

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5383663号
(P5383663)

(45) 発行日 平成26年1月8日 (2014.1.8)

(24) 登録日 平成25年10月11日 (2013.10.11)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 J 9/28 (2006.01)

C O 8 J 9/28 C F F

C O 8 G 18/32 (2006.01)

C O 8 G 18/32 F

C O 8 G 101/00 (2006.01)

C O 8 G 101:00

請求項の数 15 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-507924 (P2010-507924)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成20年5月16日 (2008.5.16)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2010-526928 (P2010-526928A)		ア
(43) 公表日	平成22年8月5日 (2010.8.5)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/056015		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02008/138978		D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n , G e r m a n y
(87) 国際公開日	平成20年11月20日 (2008.11.20)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成23年5月13日 (2011.5.13)		弁理士 矢野 敏雄
(31) 優先権主張番号	07108306.7	(74) 代理人	100099483
(32) 優先日	平成19年5月16日 (2007.5.16)		弁理士 久野 琢也
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100112793
			弁理士 高橋 佳大
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 芳香族ポリ尿素ベースのキセロゲル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

キセロゲルであって、
少なくとも1つの多官能性イソシアネートから成るモノマー成分 (a 1) を 3 0 ~ 9 0 質量%、および
少なくとも1つが 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、2 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、2 , 2 ' - ジアミノジフェニルメタン、およびオリゴマーのジアミノジフェニルメタンから選択されている、少なくとも1つの多官能性芳香族アミンから成るモノマー成分 (a 2) を 1 0 ~ 7 0 質量%、
(この際、モノマー成分 (a 1) および (a 2) の質量%の合計は 1 0 0 質量%であり、かつこの際これらのモノマー成分はキセロゲル中でポリマー形態で存在し、かつキセロゲルの体積加重平均細孔直径が、最大 5 μ m である)
含む、キセロゲル。

【請求項 2】

モノマー成分 (a 1) を 4 0 ~ 8 0 質量%、およびモノマー成分 (a 2) を 2 0 ~ 6 0 質量%含む、請求項 1 に記載のキセロゲル。

【請求項 3】

モノマー成分 (a 2) が、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、2 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、2 , 2 ' - ジアミノジフェニルメタン、およびオリゴマーのジアミノジフェニルメタンから選択されている、少なくとも1つの多官能性芳香族アミンから成る

、請求項 1 または 2 に記載のキセロゲル。

【請求項 4】

モノマー成分 (a 1) を 50～70 質量%、およびモノマー成分 (a 2) を 30～50 質量%含む、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載のキセロゲル。

【請求項 5】

モノマー成分 (a 2) がオリゴマーのジアミノジフェニルメタンを含み、かつ少なくとも 2.5 の官能性を有する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載のキセロゲル。

【請求項 6】

モノマー成分 (a 1) が、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイソシアネート、およびオリゴマーのジフェニルメタンジイソシアネートから選択されている少なくとも 1 つの多官能性イソシアネートから成る、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載のキセロゲル。

10

【請求項 7】

成分 (a 1) が、オリゴマーのジフェニルメタンジイソシアネートを含み、かつ少なくとも 2.5 の官能性を有する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載のキセロゲル。

【請求項 8】

成分 (a 1) がオリゴマーのジフェニルメタンジイソシアネートを含み、かつ成分 (2a) がオリゴマーのジアミノジフェニルメタンを含み、かつモノマー成分 (a 1) の官能性と、モノマー成分 (a 2) の官能性との合計が、少なくとも 5.5 である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載のキセロゲル。

20

【請求項 9】

キセロゲルの体積加重平均細孔直径が、最大 3 μm である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載のキセロゲル。

【請求項 10】

(a) 請求項 1 から 8 のいずれか 1 項で定義したモノマー成分 (a 1) および (a 2) を含むゲル前駆体 (A) を溶媒 (C) 中で調製する工程；

(b) 溶媒 (C) の存在下で、ゲル前駆体 (A) をゲルに変える工程；

(d) ゲルに含まれている液体の臨界温度以下の温度、およびゲルに含まれている液体の臨界圧力以下の圧力で、ゲルに含まれている液体を気体状に変えることにより、先の工程で得られたゲルを乾燥させる工程、

30

を含む、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載のキセロゲルの製造方法。

【請求項 11】

(c) 工程 (a) でも工程 (b) でも存在していなかった、少なくとも 1 つの有機化合物 (D) を用いて、得られたゲルを変性させる工程

(この際、これらの工程は a-b-c-d の順序で行う)

をさらに含む、請求項 10 に記載のキセロゲルの製造方法。

【請求項 12】

溶媒 (C) の臨界温度以下の温度、および溶媒 (C) の臨界圧力以下の圧力で溶媒 (C) を気体状に変えることによって、得られたゲルを乾燥させる、請求項 10 または 11 に記載の方法。

40

【請求項 13】

請求項 10 から 12 までのいずれか 1 項に従って得られるキセロゲル。

【請求項 14】

断熱材としての、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の、または請求項 13 に記載のキセロゲルの使用。

【請求項 15】

真空断熱パネルのための、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の、または請求項 13 に記載のキセロゲルの使用。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、

少なくとも1つの多官能性イソシアネートから成るモノマー成分(a1)を30~90質量%、および

少なくとも1つが4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノジフェニルメタン、およびオリゴマーのジアミノジフェニルメタンから選択されている、少なくとも1つの多官能性芳香族アミンから成るモノマー成分(a2)を10~70質量%、

(この際、モノマー成分(a1)および(a2)の質量%の合計は100質量%であり、かつこの際これらのモノマー成分はキセロゲル中でポリマー形態で存在し、かつキセロゲルの体積加重平均細孔直径が、最大5μmである)

含むキセロゲルに関する。

【0002】

本発明はさらに、このようにして得られるキセロゲルの製造方法、ならびに断熱材としての、および真空断熱パネルにおける、該キセロゲルの使用に関する。

【0003】

明らかに1μm未満の大きさの範囲の細孔、および少なくとも70%の高い細孔率を有する多孔質材料、例えば発泡ポリマーは、理論的な考察に基づきとりわけ良好な断熱体である。

【0004】

平均細孔直径が小さいこのような多孔質材料は例えば、有機キセロゲルとして存在することがある。文献上、「キセロゲル」という言葉は、完全に統一的には使用されていない。一般的にキセロゲルとは、ゾルゲル法により製造された、すなわち液相の臨界温度以下の温度、および液相の臨界圧力以下の圧力(「亜臨界条件」)で乾燥させることによってゲルから液相が除去された、多孔質材料と理解される。これに対して、ゲルからの液相の除去が超臨界条件で行われた場合は、一般的にエーロゲルと呼ぶ。

【0005】

ゾルゲル法では、反応性有機ゲル前駆体をベースにしてまずゾルを製造し、そしてその後このゾルを架橋反応によりゲル化する。ゲルから多孔質材料、例えばキセロゲルを得るためには、液体を除去しなければならない。この工程は以降、単に乾燥と呼ぶ。

【0006】

WO95/02009は、真空断熱の分野での適用に特に適した、イソシアネートベースのキセロゲルを開示している。この公報はさらに、公知のポリイソシアネート、とりわけ芳香族ポリイソシアネートと非反応性溶媒とを用いたキセロゲルの製造のための、ゾルゲルをベースとした方法を開示している。活性水素原子を有するさらなる化合物として、脂肪族と芳香族のポリアミン、またはポリオールが使用される。この公報で開示されている実施例は、ポリイソシアネートをジアミノジエチルトルエンと反応させるものを含む。開示されているキセロゲルは一般的に、50μmの範囲の平均孔径を有する。ある実施例では、平均細孔直径が10μmと挙げられている。

【0007】

しかしながら、開示されているキセロゲルの熱伝導性はあらゆる適用に対して充分なものではない。真空範囲以上の圧力範囲、特に約1~約100mbarの圧力範囲での適用に対しては、一般的に熱伝導性が高すぎて望ましくない。加えて、材料特性、特にキセロゲルの機械的安定性、および細孔率は、すべての適用に対しては充分ではない。

【0008】

従って本発明の課題は、熱伝導性が低い多孔質材料を提供することであった。さらにこれらのキセロゲルはまた、真空範囲以上の圧力、特に約1mbar~約100mbarの範囲の圧力でも熱伝導性が低いのが望ましい。このことが望ましいのは、時間の経過につれて真空パネル内で圧力増加が起こるからである。加えて、これらの多孔質材料は高い細

