forma particular isómeros y derivados de toluenodiamina. En el marco del componente (a2) son isómeros y derivados preferidos de toluenodiamina de forma particular tolueno-2,4-diamina y/o tolueno-2,6-diamina y dietiltoluenodiaminas, de forma particular 3,5-dietiltolueno-2,4-diamina y/o 3,5-dietiltolueno-2,6-diamina.

35 En una primera forma de realización especialmente preferida el componente (a2) se compone exclusivamente de aminas aromáticas polifuncionales del tipo (a2-s). En una segunda forma de realización preferida el componente (a2) se compone de aminas aromáticas polifuncionales de tipos (a2-s) y (a2-u). En el marco de la segunda forma de realización preferida, recién citada, el componente (a2) contiene preferiblemente al menos una amina aromática polifuncional (a2-u), de donde al menos una se selecciona de isómeros y derivados de diaminodifenilmetano (MDA).

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

40 Diaminodifenilmetano oligomérico contiene uno o varios productos de condensación de anilina y formaldehído puenteados con metileno de varios núcleos. MDA oligomérico contiene al menos uno, en general sin embargo varios oligómeros de MDA con una funcionalidad de más de 2, de forma particular 3 ó 4 ó 5. MDA oligomérico es conocido o se puede preparar por procedimientos conocidos. Normalmente se usa 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, de forma particular de 2,3 a 3,5 y de forma particular de 2,3 a 3. Una mezcla de este tipo de aminas polifuncionales basadas en MDA con distintas funcionalidades es en particular el MDA bruto, que de forma particular se genera en la condensación de anilina con formaldehído, normalmente catalizada con ácido clorhídrico, como producto intermedio de la preparación de MDI bruto.

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

55 La proporción de aminas del tipo (a2-s) según la fórmula general I en peso total de todas las aminas polifuncionales del componente (a2), que da en total del 100 % en peso, es preferiblemente del 10 al 100 % en peso, de forma particular del 30 al 100 % en peso, con muy especial preferencia del 50 al 100 % en peso, particularmente del 80 al 100 % en peso.

La proporción de aminas aromáticas polifuncionales (a2-u) que se diferencia de las aminas del tipo (a2-s) es en peso total de todas las aminas polifuncionales del componente (a2) preferiblemente del 0 al 90 % en peso, de forma particular del 0 al 70 % en peso, con especial preferencia del 0 al 50 % en peso, de forma particular del 0 al 20 % en peso.

- 5 El componente (a3) es agua. La cantidad de agua usada preferiblemente es del 0,1 al 30 % en peso, de forma particular del 0,2 al 25 % en peso, con especial preferencia del 0,5 al 20 % en peso, referido respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso.

La cantidad preferida de agua dentro del intervalo indicado depende de si se usa o no un catalizador (a4).

- 10 En una primera forma de realización se realiza la reacción de los componentes (a1), (a2) y (a3) sin la presencia de un catalizador (a4). En esta primera forma de realización se ha evidenciado como ventajoso usar del 5 al 30 % en peso, de forma particular del 6 al 25 % en peso, con especial preferencia del 8 al 20 % en peso de agua como componente (a3) referido respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso.

- 15 En el marco de esta primera forma de realización los componentes citados previamente (a1), (a2) y (a3) se usan preferiblemente en la siguiente relación, referida respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso: de 40 a 94,9 % en peso, de forma particular del 55 al 93,5 % en peso, con especial preferencia del 68 al 90 % en peso del componente (a1), del 0,1 al 30 % en peso, de forma particular del 0,5 al 20 % en peso, con especial preferencia del 2 al 12 % en peso del componente (a2) y del 5 al 30 % en peso, de forma particular de 6 a 25, con especial preferencia del 8 al 20 % en peso del componente (a3).

- 20 A partir del contenido en agua y el contenido de grupos isocianatos reactivos del componente (a1) resulta un contenido calculado en grupos amino partiendo de una reacción completa del agua con los grupos isocianato del componente (a1) con formación de una cantidad correspondiente de grupos amino y este contenido se adiciona al contenido resultante del componente (a2) (en total n^{Amina}). La relación de uso resultante de ahí de grupos NCO calculados n^{NCO} respecto a los grupos amino formados según cálculo así como usados se designa en adelante como
 25 relación de uso calculada n^{NCO}/n^{Amina} y es una relación de equivalencia, es decir, una relación molar de grupos funcionales respectivos.

En el marco de la forma de realización ya citada previamente la relación de uso calculada (relación de equivalencia) n^{NCO}/n^{Amina} varía en un amplio intervalo y de forma particular de 0,6 a 5. n^{NCO}/n^{Amina} es preferiblemente de 1 a 1,6, de forma particular de 1,1 a 1,4.

- 30 El agua reacciona con los grupos isocianato dando grupo amino con liberación de CO₂. Por tanto se producen aminas polifuncionales parcialmente como producto intermedio (in situ). Estas se hacen reaccionar con posterioridad a la reacción de grupos isocianato para dar combinaciones con urea. La generación de aminas como producto intermedio conduce a materiales porosos con estabilidad mecánica especialmente alta y menor conductividad térmica. Sin embargo el CO₂ formado puede alterar fuertemente la gelificación de modo que los
 35 materiales porosos resultantes se vean influenciados de forma no deseada. De ahí resulta la superficie preferida indicada anteriormente para el contenido en agua referido al peso total de los componentes (a1) a (a3), que son preferiblemente como máximo del 30 % en peso, con especial preferencia como máximo del 25 % en peso, de forma particular como máximo del 20 % en peso. Un contenido en agua en este intervalo conduce adicionalmente a la ventaja de que se deba separar el agua residual que hubiese tras gelificación realizada de forma no costosa
 40 mediante secado.

