



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월06일

(11) 등록번호 10-1755053

(24) 등록일자 2017년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 18/32 (2006.01) C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/12 (2006.01) C08J 9/28 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7006489

(22) 출원일자(국제) 2010년08월02일

심사청구일자 2015년07월31일

(85) 번역문제출일자 2012년03월13일

(65) 공개번호 10-2012-0049913

(43) 공개일자 2012년05월17일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/061171

(87) 국제공개번호 WO 2011/018371

국제공개일자 2011년02월17일

(30) 우선권주장

09167834.2 2009년08월13일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP01158025 A

WO2008138978 A1

(73) 특허권자

巴斯프 에스이

독일 루드비히펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우: 67056)

(72) 발명자

프리커 마르크

독일 49090 오스나부뤼크 브람셔 슈트라쎄 234

에블링 마르크

독일 28857 지케 헤를리히카이트 63체

(74) 대리인

김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 방향족 및 지환족 아민에 기초한 다공성 겔

(57) 요 약

본 발명은 하기 성분:

(a1) 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트,

(a2) 1종 이상의 다작용성 방향족 아민, 및

(a3) 1종 이상의 다작용성 지환족 아민

을 반응된 형태로 포함하는 다공성 겔에 관한 것이다.

본 발명은 추가로 다공성 겔의 제조 방법, 이렇게 얻을 수 있는 다공성 겔 및 단열재로서 및 진공 단열 패널에서 사용되는 다공성 겔의 용도에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

하기 성분:

- (a1) 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트,
- (a2) 1종 이상의 다작용성 방향족 아민, 및
- (a3) 1종 이상의 다작용성 지환족 아민

을 반응된 형태로 포함하는 다공성 젤로서, 다공성 젤의 다공도가 70 용적% 이상인 다공성 젤.

청구항 2

제1항에 있어서, 크세로겔인 다공성 젤.

청구항 3

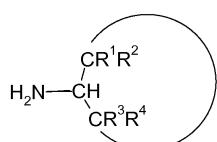
제1항에 있어서, 하기 성분:

- (a1) 20 내지 90 중량%의 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트,
- (a2) 9.99 내지 45 중량%의 1종 이상의 다작용성 방향족 아민, 및
- (a3) 0.01 내지 35 중량%의 1종 이상의 다작용성 지환족 아민

을 반응된 형태로 포함하고, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 한 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 중량%의 합은 100 중량%인 다공성 젤.

청구항 4

제1항에 있어서, 성분 (a3)은, 반응된 형태의, 하기 구조 요소에 따른 2개 이상의 아미노 기를 갖는 화합물을 포함하는 것인 다공성 젤:



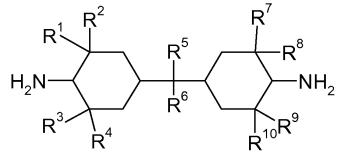
[상기 식 중, R¹ 내지 R⁴는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소 또는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 선택되고, 고리는 추가의 치환기를 보유할 수 있고/있거나 하나 이상의 추가의 지환족 고리에 결합될 수 있는 지환족 고리를 나타낸다].

청구항 5

제1항에 있어서, 성분 (a3)은, 반응된 형태의, 사이클로헥실 고리에 각각 결합된 2개 이상의 아미노 기를 갖는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 사이클로헥실 고리는 추가의 치환기를 보유할 수 있고, 1개 이상의 추가의, 임의로 치환된 사이클로헥실 고리에 직접 또는 간접 결합될 수 있는 것인 다공성 젤.

청구항 6

제1항에 있어서, 성분 (a3)은 하기 구조의 1종 이상의 화합물을 포함하는 것인 다공성 겔:



[상기 식 중, R^1 내지 R^{10} 은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소 또는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 선택된다].

청구항 7

제1항에 있어서, 성분 (a3)은 3,3',5,5'-테트라알킬-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄이고, 3, 3', 5 및 5' 위치의 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 선택되는 것인 다공성 겔.

청구항 8

제1항에 있어서, 성분 (a3)은 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄인 다공성 겔.

청구항 9

제1항에 있어서, 성분 (a2)는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노디페닐메탄 및 올리고머 디아미노디페닐메탄으로부터 선택되는 1종 이상의 다작용성 방향족 아민으로 이루어지는 것인 다공성 겔.

청구항 10

제1항에 있어서, 성분 (a2)는 올리고머 디아미노디페닐메탄을 포함하고, 2.3 이상의 작용가를 갖는 것인 다공성 겔.

청구항 11

제1항에 있어서, 성분 (a1)은 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트 및 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 선택되는 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트로 이루어지는 것인 다공성 겔.

청구항 12

제1항에 있어서, 성분 (a1)은 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하고, 2.5 이상의 작용가를 갖는 것인 다공성 겔.

청구항 13

제1항에 있어서, 성분 (a1)은 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하고, 성분 (a2)는 올리고머 디아미노디페닐메탄을 포함하고, 성분 (a1)의 작용가와 성분 (a2)의 작용가의 합은 5.5 이상인 다공성 겔.

청구항 14

제1항에 있어서, 다공성 겔의 용적 가중 평균 기공 직경은 3 마이크로미터 이하인 다공성 겔.