10

20

30

40

50

孔率と、十分に高い機械的安定性を有するのが望ましい。さらに、キセロゲルは引火性が低く、かつ熱的安定性が高いのが望ましい。

【0009】

さらなる課題は、小さな孔径、高い細孔率、および高い機械的安定性を有するキセロゲルを利用可能にする方法を提供することであった。キセロゲルの製造方法はさらに、特に1～100mbarの圧力範囲で熱伝導性が低い多孔質材料を提供するのが望ましい。

【0010】

これに従って、本発明によるキセロゲル、およびキセロゲルの製造方法が判明した。

【0011】

好ましい実施態様は、請求項と明細書から読み取ることができる。好ましい実施態様の組み合わせは、本発明の範囲を逸脱するものではない。

【0012】

キセロゲル

本発明によればこのキセロゲルは、少なくとも1つの多官能性イソシアネートから成るモノマー成分(a1)を30～90質量%、および少なくとも1つが4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジアミノジフェニルメタン、およびオリゴマーのジアミノジフェニルメタンから選択されている、少なくとも1つの多官能性芳香族アミンから成るモノマー成分(a2)を10～70質量%含む。モノマー成分(a1)と(a2)は、キセロゲル中でポリマー形態で存在する。本発明によれば、キセロゲルの体積加重平均細孔直径は、最大5μmである。

【0013】

キセロゲルは好ましくは、モノマー成分(a1)を40～80質量%、およびモノマー成分(a2)を20～60質量%含む。キセロゲルは特に好ましくは、モノマー成分(a1)を50～70質量%、およびモノマー成分(a2)を30～50質量%含む。

【0014】

本発明の範囲においてキセロゲルとは、ゾルゲル法により製造された、すなわち液相の臨界温度以下の温度、および液相の臨界圧力以下の圧力(「亜臨界条件」)で乾燥させることによってゲルから液相が除去された、細孔率が少なくとも70体積%であり、かつ体積加重平均孔径が最大50マイクロメートルの多孔質材料であると理解される。

【0015】

本発明の範囲において化合物の官能性とは、1分子あたりの反応基の数の平均を意味すると理解されるべきである。モノマー成分(a1)の場合、官能性は1分子あたりのイソシアネート基の数である。モノマー成分(a2)のアミノ基の場合、官能性は1分子あたりの反応性アミノ基の数である。この際に多官能性化合物は、官能性が少なくとも2である。

【0016】

モノマー成分(a1)または(a2)として、官能性の異なる化合物から成る混合物を使用する場合、成分の官能性は、それぞれの化合物の官能性の数加重平均から求める。多官能性化合物は、1分子につき上記官能基のうち少なくとも2つを含む。

【0017】

平均細孔直径は、DIN66133に記載の水銀注入法により測定し、これは本発明の範囲においては基本的に、体積加重平均値である。DIN66133に記載の水銀注入法とは、細孔率測定法であり、ポロシメーターで行う。この方法では、水銀を多孔質材料の試料に圧入する。小さな細孔は、大きな細孔を水銀で満たすよりも高い圧力を必要とするので、相応の圧力/体積グラフから孔径分布と、体積加重平均細孔直径を測定することができる。

【0018】

本発明によれば、キセロゲルの体積加重平均細孔直径は、最大5μmである。キセロゲルの体積加重平均細孔直径は、好ましくは最大3.5μm、より好ましくは最大3μm、そして特に最大2.5μmである。

【0019】

低い熱電導性という観点からすれば、細孔率が高くてもできる限り小さい孔径が望ましい。しかしながら製造条件により、そして機械的に十分に安定的なキセロゲルを得るため、体積加重平均細孔直径には現実的な下限が生じる。一般的に、体積加重平均細孔直径は少なくとも200nm、好ましくは少なくとも400nmである。多くの場合、体積加重平均細孔直径は少なくとも500nm、特に少なくとも1マイクロメートルである。

【0020】

本発明によるキセルゲルは好ましくは、細孔率が少なくとも70体積%、特に70~99体積%、より好ましくは少なくとも80体積%、殊に少なくとも85体積%、特に85~95体積%である。体積%での細孔率とは、キセロゲルの総体積の前述の割合が、細孔から成るということである。最小の熱伝導性という点からすれば、可能な限り高い細孔率であることがほとんどの場合では望ましいが、キセロゲルの機械的特性と、加工性により細孔率の上限が定まる。

【0021】

本発明によればモノマー成分(a1)と(a2)(以降、成分(a1)と(a2)と呼ぶ)は、キセロゲル中でポリマー形態で存在する。本発明による組成に基づけば、成分(a1)と(a2)は、主に尿素結合を介して結合されてキセロゲル中に存在している。キセロゲル中であり得るさらなる結合は、成分(a1)のイソシアネート基の三量化により生じるイソシアヌレート結合である。キセロゲルがさらなるモノマー成分を含む場合、あり得るさらなる結合は例えば、イソシアネート基とアルコールもしくはフェノールとの反応により形成されるウレタン基である。

【0022】

成分(a1)と(a2)は好ましくは、少なくとも50mol%がキセロゲル中で尿素基-NH-CO-NH-により結合されて存在している。成分(a1)と(a2)は好ましくは、50~100mol%、特に60~100mol%、さらに好ましくは70~100mol%、特に80~100mol%、例えば90~100mol%が、尿素基で結合されてキセロゲル中に存在している。

【0023】

100mol%に足りない分のモル%は、さらなる結合として、特にイソシアヌレート結合として存在している。しかしながらさらなる結合もまた、当業者に公知の他のイソシアネートポリマーの結合形態で存在していてもよい。例として挙げられるのは、エステル基、尿素基、ビウレット基、アロファネート基、カルボジイミド基、イソシアヌレート基、ウレトジオン基、および/またはウレタン基である。

【0024】

キセロゲル中のモノマー成分の結合のmol%は、NMR分光分析(核スピン共鳴)を用いて固体で、または膨潤状態で測定する。適切な測定方法は、当業者に公知である。

【0025】

モノマー成分(a1)のNCO基対モノマー成分(a2)のアミノ基の使用比(等量比)は好ましくは、0.9:1~1.3:1である。モノマー成分(a1)のNCO基と、モノマー成分(a2)のアミノ基の等量比はより好ましくは、0.95:1~1.2:1、特に1:1~1.1:1である。

【0026】

本発明によればキセロゲルは、少なくとも1つの多官能性イソシアネートを40~80体積%、ポリマー形態で含む。多官能性イソシアネートとして有用なのは例えば、芳香族、脂肪族、環式脂肪族、および/または芳香脂肪族のイソシアネートである。このような多官能性イソシアネートは、それ自体公知であるか、またはそれ自体公知の方法で製造することができる。多官能性イソシアネートは特に、この場合の成分(a1)が多官能性の異なるイソシアネートを含むような混合物として使用することもできる。成分(a1)の構成要素として有用な多官能性イソシアネートは、モノマー成分の1分子あたり2つの(以降ジイソシアネートと呼ぶ)、または2つ以上のイソシアネート基を有する。

【0027】

特に適しているのは、2, 2'-, 2, 4'-, および/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1, 5-ナフタリンジイソシアネート(NDI)、2, 4-, および/または2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、3, 3'-ジメチルジフェニルジイソシアネート、1, 2-ジフェニルエタンジイソシアネート、および/またはp-フェレンジイソシアネート(PPDI)、トリ-、テトラ-、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタ-、および/またはオクタメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、2-エチルブチレン-1, 4-ジイソシアネート、2-メチルペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、2-エチルブチレン-1, 4-ジイソシアネート、ペンタメチレン-1, 5-ジイソシアネート、ブチレン-1, 4-ジイソシアネート、1-イソシアナト-3, 3, 5-トリメチル-5-イソシアナトメチルシクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート、IPDI)、1, 4-, および/または1, 3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(HXDI)、1, 4-シクロヘキサンジイソシアネート、1-メチル-2, 4-, および/または2, 6-シクロヘキサンジイソシアネート、および/または4, 4'-, 2, 4'-, および2, 2'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートである。