- En una segunda forma de realización preferida se realiza la reacción de los componentes (a1), (a2) y (a3) en presencia de un catalizador (a4). En esta segunda forma de realización se ha puesto de manifiesto como ventajoso usar del 0,1 al 15 % en peso, de forma particular del 0,2 al 15 % en peso, con especial preferencia del 0,5 al 12 %
 45 en peso de agua como componente (a3), referido respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso. En los intervalos citados previamente resultan propiedades mecánicas especialmente favorables de los materiales porosos resultantes, lo que se fundamenta con una estructura reticular especialmente favorable. Una mayor cantidad de agua afecta de forma negativa a la estructura reticular y es desventajoso en relación a las propiedades finales del material poroso.

- En el marco de la segunda forma de realización preferida se usan los componentes citados previamente (a1), (a2) y (a3) preferiblemente en relación siguiente, referido respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso: del 55 al 99,8 % en peso, de forma particular del 65 al 99,3 % en peso, con especial preferencia del 76 al 97,5 % en peso del componente (a1), del 0,1 al 30 % en peso, de forma particular del 0,5 al 20 % en peso, con especial preferencia del 2 al 12 % en peso del componente (a2) y del 0,1 al 15 % en peso, de forma particular de 0,2 a 15, con especial preferencia del 0,5 al 12 % en peso del componente (a3).

- 55 Según la segunda forma de realización citada previamente la relación de uso calculada (relación de equivalencia) n^{NCO}/n^{Amina} es preferiblemente de 1,01 a 5. Es especialmente preferida la relación de equivalencia citada de 1,1 a 3, de forma particular de 1,1 a 2. Un exceso de n^{NCO} frente a n^{Amina} conduce en esta forma de realización a una menor

contracción del material poroso, de forma particular Xerogel, en la separación del disolvente así como a una estructura reticular mejorada por acción conjunta sinérgica con el catalizador (a4) y a propiedades mejoradas del material poroso resultante.

- 5 Los componentes (a1) y (a2) se designan a continuación conjuntamente como precursores de gel orgánicos (A). Es obvio para los especialistas en la técnica que la reacción parcial del componente (a1) con el componente (a3) conduce al precursor de gel (A) propiamente, que se hace reaccionar a continuación dando un gel.

Catalizador (a4)

El procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente en presencia de al menos un catalizador como componente (a4).

- 10 Como catalizadores se tienen en cuenta en principio todos los catalizadores conocidos por el especialista en la técnica, que aceleran la trimerización de isocianatos (los denominados catalizadores de trimerización) y/o la reacción de isocianatos con grupos amino (los denominados catalizadores de gel) y/o la reacción de isocianatos con agua (los denominados catalizadores de expansión).

- 15 Los catalizadores correspondientes son conocidos y presentan diferentes rasgos en lo referente a las tres reacciones anteriormente citadas. Según cada rasgo se pueden asignar uno o varios de los tipos citados previamente. El especialista en la técnica conoce adicionalmente que pueden darse también otras reacciones que las citadas anteriormente.

Catalizadores correspondientes pueden caracterizarse entre otros en función de su relación de gel a agente expansivo como se conoce, por ejemplo, de Polyurethane, 3ª edición, G. Oer-tel, editorial Hanser, Munich, 1993.

- 20 Catalizadores preferidos (a4) presentan una relación de gel a agente expansivo equilibrada, de modo que la reacción del componente (a1) se acelera fuertemente con agua y conduce a una influencia negativa de la estructura reticular y al mismo tiempo resulta un tiempo de gelificación corto, de modo que el tiempo de desmoldeo es bajo de forma ventajosa. Catalizadores preferidos presentan al mismo tiempo una actividad significativa en relación a la trimerización. De este modo se ve influenciada la homogeneidad de la estructura reticular de modo que resultan propiedades mecánicas especialmente favorables.

- 25 Los catalizadores se pueden incorporar en una estructura monomérica (catalizador incluido) o pueden no ser incluibles.

- 30 El componente (a4) se usa normalmente en la cantidad efectiva más baja. Preferiblemente son de uso cantidades de 0,01 a 5 partes en peso, de forma particular de 0,1 a 3 partes en peso, con especial preferencia de 0,2 a 2,5 partes en peso del componente (a4) referido a 100 partes en peso en total de los componentes (a1), (a2) y (a3).

En el marco del componente (a4) se seleccionan catalizadores preferidos del grupo constituido por aminas primarias, secundarias y terciarias, derivados de triazina, compuestos metálicos orgánicos, quelatos metálicos, sales de amonio cuaternario, hidróxidos de amonio así como hidróxidos, alcóxidos y carboxilatos alcalinos y alcalinotérreos.

- 35 Catalizadores adecuados son de forma particular bases fuertes, por ejemplo, hidróxidos de amonio cuaternario como, por ejemplo, hidróxidos de tetraalquilamonio con 1 a 4 átomos de C en el resto alquilo e hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxidos de metal alcalino como, por ejemplo, hidróxido de potasio o de sodio y alcóxidos de metal alcalino como, por ejemplo, metilato de sodio, etilato de potasio y de sodio e isopropilato de potasio.

