(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107428895 A
(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201680017810.5

(22)申请日 2016.03.07

(30)优先权数据
15160445.1 2015.03.24 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/054754 2016.03.07

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2016/150684 EN 2016.09.29

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 M·弗力可 D·温里克
W·勒尔斯贝格

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 苏萌 钟守期

(51)Int.Cl.
C08G 18/16(2006.01)
C08G 18/22(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)
C08G 18/32(2006.01)
C08J 9/28(2006.01)
C08J 3/09(2006.01)
C08L 75/02(2006.01)

权利要求书3页 说明书24页

(54)发明名称

制备包含催化剂体系的多孔材料的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备多孔材料的方法，其至少提供包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物，所述组合物(A)含有适于形成有机凝胶的组分；在溶剂(B)的存在下使组合物(A)中的组分反应而形成凝胶；以及干燥步骤b)中获得的凝胶，其中组合物(A)包含催化剂体系(CS)，所述催化剂体系(CS)包含选自饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐的催化剂组分(C1)和作为催化剂组分(C2)的羧酸。本发明还涉及可以这种方式获得的多孔材料以及多孔材料作为隔热材料的用途以及在真空隔热板中、特别是在内部或外部隔热系统中以及在水箱或制冰机隔热系统中的用途。

CN 107428895 A

1.制备多孔材料的方法,其至少包含以下步骤:

a)提供混合物(I),其包含

(i)含有适于形成有机凝胶的组分的组合物(A)以及

(ii)溶剂(B)

b)在溶剂(B)的存在下使组合物(A)中的组分反应而形成凝胶,以及

c)干燥步骤b)中获得的凝胶,

其中组合物(A)包含催化剂体系(CS),所述催化剂体系(CS)包含

-选自饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐的催化剂组分(C1)以及

-作为催化剂组分(C2)的羧酸。

2.根据权利要求1所述的方法,其中催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐。

3.根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中催化剂组分(C2)选自具有2至12个碳原子的饱和或不饱和单羧酸。

4.根据权利要求1所述的方法,其中催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐,并且其中催化剂组分(C2)选自具有2至12个碳原子的饱和或不饱和单羧酸。

5.根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中催化剂体系(CS)以0.1至30重量%的量存在于组合物(A)中,基于组合物(A)的总重量计。

6.根据权利要求4或5中任一项所述的方法,其中催化剂体系(CS)包含比例为1:10至10:1的催化剂组分(C1)和(C2)。

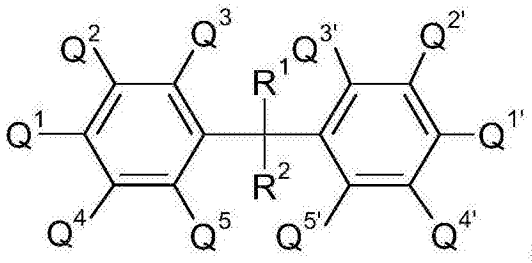
7.根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中组合物(A)包含至少一种一元醇(am)。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中组合物(A)包含作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯。

9.根据权利要求1或8中任一项所述的方法,其中组合物(A)包含作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯以及作为组分(a2)的至少一种芳族胺,任选地包含作为组分(a3)的水,以及任选地包含作为组分(a4)的至少一种其他催化剂。

10.根据权利要求9所述的方法,其中至少一种芳族胺为多官能芳族胺。

11.根据权利要求9或10中任一项所述的方法,其中至少一种芳族胺(a2)具有通式I



(I),

其中R^1和R^2可为相同或不同的并各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基,并且所有取代基Q^1至Q^5和$Q^{1'}$至$Q^{5'}$为相同或不同的并各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基,其中所述烷基可带有其他官能团,条件是具有通式I的化合物包含至少两个伯氨基,其中Q^1、Q^3和Q^5中的至少一个为伯氨基以及$Q^{1'}$、$Q^{3'}$和$Q^{5'}$

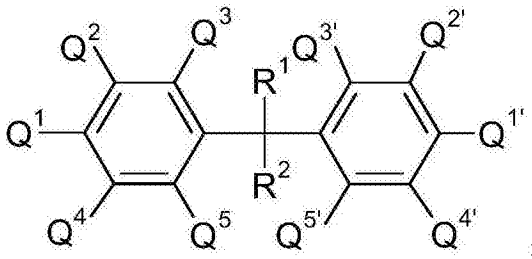
中的至少一个为伯氨基。

12.根据权利要求1至11中任一项所述的方法，其中组合物(A)包含

(a0)0.1至30重量%的催化剂体系(CS)，

(a1)25至94.9重量%的至少一种多官能异氰酸酯，以及

(a2)0.1至30重量%的至少一种具有通式I的多官能芳族胺



(I)，

其中R^1和R^2可为相同或不同的并各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基，并且所有取代基Q^1至Q^5和$Q^{1'}$至$Q^{5'}$为相同或不同的并各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基，其中所述烷基可带有其他官能团，条件是具有通式I的化合物包含至少两个伯氨基，其中Q^1、Q^3和Q^5中的至少一个为伯氨基以及$Q^{1'}$、$Q^{3'}$和$Q^{5'}$中的至少一个为伯氨基，

(a3)0至15重量%的水，以及

(a4)0至29.9重量%的至少一种其他催化剂，

各自基于组分(a0)至(a4)的总重量计，其中组分(a0)至(a4)的重量%合计为100重量%，以及

其中组分(a0)和(a4)的总和为0.1至30重量%，基于组分(a0)至(a4)的总重量计。

13.根据权利要求9至12中任一项所述的方法，其中胺组分(a2)包含至少一种选自3,3',5,5'-四烷基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四烷基-2,2'-二氨基二苯基甲烷和3,3',5,5'-四烷基-2,4'-二氨基二苯基甲烷的化合物，其中所述3、3'、5和5'位上的烷基可为相同或不同的，并独立地选自具有1至12个碳原子并可带有其他官能团的直链或支化的烷基。

14.根据权利要求8至13中任一项所述的方法，其中组分(a4)催化三聚反应以形成异氰脲酸酯基团。

15.根据权利要求9至14中任一项所述的方法，其中组分(a4)包含至少一个叔胺基。

16.根据权利要求1至15中任一项所述的方法，其中不使用水。

17.根据权利要求1至16中任一项所述的方法，其中通过在低于凝胶中包含的液体的临界温度和临界压力的温度和压力下将凝胶中包含的液体转化为气态来进行步骤c)的干燥。

18.根据权利要求1至16中任一项所述的方法，其中在超临界条件下进行步骤c)的干燥。

19.多孔材料，其通过权利要求1至18中任一项的方法获得或可通过权利要求1至18中任一项的方法获得。

20.根据权利要求19的多孔材料或通过权利要求1至18中任一项所述的方法获得或可获得的多孔材料作为隔热材料或用于真空隔热板的用途。

21.根据权利要求20所述的用途，其中多孔材料用于内部或外部隔热系统。

22.根据权利要求20所述的用途,其中多孔材料用于水箱或制冰机隔热系统。

制备包含催化剂体系的多孔材料的方法

[0001] 本发明涉及制备多孔材料的方法，其至少提供包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物(I)，所述组合物(A)包含适于形成有机凝胶的组分；在溶剂(B)的存在下使组合物(A)中的组分反应而形成凝胶；以及干燥步骤b)中获得的凝胶，其中组合物(A)包含催化剂体系(CS)，所述催化剂体系(CS)包含选自饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐的催化剂组分(C1)和作为催化剂组分(C2)的羧酸。本发明还涉及可以这种方式获得的多孔材料以及多孔材料作为隔热材料的用途以及在真空隔热板中、特别是在内部或外部隔热系统中以及在水箱或制冰机隔热系统中的用途。

[0002] 基于理论考虑，具有尺寸范围为几微米或远低于此的孔和至少70％的高孔隙率的多孔材料(例如聚合物泡沫)为特别好的隔热体材料。

[0003] 这种具有小的平均孔径的多孔材料可为例如有机气凝胶或干凝胶的形式，所述有机气凝胶或干凝胶通过溶胶-凝胶法并随后干燥制备。在溶胶-凝胶法中，首先制备基于反应性有机凝胶前体的溶胶，然后使该溶胶通过交联反应凝胶化而形成凝胶。为了由凝胶获得多孔材料(例如气凝胶)，必须除去液体。在下文中，为简要起见，将此步骤称作干燥。

[0004] WO95/02009公开了特别适合于在真空隔热领域中应用的基于异氰酸酯的干凝胶。该公开文本还公开了用于制备干凝胶的基于溶胶-凝胶的方法，其中使用了已知的、特别是芳族多异氰酸酯和非反应性的溶剂。作为具有活性氢原子的其他化合物，使用了脂族或芳族的多胺或多元醇。该公开文本中公开的实施例包括其中使多异氰酸酯与二氨基二乙基甲苯反应的那些。所公开的干凝胶的平均孔尺寸通常为50μm左右。在一个实例中，提及了10μm的平均孔径。

[0005] WO2008/138978公开了这样的干凝胶，其包含30至90重量％的至少一种多官能异氰酸酯和10至70重量％的至少一种多官能芳族胺，并且其体积平均孔径不大于5微米。

[0006] WO2011/069959、WO2012/000917和WO2012/059388记载了基于多官能异氰酸酯和多官能芳族胺的多孔材料，其中胺组分包含多官能取代的芳族胺。所记载的多孔材料通过使异氰酸酯与所需量的胺在对异氰酸酯呈惰性的溶剂中反应来制备。催化剂的使用已知于WO2012/000917和WO2012/059388。