10

【0028】

成分(a1)の多官能性イソシアネートとしては、芳香族イソシアネートが好ましい。成分(a1)の多官能性イソシアネートとしては、以下の実施態様がとりわけ好ましい：

20

i) トリレンジイソシアネート(TDI)、特に2, 4-TDIもしくは2, 6-TDI、または2, 4-TDIと2, 6-TDIとから成る混合物をベースとする、多官能性イソシアネート；

ii) ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、特に2, 2'-MDI、または2, 4'-MDI、または4, 4'-MDI、またはオリゴマーのMDI(ポリフェニルポリメチレンイソシアネートとも呼ばれる)、または上記ジフェニルメタンジイソシアネートの2つもしくは3つから成る混合物、またはMDIの製造の際に得られる粗製MDI、あるいは少なくとも1つのオリゴマーのMDIと、少なくとも1つの低分子量の上記MDI誘導体との混合物；

iii) 実施態様i)に従った少なくとも1つの芳香族イソシアネートと、実施態様ii)に従った少なくとも1つの芳香族イソシアネートとから成る混合物である。

30

【0029】

多官能性イソシアネートとしてとりわけ好ましいのは、オリゴマーのジフェニルメタンジイソシアネートである。オリゴマーのジフェニルメタンジイソシアネート(以降、オリゴマーのMDIと呼ぶ)とは、1つの縮合生成物であるか、または複数のオリゴマーの縮合生成物から成る混合物であり、従ってジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)の誘導体である。多官能性イソシアネートは好ましくは、モノマーの芳香族ジイソシアネートと、オリゴマーのMDIとの混合物から構成されていてよい。

【0030】

オリゴマーのMDIは、官能性が2以上の、特に3、または4、または5のMDIの、1またはそれ以上の多環式縮合生成物を含む。オリゴマーのMDIは公知であり、しばしばポリフェニルポリメチレンイソシアネートとも呼ばれる。オリゴマーのMDIは通常、異なる官能性を有するMDIベースのイソシアネートの混合物から形成されている。オリゴマーのMDIは通常、モノマーのMDIとの混合物で使用する。

40

【0031】

オリゴマーのMDIを含むイソシアネートの(平均)多官能性は、約2.3~約5、特に2.5~3.5、特に2.5~3の範囲で変化し得る。異なる多官能性を有するMDIベースの多官能性イソシアネートのこのような混合物は特に、MDIの製造で得られる粗製MDIである。

【0032】

50

多官能性イソシアネート、またはMDIをベースとする複数の多官能性イソシアネートの混合物は公知であり、かつ例えばElastogran GmbH社からLupranat（登録商標）という商品名で市販されている。

【0033】

成分(a1)の官能性は好ましくは、少なくとも2、特に少なくとも2.2、およびより好ましくは少なくとも2.5である。成分(a1)の官能性は好ましくは、2.5~4、より好ましくは2.5~3である。

【0034】

成分(a1)のイソシアネート基含量は、好ましくは5~10mmol/g、特に6~9mmol/g、より好ましくは7~8.5mmol/gである。mmol/gでのイソシアネート基含量と、g/等量でのいわゆる等質量が、逆数比であることは、当業者には公知である。mmol/gでのイソシアネート基含量は、ASTM D-5155-96 A準拠の、質量%での含分から求める。

10

【0035】

とりわけ好ましい実施態様においてモノマー成分(a1)は、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 2'-ジイソシアネート、およびオリゴマーのジフェニルメタンジイソシアネートから選択されている、少なくとも1つの多官能性イソシアネートから成る。

【0036】

このとりわけ好ましい実施態様では、成分(a1)は殊にオリゴマーのジフェニルメタンジイソシアネートを含み、かつ少なくとも2.5の官能性を有する。

20

【0037】

本発明によればモノマー成分(a2)は、少なくとも1つが4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、およびオリゴマーのジアミノジフェニルメタンから選択されている、少なくとも1つの多官能性芳香族アミンから成る。

【0038】

モノマー成分(a2)として、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、およびオリゴマーのジアミノジフェニルメタンをさらなる多官能性の芳香族アミンとの混合物で使用する場合、有用なさらなる多官能性芳香族アミンは好ましくは、トルエンジアミン、特にトルエン-2, 4-ジアミン、および/またはトルエン-2, 6-ジアミン、およびジエチルトルエンジアミン、特に3, 5-ジエチルトルエン-2, 4-ジアミン、および/または3, 5-ジエチルトルエン-2, 6-ジアミンである。

30

【0039】

モノマー成分(a2)は好ましくは、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 4'-ジアミノジフェニルメタン、2, 2'-ジアミノジフェニルメタン、およびオリゴマーのジアミノジフェニルメタンから選択されている少なくとも1つの多官能性芳香族アミンから成る。

【0040】

オリゴマーのジアミノジフェニルメタンは、アニリンとホルムアルデヒドとから成る1またはそれ以上の多環式のメチレン橋状結合縮合生成物を含む。オリゴマーのMDAは、官能性が2以上の、特に3、または4、または5の、少なくとも1つの、しかしながら一般的には複数のオリゴマーのMDAを含む。オリゴマーのMDAは公知であるか、または公知の方法で製造することができる。オリゴマーのMDAは通常、モノマーのMDAとの混合物の形態で使用する。

40

【0041】

オリゴマーのMDAを含む多官能性アミンの(平均)官能性は、2.3~約5、特に2.5~3.5、および特に2.5~3の範囲で変わりうる。異なる多官能性を有するMDAベースの多官能性アミンのこのような混合物は、特に粗製MDAであり、これは特にア

50

ニリンとホルムアルデヒドとの縮合の際に、通常は塩酸により触媒反応させて、製造の中間生成物として粗製MDIから生成するものである。モノマー成分(a2)は好ましくは、オリゴマーのジアミノジフェニルメタンを含み、かつ少なくとも2.5の官能性を有する。

【0042】

キセロゲルの製造方法

本発明による方法は、以下の工程：

(a)モノマー成分(a1)と(a2)を含むゲル前駆体(A)を溶媒(C)中で調製する工程；

(b)溶媒(C)の存在下で、ゲル前駆体(A)をゲルに変える工程；

(d)ゲルに含まれている液体の臨界温度以下の温度、およびゲルに含まれている液体の臨界圧力以下の圧力で、ゲルに含まれている液体を気体状に変えることにより、先の工程で得られたゲルを乾燥させる工程、を含む。

【0043】

好ましい実施形態では、モノマー成分(a1)と(a2)を、まず相互に別々に1つの溶媒(C)中で調製し、最終的には工程(b)の最初で一つにまとめる。従って本発明による方法は、好ましくは以下の工程：

(a-1)モノマー成分(a1)と(a2)を、溶媒(C)中で相互に別々に調製する工程；

(a-2)工程(a-1)で調製したモノマー成分を一つにまとめることにより、モノマー成分(a1)と(a2)を含むゲル前駆体(A)を溶媒(C)中で調製する工程；

(b)溶媒(C)の存在下、ゲル前駆体(A)をゲルに変える工程；

(d)ゲルに含まれている液体の臨界温度以下の温度、およびゲルに含まれている液体の臨界圧力以下の圧力で、ゲルに含まれている液体を気体状に変えることにより、先の工程で得られたゲルを乾燥させる工程を含む。

【0044】

本発明による方法は好ましくは、以下のさらなる工程：

(c)工程(a)でも工程(b)でも存在していなかった、少なくとも1つの有機化合物(D)を用いて、得られたゲルを変性させる工程を含む、この際これらの工程は、a-b-c-dの順序で行う。

【0045】

工程(a)

本発明によれば工程(a)において、モノマー成分(a1)と(a2)とを含むゲル前駆体(A)を、溶媒(C)中で調製する。従ってゲル前駆体(A)は、キセロゲルについて述べた上記モノマー成分(a1)と(a2)を、先に述べたのと同じ割合で含む。

【0046】

モノマー成分(a1)と(a2)は、ゲル前駆体(A)中にモノマー形態で存在するか、またはイソシアネート基とアミノ基との部分的な、もしくは非等モル反応により、場合によりさらなるモノマー成分(a1)または(a2)とゲル前駆体(A)を形成するプレポリマーにあらかじめ反応している。従ってゲル前駆体(A)は、ゲル化可能である、すなわち架橋によりゲルに変えることができる。モノマー成分(a1)と(a2)がポリマー形態で存在しているキセロゲル中のモノマー成分(a1)と(a2)との割合は、モノマー成分(a1)と(a2)が未だ未反応のモノマー形態で存在しているゲル前駆体(A)中のモノマー成分(a1)と(a2)との割合に相応する。