- 40 Son catalizadores adecuados adicionalmente de forma particular sales de metal alcalino de ácidos carboxílicos como, por ejemplo, formiato de potasio, acetato de sodio, acetato de potasio, 2-etilhexanoato de potasio, adipato de potasio y benzoato de sodio, sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 8 a 20, de forma particular de 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH terminales.

Catalizadores adecuados son además de forma particular carboxilato de N-hidroxialquilamonio cuaternario como, por ejemplo, formiato de trimetilhidroxipropilamonio.

- 45 Compuestos de metal orgánico son conocidos por el especialista en la técnica de forma particular como catalizadores de gel y son igualmente adecuados como catalizadores (a4). Compuestos de estaño orgánico como, por ejemplo, 2-etilhexanoato de estaño y dilaurato de dibutilestaño son preferidos en el marco del componente (a4).

- 50 Aminas terciarias son conocidas por el especialista en la técnica como catalizadores de gel y como catalizadores de trimerización. Las aminas terciarias son especialmente preferidas como catalizadores (a4). Aminas terciarias preferidas son de forma particular N,N-dimetilbencilamina, N,N'-dimetilpiperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N',N"-tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazina, como por ejemplo N,N',N"-tris(dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, tris-(dimetilaminometil)fenol, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N,N,N,N-pentametildietilentriamina, metilimidazol, dimetilbencilamina, 1,6-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno, trietilamina, trietilendiamina (IUPAC: 1,4-

diazabicyclo[2,2,2]octano), dimetilaminoetanolamina, dimetilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N-trimetilaminoetiletanolamina, trietanolamina, dietanolamina, trisopropanolamina y diisopropanolamina.

En el marco del componente (a4) catalizadores especialmente preferidos se seleccionan del grupo constituido por N,N-dimetilciclohexilamina, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N,N,N,N-pentametildietilentriamina, metilimidazol, dimetilbencilamina, 1,6-diazabicyclo-5,4,0-undec-7-eno, tris-dimetilaminopropilhexahidrotiazina, trietilamina, tris-(dimetilaminometil)fenol, trietlendiamin(diazabicyclo[2,2,2]octano), dimetilaminoetanolamina, dimetilaminopropilamina, N,N-dimetilaminoetoxietanol, N,N,N-trimetilaminoetiletanolamina, trietanolamina, dietanolamina, trisopropanolamina, diisopropanolamina, acetilacetatos de metal, etilhexanoato de amonio y etilhexanoatos de iones metálicos.

- 5 El uso de catalizadores (a4) preferidos en el marco de la presente invención conduce a materiales porosos con propiedades mecánicas mejoradas, de forma particular a resistencia a la presión mejorada. Adicionalmente se reduce con uso del catalizador (a4) el tiempo de gelificación, es decir se acelera la reacción de gelificación, sin que se vean influenciadas negativamente otras propiedades.

Disolvente (C)

- 15 Según la presente invención tiene lugar la reacción en presencia de un disolvente (C).

El término disolvente (C) comprende en el marco de la presente invención diluyentes líquidos lo que significa tanto disolvente en sentido estricto como también agentes dispersantes. La mezcla puede ser de forma particular una solución común, una solución coloidal o una dispersión, por ejemplo, una emulsión o suspensión. Se prefiere que la mezcla sea una solución común. El disolvente (C) es un compuesto líquido en las condiciones de la etapa (a), preferiblemente un disolvente orgánico.

- 20 Como disolvente (C) se tienen en cuenta principalmente un compuesto orgánico o una mezcla de varios compuestos, en donde el disolvente (C) es líquido en las condiciones de temperatura y de presión en las que se prepara la mezcla en la etapa (a) (abreviadamente condiciones de solución). La composición del disolvente (C) se selecciona de modo que esté en situación de disolver o dispersar los precursores de gel orgánicos, preferiblemente de disolverlos. Disolventes preferidos (C) son aquellos que son un disolvente para los precursores de gel orgánicos (A), es decir, aquellos que disuelven los precursores de gel orgánicos (A) en las condiciones de reacción.

- 25 El producto de reacción de la reacción en presencia del disolvente (C) es en principio un gel, es decir, una red química viscoelástica, que se hincha con el disolvente (C). Un disolvente (C), que representa un buen agente de hinchamiento para la red formada en la etapa (b), conduce por lo general a una red con poros finos y diámetros de poro medio pequeño, mientras que un disolvente (C) que representa un mal agente de hinchamiento para el gel resultante de la etapa (b), conduce por lo general a una red de poro grueso con diámetros de poro medios grandes.

- 30 La elección del disolvente (C) influye por tanto en la distribución del tamaño de poro pretendido y en la porosidad pretendida. La elección el disolvente (C) se realiza en general además de modo que no aparezcan precipitados o flóculos con formación de un producto de reacción precipitado durante o tras la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención.

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

- 35 Como disolvente (C) se tienen en cuenta los disolventes conocidos del estado de la técnica para polímeros a base de isocianato. Disolventes preferidos son a este respecto aquellos son un disolvente para los componentes (a1), (a2) y (a3), es decir, aquellos que disuelven completamente los constituyentes de los componentes (a1), (a2) y (a3) en las condiciones de reacción. Se prefiere que el disolvente (C) sea inerte frente al componente (a1), es decir no reactivo.