청구항 15

- (a) 용매 (C) 중의 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 정의된 성분 (a1)을 제공하고, 이와는 별도로, 용매 (C) 중의 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 정의된 성분 (a2) 및 성분 (a3)을 제공하는 단계;
- (b) 용매 (C)의 존재 하에 성분 (a1) 내지 성분 (a3)을 겔로 전환하는 단계;

(c) 이전 단계에서 얻은 젤을 건조하는 단계

를 포함하는, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 다공성 젤의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 용매 (C)를 용매 (C)의 임계 온도 및 임계 압력보다 낮은 온도 및 압력에서 가스 상태로 전환함으로써, 생성된 젤을 건조하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제15항에 따라 얻을 수 있는 다공성 젤.

청구항 18

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 다공성 젤을 포함하는 단열재.

청구항 19

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 다공성 젤을 포함하는 진공 단열 패널.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 하기 성분:

[0002] (a1) 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트,

[0003] (a2) 1종 이상의 다작용성 방향족 아민, 및

[0004] (a3) 1종 이상의 다작용성 지환족 아민

[0005] 을 반응된 형태로 포함하는 다공성 젤에 관한 것이다.

[0006] 본 발명은 추가로 다공성 젤의 제조 방법, 이렇게 얻을 수 있는 다공성 젤 및 단열재로서 및 진공 단열 패널에서 사용되는 다공성 젤의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0007] 수 마이크로미터 또는 현저히 더 작은 크기 범위의 기공 및 70% 이상의 높은 다공도를 갖는 다공성 젤은 이론적 고려에 기초하여 특히 우수한 단열체이다.

[0008] 평균 기공 직경이 작은 이 다공성 물질은 예를 들면 유기 크세로겔 형태로 존재할 수 있다. 문헌에서, "크세로겔"이란 용어는 전부 균일하게 사용되지 않는다. 일반적으로, 크세로겔은 콜-겔 공정에 의해 제조되는 다공성 물질을 의미하고, 액상을 액상의 임계 온도 미만 및 임계 압력 미만("초임계 조건")에서 건조함으로써 젤로부터 제거한다. 반대로, 일반적으로 젤로부터의 유상의 제거가 초임계 조건 하에 수행될 때는 에어로겔을 참조한다.

[0009] 콜-겔 공정에서, 반응성 유기 젤 전구체에 기초하여 콜을 우선 제조하고, 이후 콜을 가교결합 반응에 의해 젤화하여 젤을 형성한다. 젤로부터 크세로겔과 같은 다공성 물질을 얻기 위해, 액체를 제거해야 한다. 이 단계를 이하 단순 방식으로 건조라 칭한다.

[0010] WO 95/02009는 특히 진공 단열의 분야에 이용하기에 적합한 이소시아네이트계 크세로겔을 개시한다. 상기 공보는 추가로 방향족 폴리이소시아네이트를 비롯한 공지된 폴리이소시아네이트 및 비반응성 용매를 사용하여 크세로겔을 제조하는 콜-겔 기반 공정을 개시한다. 활성 수소 원자를 갖는 추가의 화합물로서, 지방족 또는 방향족 폴리아민 또는 폴리올을 사용한다. 상기 공보에 개시된 예는 폴리이소시아네이트가 디아미노디에틸톨루엔과 반응한 것을 포함한다. 일반적으로 개시된 크세로겔은 50 μm 범위의 평균 기공 크기를 갖는다. 일례에서, 10 μm 의 평균 기공 직경이 기재되어 있다.

[0011] WO 2008/138978은 30 내지 90 중량%의 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트 및 10 내지 70 중량%의 1종 이상의 다작용성 방향족 아민을 포함하고, 용적 가중 평균 기공 직경이 5 마이크로미터 이하인 크세로겔을 개시한다.

[0012] WO 2009/027310은 다작용성 이소시아네이트 및 보호된 지방족 아민으로부터 얻은 크세로겔을 개시한다.

[0013] 그러나, 폴리우레아에 기초한 공지된 다공성 겔의 물질 특성, 특히 기계적 안정성은 모든 분야에 적절하지는 않다. 또한, 초임계 조건 하에서의 건조 과정에서 기본 제제는 다공도 감소 및 밀도 증가와 함께 수축을 나타낸다.

발명의 내용

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 적어도 아주 적은 정도로만 상기 언급된 단점을 갖는 다공성 겔을 제공하는 것이다. 더욱 특히, 다공성 겔은 선행 기술과 비교하여 다공도 증가 및 밀도 감소를 가져야 한다. 추가로, 다공성 겔은 심지어 진공 범위 초과의 압력에서, 특히 약 1 mbar 내지 약 100 mbar의 압력 범위에서 낮은 열 전도율을 가져야 한다. 시간이 지남에 따라 진공 단열 패널에서 압력 증가가 발생하므로 이것은 바람직하다. 더욱 특히, 다공성 겔은 높은 다공도, 낮은 밀도 및 충분히 높은 기계적 안정성을 가져야 한다. 추가로, 다공성 겔은 낮은 가연성 및 높은 열 안정성을 가져야 한다.