【0047】

使用する成分(a1)の粘度は、幅広い範囲で変えることができる。本発明による方法の工程(a)で使用する成分(a1)は好ましくは、粘度が100~3000mPa・s、より好ましくは200~2500mPa・sである。

【0048】

「ゲル前駆体（Ａ）」という言葉は、成分（a1）と（a2）とから成るゲル化可能な混合物のことである。このゲル前駆体（Ａ）を引き続き工程（b）で溶媒（Ｃ）の存在下、ゲル（架橋されたポリマー）に変える。

【0049】

このようにして本発明による方法の工程（a）において、ゲル前駆体（Ａ）を含む混合物を液体状希釈剤中で調製する。本発明の範囲において「溶媒（Ｃ）」とは液体状希釈剤、すなわち狭い意味での溶媒、および分散剤である。この混合物は特に、真溶液、コロイド溶液、または分散液、例えばエマルションもしくは懸濁液であってよい。溶媒（Ｃ）とは、工程（a）の条件下で液体の化合物、好ましくは有機溶媒である。

10

【0050】

芳香族イソシアネート、特に芳香族ジイソシアネートを水と反応させると、芳香族アミン、特に芳香族ジアミンが生成することは、当業者に公知である。従って、多官能性芳香族アミンの代わりに、多官能性の相応する芳香族イソシアネートと、成分（a2）として等量の水とを使用することが可能であり、これにより多官能性芳香族アミンの所望の量をその場で、または予備反応で生成させる。成分（a1）が過剰であり、かつ同時に水を加える場合、成分（a1）をその場で部分的に成分（a2）に変えることができ、この後成分（a2）を残っている成分（a1）と直ちに反応させて尿素結合を形成させる。

【0051】

しかしながら多官能性アミンを、溶媒中でモノマー成分（a1）の存在下で成分（a2）から生成することは好ましくなく、成分（a2）として別に添加するのが好ましい。従って、工程（a）で調製する混合物は、好ましくは水を含まない。

20

【0052】

有用な溶媒（Ｃ）として考慮されるのは基本的に、1つの化合物、または複数の化合物から成る混合物であり、この際に溶媒（Ｃ）は、工程（a）で混合物を調製する圧力と温度条件下のもとで液体である（端的に言うとは溶媒条件）。溶媒（Ｃ）の組成は、有機ゲル前駆体を溶解または分散可能なように、好ましくは溶解可能なように選択する。好ましい溶媒（Ｃ）は、有機ゲル前駆体（Ａ）のための溶媒、すなわち、反応条件下で有機ゲル前駆体（Ａ）を完全に溶解させるものである。

【0053】

30

工程（b）から得られる反応生成物は、ゲル、すなわち溶媒（Ｃ）で膨潤している粘弾性の化学的網目構造である。工程（b）で形成される網目構造に適している膨潤剤である溶媒（Ｃ）は、一般的に微細な細孔と小さな平均細孔直径とを有する網目構造につながる一方、工程（b）から得られるゲルに適していない膨潤剤である溶媒（Ｃ）は、一般的に大きな平均細孔直径を有する粗い細孔の網目構造につながる。

【0054】

従って溶媒（Ｃ）の選択は、所望の孔径分布、および所望の細孔率に影響を与える。その上、溶媒（Ｃ）は一般的に、沈殿反応生成物の形成により沈殿または凝集が本発明による工程（b）の間、またはその後ほとんど起こらないように選択する。

【0055】

40

適切な溶媒（Ｃ）を選択する際、沈殿する反応生成物の割合は、混合物の総質量に対して通常1質量%未満である。特定の溶媒（Ｃ）で形成される沈殿生成物の量は、ゲル化点前に適切なフィルターを用いて反応混合物を濾過することによって質量測定することができる。

【0056】

有用な溶媒（Ｃ）として考慮されるのは、従来技術より公知の、イソシアネートベースのポリマーのための溶媒である。この際に好ましい溶媒は、成分（a1）と（a2）の両成分のための溶媒、すなわち反応条件下で成分（a1）と（a2）をほぼ完全に溶解させ、その結果工程（a）で調製する混合物全体（溶媒（Ｃ）を含む）中の有機ゲル前駆体（Ａ）の含分が、好ましくは少なくとも5質量%になる溶媒である。溶媒（Ｃ）は好ましく

50

は、成分（a 1）に対して不活性、すなわち非反応性である。

【0057】

有用な溶媒（C）として考慮されるのは例えば、ジアルキルエーテル、環式エーテル、ケトン、アルキルアルカノアート、アミド、例えばホルムアミドとN-メチルピロリドン、スルホキシド、例えばジメチルスルホキシド、脂肪族、および環式脂肪族のハロゲン化された炭化水素、ハロゲン化された芳香族化合物、およびフッ素含有エーテルである。同様に有用なのは、上記化合物の2つまたはそれ以上から成る混合物である。

【0058】

有用な溶媒（C）として考慮されるのはさらに、アセタール、特にジエトキシメタン、ジメトキシメタン、および1, 3-ジオキソランである。

10

【0059】

ジアルキルエーテルと環式エーテルは、溶媒（C）として好ましい。好ましいジアルキルエーテルは、特に2～6の炭素原子を有するもの、特にメチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、プロピルエチルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、ジプロピルエーテル、プロピルイソプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル-tert-ブチルエーテル、エチル-tert-ブチルエーテル、エチルイソブチルエーテル、およびエチル-tert-ブチルエーテルである。好ましい環式エーテルは特に、テトラヒドロフラン、ジオキサン、およびテトラヒドロピランである。

【0060】

20

同様に溶媒（C）として好ましいのは、1つの置換基あたり最大3の炭素原子を有するアルキル基を有するケトンである。とりわけ好ましい溶媒（C）は、以下のケトンである：アセトン、シクロヘキサノン、メチル-tert-ブチルケトン、およびメチルエチルケトンである。

【0061】

溶媒（C）として好ましいのはさらに、アルキルアルカノアート、特にギ酸メチル、酢酸メチル、ギ酸エチル、酢酸ブチル、および酢酸エチルである。好ましいハロゲン化溶媒は、WO 00/24799、4ページ12行目～5ページ4行目に記載されている。

【0062】

溶媒（C）として非常に好ましいのは、ジアルキルエーテル、環式エーテル、ケトン、およびエステルである。

30

【0063】

多くの場合、とりわけ適切な溶媒（C）は上記溶媒から選択されている、2つまたはそれ以上の相互に完全に混合可能な化合物を、混合物の形で使用することにより得られる。

【0064】

工程（d）における乾燥の際にそれほど収縮しない、十分に安定的なゲルを工程（b）で得るためには、本発明による方法の工程（a）で調製する混合物全体におけるゲル前駆体（A）の割合は、一般的に5質量%以上である。本発明による方法の工程（a）で得られる混合物全体（溶媒（C）を含む）におけるゲル前駆体（A）の割合は、好ましくは少なくとも8質量%、より好ましくは10質量%、特に少なくとも12質量%である。

40

【0065】

その一方、調製する混合物中におけるモノマー成分の濃度は、高すぎる水準で選択してはならない。というのも、そうしなければ好ましい特性を有するキセロゲルが得られないからである。一般的に、本発明による方法の工程（a）で調製する混合物全体におけるゲル前駆体（A）の割合は、最大40質量%である。本発明による方法の工程（a）で調製する混合物全体（溶媒（C）を含む）におけるゲル前駆体（A）の割合は、好ましくは最大30質量%、より好ましくは最大20質量%、特に最大15質量%である。

【0066】

工程（a）で調製する混合物は選択的に、さらなる成分（B）として少なくとも1つの触媒（b 1）を含む。しかしながら、触媒の不存在下でゲル前駆体（A）を変えることが

50

好ましい。

【0067】

触媒（b1）を使用する場合、通常はイソシアヌレート形成を触媒作用する三量化触媒を使用する。このような三量化触媒としては例えば、当業者に広く公知の触媒を使用することができ、例えば以下に記載するものである。

【0068】

成分（b1）として三量化触媒を使用する場合、公知の触媒、例えば第四級アンモニウム水酸化物、アルカリ金属水酸化物とアルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシドとアルカリ土類金属アルコキシド、およびカルボン酸アルカリ金属塩とカルボン酸アルカリ土類金属塩、例えば酢酸カリウムとカリウム-2-エチルヘキサノアート、特定の第三級アミンと非塩基性のカルボン酸金属塩、例えば鉛オクトアート、およびトリアジン誘導体、特に対称性のトリアジン誘導体が適している。トリアジン誘導体はとりわけ、三量化触媒として適している。