- 40 Como disolvente (C) se tienen en cuenta, por ejemplo, cetonas, aldehídos, alcanos de alquilo, amidas como formamida y N-metilpirrolidona, sulfóxidos como dimetilsulfóxido, hidrocarburos halogenados alifáticos y cicloalifáticos, compuestos aromáticos halogenados y éteres que contienen flúor. Igualmente se tienen en cuenta mezclas de dos o varios de los compuestos citados previamente.

- 45 Adicionalmente se tienen en cuenta como disolvente (C) acetales, de forma particular, dietoximetano, dimetoximetano y 1,3-dioxolano.

- 50 Dialquiléter y éteres cíclicos son igualmente adecuados como disolvente (C). Dialquiléteres preferidos son de forma particular aquellas con 2 a 6 átomos de carbono, de forma particular metil-etiléter, dietiléter, metilpropiléter, metil-isopropiléter, propiléter, etil-isopropiléter, dipropiléter, propil-isopropiléter, diisopropiléter, metil-butiléter, metil-isobutiléter, metil-t-butiléter, etil-n-butiléter, etil-isobutiléter y etil-t-butiléter. Ésteres cíclicos preferidos con de forma particular tetrahidrofurano, dioxano y tetrahidropirano.

Como disolvente (C) son preferidos además alcanosatos de alquilo, de forma particular formiato de metilo, acetato de metilo, formiato de etilo, acetato de butilo y acetato de etilo. Como disolvente (C) son además preferidos alcanosatos de alquilo, de forma particular formiato de metilo, acetato de metilo, formiato de etilo, acetato de butilo y acetato de etilo. Disolventes halogenados preferidos se describen en los documentos WO 00/24799, página 4, filas 12 hasta 5 página 5, filas 4.

Aldehídos y/o cetonas son especialmente preferidos como disolvente (C). Como disolvente (C) son aldehídos o cetonas adecuadas de forma 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 con 1, 2, 3 ó 4 átomos de carbono. Aldehídos o cetonas adecuados son 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-ciclohexenaldehído, cianocetaldehído, éster etílico del ácido glioxinoico, 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 citados previamente se pueden usar en forma de mezclas. Se prefieren como disolventes (C) cetonas y aldehídos con grupos alquilo con hasta 3 átomos de carbono por sustituyente. Se prefiere especialmente acetona.

En muchos casos resultan disolventes (C) especialmente adecuados en donde se usan dos o varios compuestos completamente miscibles entre sí, seleccionados de los disolventes citados previamente en forma de una mezcla.

Para obtener en la etapa (b) un gel suficientemente estable, que no encoja fuertemente en el secado en la etapa (c), la proporción de componentes (a1), (a2) y (a3) puede ser en peso total de los componentes (a1) a (a3) y el disolvente (C), que da el 100 % en peso, por lo general no menor del 5 % en peso. Preferiblemente la proporción de componentes (a1), (a2) y (a3) en peso total de los componentes (a1) a (a3) y del disolvente (C), que da el 100 % en peso, es al menos el 6 % en peso, con especial preferencia al menos el 8 % en peso, de forma particular al menos el 10 % en peso.

Por otro lado la concentración de los componentes (a1) a (a3) en la mezcla preparada no se selecciona demasiado alta, ya que sino no se obtiene material poroso con propiedades favorables. En general la proporción de los componentes (a1), (a2) y (a3) en peso total de los componentes (a1) a (a3) y el disolvente (C), que da el 100 % en peso, es del 40 % en peso como máximo. Preferiblemente la proporción de los componentes (a1), (a2) y (a3) en peso total de los componentes (a1) a (a3) y del disolvente (C), que da el 100 % en peso, es como máximo del 35 % en peso, con especial preferencia como máximo del 25 % en peso, de forma particular como máximo del 20 % en peso.

Preferiblemente la proporción en peso de los componentes (a1), (a2) y (a3) en peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3) y del disolvente (L), que da el 100 % en peso, es en total del 8 al 25 % en peso, de forma particular del 10 al 20 % en peso, con especial preferencia del 12 al 18 % en peso. El mantenimiento de la cantidad de sustancias de uso en el intervalo citado conduce a materiales porosos con estructura de poros especialmente favorable, menor conductividad térmica y menor encogimiento en el secado.

Antes de la reacción se requiere mezcla los componentes usados, de forma particular mezcla homogénea. La velocidad de la mezcla debería ser alta respecto a la velocidad de reacción para evitar los fallos de mezcla. Son conocidos por el especialista en la técnica procedimientos de mezcla correspondientes.

Procedimiento preferido para la preparación de materiales porosos

En el marco de una forma de realización preferida el procedimiento de acuerdo con la invención comprende al menos las siguientes etapas:

(a) preparación de los componentes (a1), (a2) y (a3) y del disolvente (C) como se aclara anteriormente,

(b) reacción de los componentes (a1), (a2) y (a3) en presencia del disolvente (C) dando un gel, y

(c) secado del gel obtenido en la etapa previa.

Se describen a continuación más detalladamente formas de realización preferidas de las etapas (a) a (c).

Etapas (a)

De acuerdo con la invención se realiza en la etapa (a) la preparación de los componentes (a1), (a2) y (a3) y del disolvente (C).

Preferiblemente se separan los componentes (a1) por una parte y (a2) por otra parte unos de otros, respectivamente en una cantidad parcial adecuada del disolvente (C). La preparación separada hace posible el control óptimo o bien el seguimiento de la reacción de gelificación y durante la mezcla.