[0007] 然而，已知的基于聚脲的多孔材料的材料性能、特别是机械稳定性和/或抗压强度以及导热性并不能满足所有的应用。特别地，在通风状态(ventilated state)下的导热性并不足够低。在开孔材料的情况下，所述通风状态为在空气的环境压力下的状态，而在部分或完全闭孔材料(例如硬聚氨酯泡沫)的情况下，该状态仅在熟化后、在孔气体已逐渐被完全置换之后达到。

[0008] 与由现有技术已知的基于异氰酸酯和胺的制剂有关的具体问题为混合缺陷。混合缺陷由于异氰酸酯与氨基之间高反应速率而产生，因为在完全混合之前，凝胶化反应即已进行了很长一段时间。混合缺陷导致多孔材料具有不均匀和不令人满意的材料性能。

[0009] 特别是对于建筑行业中的应用而言，高的机械稳定性是必需的。

[0010] 因此，本发明的目的是避免上述缺点。特别地，应当提供不具有上述缺点或上述缺点的程度降低的多孔材料。所述多孔材料在通风状态下(即大气压力下)应具有低的导热

性。此外，该多孔材料应同时具有高的孔隙率、低的密度和足够高的机械稳定性。

[0011] 根据本发明，该目的通过一种制备多孔材料的方法而解决，所述方法至少包括以下步骤：

[0012] a)提供混合物(I)，其包含

[0013] (i)含有适于形成有机凝胶的组分的组合物(A)以及

[0014] (ii)溶剂(B)

[0015] b)在溶剂(B)的存在下使组合物(A)中的组分反应而形成凝胶，以及

[0016] c)干燥步骤b)中获得的凝胶，

[0017] 其中组合物(A)包含催化剂体系(CS)，所述催化剂体系(CS)包含

[0018] -选自饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐的催化剂组分(C1)以及

[0019] -作为催化剂组分(C2)的羧酸。

[0020] 本发明的多孔材料优选为气凝胶或干凝胶。

[0021] 优选的实施方案可见于权利要求书和说明书中。优选实施方案的组合并不超出本发明的范围。在下文中描述所使用组分的优选实施方案。

[0022] 根据本发明，在制备多孔材料的方法中，在步骤a)中提供包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物(I)，所述组合物(A)包含适于形成有机凝胶的组分。组合物(A)包含催化剂体系(CS)，所述催化剂体系(CS)包含选自饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐的催化剂组分(C1)以及作为催化剂组分(C2)的羧酸。

[0023] 根据步骤b)，在溶剂(B)的存在下，使组合物(A)中的组分反应而形成凝胶。然后，根据本发明的方法的步骤c)，将所述凝胶干燥。

[0024] 如上所公开的方法产生具有改善的性能、特别是改善的抗压强度和低的导热性的多孔材料。

[0025] 组合物(A)包含在下文中表示为组分(a0)的催化剂体系(CS)。所述催化剂体系(CS)包含催化剂组分(C1)和(C2)。催化剂组分(C1)选自饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐。原则上，在本发明的上下文中，可使用饱和或不饱和单羧酸的任何碱金属盐或碱土金属盐或铵盐或离子液体盐。在本发明的上下文中，还可使用饱和或不饱和单羧酸的两种或更多种碱金属盐或碱土金属盐的混合物。

[0026] 优选地，催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐，更优选地，催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的直链饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐。特别优选地，催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐，特别地，催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的直链饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐。

[0027] 已发现，使用具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐或碱土金属盐作为催化剂导致多孔材料具有改善的抗压强度。在本发明的上下文中，优选使用具有2至6个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐或碱土金属盐，特别是具有2至6个碳原子的直链饱和和不饱和单羧酸的碱金属盐或碱土金属盐。合适的盐为例如相应的单羧酸的钠盐、钾盐或钙盐。

[0028] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和的单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐。

[0029] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和的单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐。

[0030] 催化剂体系(CS)还包含作为催化剂组分(C2)的羧酸。原则上，在本发明的上下文中，可使用任何羧酸。根据本发明还可使用两种或更多种羧酸。优选地，使用具有2至12个碳原子的饱和或不饱和单羧酸，例如具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸、甲酸、乙酸、丙酸、山梨酸、苯甲酸、乙基己酸、辛酸。

[0031] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中催化剂组分(C2)选自具有2至12个碳原子的饱和或不饱和的单羧酸。

[0032] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐并且其中催化剂组分(C2)选自具有2至12个碳原子的饱和或不饱和的单羧酸。

[0033] 优选地，催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐并且其中催化剂组分(C2)选自乙酸和丙酸。

[0034] 所用的催化剂体系(CS)的量可在宽范围内变化。合适的量为例如0.1至30重量%，优选1至20重量%，更优选2至10重量%，各自基于组合物(A)的总重量计。

[0035] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中催化剂体系(CS)以0.1至30重量%的量存在于组合物(A)中，基于组合物(A)的总重量计。

[0036] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中催化剂体系(CS)包含比例为1:10至10:1、优选1:5至5:1的催化剂组分(C1)和(C2)。

[0037] 组合物(A)可为任何包含适于形成有机凝胶的组分的组合物。组合物(A)包含催化剂体系(CS)。优选地，组合物(A)还包含作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯，以及可能的其他组分。

[0038] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中组合物(A)包括作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯。

[0039] 组合物(A)还包含其他组分，例如与多官能异氰酸酯反应的组分、一种或多种催化剂和任选的水。优选地，组合物(A)包含作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯，以及作为组分(a2)的至少一种芳族胺，任选地包含作为组分(a3)的水，以及任选地包含作为组分(a4)的至少一种催化剂。

[0040] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中组合物(A)包含作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯，以及作为组分(a2)的至少一种芳族胺，任选地包含作为组分(a3)的水，以及任选地包含作为组分(a4)的至少一种其他催化剂。

[0041] 在下文中将多官能异氰酸酯(a1)统称为组分(a1)。类似地，在下文中将芳族胺(a2)统称为组分(a2)。对于本领域技术人员显而易见的是，所述的单体组分以经反应的形式存在于多孔材料中。

[0042] 为了本发明的目的，化合物的官能度为每分子中反应基的数目。在单体组分(a1)

的情况下，官能度为每分子中异氰酸酯基的数目。在单体组分(a2)的氨基的情况下，官能度为每分子中反应性氨基的数目。多官能化合物的官能度至少为2。

[0043] 如果使用具有不同官能度的化合物的混合物作为组分(a1)或(a2)，则该组分的官能度在每种情况下由单个化合物的官能度的平均数给出。多官能化合物每分子包含至少两个上述官能团。

[0044] 为了本发明的目的，干凝胶为已通过溶胶-凝胶法制备的多孔材料，其中液相已通过在低于该液相的临界温度且低于该液相的临界压力(“亚临界条件”)下干燥而从凝胶中除去。气凝胶为已通过溶胶-凝胶法制备的多孔材料，其中液相已在超临界条件下从凝胶中除去。

[0045] 组合物(A)优选还包含至少一种一元醇(am)。原则上，在本发明的上下文中可使用任何一元醇。根据本发明，组合物(A)还可包含两种或更多种一元醇。所述一元醇可为支化或直链的。根据本发明，伯醇、仲醇或叔醇均是合适的。优选地，一元醇(am)为直链醇，更优选为直链伯醇。在本发明的上下文中，一元醇可为脂族一元醇或芳族一元醇。此外，该一元醇还可含有其他官能团，只要这些官能团在本发明的方法的条件下不与其他组分反应。一元醇可例如含有C-C双键或C-C三键。一元醇可例如为卤化一元醇，特别是氟化一元醇，例如多氟化一元醇或全氟化一元醇。

[0046] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中组合物(A)包含至少一种一元醇(am)。

[0047] 在本发明的上下文中，一元醇还可选自烯丙醇、烷基酚或炔丙醇。此外，在本发明的上下文中，可使用烷氧基化物，例如脂肪醇烷氧基化物、羰基合成醇烷氧基化物或烷基酚烷氧基化物。

[0048] 根据另一个优选实施方案，一元醇选自具有1至20个碳原子的脂族或芳族一元醇。因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中一元醇选自具有1至20个碳原子的脂族一元醇和具有1至20个碳原子的芳族一元醇。

[0049] 合适的伯醇为例如直链醇，如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇、正壬醇、正癸醇、正十二烷醇、正十四烷醇、正十六烷醇、正十八烷醇和正二十烷醇。合适的支化伯醇为例如异丁醇、异戊醇、异己醇、异辛醇、异十八烷醇以及异十六烷醇、2-乙基己醇、3-正丙基庚醇、2-正丙基庚醇和3-异丙基庚醇。

[0050] 合适的仲醇为例如异丙醇、仲丁醇、仲戊醇(戊-2-醇)、戊-3-醇、环戊醇、环己醇、仲己醇(己-2-醇)、己-3-醇、仲庚醇(庚-2-醇)、庚-3-醇、仲癸醇和癸-3-醇。

[0051] 合适的叔醇的实例为叔丁醇和叔戊醇。

[0052] 通常，组合物(A)中存在的一元醇的量可在宽范围内变化。优选地，所述一元醇在组合物(A)中存在的量基于组合物(A)计为0.1重量％至30重量％，更优选基于组合物(A)计为0.5重量％至25重量％，特别地基于组合物(A)计为1.0重量％至22重量％，例如基于组合物(A)计为1.5重量％至20重量％。

[0053] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中所述一元醇在组合物(A)中存在的量基于组合物(A)计为0.1重量％至30重量％。

[0054] 组合物(A)以合适量包含适于形成有机凝胶的组分。组合物(A)包含作为组分(a0)的催化剂体系(CS)。反应例如使用0.1至30重量％的作为组分(a0)的催化剂体系(CS)、25至

94.9重量%的组分(a1)、0.1至30重量%的组分(a2)、0至15重量%的水和0重量%至29.9重量%的组分(a4)来进行，各自基于组分(a0)至(a4)的总重量计，其中组分(a0)至(a4)的重量%的合计为100重量%。