10

【0069】

成分（a1）と（a2）は好ましくは、ゲル前駆体（A）が成分（a1）を30～90質量%、および成分（a2）を10～70質量%含むように使用する。ゲル前駆体（A）は好ましくは、成分（a1）を40～80質量%、および成分（a2）を20～60質量%含む。ゲル前駆体（A）は特に好ましくは、成分（a1）を50～70質量%、および成分（a2）を30～50質量%含む。

【0070】

20

好ましい実施態様において有機ゲル前駆体（A）の成分（a1）と（a2）の使用比（等量比）は、工程（b）でのゲル化終了の際にゲルがなお、工程（a）にも（b）にも存在していなかった有機化合物（D）との化学反応により工程（c）で反応させることができる反応基を有するように選択されている。有機ゲル前駆体（A）は例えば、化合物（D）と反応するまでは反応しない反応基を含んでいてよい。とりわけ好ましい実施態様において有機化合物（D）は、有機ゲル前駆体（A）中に既に存在していた、工程（b）でゲルに変わる過程で完全には反応しなかった反応基と反応する。この際に反応基とは、官能基、または分子中の反応性の箇所、例えば化合物（D）に対して反応性を有する芳香環内の位置を意味すると理解されるべきである。

【0071】

30

一実施態様において有機ゲル前駆体（A）は、反応性官能基の非化学量論的な比率で成分（a1）と（a2）を含み、その結果、本発明による方法の工程（c）の最初では2つの成分（a1）または（a2）のうちいずれかの反応性官能基が、未反応の形でそれぞれもう一方の成分の反応性官能基に対してモル過剰量で存在する。

【0072】

本発明による方法の工程（c）の最初での2つの成分（a1）と（a2）のうちいずれかの反応性官能基のモル過剰量は、それぞれもう一方の成分の反応性官能基に対して、好ましくは少なくとも5mol%、例えば5～15mol%、特に6～12mol%である。本発明による方法の工程（b）においてゲルを形成しなければならないので、それぞれの1成分における反応基の過剰量の上限は、実現性を考慮することにより生じる。

40

【0073】

とりわけ好ましい実施態様においては、本発明による方法の工程（c）の最初でのイソシアネート基の過剰量が、成分（a2）に対して少なくとも5mol%、特に5～15mol%、殊に6～12mol%の量であるように、成分（a1）を使用する。

【0074】

さらに好ましい実施態様においては、イソシアネート基に対して反応性の成分（a2）の基の過剰量が、本発明による方法の工程（c）の最初で成分（a2）に対して少なくとも5mol%、特に5～15mol%、殊に6～12mol%の量であるように、成分（a1）を使用する。

【0075】

50

工程（a）で調製する混合物はまた、さらなる構成要素（B）として当業者に公知の助剤を含んでいてよい。例として挙げられるのは、界面活性剤、難燃剤、求核剤、酸化安定剤、潤滑剤と離型剤、染料と顔料、安定剤、例えば加水分解、光、熱、および変色に対する安定剤、無機の、および／または有機の充填材、補強材、および殺生剤である。

【0076】

上記の助剤と添加剤のさらなる詳細は、技術文献、例えば *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Muenchen, 2001 から得ることができる。

【0077】

この混合物の調製は、本発明による方法の工程（a）に従って通常の方法で行うことができる。このために好ましくは、攪拌機、または他の攪拌装置を用いて、良好な完全混合を達成する。その他の混合条件は、一般的には重要ではない；例えば、0～100℃、および0.1～10 bar（絶対圧力）で、特に例えば室温で、および大気圧で混合することが可能である。

【0078】

工程（a）で調製する混合物はまた、ゾルと呼ばれることもある。ゾルとは、有機ゲル前駆体（A）が分散媒体として溶媒中に微粒子状に分散されているコロイド溶液であるか、または溶媒中の有機ゲル前駆体（A）の真溶液であると理解されるべきである。

【0079】

工程（b）

本発明によれば、工程（b）でゲル前駆体（A）を溶媒（C）の存在下でゲルに変える。従って本発明による方法の工程（b）では、有機ゲル前駆体（A）をゲル化反応でゲルに変える。ゲル化反応は重付加反応であり、特にイソシアネート基とアミノ基との重付加反応である。

【0080】

ゲルとは、液体と接触して存在しているポリマー（いわゆるソルボゲル（Solvogel）、またはリヨゲル（Lyogel）であり、もしくは液体として水を有する：アクアゲル、またはヒドロゲル）をベースとする架橋システムを意味すると理解されるべきである。この場合、ポリマー相は連続的な三次元網目構造を形成する。

【0081】

本発明による方法の工程（b）の範囲において、ゲルは通常静置することによって、例えば混合物が入っている容器、反応槽、または反応器（以降、ゲル化装置と呼ぶ）を単に静置することによって生成する。ゲルの形成を妨げる恐れがあるので、ゲル化（ゲル形成）の間、好ましくは混合物を攪拌せず、または混合しない。ゲル化の間、混合物を覆うこと、もしくはゲル化装置を閉鎖することが有利であることが判明した。

【0082】

ゲル化の所要時間は、使用する成分の種類と量、および温度によって変わり、数日間であってもよい。通常は1分～10日、好ましくは1日未満、特に5分～12時間、より好ましくは最大1時間、特に5分～1時間である。

【0083】

この際ゲル化は、室温の範囲、特に15～25℃の範囲では、熱を供給することなく行うことができるか、または室温よりも上昇させた20℃もしくはそれ以上の温度で、特に25℃～80℃の温度で行うことができる。通常、より高いゲル化温度はゲル化の所要時間を短縮させる。しかしながら、より高いゲル化温度はすべての場合において有利ではない。というのも、上昇させたゲル化温度は不適合な機械的特性を有するゲルにつながる可能性があるためである。ゲル化は好ましくは、室温の範囲、特に15～25℃の範囲で行う。

【0084】

ゲル化の際の圧力は、幅広い範囲で変えることができ、一般的に重要ではない。圧力は

10

20

30

40

50

例えば、0.1 bar～10 bar、好ましくは0.5 bar～8 bar、および特に0.9 bar～5 barである（それぞれ絶対圧力）。とりわけ室温で、および大気圧で水性混合物をゲルにすることができる。

【0085】

ゲル化の間に混合物は多かれ少なかれ形態的に安定なゲルに凝固する。従ってゲル形成は、試料を入れたゲル化装置もしくは容器をゆっくりと傾けた時にゲル化装置の内容物が動かなくなることにより、容易に認識することができる。さらに混合物の音響的特性は、ゲル化の際に変わる：ゲル化装置の外壁を叩くと、ゲル化した混合物はまだゲル化していない混合物（いわゆる低音ゲル（Brummel））とは異なる音がする。

【0086】

10

好ましい実施形態では、ゲル化の際に工程（b）で得られるゲルを、工程（c）を行う前、もしくは工程（c）を行わない場合は、工程（d）の前に、ゲルの形成を完了させる、いわゆるエージングに供する。エージングは特に、ゲルを一定の時間、先行するゲル化での温度よりも高温に供することにより行う。このために例えば、加熱浴、または加熱棚を使用することができるか、またはゲルが入っている装置もしくは環境を適切な方法で加熱することができる。

【0087】

エージングの際の温度は、幅広い温度で変えることができ、それ自体重要なものではない。一般的には、エージングを30～150℃の温度、好ましくは40～100℃の温度で行う。エージング温度は、ゲル化温度を上回る10～100℃の範囲、特に20～80℃の範囲であるのが望ましい。ゲル化を室温で行う場合、エージングを特に40～80℃の温度で、好ましくは約60℃の温度で行う。エージングの際の圧力は重要ではなく、通常0.9～5 bar（絶対圧力）である。

20

【0088】

エージングの所要時間はゲルの種類により左右され、数分であってもよいが、長時間であってもよい。エージングの所要時間は例えば、最大30日間である。通常エージングの所要時間は10分～12時間、好ましくは20分から6時間、およびより好ましくは30分～5時間である。