[0015] 추가의 목적은 작은 기공 크기, 높은 다공도, 낮은 밀도 및 동시에 높은 기계적 안정성으로 다공성 겔을 이용 가능하게 하는 방법을 제공하는 것으로 이루어진다. 또한, 다공성 겔의 제조 방법은 낮은 열 전도율을 갖는 다공성 겔을 제공해야 하고 용매를 초임계 조건 하에 제거할 때 낮은 수축률 발생시켜야 한다.

[0016] 따라서, 본 발명의 다공성 겔 및 본 발명에 따른 다공성 겔의 제조 방법을 발견하였다.

[0017] 특히 청구범위 및 명세서로부터 바람직한 실시양태를 취할 수 있다. 바람직한 실시양태의 조합은 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

다공성 겔

[0019] 본 발명에 따르면, 다공성 겔은 하기 성분:

[0020] (a1) 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트,

[0021] (a2) 1종 이상의 다작용성 방향족 아민, 및

[0022] (a3) 1종 이상의 다작용성 지환족 아민

[0023] 을 반응된 형태로 포함한다.

[0024] 본 발명에 있어서, 다공성 겔은 다공성이고 졸-겔 공정에 의해 얻어지는 물질이다. 본 발명에 있어서, 본 발명의 다공성 겔은 크세로겔 또는 에어로겔로 존재한다. 본 발명에 있어서, 본 발명의 다공성 겔은 바람직하게는 크세로겔로 존재한다.

[0025] 본 발명에 있어서, 크세로겔은 졸-겔 방법에 의해 제조되고, 액상의 임계 온도 미만 및 임계 압력 미만("초임계 조건")에서 건조함으로써 액상이 겔로부터 제거되는, 기공도가 70 용적% 이상이고 용적 가중 평균 기공 직경이 50 마이크로미터 이하인 다공성 겔을 의미하는 것으로 이해된다.

[0026] 반대로, 에어로겔은 겔로부터의 유상의 제거가 초임계 조건 하에 수행될 때에 해당하는 다공성 겔을 의미하는 것으로 이해된다.

[0027] 겔로부터의 유상의 제거의 과정에서, 생성된 다공성 겔의 기공 구조에 영향을 미치는 모관력이 작용한다. 초임계 조건 하에서의 겔로부터의 유상의 제거 과정에서, 이 모관력은 매우 작다. 초임계 조건 하에서의 겔로부터의 유상의 제거 과정에서, 모관력은, 겔의 안정성 및 성질 및 제거하고자 하는 용매의 극성에 따라, 기공 구조를 변경시키면서 겔을 수축시킨다.

[0028] 따라서, 상기 정의된 유형의 하나 이상의 단량체 단위 (a1)는 성분 (a1)을 형성한다. 동일 사항이 단량체 단위 (a2) 및 (a3)에 적용된다. 성분 또는 단량체 단위 (a1), (a2) 및 (a3)은 다공성 겔에서 반응된 형태로 존재한다. "반응된 형태"는 중합체 또는 중합체 결합 형태를 의미하는 것으로 이해된다.

[0029] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 다공성 겔은 각각의 경우에, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 하여, 20 내지 90 중량%의 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트로 이루어지는 성분 (a1) 및 9.99 내지 45 중량%의 1종 이상의 다작용성 방향족 아민으로 이루어지는 성분 (a2) 및 0.01 내지 35 중량%의 성분

(a3) 1종 이상의 다작용성 지환족 아민을 포함한다. 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 한 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 중량%의 합은 100 중량%이다.

[0030] 다공성 겔은 바람직하게는 각각의 경우에, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 하여, 40 내지 80 중량%의 성분 (a1) 및 19 내지 40 중량%의 성분 (a2) 및 1 내지 20 중량%의 성분 (a3), 가장 바람직하게는 45 내지 79 중량%의 성분 (a1) 및 19 내지 40 중량%의 성분 (a2) 및 2 내지 15 중량%의 성분 (a3)을 포함한다. 중량%는 항상 다공성 겔 내에 반응된 형태로 존재하는 사용된 성분의 양을 반영한다.

[0031] 본 발명에 있어서, 화합물의 작용가는 문자마다 반응성 기의 수를 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 단량체 단위 (a1)의 경우, 작용가는 문자마다 이소시아네이트 기의 수이다. 단량체 단위 (a2) 또는 (a3)의 아미노 기의 경우, 작용가는 문자마다 반응성 아미노 기의 수이다. 다작용성 화합물은 2 이상의 작용가를 갖는다.

[0032] 사용된 성분 (a1), (a2) 또는 (a3)이 작용가가 다른 화합물의 혼합물인 경우, 성분의 작용가는 각각의 화합물의 작용가의 수 가중 평균으로부터 계산한다. 다작용성 화합물은 문자마다 2개 이상의 상기 언급된 작용기를 포함한다.

[0033] 평균 기공 직경은 DIN 66133에 따른 수은 압입 측정에 의해 측정하고 본 발명에 있어서 항상 용적 가중 평균 값이다. DIN 66133에 따른 수은 압입 측정은 다공도 측정 방법이고 기공측정기에서 수행한다. 이 방법에서, 수은을 다공성 물질의 샘플로 압축한다. 작은 기공은 큰 기공보다 수은으로 충전되기에 더 높은 압력을 요하고, 기공 크기 분포 및 용적 가중 평균 기공 직경을 측정하기 위해 상응하는 압력/용적 다이아그램을 사용할 수 있다.