[0055] 所述反应优选使用35至93.8重量%、特别是40至92.6重量%的组分(a1)，0.2至25重量%、特别是0.4至23重量%的组分(a2)，0.01至10重量%、特别是0.1至9重量%的水和0.1至30重量%、特别是1至28重量%的组分(a4)来进行，各自基于组分(a0)至(a4)的总重量计，其中组分(a0)至(a4)的重量%的合计为100重量%。

[0056] 所述反应特别优选使用50至92.5重量%、特别是57至91.3重量%的组分(a1)，0.5至18重量%、特别是0.7至16重量%的组分(a2)，0.01至8重量%、特别是0.1至6重量%的水和2至24重量%、特别是3至21重量%的组分(a4)来进行，各自基于组分(a0)至(a4)的总重量计，其中组分(a0)至(a4)的重量%的合计为100重量%。

[0057] 在上述优选范围内，所得的凝胶特别稳定，并且在随后的干燥步骤中不收缩或仅略微收缩。

[0058] 组分(a1)

[0059] 在本发明的方法中，优选至少一种多官能异氰酸酯作为组分(a1)反应。

[0060] 优选地，使用的组分(a1)的量为至少35重量%，特别是至少40重量%，特别优选至少45重量%，尤其是至少57重量%。优选地，使用的组分(a1)的量为至多93.8重量%，特别是至多92.6重量%，特别优选至多92.5重量%，尤其是至多91.3重量%，各自基于组分(a0)至(a4)的总重量计。

[0061] 可能的多官能异氰酸酯为芳族、脂族、脂环族和/或芳脂族异氰酸酯。这样的多官能异氰酸酯本身已知，或者可通过本身已知的方法制备。特别地，所述多官能异氰酸酯也可作为混合物使用，在此情况下，组分(a1)包含多种多官能异氰酸酯。可作为单体结构单元的多官能异氰酸酯(a1)的每单体组分分子中具有两个(下文中称为二异氰酸酯)或多于两个异氰酸酯基。

[0062] 特别合适的多官能异氰酸酯为：二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和/或二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)；亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)；亚甲苯基2,4-二异氰酸酯和/或亚甲苯基2,6-二异氰酸酯(TDI)；3,3'-二甲基联苯二异氰酸酯；1,2-二苯基乙烷二异氰酸酯和/或对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)；三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯和/或八亚甲基二异氰酸酯；2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯；2-乙基亚丁基1,4-二异氰酸酯；五亚甲基1,5-二异氰酸酯；亚丁基1,4-二异氰酸酯；1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI)；1,4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷和/或1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷(HXDI)；环己烷1,4-二异氰酸酯；1-甲基环己烷2,4-二异氰酸酯和/或1-甲基环己烷2,6-二异氰酸酯；以及二环己基甲烷4,4'-二异氰酸酯、二环己基甲烷2,4'-二异氰酸酯和/或二环己基甲烷2,2'-二异氰酸酯。

[0063] 作为多官能异氰酸酯(a1)，优选芳族异氰酸酯。特别优选的组分(a1)的多官能异氰酸酯为以下实施方案：

[0064] i)基于甲苯二异氰酸酯(TDI)的多官能异氰酸酯，特别是2,4-TDI或2,6-TDI或者2,4-TDI和2,6-TDI的混合物；

[0065] ii)基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的多官能异氰酸酯,特别是2,2'-MDI或2,4'-MDI或4,4'-MDI或低聚MDI(也被称作多苯基多亚甲基异氰酸酯),或上述二苯基甲烷二异氰酸酯中的两种或三种的混合物,或者在制备MDI中获得的粗MDI或至少一种MDI低聚物与至少一种上述低分子量MDI衍生物的混合物;

[0066] iii)至少一种实施方案i)的芳族异氰酸酯和至少一种实施方案ii)的芳族异氰酸酯的混合物。

[0067] 特别优选低聚二苯基甲烷二异氰酸酯作为多官能异氰酸酯。低聚二苯基甲烷二异氰酸酯(下文中称为低聚MDI)为低聚缩合产物或多种低聚缩合产物的混合物,因此为二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的一种衍生物/多种衍生物。优选地,所述多官能异氰酸酯还可由单体芳族二异氰酸酯和低聚MDI的混合物组成。

[0068] 低聚MDI包含一种或多种MDI的缩合产物,其具有多个环,并且官能度大于2,特别地为3或4或5。低聚MDI是已知的,并经常被称为多苯基多亚甲基异氰酸酯或聚合MDI。低聚MDI通常由具有不同官能度的基于MDI的异氰酸酯的混合物组成。低聚MDI通常以与单体MDI的掺混物的形式使用。

[0069] 包含低聚MDI的异氰酸酯的(平均)官能度可在约2.2至约5、特别是2.4至3.5、尤其是2.5至3的范围内变化。特别地,这种具有不同官能度的基于MDI的多官能异氰酸酯的混合物为在MDI的制备中获得的粗MDI。

[0070] 基于MDI的多官能异氰酸酯或多种多官能异氰酸酯的混合物是已知的,并且例如由BASF Polyurethanes GmbH以**Lupranat®**名称销售。

[0071] 组分(a1)的官能度优选为至少2,特别地为至少2.2,且特别优选为至少2.5。组分(a1)的官能度优选为2.2至4,且特别优选为2.5至3。

[0072] 组分(a1)中异氰酸酯基的含量优选为5至10mmol/g,特别地为6至9mmol/g,特别优选为7至8.5mmol/g。本领域技术人员应知晓,以mmol/g计的异氰酸酯基的含量与以g/当量计的当量重量具有倒数关系。根据ASTM D-5155-96A,以mmol/g计的异氰酸酯基的含量可由以重量%计的含量得到。

[0073] 在一个优选的实施方案中,组分(a1)包含至少一种选自二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯和低聚二苯基甲烷二异氰酸酯的多官能异氰酸酯。在该优选实施方案中,组分(a1)特别优选包含低聚二苯基甲烷二异氰酸酯,并且官能度为至少2.5。

[0074] 所用的组分(a1)的粘度可在宽范围内变化。组分(a1)的粘度优选为100至3000mPa.s,特别优选为200至2500mPa.s。

[0075] 组分(a2)

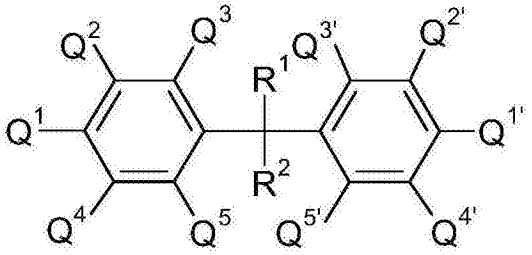
[0076] 组合物(A)还可以包含至少一种芳族胺作为组分(a2)。根据本发明的另一个实施方案,使至少一种芳族胺作为组分(a2)进行反应。所述芳族胺为单官能胺或多官能胺。

[0077] 因此,根据另一个实施方案,本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法,其中所述至少一种芳族胺为多官能芳族胺。

[0078] 合适的单官能胺为例如取代和未取代的氨基苯,优选为具有一个或两个烷基基团的取代的苯胺衍生物,例如2,6-二甲基苯胺、2,6-二乙基苯胺、2,6-二异丙基苯胺或2-乙基-6-异丙基苯胺。

[0079] 优选地，芳族胺(a2)为多官能芳族胺。根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中所述至少一种芳族胺为多官能芳族胺。

[0080] 根据本发明的另一个实施方案，优选在溶剂(B)的存在下，使至少一种具有通式(I)的多官能取代的芳族胺(a2)作为组分(a2)进行反应

[0081] 

(I)，

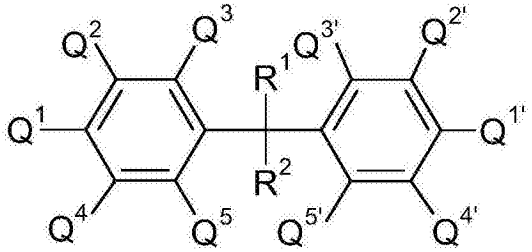
[0082] 其中R^1和R^2可为相同或不同的且各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基，并且所有取代基Q^1至Q^5和Q^1'至Q^5'相同或不同且各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基，其中所述烷基可带有其他官能团，条件是具有通式(I)的化合物包含至少两个伯氨基，其中Q^1、Q^3和Q^5中的至少一个为伯氨基且Q^1'、Q^3'和Q^5'中的至少一个为伯氨基。

[0083] 在一个优选的实施方案中，选择Q^2、Q^4、Q^2'和Q^4'，使得具有通式(I)的化合物具有至少一个直链或支化的烷基，所述烷基可带有其他官能团，并且在相对于与芳环连接的至少一个伯氨基而言的α位上具有1至12个碳原子。在此情况下，组分(a2)包含多官能芳族胺(a2-s)。

[0084] 为了本发明的目的，多官能胺为每分子具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的氨基的胺。此处，伯氨基和仲氨基对异氰酸酯呈反应性，其中伯氨基的反应性通常显著高于仲氨基的反应性。

[0085] 所用的组分(a2)的量优选为至少0.2重量%，特别是至少0.4重量%，特别优选至少0.7重量%，尤其是至少1重量%。所用的组分(a2)的量优选为至多25重量%，特别是至多23重量%，特别优选至多18重量%，尤其是至多16重量%，在每种情况下基于组分(a0)至(a4)的总重量计。

[0086] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中所述至少一种芳族胺(a2)具有通式(I)

[0087] 