【0089】

その種類と組成に従って、ゲルはエージングの間に僅かに収縮してもよく、かつゲル化装置の内壁から離れてもよい。有利には、エージングの間ゲルを覆うか、もしくはゲルが入っているゲル化装置を閉鎖する。

30

【0090】

工程（c）

選択的な好ましい実施態様においては、本発明による方法の工程（c）で、工程（a）でも（b）でも存在していなかった少なくとも1つの有機化合物（D）により、工程（b）で得られたゲルを変性する。

【0091】

有機化合物（D）は、排他的に非金属から構成されていても、また半金属もしくは金属を含んでいてもよい。しかしながら有機化合物（D）は、金属、またはケイ素のような半金属を含まないのが好ましい。有機化合物（D）は好ましくは、工程（b）で得られるゲルに対して反応性を有する反応性官能基を含む。

40

【0092】

この変性により好ましくは、得られるゲルと溶媒（C）との相容性、特にゲルの細孔表面と溶媒（C）との相容性が減少する。従って化合物（D）は好ましくは、工程（b）から得られるゲルの細孔表面と接触して、そこに留まり、得られるゲルと溶媒（C）との相容性を減少させる化合物である。相容性の減少とは、ゲルとゲルが接触している液相との間の相互引力作用が減少していることを意味すると理解される。従って本発明の範囲において相容性とは、相容性が低減されている場合に微視的な分離の上昇が起こる熱力学的な相容性であり、すなわち、相容性が減少されている場合、これらの成分は分子レベルで、

50

特に溶媒（C）によるゲルの膨潤という形で浸透しづらいということである。ゲルと溶媒（C）との相容性とは、ゲルの細孔表面と溶媒との間の物理化学的相互作用の強度を意味すると理解されるべきである。この相容性は、物理化学的相互作用、例えば非極性化合物間の相互作用、もしくは双極性－双極性間の相互作用、または水素結合により決まる。

【0093】

化合物（D）として本発明による方法の範囲において好ましいのは、基本的に溶媒（C）に対して非反応性の有機化合物である。溶媒（C）に対して非反応性とは、化合物（D）が溶媒と化学反応を起こすことなく、かつ特に溶媒（C）により加水分解しない、もしくは溶媒（C）により分解しない（nicht solvolytisch）ことである。

10

【0094】

ゲルの変性とは、少なくとも1つの化合物（D）によりゲルの細孔表面を変性させる、あらゆる処置と理解されるべきである。好ましくは、化合物（D）とゲルとの化学反応により変性を（以降、化学的変性と呼ぶ）、特にゲルの細孔表面の範囲で行う。この変性は基本的に、本来の意味での化学反応、特に水素結合または他の分子間相互作用、例えばイオンの相互作用、およびドナー－アクセプター相互作用によっては生じない物理化学的相互作用により行うこともできる（この結果、この際には化学的変性は存在しない）。物理化学的相互作用はこの際、少なくともこうして溶媒により変性されたゲルの相容性を変えるほど、十分に大きくなければならない。しかしながら、工程（c）で得られるゲルを化学的に変性させるのが好ましい。

20

【0095】

この際に細孔表面としてみなすことができるのは、化合物（D）が到達可能な、すなわちゲルと液体間の界面にあるゲルの細孔表面範囲か、またはゲルの細孔中に含まれている液体がたどり着くことができる、ゲルの細孔表面範囲である。

【0096】

この好ましい実施態様の範囲において相容性は好ましくは、膨潤の終点を得られる時点までゲルを溶媒（C）と接触させることと、膨潤力を測定することにより測定する。この際に膨潤力の減少は、溶媒（C）によるゲルの相容性の減少を特徴付けるのに役立つ。本発明による方法の工程（c）で少なくとも1つの有機化合物（D）を用いた、得られるゲルの本発明による変性は好ましくは、溶媒（C）におけるゲルの膨潤力を減少させる。膨潤力（QV）の減少とは、 $QV = (V_{ps} - V_0) / V_0$ [式中、 V_{ps} は膨潤条件下のゲルにおけるポリマーの部分比体積であり、かつ V_0 は非膨潤乾燥状態での比体積である]であると理解される。比体積は例えば、DIN 66137 準拠の比重瓶法により測定することができる。

30

【0097】

相容性を減少させた結果、ポリマーと溶媒との相分離が促進される。このことにより一般的に変性ゲルの乾燥後、変性していないゲルと比較して細孔体積が増加し、かつ細孔率が上昇する。

【0098】

膨潤力を用いて、その他の点では同一な条件で得られるゲル間の相容性を比較することができ、これにより本発明による方法の工程（c）でのゲルの変性の影響を測定することができる。

40

【0099】

ゲルの変性は好ましくは、ゲルの細孔表面の範囲にある化学的な基との反応により行う（化学的変性）。ゲルの化学的変性の際、1つ以上の反応性官能基を含む化合物（D）を使用する場合には、細孔表面の範囲で同時に架橋を行うことができる。

【0100】

得られるゲルがなお反応性のイソシアネート基を含む場合、有用な化合物（D）として考慮されるのは好ましくは、イソシアネートに対して反応性であり、かつゲルとの反応が、生成するゲルと溶媒との相容性を減少させるアミンである。この場合、有用な化合物（

50

D)として考慮されるのは好ましくは、溶媒とは逆の極性を有する、イソシアネートに対して反応性のアミンである。

【0101】

この際逆の極性とは、極性の逆方向を意味すると理解されるべきであり、絶対的な尺度ではない。本発明による方法の工程(c)において逆の極性を有する少なくとも1つの化合物(D)による変性は、溶媒との相容性を低下させる。極性溶媒(C)の場合、「逆の」とは、細孔表面の極性を低下させるイソシアネートのことであり、そして(あまり好ましくはないが)非極性溶媒(C)の場合には、細孔表面の極性を高めるイソシアネートである。穏やかな極性溶媒の場合、逆の極性に対しては2つの可能性があり、細孔表面を極性に変性させるイソシアネート(これが好ましい)と、変性により細孔表面の極性を低下させ、穏やかな極性溶媒との相容性を減少させるイソシアネートである。

10

【0102】

この好ましい実施態様では、細孔表面でアミンがゲルの過剰なイソシアネート基と反応して、尿素基を形成する。このことにより好ましくは、ゲルと使用する溶媒(C)との相容性が減少する。

【0103】

化合物(D)として好ましい芳香族アミンは、特に少なくとも2つのアミノ基を有するジフェニルスルホン、特にジアミノジフェニルスルホン(DADPS)であり、有機化合物(D)として特にとりわけ好ましくは、4,4'-DADPSを使用する。

【0104】

20

得られるゲルがなお反応性のアミノ基、またはイソシアネートに対して反応性の他の基を含む場合、有用な化合物(D)として考慮されるのは、特に成分(a2)に対して反応性の化合物であり、そしてこの化合物とゲルとの反応が、生成するゲルと溶媒(C)との相容性を減少させる。とりわけ、成分(a2)に対して反応性の化合物(D)は、溶媒とは逆の極性を有してよい。

【0105】

この第二の好ましい実施態様の範囲において有用な化合物(D)として考慮されるのはとりわけ、前述の多官能性イソシアネート(a1)であり、本発明によればこの際に化合物(D)は、本発明による方法の工程(a)および(b)において有機ゲル前駆体(A)の構成要素ではなく、かつその上好ましくは、細孔表面の極性が逆方向に変性されている。

30

【0106】

工程(d)

本発明によれば工程(d)において、ゲルに含まれている液体の臨界温度以下の温度、およびゲルに含まれている液体の臨界圧力以下の圧力で、ゲルに含まれている液体を気体状に変えることによって、先の工程で得られたゲルを乾燥させる。

【0107】

好ましくは、溶媒(C)の臨界温度以下の温度、および溶媒(C)の臨界圧力以下の圧力で、溶媒(C)を気体状に変えることによって、得られるゲルを乾燥させる。従って好ましくは、さらなる溶媒との交換を先行させることなく、反応の際に存在していた溶媒(C)を除去することによって乾燥させる。

40

【0108】

従って、ゲル、特にゲルの細孔に含まれている溶媒(C)がこの有機液体と交換されることがないように、工程(c)もしくは(b)の後、ならびに工程(d)の前には、ゲルを有機液体と接触させないのが好ましい。このことは、ゲルがエージングされているかどうかには、まったく関係ない。溶媒の交換を行わないことにより、本方法はとりわけ単純かつ低廉な方法で行うことができる。しかしながら溶媒交換を行う場合には、溶媒(C)を非極性溶媒、例えばペンタンのような炭化水素と交換するのが好ましい。