[0034] 다공성 겔의 용적 가중 평균 기공 직경은 바람직하게는 5 마이크로미터 이하이다. 다공성 겔의 용적 가중 평균 기공 직경은 더 바람직하게는 3.5 마이크로미터 이하, 가장 바람직하게는 3 마이크로미터 이하, 특히 2.5 마이크로미터 이하이다.

[0035] 낮은 열 전도율의 관점으로부터 다공도가 높은 최소 기공 크기가 바람직하다. 그러나, 제조 이유로 그리고 충분히 기계적으로 안정한 다공성 겔을 얻기 위해, 용적 가중 평균 기공 직경에서의 실질적인 하한이 생긴다. 일반적으로, 용적 가중 평균 기공 직경은 10 nm 이상, 바람직하게는 50 nm 이상이다. 많은 경우에, 용적 가중 평균 기공 직경은 100 nm 이상, 특히 200 나노미터 이상이다.

[0036] 본 발명의 다공성 겔은 바람직하게는 70 용적% 이상, 특히 70 내지 99 용적%, 더 바람직하게는 80 용적% 이상, 가장 바람직하게는 85 용적% 이상, 특히 85 내지 95 용적%의 다공도를 갖는다. 용적% 단위의 다공도는 다공성 겔의 총 용적의 보고된 비율이 기공으로 이루어진다는 것을 의미한다. 최대 다공도가 일반적으로 최소 열 전도율의 관점으로부터 바람직하지만, 다공도에서의 상한은 다공성 겔의 기계적 특성 및 가공성을 통해 생긴다.

[0037] 본 발명에 따르면, 성분 (a1) 내지 성분 (a3)은 다공성 겔 내에 반응된 (중합체) 형태로 존재한다. 본 발명의 조성물로 인해, 단량체 단위 (a1) 및 (a3)은 대부분 우레아 결합을 통해 결합된 다공성 겔 내에 존재한다. 다공성 겔 내의 추가의 가능한 결합은 단량체 단위 (a1)의 이소시아네이트 기의 삼합체화를 통해 생기는 이소시아누레이트 결합이다. 크세로겔이 추가의 성분을 포함할 때, 추가의 가능한 결합은 예를 들면 이소시아네이트 기와 알콜 또는 폐놀의 반응에 의해 형성된 우레탄 기이다.

[0038] 성분 (a1) 내지 (a3)은 바람직하게는 50 몰% 이상의 정도로 우레아 기 -NH-CO-NH-에 의해 연결된 다공성 겔 내에 존재한다. 성분 (a1) 내지 (a3)은 바람직하게는 우레아 기에 의해 연결된 다공성 겔 내에 50 내지 100 몰%, 특히 60 내지 100 몰%, 더욱 더 바람직하게는 70 내지 100 몰%, 특히 80 내지 100 몰%, 예를 들면 90 내지 100 몰% 존재한다.

[0039] 100 몰%로부터 부족한 몰%는 추가의 결합 형태로, 특히 이소시아누레이트 결합으로 존재한다. 그러나, 추가의 결합은 또한 당업자에게 공지된 이소시아네이트 중합체의 다른 결합 형태로 존재할 수 있다. 예로는 에스테르, 우레아, 뷰렛, 알로파네이트, 카보디이미드, 이소시아누레이트, 우레트디온 및/또는 우레탄 기를 들 수 있다.

[0040] 다공성 겔 내의 단량체 단위의 결합의 몰%는 고체로 또는 팽윤 상태의 NMR 분광법(핵 스펜 공명)에 의해 측정한다. 적합한 측정 방법은 당업자에게 공지되어 있다.

[0041] 성분 (a1)의 NCO 기 대 성분 (a2) 및 (a3)의 아미노 기의 사용비(당량비)는 바람직하게는 1.01:1 내지 1.5:1이다. 성분 (a1)의 NCO 기 대 성분 (a2) 및 (a3)의 아미노 기의 당량비는 더 바람직하게는 1.1:1 내지 1.4:1, 특히 1.1:1 내지 1.3:1이다. 과잉 NCO 기는 용매가 제거될 때 다공성 겔의 더 낮은 수축을 발생시킨다.

[0042] 성분 (a1)