(I)，

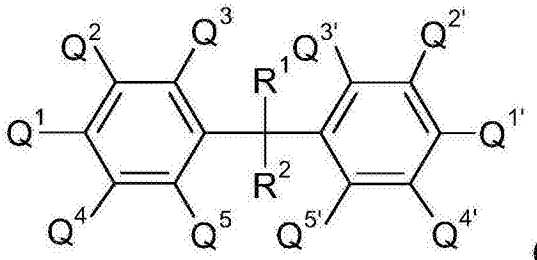
[0088] 其中R^1和R^2可为相同或不同的且各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基，并且所有取代基Q^1至Q^5和Q^1'至Q^5'相同或不同且各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基，其中所述烷基可带有其他官能团，条件是具有通式(I)的化合物包含至少两个伯氨基，其中Q^1、Q^3和Q^5中的至少一个为伯氨基且Q^1'、Q^3'和Q^5'中的至少一个为伯氨基。

[0089] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中组合物(A)包含：

[0090] (a0)0.1至30重量%的催化剂体系(CS)，

[0091] (a1)25至94.9重量%的至少一种多官能异氰酸酯，和

[0092] (a2)0.1至30重量%的至少一种具有通式I的多官能芳族胺

[0093] 

(I)，

[0094] 其中R^1和R^2可为相同或不同的且各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基，并且所有取代基Q^1至Q^5和Q^1'至Q^5'相同或不同且各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基，其中所述烷基可带有其他能团，条件是具有通式I的化合物包含至少两个伯氨基，其中Q^1、Q^3和Q^5中的至少一个为伯氨基且Q^1'、Q^3'和Q^5'中的至少一个为伯氨基，

[0095] (a3)0至15重量%的水，和

[0096] (a4)0至29.9重量%的至少一种其他催化剂，

[0097] 各自基于组分(a0)至(a4)的总重量计，其中组分(a0)至(a4)的重量%总计为100重量%，并且

[0098] 其中组分(a0)和(a4)的总和在0.1至30重量%的范围内，基于组分(a0)至(a4)的总重量计。

[0099] 根据本发明，通式(I)中的R^1和R^2相同或不同且各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基。R^1和R^2优选地选自氢和甲基。特别优选$R^1=R^2=H$。

[0100] 优选如下选择Q^2、Q^4、$Q^{2'}$和$Q^{4'}$，即，使得取代的芳族胺(a2-s)包含至少两个伯氨基，每个伯氨基在α位上具有一个或两个具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基，所述烷基可带有其他官能团。如果选择Q^2、Q^4、$Q^{2'}$和$Q^{4'}$中的一个或多个使得它们为具有1至12个碳原子且带有其他官能团的直链或支化的烷基，则优选氨基和/或羟基和/或卤素原子作为这类官能团。

[0101] 由上述在α位上的烷基导致的降低的反应性结合下文中更详细描述的组分(a4)的应用得到了在通风状态下具有非常好的导热性的特别稳定的凝胶。

[0102] 作为通式(I)中的取代基Q的烷基优选地选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基。

[0103] 优选地，胺(a2-s)选自3,3',5,5'-四烷基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四烷基-2,2'-二氨基二苯基甲烷和3,3',5,5'-四烷基-2,4'-二氨基二苯基甲烷，其中3、3'、5和5'位上的烷基可为相同或不同的，并且各自独立地选自具有1至12个碳原子且可带有其他官能团的直链或支化的烷基。上述烷基优选为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基(各自为未取代的)。

[0104] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中胺

组分(a2)包含至少一种选自3,3',5,5'-四烷基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四烷基-2,2'-二氨基二苯基甲烷和3,3',5,5'-四烷基-2,4'-二氨基二苯基甲烷的化合物,其中3、3'、5和5'位上的烷基可为相同或不同的,并且独立地选自具有1至12个碳原子且可带有其他官能团的直链或支化的烷基。

[0105] 在一个实施方案中,取代基Q的一个或多个烷基中的一个、多于一个或全部氢原子可已被卤素原子、特别是氯替代。或者,取代基Q的一个或多个烷基中的一个、多于一个或全部氢原子可已被NH_2或OH替代。然而,通式(I)中的烷基优选由碳和氢组成。

[0106] 在一个特别优选的实施方案中,组分(a2)包含3,3',5,5'-四烷基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,其中烷基可为相同或不同的,并且各自独立地选自具有1至12个碳原子且可任选带有官能团的直链或支化的烷基。上述烷基优选地选自未取代的烷基,特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基,特别优选甲基和乙基。非常特别优选3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷和/或3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0107] 上述(a2-s)类型的多官能胺本身对于本领域技术人员是已知的,或可通过已知方法制备。已知方法之一为苯胺或苯胺衍生物与甲醛在酸催化剂存在下的反应,特别是2,4-二烷基苯胺或2,6-二烷基苯胺的反应。

[0108] 组分(a2)还可任选包含不同于(a2-s)结构的胺的多官能芳族胺(a2-u)。芳族胺(a2-u)优选仅具有芳族连接的氨基,但也可具有脂(环)族和芳族连接的反应性氨基。

[0109] 合适的多官能芳族胺(a2-u)特别地为二氨基二苯基甲烷的同分异构体和衍生物。优选作为组分(a2)的成分的二氨基二苯基甲烷的同分异构体和衍生物特别地为4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基二苯基甲烷和低聚二氨基二苯基甲烷。

[0110] 其他合适的多官能芳族胺(a2-u)特别地为甲苯二胺的同分异构体和衍生物。优选作为组分(a2)的成分的甲苯二胺的同分异构体和衍生物特别地为甲苯-2,4-二胺和/或甲苯-2,6-二胺以及二乙基甲苯二胺,特别是3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和/或3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺。

[0111] 在第一特别优选实施方案中,组分(a2)仅由(a2-s)类型的多官能芳族胺组成。在第二优选实施方案中,组分(a2)包含(a2-s)和(a2-u)类型的多官能芳族胺。在后者即第二优选实施方案中,组分(a2)优选包含至少一种多官能芳族胺(a2-u),其中至少一种选自二氨基二苯基甲烷(MDA)的同分异构体和衍生物。

[0112] 在第二优选实施方案中,特别优选地,组分(a2)相应地包含至少一种选自4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基二苯基甲烷和低聚二氨基二苯基甲烷的多官能芳族胺(a2-u)。

[0113] 低聚二氨基二苯基甲烷包含一种或多种具有多个环的苯胺与甲醛的亚甲基桥连缩合产物。低聚MDA包含至少一种MDA低聚物,但通常包含多种MDA低聚物,其官能度大于2,特别为3或4或5。低聚MDA是已知的,或可通过本身已知的方法制备。低聚MDA通常以与单体MDA的混合物的形式使用。

[0114] 包含低聚MDA的多官能胺(a2-u)的(平均)官能度可在约2.3至约5、特别是2.3至3.5且特别是2.3至3的范围内变化。特别地,一种具有不同官能度的基于MDA的多官能胺的这类混合物为粗MDA,其特别地在粗MDI的制备中,在通常由盐酸催化的苯胺与甲醛的缩合

中作为中间体形成。

[0115] 在上述优选的第二实施方案中，特别优选组分(a2)包含低聚二氨基二苯基甲烷作为化合物(a2-u)，并且其总官能度为至少2.1。

[0116] 具有通式(I)的(a2-s)类型的胺的比例优选为10至100重量%，特别为30至100重量%，非常特别优选为50至100重量%，特别为80至100重量%，基于组分(a2)的所有多官能胺的总重量(其因此总计为共100重量%)计。

[0117] 不同于(a2-s)类型的胺的多官能芳族胺(a2-u)的比例优选为0至90重量%，特别为0至70重量%，特别优选为0至50重量%，特别为0至20重量%，基于组分(a2)的所有多官能胺的总重量计。

[0118] 组分(a3)

[0119] 组合物(A)还可包含作为组分(a3)的水。如果使用水，则所用水的优选的量为至少0.01重量%，特别是至少0.1重量%，特别优选至少0.5重量%，特别是至少1重量%。如果使用水，则所用水的优选的量为至多15重量%，特别是至多13重量%，特别优选至多11重量%，特别是至多10重量%，非常特别优选至多9重量%，特别是至多8重量%，各自基于组合物(A)的总重量(其为100重量%)计。在一个特别优选的实施方案中，不使用水。

[0120] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中不使用水。

[0121] 根据另一个替代实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中加入至少0.1重量%的水。

[0122] 通过假定水与组分(a1)的异氰酸酯基完全反应而形成相应数量的氨基，并将该含量与源自组分(a2)的含量相加，可由水的含量和组分(a1)的反应性异氰酸酯基的含量得到氨基的计算含量(总$n^{胺}$)。在下文中，将所得到的计算的剩余NCO基n^{NCO}与计算的已形成并使用的氨基的使用比称为计算使用比$n^{NCO}/n^{胺}$，所述计算使用比为当量比，即各官能团的摩尔比。

[0123] 水与异氰酸酯基反应形成氨基并释放出CO_2。因此，多官能胺作为中间体(原位)部分产生。在该反应的另一过程中，它们与异氰酸酯基反应形成脲键。作为中间体产生的胺使得多孔材料具有特别高的机械稳定性和低的导热性。然而，所形成的CO_2必须不能扰乱凝胶化至如下程度，即，使得所得的多孔材料的结构以不希望的方式受到影响。这给出了基于组合物(A)总重量计的水含量的上述优选上限。

[0124] 在此情况下，计算使用比(当量比)$n^{NCO}/n^{胺}$优选为1.01至5。所述当量比特别优选为1.1至3，特别是1.1至2。在该实施方案中，超过$n^{胺}$的过量n^{NCO}使得多孔材料(特别是干凝胶)在除去溶剂时的收缩更低，并且由于与催化剂(a4)的协同相互作用而使得网状结构改善，并且使得所得的多孔材料的最终性能改善。