Se prefiere especialmente preparar el componente (a3) como mezcla con el componente (a2), es decir, separado del componente (a1). Esto evita la reacción de agua con el componente (a1) con formación de redes sin presencia del componente (a2). Por otro lado la premezcla de agua con componente (a1) conduce a propiedades menos favorables en relación a la homogeneidad de la estructura de poro y la conductividad térmica de los materiales resultantes.

La mezcla o mezclas preparadas en la etapa (a) pueden contener además coadyuvantes conocidos por el especialista en la técnica habituales como otros componentes. Son de citar por ejemplo sustancias tensioactivas, agentes ignífugos, agentes nucleantes, estabilizadores de la oxidación, agentes de deslizamiento y de desmoldeo, colorantes y pigmentos, estabilizadores, por ejemplo, frente a hidrólisis, luz, calor o coloración, cargas inorgánicas u orgánicas, agentes de refuerzo y biocidas.

Se puede obtener otros datos sobre los coadyuvantes y aditivos anteriormente citados de la bibliografía especializada, por ejemplo, de *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, ed. Hanser Publishers, Munich, 2001.

Etapa (b)

De acuerdo con la invención se realiza en la etapa (b) la reacción de los componentes (a1) y (a2) en presencia del disolvente (C) dando un gel. En la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se hace reaccionar por tanto el componente (a1) con agua parcialmente dando al menos una amina polifuncional y las aminas polifuncionales con los isocianatos polifuncionales en una reacción de gelificación.

Para llevar a cabo la reacción debe generarse en primer lugar una mezcla homogénea de los componentes preparados en la etapa (a).

La preparación de los componentes preparados en el marco de la etapa (a) puede realizarse de forma habitual. Se prefiere para ello usar un agitador u otro dispositivo de mezcla para conseguir una buena y rápida entremezcla. La duración temporal necesaria para la generación de la mezcla homogénea debería ser menor en relación a la duración temporal, en la que la reacción de gelificación conduce a la configuración al menos parcial de un gel para evitar fallos de mezcla. Tales condiciones de mezcla son por lo general no críticas, por ejemplo se puede mezclar de 0 a 100 °C y de 10 a 1000 kPa (de 0,1 a 10 bar) (absoluta), de forma particular por ejemplo a temperatura ambiente y presión atmosférica. Realizada la generación de una mezcla homogénea se para preferiblemente el equipo de mezcla.

La reacción de gelificación se trata de una reacción de poliadición, de forma particular de una poliadición de grupos isocianato y grupos amino.

Por un gel se debe entender un sistema reticulado a base de un polímero, que se presenta en contacto con un líquido (denominado Solvogel o Lyogel, o bien con agua como líquido: Aquagel o Hydrogel). A este respecto la fase de polímero forma una red espacial continua.

En el marco de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención se genera el gel normalmente mediante agitación, por ejemplo, mediante reposo simple del recipiente, recipiente de reacción o reactor, en el que se encuentra la mezcla (en adelante denominado dispositivo de gelificación). Se prefiere durante la gelificación (formación de gel) dejar de agitar o entremezclar la mezcla ya que esta podría atrasar la formación del gel. Se ha evidenciado como ventajoso cubrir la mezcla durante la gelificación o bien cerrar el dispositivo de gelificación.

La gelificación es conocida por el especialista en la técnica y se describe, por ejemplo, en el documento WO-2009/027310 en la página 21, línea 19 a página 23, línea 13, su contenido se incorpora a esta invención en su totalidad.

Etapa (c)

De acuerdo con la invención se seca en la etapa (c) el gel obtenido en la etapa previa.

Fundamentalmente se tiene en cuenta un secado en condiciones supercríticas, preferiblemente tras intercambio del disolvente con CO₂ u otros disolventes adecuados para fines de secado supercrítico. Un secado de este tipo es conocido por el especialista en la técnica. Las condiciones supercríticas se caracterizan por una temperatura y una presión en las que la fase fluida que se va a separar se presenta en estado supercrítico. De este modo se puede reducir el encogimiento del cuerpo sólido con la separación del disolvente.

Sin embargo se prefiere a la vista de la realización sencilla del procedimiento secar los geles obtenidos mediante conducción del líquido contenido en el gel al estado en forma de gas a una temperatura y una presión por debajo de la temperatura crítica y de la presión crítica del líquido contenido en el gel.

Preferiblemente se realiza el secado del gel obtenido mediante paso del disolvente (C) al estado en forma de gas a una temperatura y una presión por debajo de la temperatura crítica y de la presión crítica del disolvente (C). En

consecuencia se realiza preferiblemente el secado mediante separación del disolvente (C), que estaba presente en la reacción, sin intercambio previo con un disolvente adicional.

5 Procedimientos correspondientes son igualmente conocidos por el especialista en la técnica y se describen en el documento WO-2009/027310 en la página 26, línea 22 a página 28, línea 36, cuyo contenido se incorpora a la presente en toda su extensión.

Propiedades de los materiales porosos y uso

Un objeto adicional de la presente invención son los materiales porosos que se obtienen según el procedimiento de acuerdo con la invención.

10 Los xerogeles son preferidos como materiales porosos en el marco de la presente invención, es decir, preferiblemente el material poroso obtenido de acuerdo con la invención es un xerogel.