- [0043] 본 발명에 따르면, 다공성 젤은 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트를 반응된 형태로 포함한다. 바람직하게는, 다공성 젤은 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트를 반응된 형태로, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 하여, 20 내지 90 중량%, 더 바람직하게는 40 내지 80 중량%, 특히 45 내지 79 중량% 포함한다.
- [0044] 유용한 다작용성 이소시아네이트로는 방향족, 지방족, 지환족 및/또는 방향지방족 이소시아네이트를 들 수 있다. 이러한 다작용성 이소시아네이트는 특히 공지되어 있거나 특히 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 다작용성 이소시아네이트를 특히 또한 혼합물 형태로 사용할 수 있어서, 이런 경우 성분 (a1)은 상이한 다작용성 이소시아네이트를 포함한다. 단량체 단위 (a1)로서 유용한 다작용성 이소시아네이트는 성분의 문자마다 2개의 이소시아네이트 기(이하 디이소시아네이트라 칭함) 또는 2개 초과의 이소시아네이트 기를 갖는다.
- [0045] 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트(MDI), 나프탈렌 1,5-디이소시아네이트(NDI), 툴릴렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트(TDI), 디메틸디페닐 3,3'-디이소시아네이트, 디페닐에탄 1,2-디이소시아네이트 및/또는 p-페닐렌 디이소시아네이트(PPDI), 트리-, 테트라-, 웬타-, 헥사-, 헵타- 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸웬타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 웬타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아노아토-3,3,5-트리메틸-5-이소시아나토메틸시클로헥산(이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산(HXDI), 1,4-시클로헥산 디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥산 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트 및/또는 디시클로헥실메탄 4,4'-, 2,4'- 및 2,2'-디이소시아네이트가 특히 적합하다.
- [0046] 바람직한 다작용성 단량체 단위 (a1)은 방향족 이소시아네이트이다. 성분 (a1)의 특히 바람직한 다작용성 이소시아네이트는 하기 실시양태를 갖는다:
- [0047] (i) 툴릴렌 디이소시아네이트(TDI), 특히 2,4-TDI 또는 2,6-TDI 또는 2,4-TDI와 2,6-TDI의 혼합물에 기초한 다작용성 이소시아네이트;
- [0048] (ii) 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 특히 2,2'-MDI 또는 2,4'-MDI 또는 4,4'-MDI 또는 올리고머 MDI에 기초한 다작용성 이소시아네이트(또한 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트라 칭함), 또는 상기 언급된 디페닐메탄 디이소시아네이트의 2종 또는 3종의 혼합물, 또는 MDI의 제조시 얻어지는 미정제 MDI, 또는 MDI의 1종 이상의 올리고머와 1종 이상의 상기 언급된 저분자량 MDI 유도체의 혼합물;
- [0049] (iii) 실시양태 (i)에 따른 1종 이상의 방향족 이소시아네이트와 실시양태 (ii)에 따른 1종 이상의 방향족 이소시아네이트의 혼합물.
- [0050] 다작용성 이소시아네이트로서, 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트가 특히 바람직하다. 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트(이하 올리고머 MDI라 칭함)는 1종의 올리고머 축합 생성물 또는 복수의 올리고머 축합 생성물의 혼합물, 따라서 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 유도체이다. 다작용성 이소시아네이트는 바람직하게는 또한 단량체 방향족 디이소시아네이트와 올리고머 MDI의 혼합물로부터 형성될 수 있다.
- [0051] 올리고머 MDI는 2 초과, 특히 3 또는 4 또는 5의 작용가를 갖는 MDI의 1종 이상의 다환식 축합 생성물을 포함한다. 올리고머 MDI가 공지되어 있고, 흔히 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트 또는 그외 중합체 MDI라 칭한다. 올리고머 MDI는 통상적으로 작용가가 다른 MDI계 이소시아네이트의 혼합물로부터 형성된다. 통상적으로, 올리고머 MDI를 단량체 MDI와의 혼합물로 사용한다.
- [0052] 올리고머 MDI를 포함하는 이소시아네이트의 (평균) 작용가는 약 2.2 내지 약 5, 특히 2.4 내지 3.5, 특히 2.5 내지 3 범위에서 변할 수 있다. 작용가가 다른 MDI계 다작용성 이소시아네이트의 혼합물은 특히 MDI의 제조시 얻어지는 미정제 MDI이다.
- [0053] MDI에 기초한 다작용성 이소시아네이트 또는 복수의 다작용성 이소시아네이트의 혼합물이 공지되어 있고 예를 들면 Lupranat[®] 명칭 하에 BASF Polyurethanes GmbH에 의해 시판된다.
- [0054] 성분 (a1)의 작용가는 바람직하게는 2 이상, 특히 2.2 이상, 더 바람직하게는 2.5 이상이다. 성분 (a1)의 작용가는 바람직하게는 2.2 내지 4, 더 바람직하게는 2.5 내지 3이다.
- [0055] 성분 (a1) 내의 이소시아네이트 기의 함량은 바람직하게는 5 내지 10 mmol/g, 특히 6 내지 9 mmol/g, 더 바람직하게는 7 내지 8.5 mmol/g이다. mmol/g 단위의 이소시아네이트 기의 함량 및 g/당량 단위의 흔히 당량 중량이 반비라는 것이 당업자에게 공지되어 있다. mmol/g 단위의 이소시아네이트 기의 함량을 ASTMA에 따라 중량% 단위

의 함량으로부터 계산한다.

[0056] 바람직한 실시양태에서, 성분 (a1)은 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트 및 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 선택되는 1종 이상의 다작용성 이소시아네이트로 이루어진다.

[0057] 이 바람직한 실시양태에서, 성분 (a1)은 더 바람직하게는 올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하고 2.5 이상의 작용가를 갖는다.

성분 (a2)

[0059] 본 발명에 따르면, 다공성 겔은 1종 이상의 다작용성 방향족 아민을 포함한다. 다공성 겔은, 1종 이상의 다작용성 방향족 아민을, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 하여, 바람직하게는 9.99 내지 45 중량%, 더 바람직하게는 19 내지 40 중량% 포함한다.

[0060] 적합한 방향족 아민 (a2)는 특히 디아미노디페닐메탄의 이성체 및 유도체이다. 성분 (a2)에 있어서 바람직한 디아미노디페닐메탄의 이성체 및 유도체는 특히 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노디페닐메탄 및 올리고머 디아미노디페닐메탄이다.