[0125] 在下文中，将组分(a0)至(a4)和(am)(若存在)统称为有机凝胶前体(A')。对于本领域技术人员显而易见的是，组分(a0)至(a4)和(am)的部分反应产生真正的凝胶前体(A')，其随后转化为凝胶。

[0126] 催化剂(a4)

[0127] 组合物(A)还可包含作为组分(a4)的至少一种其他催化剂。所用组分(a4)的量优选为至少0.1重量%，特别是至少0.2重量%，特别优选至少0.5重量%，特别是至少1重

量%。所用组分(a4)的量优选为至多29.9重量%，特别是至多28重量%，特别优选至多24重量%，特别是至多21重量%，各自基于组合物(A)的总重量计。

[0128] 原则上，用作组分(a4)的可能的催化剂为本领域技术人员已知的所有催化剂，所述催化剂促进异氰酸酯的三聚反应(称为三聚催化剂)和/或异氰酸酯与氨基(称为凝胶化催化剂)的反应和/或异氰酸酯与水(称为发泡催化剂)的反应。

[0129] 相应的催化剂本身已知，并且在上述三种反应方面具有不同的相对活性。因此，根据相对活性，可将其划分为上述类型中的一种或多种。此外，本领域技术人员知晓，还可发生除上述反应以外的反应。

[0130] 相应的催化剂可特别地根据其凝胶化与发泡之比来表征，如例如由Polyurethane，第3版，G.Oertel，Hanser Verlag，Munich，1993已知。

[0131] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中所述催化剂催化三聚反应以形成异氰脲酸酯基。

[0132] 根据又一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中组分(a4)包含至少一个叔氨基。

[0133] 优选的催化剂(a4)具有平衡的凝胶化与发泡之比，因而不会过于强烈地促进组分(a1)与水的反应，以防对网状结构造成不利影响，同时导致凝胶时间较短而使得脱模时间有利地缩短。同时，优选的催化剂对于三聚反应具有显著的活性。这有利地影响网状结构的均匀性，产生特别有利的机械性能。

[0134] 所述催化剂可能够作为单体结构单元而被引入(可引入催化剂)，或者不能被引入。

[0135] 优选作为组分(a4)的催化剂选自伯胺、仲胺和叔胺；三嗪衍生物；脲衍生物；有机金属化合物；金属螯合物；有机磷化合物(特别是磷杂环戊烯(phospholene)的氧化物)；季铵盐；氢氧化铵以及碱金属和碱土金属的氢氧化物、醇盐和羧酸盐。

[0136] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中组分(a4)选自伯胺、仲胺和叔胺；三嗪衍生物；金属有机化合物；金属螯合物；磷杂环戊烯的氧化物；季铵盐；氢氧化铵以及碱金属和碱土金属的氢氧化物、醇盐和羧酸盐。

[0137] 合适的有机磷化合物，特别是磷杂环戊烯的氧化物为，例如1-甲基磷杂环戊烯氧化物、3-甲基-1-苯基磷杂环戊烯氧化物、1-苯基磷杂环戊烯氧化物、3-甲基-1-苄基磷杂环戊烯氧化物。

[0138] 在本发明的上下文中，使用例如已知作为用于形成聚氨酯的催化剂的那些脲衍生物。合适的基于脲的化合物为脲和脲衍生物，例如二甲基脲、二苯基脲、亚乙基脲、亚丙基脲、二羟基亚乙基脲。

[0139] 合适的催化剂(a4)优选为三聚催化剂。合适的三聚催化剂特别地为强碱，例如季铵氢氧化物，如烷基基团中具有1至4个碳原子的四烷基氢氧化铵和苄基三甲基氢氧化铵；碱金属氢氧化物，如氢氧化钾或氢氧化钠；以及碱金属醇盐，如甲醇钠、乙醇钾和乙醇钠及异丙醇钾。

[0140] 特别地，其他合适的三聚催化剂为羧酸的碱金属盐，例如甲酸钾、乙酸钠、乙酸钾、乙酸铯、乙酸铵、丙酸钾、山梨酸钾、2-乙基己酸钾、辛酸钾、三氟乙酸钾、三氯乙酸钾、氯乙酸钠、二氯乙酸钠、三氯乙酸钠、己二酸钾、苯甲酸钾、苯甲酸钠；具有10至20个碳原子和任

选的侧OH基的饱和及不饱和长链脂肪酸的碱金属盐。

[0141] 其他合适的三聚催化剂特别地为N-羟基烷基季铵羧酸盐，例如三甲基羟基丙基甲酸铵。

[0142] 特别地，其他合适的三聚催化剂为1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐(EMIM乙酸盐)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐(BMIM乙酸盐)、1-乙基-3-甲基咪唑鎓辛酸盐(EMIM辛酸盐)和1-丁基-3-甲基咪唑鎓辛酸盐(BMIM辛酸盐)。

[0143] 叔胺作为三聚催化剂本身也是本领域技术人员已知的。叔胺，即具有至少一个叔氨基的化合物，特别优选作为催化剂(a4)。具有作为三聚催化剂的独特性能的合适的叔胺特别地为N,N',N"-三(二烷基氨基烷基)-s-六氢化三嗪，例如N,N',N"-三(二甲基氨基丙基)-s-六氢化三嗪、三(二甲基氨基甲基)苯酚。

[0144] 金属有机化合物作为凝胶催化剂本身是本领域技术人员已知的。特别优选锡有机化合物，例如2-乙基己酸锡和二月桂酸二丁基锡。

[0145] 叔胺作为凝胶催化剂本身也是本领域技术人员已知的。如上所述，叔胺特别优选作为催化剂(a4)。作为凝胶催化剂具有良好性能的合适的叔胺特别地为N,N-二甲基苄基胺、N,N'-二甲基哌嗪和N,N-二甲基环己基胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚、N,N,N,N,N-五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑、二甲基咪唑、氨基丙基咪唑、二甲基苄基胺、1,6-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、三乙胺、三亚乙基二胺(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、二甲基氨基乙醇胺、二甲基氨基丙胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N-三甲基氨基乙基乙醇胺、三乙醇胺、二乙醇胺、三异丙醇胺、二异丙醇胺、甲基二乙醇胺和丁基二乙醇胺。

[0146] 特别优选作为组分(a4)的催化剂选自二甲基环己基胺、二甲基哌嗪、双(2-二甲基氨基乙基)醚、N,N,N,N,N-五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑、二甲基咪唑、氨基丙基咪唑、二甲基苄基胺、1,6-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、三(二甲基氨基丙基)六氢化三嗪、三乙胺、三(二甲基氨基甲基)苯酚、三亚乙基二胺(二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、二甲基氨基乙醇胺、二甲基氨基丙胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N-三甲基氨基乙基乙醇胺、三乙醇胺、二乙醇胺、三异丙醇胺、二异丙醇胺、甲基二乙醇胺和丁基二乙醇胺。

[0147] 非常特别优选二甲基环己基胺、二甲基哌嗪、甲基咪唑、二甲基咪唑、二甲基苄基胺、1,6-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、三(二甲基氨基丙基)六氢三嗪、三乙胺、三(二甲基氨基甲基)苯酚、三亚乙基二胺(二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、二甲基氨基乙醇胺、二甲基氨基丙胺、N,N,N-三甲基氨基乙基乙醇胺、三乙醇胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺、丁基二乙醇胺、乙酰丙酮酸金属盐、乙基己酸铵、金属的乙酸盐、丙酸盐、山梨酸盐、乙基己酸盐、辛酸盐和苯甲酸盐。

[0148] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中组分(a4)选自二甲基环己基胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚、N,N,N,N,N-五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑、二甲基咪唑、氨基丙基咪唑、二甲基苄基胺、1,6-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、三(二甲基氨基丙基)六氢三嗪、三乙胺、三(二甲基氨基甲基)苯酚、三亚乙基二胺(二氮杂双环[2.2.2]辛烷)、二甲基氨基乙醇胺、二甲基氨基丙胺、N,N-二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N-三甲基氨基乙基乙醇胺、三乙醇胺、二乙醇胺、三异丙醇胺、二异丙醇胺、甲基二乙醇胺、丁基二乙醇胺、乙酰丙酮酸金属盐、乙基己酸铵以及金属的乙酸盐、丙酸盐、山梨酸盐、乙基己酸盐、辛酸盐和苯甲酸盐。

[0149] 根据本发明，在本发明的方法中可使用催化剂本身。还可使用溶液形式的催化剂。此外，催化剂(a4)可与催化剂体系(CS)结合。

[0150] 溶剂(B)

[0151] 根据本发明，该反应在溶剂(B)的存在下进行。

[0152] 为了本发明的目的，术语溶剂(B)包括液体稀释剂，即，既包括狭义上的溶剂也包括分散介质。特别地，混合物可为真溶液、胶体溶液或分散体，例如乳液或悬浮液。所述混合物优选为真溶液。溶剂(B)是在步骤(a)的条件下为液体的化合物，优选为有机溶剂。

[0153] 原则上，溶剂(B)可为任何合适的化合物或多种化合物的混合物，其中溶剂(B)在步骤(a)中提供混合物的温度和压力条件(简称为溶解条件)下为液体。选择溶剂(B)的组成以使其能够溶解或分散、优选溶解有机凝胶前体。优选的溶剂(B)为用于组分(a1)至(a4)的那些溶剂，即在反应条件下完全溶解组分(a1)至(a4)的溶剂。

[0154] 在溶剂(B)的存在下，反应的反应产物最初为凝胶，即通过溶剂(B)溶胀的粘弹性化学网状物。对于在步骤(b)中形成的网状物而言是好的溶胀剂的溶剂(B)通常产生具有细孔和小的平均孔径的网状物，而对于源自步骤(b)的凝胶而言是差的溶胀剂的溶剂(B)通常产生具有大的平均孔径的粗孔网状物。