【0109】

ゲルに含まれている液体、好ましくは溶媒(C)を気体状に変えることによる乾燥のた

50

めに有用な方法は、基本的に気化と蒸発であるが、昇華ではない。気化または蒸発による乾燥は、特に大気圧下での乾燥、減圧下での乾燥、室温での乾燥、および上昇された温度での乾燥を含むが、凍結乾燥は含まない。本発明によれば、ゲルに含まれている液体の臨界温度以下の温度、およびゲルに含まれている液体の臨界圧力以下の圧力で、乾燥を行う。本発明による方法の工程（d）で溶媒含有ゲルをこのように乾燥させて、本方法による生成物として有機キセロゲルを生成させる。

【0110】

ゲルを乾燥させるために、ゲル化装置は通常開放し、そしてゲルを前述の圧力条件と温度条件に保ち、気体状に変えることにより液相を除去する、すなわち液相を気化、もしくは蒸発させる。気化を加速させるため、ゲルを容器から取り出すのがしばしば有利である。この方法では、気化および／または蒸発が起こるゲル／大気の相界面が大きくなる。乾燥のために、ゲルを例えば平らな下敷き（U n t e r l a g e）、またはシープ上に置くことができる。有用な乾燥方法はまた、当業者に慣用の乾燥工程、例えば対流乾燥、マイクロ波乾燥、真空乾燥棚、またはこれらの方法の組み合わせである。

10

【0111】

ゲルはまた、空気下で、またはゲルが酸素に敏感な場合は、窒素もしくは希ガスのような他のガスのもとで乾燥することができ、そしてこのためには場合により、圧力、温度、および周囲環境の溶媒含分を制御することができる乾燥棚、または他の適切な装置を使用することができる。

【0112】

20

乾燥の際に選択されるべき温度条件と圧力条件は、ゲル中に存在する液体の性質による。本発明によれば、ゲル中に存在する液体、好ましくは溶媒（C）の臨界圧力 p_{krit} 以下の圧力、およびゲル中に存在する液体、好ましくは溶媒（C）の臨界温度 T_{krit} 以下の温度で乾燥を行う。従って、乾燥は亜臨界条件下で行う。この際、臨界とは、臨界圧力および臨界温度において、液相の密度が気相の密度に等しい（いわゆる臨界密度）ことであり、かつ T_{krit} 以上の温度では、超高压を適用した場合であっても液相を液体化させることができないということである。

【0113】

溶媒としてアセトンを使用する場合、乾燥は $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、およびより好ましくは $15 \sim 80^{\circ}\text{C}$ の温度で、かつ高真空の圧力、例えば $10^{-3}\text{mbar} \sim 5\text{bar}$ 、好ましくは $1\text{mbar} \sim 3\text{bar}$ 、および特に $10\text{mbar} \sim 約1\text{bar}$ （絶対圧力）で行う。乾燥は例えば、大気圧で、かつ $0^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、特に室温で行うことができる。とりわけ好ましくは、工程（d）において $0.5 \sim 2\text{bar}$ （絶対圧力）で、かつ $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度でゲルを乾燥させる。

30

【0114】

ゲル中に存在する他の液体、特にアセトンとは異なる溶媒（C）は、乾燥条件（圧力、温度、時間）の適合を必要とするが、この適合は、単純な試験により当業者が決めることができる。

【0115】

乾燥は、真空の適用により加速、もしくは完了させることができる。乾燥作用をさらに改善させるために、この真空乾燥を、通常の圧力での乾燥よりも高い温度で行うことができる。例えば、溶媒（C）の大部分をまず室温かつ大気圧で30分～3時間以内に除去し、そしてその後ゲルを $40 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で、 $1 \sim 100\text{mbar}$ の、特に $5 \sim 30\text{mbar}$ の減圧下で10分から6時間以内に乾燥させることができる。もちろん、例えば1～5日間という、より長い乾燥時間も可能である。しかしながらしばしば好ましいのは、12時間以下の乾燥時間である。

40

【0116】

このような段階的な乾燥の代わりに、乾燥工程の間、圧力を連続的に、例えば一定に、もしくは急激に低下させるか、もしくは圧力プログラムもしくは温度プログラムに従って乾燥させるような方法で、温度を上昇させることができる。自然状態では空気の湿度が低

50

ければ低いほど、ゲルは乾燥するのが早くなる。同様のことは水以外の液相、および空気以外の気体に対しても合理的にあてはまる。

【0117】

好ましい乾燥条件は、溶媒だけではなくゲルの性質にも左右され、特に乾燥の際に作用する毛管力に対する網目構造の安定性にもよる。

【0118】

工程(d)での乾燥の際、液相を一般的に完全に、または得られるキセロゲルに対して0.01~1質量%の残留含分以下に除去する。

【0119】

キセロゲルの特性と用途

10

本発明の方法により得られるキセロゲルは、体積平均細孔直径が最大5 μ mである。本発明の方法により得られるキセロゲルの体積平均細孔直径は、好ましくは200nm~5 μ mである。

【0120】

本発明の方法により得られるキセロゲルの体積加重平均細孔直径はとりわけ好ましくは、最大5 μ m、特に最大3.5 μ m、殊に最大2.5 μ mである。

【0121】

低減された熱伝導性という観点からは、基本的に高い細孔率を同時に有する可能な限り小さい平均細孔直径が所望であったとしても、実用を考慮するとキセロゲルの機械的特性、特にその安定性と加工性の悪化により平均細孔直径の下限が生じる。一般的には、体積加重平均細孔直径は、少なくとも200nm、好ましくは少なくとも400nmである。多くの場合、体積加重平均細孔直径は少なくとも500nm、特に少なくとも1マイクロメートルである。

20

【0122】

本発明の方法により得られるキセロゲルは好ましくは、細孔率が少なくとも70体積%、特に70~99体積%、より好ましくは少なくとも80体積%、殊に少なくとも85体積%、特に85~95体積%である。体積%での細孔率とは、キセロゲルの総体積の上記割合が、細孔から成ることである。最小の熱伝導性という観点からすれば、通常は可能な限り高い細孔率が望ましいが、キセロゲルの機械的特性と加工性によって細孔率の上限が生じる。

30

【0123】

本発明の方法により得られる有機キセロゲルの密度は、通常20~600g/l、好ましくは50~500g/l、およびより好ましくは100~400g/lである。

【0124】

本発明による方法により得られるのは、粘着性の多孔質材料であり、単なるポリマー粉末またはポリマー粒子ではない。この際、生成するキセロゲルの三次元形状はゲルの形状により決まるが、そのゲルの形状は、ゲル化装置の形状により決まる。例えば円筒形のゲル化容器により、通常はほぼ円筒形のゲルが得られ、その後これを乾燥させて円筒形のキセロゲルにする。

【0125】

40

本発明によるキセロゲル、および本発明の方法により得られるキセロゲルは、熱伝導性が低く、細孔率が高く、かつ密度が低い。本発明によれば、キセロゲルは平均細孔直径が小さい。上記特性の組み合わせにより、断熱分野における断熱材としての使用が可能になり、特に真空パネルの厚さが最小であることが好ましい真空領域での適用、例えば冷却装置での、または建物での適用のための使用が可能になる。従って例えば、真空断熱パネルにおける使用、特に真空断熱パネル用の芯材としての使用が好ましい。断熱材としての本発明によるキセロゲルの使用もまた、好ましい。

【0126】

さらに、本発明によるキセロゲルの熱伝導性が低いことにより、1~100mbarの、および特に10mbar~100mbarの圧力での適用が可能になる。本発明による

50

キセロゲルの特性プロフィールにより特に、1年ごとに約2 m b a r 上昇して何年も経過した後であっても、例えば1 0 0 m b a r の圧力下でも熱伝導性が低い、長寿命の真空パネルが望ましい適用が可能になる。本発明によるキセロゲル、および本発明による方法により得られるキセロゲルは、好適な熱的特性を有しつつ、容易な加工性といった好適な材料特性と、高い機械的安定性、例えば低い脆性とを有する。