[0061] 적합한 방향족 아민 (a2)는 또한 특히 톨루엔아민의 이성체 및 유도체이다. 성분 (a2)에 있어서 바람직한 톨루엔아민의 이성체 및 유도체는 특히 톨루엔디아민, 특히 톤루엔-2,4-디아민 및/또는 톤루엔-2,6-디아민 및 디에틸톨루엔디아민, 특히 3,5-디에틸-톨루엔-2,4-디아민 및/또는 3,5-디에틸톨루엔-2,6-디아민이다.

[0062] 성분 (a2)는 바람직하게는 디아미노디페닐메탄의 이성체 및 유도체, 특히 상기 언급된 것으로부터 선택되는 1종 이상의 다작용성 방향족 아민을 포함한다.

[0063] 성분 (a2)는 더 바람직하게는 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노디페닐메탄 및 올리고머 디아미노디페닐메탄으로부터 선택되는 1종 이상의 다작용성 방향족 아민으로 이루어진다.

[0064] 올리고머 디아미노디페닐메탄은 아닐린 및 포름알데하이드의 1종 이상의 다환식 메틸렌 브릿지 축합 생성물을 포함한다. 올리고머 MDA는 2 초과, 특히 3 또는 4 또는 5의 작용가를 갖는 MDA의 1종 이상의 올리고머이지만, 일반적으로 MDA의 복수의 올리고머를 포함한다. 올리고머 MDA는 공지되어 있거나 특히 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다. 통상적으로, 올리고머 MDA를 단량체 MDA와의 혼합물 형태로 사용한다.

[0065] 올리고머 MDA를 포함하는 다작용성 아민의 (평균) 작용가는 약 2.3 내지 약 5, 특히 2.5 내지 3.5, 특히 2.5 내지 3 범위에서 변할 수 있다. 작용가가 다른 MDA계 다작용성 아민의 혼합물은 미정제 MDI의 제조의 중간체로서 염산에 의해 통상적으로 축매되는, 특히 아닐린과 포름알데하이드의 축합에서 형성되는 특히 미정제 MDA이다. 성분 (a2)는 바람직하게는 올리고머 디아미노디페닐메탄을 포함하고 2.3 이상의 작용가를 갖는다.

성분 (a3)

[0067] 본 발명에 따르면, 다공성 겔은 성분 (a3)으로서 1종 이상의 다작용성 지환족 아민을 반응된 형태로 포함한다.

[0068] 본 발명의 다공성 겔은 바람직하게는 성분 (a3)을, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 35 중량%, 더 바람직하게는 1 내지 20 중량%, 특히 2 내지 15 중량% 포함한다.

[0069] 반응된 형태는 상응하는 단량체 단위에서 사용된 아미노 성분이 성분 (a1)에 대해 반응성인 성분이라는 사실에 기인한다. 따라서, 단량체 단위 (a3)의 아미노 기는 단량체 단위 (a1)에 대해 반응성이어야 하고, 그래서 1차 또는 2차 아미노 기는 선택사항이다.

[0070] 지환족 아민은 2개 이상의 지환족 아미노 기를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해된다. 지환족 아미노 기는 지환족 고리에 결합된 아미노 기를 의미하는 것으로 이해된다. 아미노 기는 바람직하게는 1차 아미노 기이다. 지환족 고리는 유리하게는 임의로 치환된 사이클로헥실 고리이다.

[0071] 성분 (a3)의 비교적 높은 비율은 기공 구조와 관련하여, 특히 기계적 특성 및 단열 캐퍼시티와 관련하여 유리한 효과를 갖는다.

[0072] 그러나, 높은 반응성으로 인한 성분 (a3)의 비율의 상당한 증가는 물질 구조의 균일성 및 특성의 잠재적인 열화를 발생시킨다. 균일 혼합이 가능하기 전, 경화된 구역이 특성의 열화를 발생시키는 물질에서 형성될 수 있다.

[0073] 이러한 배경기술에 대해, 성분 (a3)을, 각각의 경우에 성분 (a1) 내지 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 하여,

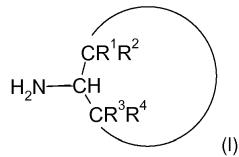
0.1 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 특히 2 중량% 이상의 양으로 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 또한, 성분 (a3)을, 각각의 경우에 성분 (a1) 내지 성분 (a3)의 총 중량을 기준으로 하여, 35 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하, 더 바람직하게는 15 중량% 이하의 양으로 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0074] 1개의 지환족 아민의 동일한 지환족 고리가 오직 1개의 아미노 기를 포함할 수 있다. 이런 경우, 화합물 (a3)은 2개 이상의 지환족 고리를 포함한다.

[0075] 그러나, 또한 동일한 지환족 고리가 2개 이상의, 특히 정확히 2개의, 아미노 기에 결합할 수 있다. 1차 아미노 기는 화학 결합에 의해 지환족 고리에 결합한다. 2차 아미노 기는 화학 결합에 의해 2차 아미노 기로서 또는 고리로의 통합에 의해 -NH- 기로서 지환족 고리에 결합한다. 이의 바람직한 예로는 이소포론디아민, 피페라진 및 완전 수소화 툴루엔디아민, 특히 완전 수소화 툴루엔-2,4-디아민을 들 수 있다.