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

15 El diámetro de poro medio se determina mediante microscopía electrónica de barrido y evaluación analítica de imagen subsiguiente en función de un número estadísticamente significativo de poros. Son conocidos por el especialista en la técnica procedimientos correspondientes.

20 Preferiblemente el diámetro de poro medio ponderado al volumen del material poroso es como máximo de 5. Con especial preferencia el diámetro de poro medio ponderado al volumen del material poroso es como máximo de 4 micrómetros, con muy especial preferencia de 3 micrómetros como máximo y de forma particular de 2,5 micrómetros como máximo.

25 En concreto es deseable un tamaño de poro lo más pequeño posible con mayor porosidad a la vista de una conductividad térmica baja. Por las condiciones de preparación y para obtener un material poroso mecánicamente suficientemente estable, resulta sin embargo un límite inferior práctico del diámetro de poro medio ponderado al volumen. En general el diámetro de poro medio ponderado al volumen es al menos 200 nm, preferiblemente al menos 400 nm. En muchos casos el diámetro de poro medio ponderado al volumen es al menos 500 nm, de forma particular al menos 1 micrómetro.

30 Preferiblemente el material poroso que se obtiene de acuerdo con la invención presenta una porosidad de al menos el 70 % en volumen, de forma particular del 70 al 99 % en volumen, con especial preferencia de al menos el 80 % en volumen, con muy especial preferencia al menos el 85 % en volumen, de forma particular del 85 al 95 % en volumen. La porosidad en % en volumen significa que la proporción citada del volumen total del material poroso se compone de poros. En concreto es deseable a la vista de una conductividad térmica mínima en la mayor parte de los casos una porosidad lo más alta posible puesto que la porosidad se ve limitada superiormente por las propiedades mecánicas y por la procesabilidad del material poroso.

35 Los componentes (a1), reaccionados parcialmente en principio con agua, y (a2) se encuentran en el material poroso que se obtiene de acuerdo con la invención en forma no reaccionada (polimérica). Debido a la composición de acuerdo con la invención se encuentran presentes los componentes monoméricos (a1) y (a2) en el material poroso sobre todo mediante uniones de urea y/o mediante uniones isocianurato, generándose los grupos isocianurato mediante trimerización de grupos isocianato de los componentes monoméricos (a1). En tanto el material poroso contenga otros componentes, se dan otras posibles uniones por ejemplo grupos uretano, que se generan mediante reacción de grupos isocianato con alcoholes o fenoles.

40 Preferiblemente los componentes (a1), reaccionados parcialmente en principio con agua, y (a2) en el material poroso se encuentran unidos en el material poroso en al menos el 50 % en moles con grupos urea -NH-CO-NH- y/o por uniones isocianurato. Preferiblemente los componentes (a1) y (a2) se encuentran unidos en el material poroso del 50 al 100 % en moles mediante grupos urea y/o por uniones isocianurato, de forma particular del 60 al 100 % en moles, con muy especial preferencia del 70 al 100 % en moles, de forma particular del 80 al 100 % en moles, por ejemplo del 90 al 100 % en moles.

45 Los % en moles que faltan hasta el 100 % en moles se presentan como uniones adicionales, siendo conocidas otras uniones por el especialista en la técnica en el ámbito de los polímeros de isocianato. A modo de ejemplo son de citar grupos éster, urea, biuret, alofanato, carbodiimida, isocianurato, uretdiona y/o uretano.

50 La determinación del % en moles de las uniones de componente monomérico en el material poroso se realiza mediante espectroscopía de RMN (resonancia magnética nuclear) en partículas sólidas o en estado hinchado. Son conocidos por el especialista en la técnica procedimientos de determinación adecuados.

La densidad del material poroso que se obtiene de acuerdo con la invención es normalmente de 20 a 600 g/l, preferiblemente de 50 a 500 g/l y con especial preferencia de 70 a 200 g/l.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención da lugar a un material poroso conjunto y no a un polvo o partícula polimérico. A este respecto se determina la forma espacial del material poroso resultante mediante el molde del gel, determinándose de nuevo el molde del dispositivo de gelificación. De este modo resulta por ejemplo un recipiente de gelificación cilíndrico normalmente un gel aproximadamente en forma de cilindro, que se puede secar dando un material poroso en forma de cilindro.

10 Los materiales porosos obtenidos de acuerdo con la invención presentan una conductividad térmica baja, una alta porosidad y una menor densidad al mismo tiempo que mayor estabilidad mecánica. Los materiales porosos presentan además un tamaño de partícula medio bajo. La combinación de propiedades citadas previamente permite el uso como aislante en el campo del aislamiento térmico, de forma particular para aplicaciones en el sector del vacío, donde se prefiere posiblemente menores espesores de placas de vacío, por ejemplo en refrigeradores o en edificios. De este modo se prefiere el uso en paneles de aislamiento de vacío, de forma particular como material núcleo para paneles de aislamiento de vacío. Se prefiere además el uso de materiales porosos de acuerdo con la
15 invención como aislantes.