[0155] 因此，对溶剂(B)的选择影响所期望的孔尺寸分布和所期望的孔隙率。溶剂(B)的选择通常也以这样的方式进行：在本发明方法的步骤(b)期间或之后，很大程度上不会发生由形成沉淀的反应产物导致的沉淀或絮凝。

[0156] 当选择了合适的溶剂(B)时，沉淀的反应产物的比例通常小于1重量％，基于混合物的总重量计。在特定溶剂(B)中形成的沉淀产物的量可以在凝胶点之前，经由合适的过滤器通过过滤反应混合物而以重量分析来测定。

[0157] 可能的溶剂(B)为已知于现有技术的用于基于异氰酸酯的聚合物的溶剂。优选的溶剂为用于组分(a1)至(a4)的那些溶剂，即在反应条件下使组分(a1)至(a4)的成分几乎完全溶解的溶剂。溶剂(B)优选为对于组分(a1)呈惰性的，即非反应性的。此外，溶剂(B)优选可与一元醇(am)混溶。

[0158] 可能的溶剂(B)为，例如，酮、醛、链烷酸烷基酯、酰胺如甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、亚砜如二甲基亚砜、脂肪族和脂环族卤代烃、卤代芳族化合物以及含氟醚。还可为上述化合物中两种或更多种的混合物。

[0159] 其他可作为溶剂(B)的为缩醛，特别是二乙氧基甲烷、二甲氧基甲烷和1,3-二氧戊环。

[0160] 二烷基醚和环醚同样适合作为溶剂(B)。优选的二烷基醚特别地为具有2至6个碳原子的那些，特别是甲基乙基醚、二乙基醚、甲基丙基醚、甲基异丙基醚、丙基乙基醚、乙基异丙基醚、二丙基醚、丙基异丙基醚、二异丙基醚、甲基丁基醚、甲基异丁基醚、甲基叔丁基醚、乙基正丁基醚、乙基异丁基醚和乙基叔丁基醚。优选的环醚特别地为四氢呋喃、二噁烷和四氢吡喃。

[0161] 特别优选醛和/或酮作为溶剂(B)。特别地，适合作为溶剂(B)的醛或酮为对应于通式$R^2-(CO)-R^1$的那些，其中R^1和R^2各自为氢或具有1、2、3、4、5、6或7个碳原子的烷基。合适的醛或酮特别地为乙醛、丙醛、正丁醛、异丁醛、2-乙基丁醛、戊醛、异戊醛、2-甲基戊醛、2-乙基己醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、丁烯醛、糠醛、丙烯醛二聚体、甲基丙烯醛二聚体、1,2,3,6-四

氢苯甲醛、6-甲基-3-环己烯醛、氰基乙醛、乙醛酸乙酯、苯甲醛、丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正丁基酮、甲基戊基酮、二丙基酮、乙基异丙基酮、乙基丁基酮、二异丁基酮、5-甲基-2-乙酰基呋喃、2-乙酰基呋喃、2-甲氧基-4-甲基戊-2-酮、5-甲基庚-3-酮、2-庚酮、辛酮、环己酮、环戊酮和苯乙酮。上述醛和酮还可以混合物的形式使用。优选将具有每个取代基含最多3个碳原子的烷基的酮和醛作为溶剂(B)。

[0162] 其他优选的溶剂为链烷酸烷基酯，特别是甲酸甲酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸乙酯、三乙酸丙三醇酯和乙酰乙酸乙酯。优选的卤化溶剂记载于WO 00/24799，第4页第12行至第5页第4行中。

[0163] 其他合适的溶剂(B)为有机碳酸酯，例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯或碳酸亚丁酯。

[0164] 在许多情况下，特别合适的溶剂(B)通过使用选自上述溶剂的两种或更多种完全可混溶的化合物而获得。

[0165] 在步骤(b)中，为了获得在步骤(c)的干燥过程中不会收缩太多的足够稳定的凝胶，组合物(A)的比例通常必须不小于5重量%，基于包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物(I)的总重量(其为100重量%)计。组合物(A)的比例优选为至少6重量%，特别优选至少8重量%，特别是至少10重量%，基于包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物(I)的总重量(其为100重量%)计。

[0166] 另一方面，组合物(A)在所提供的混合物中的浓度必须不能过高，否则不能得到具有有利性能的多孔材料。通常，组合物(A)的比例不大于40重量%，基于包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物(I)的总重量(其为100重量%)计。组合物(A)的比例优选不大于35重量%，特别优选不大于25重量%，特别是不大于20重量%，基于包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物(I)的总重量(其为100重量%)计。

[0167] 组合物(A)的总的重量比例优选为8至25重量%，特别是10至20重量%，特别优选为12至18重量%，基于包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物(I)的总重量(其为100重量%)计。按照起始物料的量在所述范围内，得到了具有特别有利的孔结构、低导热性和干燥过程中低收缩的多孔材料。

[0168] 在反应前，需要使所使用的组分混合，特别是使其均匀地混合。混合速率相对于反应速率应当较高以避免混合缺陷。合适的混合方法本身对于本领域技术人员是已知的。

[0169] 根据本发明，使用溶剂(B)。溶剂(B)也可为两种或更多种溶剂例如三或四种溶剂的混合物。合适的溶剂为例如两种或更多种酮的混合物，如丙酮和二乙基酮的混合物、丙酮和甲基乙基酮的混合物或二乙基酮和甲基乙基酮的混合物。

[0170] 其他优选的溶剂为碳酸亚丙酯与一种或多种溶剂的混合物，例如碳酸亚丙酯和二乙基酮的混合物，或者碳酸亚丙酯与两种或更多种酮的混合物，如碳酸亚丙酯与丙酮和二乙基酮的混合物、碳酸亚丙酯与丙酮和甲基乙基酮的混合物或碳酸亚丙酯与二乙基酮和甲基乙基酮的混合物。

[0171] 制备多孔材料的优选方法

[0172] 本发明的方法包含至少以下步骤：

[0173] (a)提供包含上述组合物(A)和溶剂(B)的混合物，

[0174] (b)在溶剂(B)的存在下，使组合物(A)中的组分反应形成凝胶，以及

[0175] (c)干燥在前述步骤中获得的凝胶。

[0176] 下文将详细描述步骤(a)至(c)的优选实施方案。

[0177] 步骤(a)

[0178] 根据本发明,在步骤(a)中,提供包含组合物(A)和溶剂(B)的混合物。

[0179] 优选将组合物(A)的组分,例如组分(a1)和(a2)彼此单独地各自在适当部分量的溶剂(B)中提供。单独提供使得可在混合之前及期间最佳地监控或调节凝胶化反应。

[0180] 特别优选将组分(a0)或组合物(CS)、任选的(am)、(a3)和(a4)作为与组分(a2)的混合物来提供,即与组分(a1)分开提供。

[0181] 步骤(a)中提供的一种混合物或多种混合物还可包含本领域技术人员已知的常规助剂作为其他成分。可提及的为例如表面活性物质、阻燃剂、成核剂、遮光剂、氧化稳定剂、润滑剂和脱模剂、染料和颜料、稳定剂(例如抑制水解、光、热或变色)、无机和/或有机填料、增强材料以及杀生物剂。

[0182] 关于上述助剂和添加剂的其他信息可见于专题文献,例如Plastics Additive Handbook,第5版,H.Zweifel,ed.Hanser Publishers,Munich,2001。

[0183] 步骤(b)

[0184] 根据本发明,在步骤(b)中,在溶剂(B)的存在下进行组合物(A)中组分的反应以形成凝胶。为进行所述反应,首先必须制备步骤(a)中所提供的组分的均匀混合物。

[0185] 提供步骤(a)中所提供的组分可以常规方式进行。此处,优选使用搅拌器或其他混合装置以实现良好而快速的混合。相对于凝胶化反应导致至少部分形成凝胶的时间,制备均匀混合物所需的时间应较短,以避免混合缺陷。其他的混合条件通常并不是关键的;例如,混合可在0至100℃和0.1至10巴(绝对值)下,特别是在例如室温和大气压力下进行。在制备均匀混合物后,优选将混合装置关闭。

[0186] 所述凝胶化反应为加聚反应,特别是异氰酸酯基和氨基的加聚反应。

[0187] 为了本发明的目的,凝胶为基于聚合物的交联体系,所述聚合物以与液体接触的形式存在(称为溶剂凝胶(solvogel)或液凝胶(lyogel),或与作为液体的水接触:水性凝胶(aquagel)或水凝胶(hydrogel))。此处,聚合物相形成连续的三维网状物。

[0188] 在本发明方法的步骤(b)中,凝胶通常通过使其静置而形成,例如通过简单地使其中存在混合物的容器、反应容器或反应器(下文中称为凝胶化装置)静置而形成。优选在凝胶化(凝胶形成)期间不再搅拌或混合混合物,因为这会妨碍凝胶的形成。已发现,在凝胶化期间盖住混合物或封闭凝胶化装置是有利的。

[0189] 凝胶化本身对于本领域技术人员是已知的,并且记载于例如WO 2009/027310中的第21页第19行至第23页第13行。

[0190] 步骤(c)

[0191] 根据本发明,在步骤(c)中,将在前述步骤中获得的凝胶干燥。

[0192] 原则上,可在超临界条件下干燥,优选在通过CO_2或其他适于超临界干燥目的的溶剂置换溶剂后进行。这种干燥本身对于本领域技术人员是已知的。超临界条件以CO_2或用于除去凝胶化溶剂的任何溶剂以超临界状态存在的温度和压力为特征。以这种方式,在除去溶剂时可减少凝胶体的收缩。

[0193] 然而,鉴于简单的工艺条件,优选通过将凝胶中包含的液体在低于该凝胶中包含

的液体的临界温度和临界压力的温度和压力下转化为气态来干燥所得的凝胶。

[0194] 所得凝胶的干燥优选通过在低于溶剂(B)的临界温度和临界压力的温度和压力下将溶剂(B)转化为气态来进行。因此，干燥优选通过除去存在于反应中的溶剂(B)来进行而不通过其他溶剂预先置换。