[0076] 2개 이상의 상기 언급된 아미노 기가 상이한 지환족 고리에 각각 부착하는 경우가 바람직하다.

[0077] 성분 (a3)은 바람직하게는, 반응된 형태의, 하기 구조 요소 (I)에 따른 2개 이상의 아미노 기를 갖는 화합물을 포함한다:



[0078]

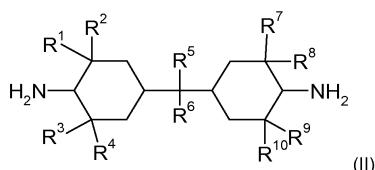
상기 식 중, R¹ 내지 R⁴는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소 또는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 선택되고, 고리는 추가의 치환기를 보유할 수 있고/있거나 하나 이상의 추가의 지환족 고리에 직접 또는 간접 결합될 수 있는 지환족 고리를 나타낸다. 2개 이상의 지환족 고리 사이의 간접 결합은 바람직하게는 알킬렌 기, 특히 메틸렌 기를 통한 결합이다.

[0080] 바람직하게는, 성분 (a3)은, 반응된 형태의, 사이클로헥실 고리에 각각 결합된 2개 이상의 아미노 기를 갖는 1종 이상의 화합물을 포함하고, 사이클로헥실 고리는 추가의 치환기를 보유할 수 있고/있거나, 1개 이상의 추가의, 임의로 치환된 사이클로헥실 고리에 직접 또는 간접 결합될 수 있다.

[0081] 특히 바람직한 실시양태에서, 구조 요소 (I)과 관련하여, R¹ 및 R³은 H이고, R² 및 R⁴는 각각 독립적으로 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 선택된다. 더욱 특히, R² 및 R⁴는 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, i-부틸 또는 t-부틸로부터 선택된다.

[0082] 상기 언급된 특히 바람직한 실시양태에 의해, 아미노 기는 입체 장애된다. 이는 용매가 겔로부터 제거될 때 성취 가능한 수축 감소 및 다공성 겔의 다공성에 긍정적인 효과를 미친다.

[0083] 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (a3)을 형성하는 단량체 단위 (a3)은 하기 구조 (II)의 1종 이상의 화합물을 포함한다:



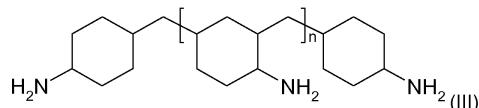
[0084]

[상기 식 중, R¹ 내지 R¹⁰은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 수소 또는 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기로부터 선택된다].

[0086] 바람직하게는, R⁵ = R⁶은 H이고, R¹ = R³ = R⁷ = R⁹는 H이고, R², R⁴, R⁸ 및 R¹⁰은 각각 독립적으로 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, i-부틸 또는 t-부틸로부터 선택된다.

[0087] 추가의 바람직한 실시양태는 수소화 올리고머 MDA(올리고머 디페닐메탄 디이소시아네이트)이다. 올리고머 MDA는 이미 상기 기재되어 있다. 수소화 올리고머 MDA는 하기 구조 (III) 또는 이의 구조적 이성체 형태를 갖고, 구조

(III)의 이성체는 가능한 이성체의 혼합물로 있다:



[0089] 수소화 올리고머 MDA는 상이한 사슬 길이의 올리고머의 혼합물(여기서, n은 0 내지 약 4임)이다. 아미노 작용 가는 바람직하게는 2 내지 3.5, 특히 2.2 내지 3이다.

[0090] 성분 (a3)은 바람직하게는 3,3',5,5'-테트라알킬-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄이고, 3, 3', 5 및 5' 위치의 알킬기는 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 1개 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기로부터 선택된다.

[0091] 특히 바람직한 실시양태에서, 성분 (a3)은 3,3',5,5'-테트라알킬-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄이고, 3, 3', 5 및 5' 위치의 알킬기는 바람직하게는 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, n-부틸, i-부틸 또는 t-부틸로부터 선택된다.

[0092] 매우 특히 바람직한 단량체 단위 (a3)은 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노-디사이클로헥실메탄 및 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄이다.

[0093] 다작용성 지환족 아민은 바람직하게는 상응하는 다작용성 방향족 아민의 고리 수소화에 의해 제조된다. 상응하는 방향족 아민의 수소화 공정은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 상응하는 다작용성 방향족 아민은 마찬가지로 당업자에게 공지되어 있고, 상업적으로 구입 가능하거나, 당업자에게 공지된 합성 방법에 의해 제조할 수 있다. 다작용성 지환족 아민의 제법이 예를 들면 EP 0134499 B1 페이지 54 줄 내지 7 페이지 58 줄에 기재되어 있다.

[0094] 다공성 겔의 제조 방법

[0095] 본 발명에 따른 방법은

[0096] (a) 용매 (C) 중의 성분 (a1)을 제공하고, 이와는 별도로, 용매 (C) 중의 성분 (a2) 및 성분 (a3)을 제공하는 단계;

[0097] (b) 용매 (C)의 존재 하에 성분 (a1) 내지 성분 (a3)을 겔로 전환하는 단계; 및

[0098] (c) 바람직하게는 겔 내에 존재하는 액체의 임계 온도 및 임계 압력보다 낮은 온도 및 압력에서 겔 내에 존재하는 액체를 기상태로 전환함으로써 이전 단계에서 얻은 겔을 건조하는 단계

[0099]를 포함한다.