Adicionalmente son posibles con la baja conductividad térmica de los materiales porosos obtenidos aplicaciones a presiones de 1 a 100 mbar y de forma particular de 10 mbar a 100 mbar. El perfil de propiedades de los materiales porosos obtenidos de acuerdo con la invención abre aplicaciones especiales, en las que se desea una prolongada vida útil de los paneles de vacío y que presentan también una conductividad térmica baja con un aumento de la presión de aproximadamente 2 mbar por año, después de varios años, por ejemplo con una presión de 100 mbar. Los materiales porosos que se obtienen de acuerdo con la invención presentan propiedades térmicas favorables por una parte y propiedades del material favorables como procesabilidad sencillas y alta estabilidad mecánica, por ejemplo baja fragilidad, por otro lado.

Ejemplos

25 La conductividad térmica λ se determinó según la norma DIN EN 12667 con un equipo de placas de la compañía Hesto (Lambda Control A50).

Se usaron los siguientes compuestos:

Componente a1:

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

MDI oligomérico (Lupranat® M50) con un contenido en NCO de 31,5 g por 100 g según ASTM D-5155-96 A, de una funcionalidad en el intervalo de 2,8 a 2,9 y una viscosidad de 550 mPa.s a 25° C según norma DIN 53018 (en lo sucesivo "compuesto M50").

35 Componente a2:

3,3',5,5'-Tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano (en lo sucesivo "MDEA"); 3,3', 5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano (en lo sucesivo "MDMA").

Componente a2 (para ejemplos comparativos):

40 Ethacure® 100 de la compañía Albemarle, una mezcla de diaminas aromáticas, que contiene de forma particular 3,5-dietiltoluil-2,4-diamina y 3,5-dietiltoluil-2,6-diamina;

Unilink® 4200 de la compañía UOP, una diamina aromática de estructura 4,4'-bis(sec-butilamino)difenilmetano;

3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodiclohexilmetano; 4,4'-diaminodifenilmetano.

Catalizadores (a4):

Trietanolamina; trietilendiamina (IUPAC: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano); N,N-dimetilciclohexilamina.

45 Ejemplo 1

Se disolvieron 56 g del compuesto M50 con agitación a 20 °C en 210 g de acetona en un vaso de precipitados. 4 g del compuesto MDEA y se disolvieron 8 g de agua en 210 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se

recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) durante 7 días de sequedad prolongada a 20 °C.

5 Microscopía electrónica de barrido con evaluación por análisis de imagen subsiguiente dio una distribución de tamaños de poro bimodal con diámetros de poro en el intervalo de 15 µm y 800 nm. La conductividad térmica fue de 2,9 mW/m² K con una presión de $2,2 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Ejemplo 2

10 Se disolvieron 60 g del compuesto M200 con agitación a 20° C en 210 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 8 g del compuesto MDEA y 8 g de agua en 210 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) durante 7 días de sequedad prolongada a 20 °C.

Con los registros por microscopía electrónica se puede reconocer un diámetro de poro medio de aproximadamente 1 cm.

15 La conductividad térmica fue de 5,5 mW/m² K con una presión de $2,3 \cdot 10^{-4}$ mbar.

Ejemplo 3

20 Se disolvieron 70 g del compuesto M50 con agitación a 20° C en 210 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 4 g del compuesto MDEA, 2 g de trietanolamina y 8 g de agua en 210 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) durante 7 días de sequedad prolongada a 20 °C.

Con los registros por microscopía electrónica se puede reconocer una distribución del tamaño de partícula bimodal con poros en el intervalo de 15 µm y 800 nm.

25 La conductividad térmica fue de 7,1 mW/m² K con una presión de $2,3 \cdot 10^{-4}$ mbar. El uso del catalizador condujo a un tiempo de gelificación reducido y a una resistencia a la presión mejorada en comparación con una realización sin catalizador.

Ejemplo 4

30 Se disolvieron 56 g del compuesto M50 con agitación a 20° C en 210 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 4 g del compuesto MDEA, 0,5 g de trietilendiamina y 8 g de agua en 210 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) durante 7 días de sequedad prolongada a 20 °C.

35 Con los registros por microscopía electrónica se puede reconocer un diámetro de poro medio de aproximadamente 1,5 µm.

La conductividad térmica fue de 4,3 mW/m² K con una presión de $2,2 \cdot 10^{-4}$ mbar. El uso del catalizador condujo a un tiempo de gelificación reducido y a una resistencia a la presión mejorada en comparación con una realización sin catalizador.

40 Ejemplo 5

45 Se disolvieron 70 g del compuesto M50 con agitación a 20° C en 210 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 4 g del compuesto MDEA, 2 g de N,N-dimetilciclohexilamina y 8 g de agua en 210 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) durante 7 días de sequedad prolongada a 20 °C.

Con los registros por microscopía electrónica se puede reconocer un diámetro de poro medio de aproximadamente 800 nm

50 La conductividad térmica fue de 7,2 mW/m² K con una presión de $2,7 \cdot 10^{-4}$ mbar. El uso del catalizador condujo a un tiempo de gelificación reducido y a una resistencia a la presión mejorada en comparación con una realización sin catalizador.

Ejemplo comparativo 6

5 Se disolvieron 3 g del compuesto M200 con agitación a 20° C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 0,1 g del compuesto Ethacure® 100 y 0,5 g de agua en 11 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) con secado durante 7 días a 20° C.

No se pudo preparar gel estable alguno, ya que se formaba precipitado.

Ejemplo comparativo 7

10 Se disolvieron 3 g del compuesto M200 con agitación a 20° C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 0,1 g del compuesto Unilink® 4200 y 0,5 g de agua en 11 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) con secado durante 7 días a 15 20° C.