[0195] 这种方法同样为本领域技术人员已知，并且记载于WO 2009/027310中的第26页第22行至第28页第36行。

[0196] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中步骤c)的干燥通过将凝胶中包含的液体在低于该凝胶中包含的液体的临界温度和临界压力的温度和压力下转化为气态来进行。

[0197] 根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的制备多孔材料的方法，其中步骤c)的干燥在超临界条件下进行。

[0198] 多孔材料的性能和用途

[0199] 本发明还提供可通过本发明的方法获得的多孔材料。气凝胶优选作为用于本发明目的的多孔材料，即，可根据本发明获得的多孔材料优选为气凝胶。

[0200] 此外，本发明因此还涉及通过上述公开的制备多孔材料的方法获得或可获得的多孔材料。特别地，本发明涉及通过上述公开的制备多孔材料的方法获得或可获得的多孔材料，其中步骤c)的干燥在超临界条件下进行。

[0201] 平均孔径通过扫描电子显微镜及随后使用统计上显著数量的孔的图像分析来测定。相应的方法为本领域技术人员已知。

[0202] 多孔材料的体积平均孔径优选不大于4微米。该多孔材料的体积平均孔径特别优选不大于3微米，非常特别优选不大于2微米，且特别是不大于1微米。

[0203] 虽然从低导热性的角度、从制备并获得足够机械稳定的多孔材料的角度来看，都期望非常小的孔尺寸以及高孔隙率，但是体积平均孔径存在实际下限。通常，体积平均孔径为至少20nm，优选至少50nm。

[0204] 可根据本发明获得的多孔材料的孔隙率优选为至少70体积％，特别是70至99体积％，特别优选为至少80体积％，非常特别优选为至少85体积％，特别是85至95体积％。以体积％计的孔隙率意指多孔材料包含孔的总体积的具体比例。虽然从导热性最小化的角度来看通常期望非常高的孔隙率，但是多孔材料的机械性能和可加工性使得孔隙率具有上限。

[0205] 只要可引入催化剂，则组合物(A)的组分，例如组分(a0)至(a3)及任选的(am)和(a4)以反应性(聚合物)的形式存在于可根据本发明获得的多孔材料中。由于本发明的组合物，单体结构单元(a1)和(a2)主要经由脲键和/或经由异氰脲酸酯键结合在所述多孔材料中，其中异氰脲酸酯基通过单体结构单元(a1)的异氰酸酯基的三聚反应形成。如果多孔材料包含其他组分，则其他可能的键为例如通过异氰酸酯基与醇或酚的反应形成的氨基甲酸酯基。

[0206] 对所述多孔材料中单体结构单元的键的mol％的测定在固体或溶胀态下通过NMR波谱法(核磁共振)进行。合适的测定方法为本领域技术人员已知。

[0207] 可根据本发明获得的多孔材料的密度通常为20至600g/L，优选50至500g/L，以及特别优选70至200g/L。

[0208] 本发明的方法提供凝聚性多孔材料而不仅是聚合物粉末或颗粒。此处，所得多孔材料的三维形状由凝胶的形状决定，而凝胶的形状又由凝胶化装置的形状决定。因此，例如，圆柱形的凝胶化容器通常产生约为圆柱形的凝胶，其随后经干燥而产生具有圆柱形状的多孔材料。

[0209] 可根据本发明获得的多孔材料具有低导热性、高孔隙率和低密度以及高机械稳定性。此外，所述多孔材料具有小的平均孔径。上述性能的组合使得该材料能够用作隔热领域中的隔热材料，特别是作为建筑材料在通风状态下应用。

[0210] 可根据本发明获得的多孔材料具有有利的热性能以及其他有利性能，例如简单的可加工性和高的机械稳定性如低脆性。

[0211] 与现有技术已知的材料相比，本发明的多孔材料具有降低的密度和提高的抗压强度。

[0212] 本发明还涉及上述公开的多孔材料或根据上述公开的方法获得或可获得的多孔材料作为隔热材料或用于真空隔热板的用途。所述隔热材料为例如用于建筑物内部或外部隔热的隔热材料。本发明的多孔材料可以有利地用于隔热系统，例如复合材料中。

[0213] 因此，根据另一个实施方案，本发明涉及上述公开的多孔材料的用途，其中所述多孔材料用于内部或外部隔热系统中。根据另一个实施方案，本发明还涉及上述公开的多孔材料的用途，其中，所述多孔材料用于水箱或制冰机隔热系统。

[0214] 本发明包括以下实施方案，其中，这些实施方案包括由其中限定的各引用关系所表示的实施方案的特定组合。

[0215] 1.制备多孔材料的方法，其至少包括以下步骤：

[0216] a)提供混合物(I)，其包含

[0217] (i)包含适于形成有机凝胶的组分的组合物(A)以及

[0218] (ii)溶剂(B)

[0219] b)在溶剂(B)的存在下使组合物(A)中的组分反应而形成凝胶，以及

[0220] c)干燥在步骤b)中获得的凝胶，

[0221] 其中组合物(A)包含催化剂体系(CS)，所述催化剂体系(CS)包含

[0222] -选自饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐的催化剂组分(C1)以及

[0223] -作为催化剂组分(C2)的羧酸。

[0224] 2.根据实施方案1的方法，其中催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐、铵盐、离子液体盐。

[0225] 3.根据实施方案1或2中任一项所述的方法，其中催化剂组分(C2)选自具有2至12个碳原子的饱和或不饱和单羧酸。

[0226] 4.根据实施方案1的方法，其中催化剂组分(C1)选自具有2至8个碳原子的饱和或不饱和单羧酸的碱金属盐和碱土金属盐，并且其中催化剂组分(C2)选自具有2至12个碳原子的饱和或不饱和单羧酸。

[0227] 5.根据实施方案1或2中任一项所述的方法，其中催化剂体系(CS)以0.1至30重量%的量存在于组合物(A)中，基于组合物(A)的总重量计。

[0228] 6.根据实施方案4或5中任一项所述的方法，其中催化剂体系(CS)包含比例为1:10

至10:1的催化剂组分(C1)和(C2)。

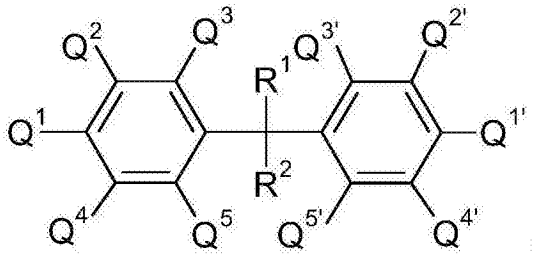
[0229] 7.根据实施方案1至6中任一项所述的方法,其中组合物(A)包含至少一种一元醇(am)。

[0230] 8.根据实施方案1至7中任一项所述的方法,其中组合物(A)包含作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯。

[0231] 9.根据实施方案1或8中任一项所述的方法,其中组合物(A)包含作为组分(a1)的至少一种多官能异氰酸酯以及作为组分(a2)的至少一种芳族胺,任选地包含作为组分(a3)的水,以及任选地包含作为组分(a4)的至少一种其他催化剂。

[0232] 10.根据实施方案9的所述方法,其中至少一种芳族胺为多官能芳族胺。

[0233] 11.根据实施方案9或10中任一项所述的方法,其中至少一种芳族胺(a2)具有通式I

[0234] 

(I),

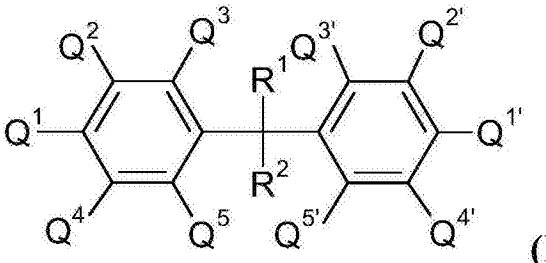
[0235] 其中R^1和R^2可为相同或不同的并各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基,并且所有取代基Q^1至Q^5和$Q^{1'}$至$Q^{5'}$为相同或不同的并各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基,其中所述烷基可带有其他官能团,条件是具有通式I的化合物包含至少两个伯氨基,其中Q^1、Q^3和Q^5中的至少一个为伯氨基以及$Q^{1'}$、$Q^{3'}$和$Q^{5'}$中的至少一个为伯氨基。

[0236] 12.根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中组合物(A)包含

[0237] (a0)0.1至30重量%的催化剂体系(CS),

[0238] (a1)25至94.9重量%的至少一种多官能异氰酸酯,以及

[0239] (a2)0.1至30重量%的至少一种具有通式I的多官能芳族胺

[0240] 

(I),

[0241] 其中R^1和R^2可为相同或不同的并各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支化的烷基,并且所有取代基Q^1至Q^5和$Q^{1'}$至$Q^{5'}$为相同或不同的并各自独立地选自氢、伯氨基和具有1至12个碳原子的直链或支化的烷基,其中所述烷基可带有其他官能团,条件是具有通式I的化合物包含至少两个伯氨基,其中Q^1、Q^3和Q^5中的至少一个为伯氨基以及$Q^{1'}$、$Q^{3'}$和$Q^{5'}$中的至少一个为伯氨基,