【0 1 2 7】

実施例

試料1 gあたりのm lでの細孔体積、および材料の平均孔径は、D I N 6 6 1 3 3 (1 9 9 3 年) 準拠の水銀注入法により、室温で測定した。本発明の範囲において、平均孔径は平均細孔直径に等しいものとする。この際に体積加重平均細孔直径は、前述の基準に従って測定した孔径分布から計算した。

10

【0 1 2 8】

体積%単位での細孔率は、式 $P = (V_i / (V_i + V_s)) * 100$ 体積% [式中、Pは細孔率、 V_i はD I N 6 6 1 3 3に従ったm l / gでのH g 注入体積であり、かつ V_s はm l / gでの試験体の比体積である] により求めた。

【0 1 2 9】

g / m l 単位での多孔質材料の密度 ρ は、式 $\rho = 1 / (V_i + V_s)$ により算出した。メラミンとホルムアルデヒドをベースとする多孔質材料に対する比体積は、 $1 / V_s = 1.68$ g / m l という値であり、かつイソシアネートベースの多孔質材料に対する比体積は、 $1 / V_s = 1.38$ g / m l という値であった。双方の値は、H e 比重瓶法により測定した。

20

【0 1 3 0】

熱伝導率 λ は、動的(d y n a m i s c h)熱線法により測定した。熱線法では、調査すべき試料に細いワイヤーを埋め込み、このワイヤーが加熱部材として、かつ温度センサーとして同時に役立つ。ワイヤー材としては、直径1 0 0 マイクロメートル、長さ4 0 m mのプラチナ線を使用し、これをそれぞれ半分にした試料片二枚の間に埋め込んだ。試料と熱線とから成る試験構成は、排気可能な容器内で準備し、排気後に気体状窒素を入れることによって所望の圧力を設定した。

【0 1 3 1】

実験の間、ワイヤーを一定の出力で加熱した。温度は2 5 °Cだった。加熱線の箇所で生じる温度上昇の経時的変化を、抵抗を測ることによって記録した。試料とワイヤーとの接触熱抵抗、および軸方向の熱損失を考慮に入れ、H. - P. E b e r t e t a l. , H i g h T e m p. - H i g h P r e s s , 1 9 9 3 , 2 5 , 3 9 1 ~ 4 0 1に従って、経時的な温度変化を用いて分析手段を適合させることにより熱伝導性を測定した。異なる測定範囲を有する2つの電気容量性の(k a p a z i t i v)圧力センサーを用いて、ガス圧を測定した(0. 1 ~ 1 0 0 0 m b a r、および0. 0 0 1 ~ 1 0 m b a r)。

30

【0 1 3 2】

実施例 1

a) 官能性が3の範囲であり、かつD I N 5 3 0 1 8によれば2 5 °Cで粘度が2 1 0 0 m P a. sの、A S T M D - 5 1 5 5 - 9 6 Aによれば1 0 0 gあたりN C O含分を3 0. 9 g有する、オリゴマーのM D I (L u p r a n a t (登録商標) M 2 0 0 R) 1. 9 gを、ビーカー中でアセトン1 0. 6 gに2 0 °Cで攪拌しながら溶解させた。4, 4'-ジアミノジフェニルメタン1. 2 6 gを、第二のビーカー中でアセトン1 0. 9 gに溶解させた。

40

【0 1 3 3】

b) 工程(a)から得た2つの溶液を混合した。透明な、粘度の低い混合物が得られた。硬化させるため、この混合物を室温で2 4時間静置した。

【0 1 3 4】

d) この後、このゲルをビーカーから取り出し、そして液体(アセトン)を2 0 °Cでの7日間にわたる乾燥により取り除いた。

50

【0135】

得られた材料は、細孔体積が 5.1 ml/g であり、かつ平均細孔直径が $2.9 \mu\text{m}$ であった。細孔率は87体積%であり、対応する密度は 170 g/l であった。得られた材料の熱伝導性 λ は、表1に見られる。

【0136】

【表1】

表1：熱伝導性 λ （実施例1）

圧力 [mbar]	λ [mW/m ² K]
1	6,5
2,1	7,8
3,1	8,9
7	12,2
14	14
41	20,1
71	26,3
100	28,8
299	34
701	36,7
1004	37,6

【0137】

a) 官能性が3の範囲であり、かつDIN 53018によれば 25°C で粘度が $2100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の、ASTM D-5155-96Aによれば 100 g あたりNCO含分を30.9g有する、オリゴマーのMDI (Lupranat (登録商標) M200 R) 1.9gを、ビーカー中でジオキサン 14 g に 20°C で攪拌しながら溶解させた。4,4'-ジエチルトルエンジエチルメタン 1.24 g を、第二のビーカー中でジオキサン 14.4 g に溶解させた。

【0138】

b) 工程(a)から得た2つの溶液を混合した。透明な、粘度の低い混合物が得られた。硬化させるため、この混合物を室温で24時間静置した。

【0139】

d) この後、このゲルをビーカーから取り出し、そして液体(ジオキサン)を 20°C での7日間にわたる乾燥により取り除いた。

【0140】

得られた材料は、細孔体積が 4.1 ml/g であり、かつ平均細孔直径が $2.5 \mu\text{m}$ であった。細孔率は85体積%であり、対応する密度は 207 g/l であった。得られた材料は、 1.53 mbar の圧力において熱伝導性 λ が $5.7 \text{ mW/m}^2\text{K}$ であった。

【0141】

比較例3V

a) 官能性が約2.7であり、かつ 25°C で粘度が $220 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ の、ASTM D-5155-96Aによれば 100 g あたりNCO含分を31.8g有する、オリゴマーのMDI (Lupranat (登録商標) M20 S) 4.19gを、ビーカー中でアセトン 50 g に 20°C で攪拌しながら溶解させた。ジエチルトルエンジエチルメタン (Ethacure (登録商標) 100、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンと、3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンとから成る混合物) 2.66 g を、第二のビーカー中でアセトン 50 g に溶解させた。

【0142】

b) 工程(a)から得た2つの溶液を混合した。透明な、粘度の低い混合物が得られた。硬化させるため、この混合物を室温で24時間静置した。

【0143】

d) この後、このゲルをビーカーから取り出し、そして液体（アセトン）を20℃での7日間にわたる乾燥により取り除いた。

【0144】

工程（b）で得られたゲル体は、べとべとの粘稠度を有し、かつ機械的安定性が低かった。工程d）で得られた生成物は、実施例1と2に比較して明らかに収縮した形だった。

【0145】

実施例4V

a) 官能性が3の範囲であり、かつDIN53018によれば25℃で粘度が2100 mPa・sの、ASTM D-5155-96Aによれば100gあたりNCO含分を30.9g有する、オリゴマーのMDI（Lupranat（登録商標）M200 R）1.56gと、ジエチルトルエンジアミン（Ethacure（登録商標）100、3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンと、3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンとから成る混合物）0.8gとを、ビーカー中でアセトン34gに20℃で攪拌しながら溶解させた。

10

【0146】

b) 硬化させるため、この混合物を室温で24時間静置した。

【0147】

d) この後、このゲルをビーカーから取り出し、そして液体（アセトン）を20℃での7日間にわたる乾燥により取り除いた。

20

【0148】

工程（b）で得られたゲル体は、べとべとの粘稠度を有し、かつ機械的安定性が低かった。工程d）で得られた生成物は、実施例1と2に比較して明らかに収縮した形だった。

フロントページの続き

- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (72)発明者 フォルカー シェードラー
アメリカ合衆国 ミシガン アナーバー ガーデナー アヴェニュー 1307
- (72)発明者 マルク フリッケ
ドイツ連邦共和国 オスナブリュック シュロスヴァール 34
- (72)発明者 ヴェルナー ヴィークマン
ドイツ連邦共和国 ラーデン＝ヴェーエ バーラー シュトラッセ 12
- (72)発明者 アンドレアス エムゲ
ドイツ連邦共和国 レムフェルデ ハウプトシュトラッセ 156
- (72)発明者 ヴィジャイ イマヌエル ラーマン
ドイツ連邦共和国 マンハイム レンナースホーフシュトラッセ 12
- (72)発明者 アントニオ サンチェス＝フェレール
スペイン国 バルセロナ コンテ ボレル 95 3-3

審査官 宮崎 大輔

- (56)参考文献 特表平08-512349 (JP, A)
特表2001-516392 (JP, A)
特開平02-229824 (JP, A)
特開昭62-096518 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J9/00-9/42
C08G18/00-18/87,
71/00-71/04