No se pudo preparar gel estable alguno, ya que se formaba precipitado.

Ejemplo comparativo 8

20 Se disolvieron 3 g del compuesto M200 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 0,1 g del compuesto 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodiclohexilmetano y 0,5 g de agua en 11 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) durante 7 días de sequedad prolongada a 20 °C.

No se pudo preparar gel estable alguno, ya que se formaba precipitado.

25 Ejemplo comparativo 9

30 Se disolvieron 3 g del compuesto M200 con agitación a 20 °C en 10,5 g de acetona en un vaso de precipitados. Se disolvieron 0,1 g del compuesto 4,4'-diaminodifenilmetano y 0,5 g de agua en 11 g de acetona en un segundo vaso de precipitados. Se mezclaron las dos soluciones de la etapa (a) con agitación. Se obtuvo una mezcla transparente de baja viscosidad. La mezcla se dejó reposar a temperatura ambiente durante 24 horas hasta el endurecimiento. A continuación se recogió el gel del vaso de precipitados y se separó el líquido (acetona) durante 7 días de sequedad prolongada a 20 °C.

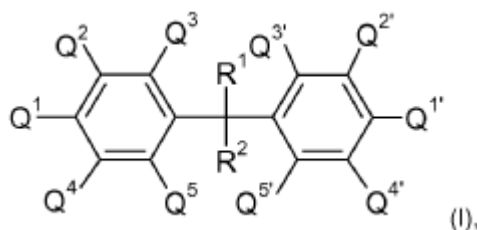
No se pudo preparar gel estable alguno, ya que se formaba un precipitado.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de un material poroso que comprende la reacción de los siguientes componentes:

5 (a1) al menos un isocianato multifuncional, y

(a2) al menos una amina aromática sustituida multifuncional (a2-s) según la fórmula general I



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

- el compuesto según la fórmula general I comprenda al menos dos grupos amino primarios, en donde al menos uno de Q^1 , Q^3 y Q^5 sea un grupo amino primario y al menos uno de $Q^{1'}$, $Q^{3'}$ y $Q^{5'}$ sea un grupo amino primario y
- Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ se seleccionen de modo que el compuesto según la fórmula general I presente al menos un grupo alquilo lineal o ramificado, que pueda llevar otros grupos funcionales, con 1 a 12 átomos de carbono en la posición α respecto a al menos un grupo amino primario unido al núcleo aromático,

y de forma opcional al menos una amina aromática polifuncional (2a-u) adicional, que se diferencie de las aminas (a2-s) según la fórmula general I, y

(a3) agua,

en presencia de un disolvente (C) y opcionalmente en presencia de al menos un catalizador (a4).

2. Procedimiento según las reivindicaciones 1, en donde Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ y $Q^{4'}$ se seleccionan de modo que la amina aromática sustituida (a2-s) comprenda al menos dos grupos amino primarios, que presenten respectivamente un grupo alquilo lineal o ramificado con 1 a 12 átomos de carbono en la posición α , que puede llevar otros grupos funcionales.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, en donde el componente amina (a2) comprende al menos un compuesto (a2-s), que está seleccionado 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, en donde los grupos alquilo en las posiciones 3, 3', 5 y 5' pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan independientemente unos de otros de grupos alquilo lineales o ramificados con 1 a 12 átomos de carbono, pudiendo llevar los grupos alquilo otros grupos funcionales.

4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los grupos alquilo de la amina aromática polifuncional (a2-s) según la fórmula general I se seleccionan de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, en donde las aminas aromáticas polifuncionales (a2-s) según la fórmula general I son 3,3',5,5'-tetraalquil-4,4'- diaminodifenilmetano, preferiblemente 3,3',5,5'-tetraetil-4,4'-diaminodifenilmetano y/o 3,3',5,5'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano.

6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cantidad usada del componente (a1) es del 40 al 99,8 en peso, de forma particular del 55 al 99,3 % en peso, referido al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso.

7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la cantidad usada del componente (a2) es del 0,1 al 30 % en peso, la del componente (a1) del 40 al 99,8 % en peso y la del componente (a3) del 0,1 al 30 % en peso, referido respectivamente al peso total de los componentes (a1), (a2) y (a3), que da el 100 % en peso.

8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el componente (a2) se compone exclusivamente de compuestos del tipo (a2-s) según la fórmula general I.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador (a4).
- 5 10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la reacción se lleva a cabo en presencia de al menos una amina terciaria como catalizador (a4).
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende:
- (a) preparación de los componentes (a1), (a2) y (a3) y del disolvente (C) como se define en las reivindicaciones 1 a 8,
- 10 (b) reacción de los componentes (a1), (a2) y (a3) en presencia del disolvente (C) dando un gel, y
- (c) secado del gel obtenido en la etapa anterior.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, en donde el componente (a1) por una parte y el (a2) por otra parte se proporcionan separados respectivamente uno de otro en una cantidad parcial del disolvente (C).
- 15 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 ó 12, en donde el secado del gel obtenido por conversión del líquido contenido en el gel al estado en forma de gas se realiza a una temperatura y a una presión por debajo de la temperatura crítica y de la presión crítica del líquido contenido en el gel.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 ó 12, en donde el secado del gel obtenido se realiza en condiciones supercríticas.
15. Material poroso que se obtiene según el procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14.
- 20 16. Uso de materiales porosos según la reivindicación 15 como material de aislamiento o para paneles de aislamiento de vacío.