[0242] (a3)0至15重量%的水,以及

[0243] (a4)0至29.9重量%的至少一种其他催化剂,

[0244] 各自基于组分(a0)至(a4)的总重量计，其中组分(a0)至(a4)的重量%合计为100重量%，以及

[0245] 其中组分(a0)和(a4)的总和为0.1至30重量%，基于组分(a0)至(a4)的总重量计。

[0246] 13.根据实施方案9至12中任一项所述的方法，其中胺组分(a2)包含至少一种选自3,3',5,5'-四烷基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3',5,5'-四烷基-2,2'-二氨基二苯基甲烷和3,3',5,5'-四烷基-2,4'-二氨基二苯基甲烷的化合物，其中所述3、3'、5和5'位上的烷基可为相同或不同的，并独立地选自具有1至12个碳原子并可带有其他官能团的直链或支化的烷基。

[0247] 14.根据实施方案8至13中任一项所述的方法，其中组分(a4)催化三聚反应而形成异氰脲酸酯基团。

[0248] 15.根据实施方案9至14中任一项所述的方法，其中组分(a4)包含至少一个叔胺基。

[0249] 16.根据实施方案1至15中任一项所述的方法，其中不使用水。

[0250] 17.根据实施方案1至16中任一项所述的方法，其中通过在低于凝胶中包含的液体的临界温度和临界压力的温度和压力下将凝胶中包含的液体转化为气态来进行步骤c)的干燥。

[0251] 18.根据实施方案1至16中任一项所述的方法，其中在超临界条件下进行步骤c)的干燥。

[0252] 19.多孔材料，其通过实施方案1至18中任一项所述的方法获得或可获得。

[0253] 20.根据实施方案19所述的多孔材料或通过实施方案1至18中任一项所述的方法获得或可获得的多孔材料作为隔热材料或用于真空隔热板的用途。

[0254] 21.根据实施方案20所述的用途，其中所述多孔材料用于内部或外部隔热系统。

[0255] 22.根据实施方案20所述的用途，其中所述多孔材料用于水箱或制冰机隔热系统。

[0256] 在下文中将使用实施例来说明本发明。

实施例

[0257] 1.方法

[0258] 1.1导热性的测定

[0259] 导热性根据DIN EN 12667，使用购自Hesto的热流计(Lambda Control A50)来测定。

[0260] 1.2用超临界二氧化碳的溶剂萃取

[0261] 将一块或几块凝胶整料放置在25L体积的高压釜中的样品盘上。填充超临界二氧化碳($scCO_2$)后，通过使$scCO_2$流过高压釜24h(20kg/h)而除去凝胶化溶剂(干燥)。保持过程压力在120至130巴之间及过程温度在45℃以维持二氧化碳处于超临界状态。

[0262] 该过程结束时，将压力以受控方式减小至标准大气压，同时保持体系在45℃的温度下。打开高压釜，并移出所得的多孔整料。

[0263] 1.3抗压强度和E模量的测定

[0264] 抗压强度和弹性模量根据DIN53421以10%的应变来测定。

[0265] 2.材料

[0266] 组分a1:低聚MDI(Lupranat M200),根据ASTM D-5155-96A每100g的NCO含量为30.9g,官能度为3左右,根据DIN 53108,在25℃下的粘度为2100mPa.s(下文中:“M200”)

[0267] 组分a2:3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷(下文中的“MDEA”)

[0268] 催化剂:DabcoK15(溶解于二乙二醇中的乙基己酸钾(85%))山梨酸钾,溶解于单乙二醇中(20%)乙酸钾,溶解于四乙二醇中(20%)苯甲酸钾,溶解于单乙二醇中(20%)丁基二乙醇胺

[0269] 羧酸:丙酸乙酸

[0270] 3.实施例

[0271] 所有实施例的导热性值示于表1中。此外,还包括若干实施例的关于抗压强度和密度的数据。

[0272] 3.1实施例1(比较):

[0273] 在一个聚丙烯容器中,将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌,得到透明溶液。类似地,将8g MDEA、1g山梨酸钾溶液溶于220 g MEK,得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液,得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭,并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥,得到多孔材料。

[0274] 抗压强度根据DIN 53421以10%的应变来测定。

[0275] 弹性模量为6.68N/mm^2。

[0276] 3.2实施例2

[0277] 在一个聚丙烯容器中,将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌,得到透明溶液。类似地,将8g MDEA、1g山梨酸钾溶液和0.8g乙酸溶于220g MEK,得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液,得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭,并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥,得到多孔材料。

[0278] 抗压强度根据DIN 53421以10%的应变来测定。

[0279] 弹性模量为9.56N/mm^2。

[0280] 3.3实施例3(比较)

[0281] 在一个聚丙烯容器中,将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌,得到透明溶液。类似地,将8g MDEA、1g山梨酸钾溶液和6g丁醇溶于220g MEK,得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液,得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭,并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥,得到多孔材料。

[0282] 抗压强度根据DIN 53421以10%的应变来测定。

[0283] 弹性模量为8.32N/mm^2。

[0284] 3.4实施例4

[0285] 在一个聚丙烯容器中,将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌,得到透明溶液。类似地,将8g MDEA、1g山梨酸钾溶液、6g丁醇和1g丙酸溶于220g MEK,得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液,得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭,并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板

在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0286] 抗压强度根据DIN 53421以10％的应变来测定。

[0287] 弹性模量为8.55N/mm^2。

[0288] 3.5实施例5

[0289] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、1g山梨酸钾溶液、4g BDeoA、6g丁醇和1g丙酸溶于220g MEK，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0290] 抗压强度根据DIN 53421以10％的应变来测定。

[0291] 弹性模量为14.52N/mm^2。

[0292] 3.6实施例6(比较)

[0293] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、4g乙酸钾溶液和4g水溶于220g MEK，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到未溶解的颗粒的沉淀。

[0294] 3.7实施例7

[0295] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、4g乙酸钾溶液和4g水和1g乙酸溶于220g MEK，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0296] 抗压强度根据DIN 53421以10％的应变来测定。

[0297] 弹性模量为13.59N/mm^2。

[0298] 3.8实施例8

[0299] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、1g乙酸钾溶液和1g乙酸溶于220g MEK，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0300] 抗压强度根据DIN 53421以10％的应变来测定。

[0301] 弹性模量为13.80N/mm^2.

[0302] 3.9实施例9(比较)

[0303] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、1g K15溶于220g MEK中，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得到的整料凝胶板在处理时破碎，未随后超临界干燥。

[0304] 3.10实施例10

[0305] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、1g K15和1g丙酸溶于220 g MEK中，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0306] 抗压强度根据DIN EN ISO 844以6.6％的应变来测定。

[0307] 弹性模量为16.52N/mm^2。

[0308] 3.11实施例11(比较)

[0309] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、4g苯甲酸钾溶液溶于220 g MEK中，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0310] 抗压强度根据DIN EN ISO 844以5.7％的应变来测定。

[0311] 弹性模量为16.63N/mm^2。

[0312] 3.12实施例12

[0313] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、4g苯甲酸钾溶液和1g乙酸溶于220g MEK中，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0314] 抗压强度根据DIN EN ISO 844以6.3％的应变来测定。

[0315] 弹性模量为12.52N/mm^2。

[0316] 3.13实施例13

[0317] 在一个聚丙烯容器中，将48g M200在20℃下于220g MEK中搅拌，得到透明溶液。类似地，将8g MDEA、4g苯甲酸钾溶液和1g丙酸溶于220g MEK，得到第二溶液。在长方形容器(20x 20cm x 5cm高)中通过将一种溶液倒入另一种中来合并上述溶液，得到低粘度的均匀混合物。将容器用盖子封闭，并将混合物在室温下凝胶化24h。将所得的整料凝胶板在25L高压釜中用$scCO_2$进行溶剂萃取来干燥，得到多孔材料。

[0318] 抗压强度根据DIN EN ISO 844以6.0％的应变来测定。

[0319] 弹性模量为12.75N/mm^2.

[0320] 4.结果

[0321] 表1.结果

[0322]

	密度 [kg/m^3]	导热性[mW/m*K] (p=1 巴, T=10℃)	抗压强度 [kPa]

[0323]

实施例 1 (比较) (8g MDEA, 1g 山梨酸钾溶液)	105	18.9	338
实施例 2 (8g MDEA, 1g 山梨酸钾溶液) + 乙酸	107	18.5	353
实施例 3 (比较) 8g MDEA, 1g 山梨酸钾溶液, 6g 丁醇)	121	18.5	561
实施例 4 8g MDEA, 1g 山梨酸钾溶液, 6g 丁醇+丙酸)	121	17.8	598
实施例 5 8g MDEA, 1g 山梨酸钾溶液, 6g BDeoA +丙酸)	130	17.9	635
实施例 6 (比较) (8g MDEA, 4g 乙酸钾溶液,水)		未溶解颗粒的沉淀	
实施例 7 (8g MDEA, 1g 乙酸钾 溶液,水) +乙酸	111	18.8	484
实施例 8 (8g MDEA, 1g 乙酸钾 溶液) +乙酸	117	18.2	571
实施例 9 (比较) (8g MDEA, 1g K15,)		破碎的湿凝胶	
实施例 10 (8g MDEA, 1g K15) +丙酸	117	18.1	443
实施例 11 (8g MDEA, 4g 苯甲酸钾溶液)	123	18.5	538
实施例 12 (8g MDEA, 4g 苯甲酸钾溶液) + 乙酸	121	18.0	477
实施例 13 (8g MDEA, 4g 苯甲酸钾溶液) + 丙酸	121	18.0	509

[0324] 5.缩写词

[0325] H_2O 水

[0326] K15 Dabco K15(PUR催化剂)

[0327] 山梨酸钾溶液 溶于单乙二醇中的山梨酸钾

[0328] 乙酸钾溶液 溶于四乙二醇的乙酸钾

[0329] 苯甲酸钾溶液 溶于单乙二醇中的苯甲酸钾

[0330]	M200	Lupranate M200(多异氰酸酯)
[0331]	MEK	甲基乙基酮
[0332]	MDEA	4,4‘-亚甲基-双(2,6-二乙基苯胺)