[0100] 바람직한 실시양태에서, 용매 (C) 중의 성분 (a1)은 제1 용기에서 제공되고, 용매 (C) 중의 성분 (a2) 및 성분 (a3)은 제2 용기에서 제공되며, 마지막으로 단계 (b)의 초기에 합해진다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는

[0101] (a-1) 용매 (C) 중의 성분 (a1)을 제공하고, 이와는 별도로, 용매 (C) 중의 성분 (a2) 및 성분 (a3)을 제공하는 단계로서, 성분 (a2) 및 성분 (a3)은 바람직하게는 미리 혼합된 것인 단계;

[0102] (a-2) 단계 (a-1)에서 제공된 성분을 합하여 용매 (C) 중의 성분 (a1) 내지 성분 (a3)을 포함하는 겔 전구체 (A)를 제공하는 단계;

[0103] (b) 용매 (C)의 존재 하에 겔 전구체 (A)를 겔로 전환하는 단계; 및

[0104] (c) 바람직하게는 겔 내에 존재하는 액체의 임계 온도 및 임계 압력보다 낮은 온도 및 압력에서 겔 내에 존재하는 액체를 가스 상태로 전환함으로써 이전 단계에서 얻은 겔을 건조하는 단계

[0105]를 포함한다.

[0106] 단계 (a) 내지 단계 (c)의 바람직한 실시양태가 하기 자세히 기재되어 있다.

[0107] 단계 (a)

[0108] 본 발명에 따르면, 단계 (a)에서, 용매 (C) 중의 성분 (a1)은 용매 (C) 중의 성분 (a2) 및 성분 (a3)과 별도로

제공된다. 젤 전구체(A)는 성분 (a1) 내지 성분 (a3)의 혼합에 의해 얻어진다. 젤 전구체(A)는 따라서 마찬가지로 상기 기재된 비율로 "다공성 젤" 하에 상기 기재된 단량체 단위 (a1) 내지 (a3)을 포함한다.

[0109] 단량체 단위 (a1) 내지 (a3)은 젤 전구체(A) 내에 단량체 형태로 존재하거나, 임의로 추가의 단량체 단위 (a1) 내지 (a3)과 함께, 이소시아네이트와 아미노 기의 부분 또는 비등물 반응에 의해 젤 전구체(A)를 형성하는 예비 중합체로 전환된다. 젤 전구체(A)는 이렇게 젤화 가능하고, 즉 이것은 가교결합에 의해 젤로 전환될 수 있다. 다공성 젤 내에 중합체 형태로 존재하는 성분 (a1) 내지 성분 (a3)의 비율은 젤 전구체(A) 내에 아직 전환되지 않은 형태로 존재하는 성분 (a1) 내지 성분 (a3)의 비율에 해당한다.

[0110] 사용된 성분 (a1)의 점도는 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서 단계 (a)에서 사용된 성분 (a1)은 바람직하게는 100 내지 3,000 mPa.s, 더 바람직하게는 200 내지 2,500 mPa.s의 점도를 갖는다.

[0111] "젤 전구체(A)"란 용어는 성분 (a1) 내지 성분 (a3)의 젤화 가능한 혼합물을 나타낸다. 젤 전구체(A)는 후속적으로 단계 (b)에서, 용매 (C)의 존재 하에, 가교결합된 중합체인 젤로 전환된다.

[0112] 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서, 액체 희석제 중의 젤 전구체(A)를 포함하는 혼합물이 따라서 제공된다. 본 발명에 있어서, "용매 (C)"란 용어는 액체 희석제, 즉 더 좁은 의미에서 용매 및 분산제 둘 다를 포함한다. 혼합물은 특히 참용액, 콜로이드 용액 또는 분산액, 예를 들면 에멀션 또는 혼탁액일 수 있다. 혼합물은 바람직하게는 참용액이다. 용매 (C)는 단계 (a)의 조건 하에 액체, 바람직하게는 유기 용매인 화합물이다.

[0113] 방향족 이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트가 물과 반응할 때 방향족 아민, 특히 디아민이 형성된다는 것이 당업자에게 공지되어 있다. 따라서, 다작용성 방향족 아민 대신에, 성분 (a2)로서 상응하는 방향족 다작용성 이소시아네이트 및 동량의 물을 사용할 수 있어서, 원하는 양의 다작용성 방향족 아민을 동일계에서 또는 예비 반응에서 형성할 수 있다. 과잉의 성분 (a1) 및 물의 동시 첨가 과정에서, 성분 (a1)은 동일계에서 성분 (a2)로 부분적으로 전환될 수 있고, 이후 즉시 남은 성분 (a1)과 반응하여 우레아 결합을 형성할 수 있다.

[0114] 그러나, 다작용성 아민은 바람직하게는 용매 (C) 중의 성분 (a1)의 존재 하에 성분 (a2)로부터 얻어지지 않고, 오히려 성분 (a2)로서 별개로 첨가된다. 따라서, 단계 (a)에서 제공된 혼합물은 바람직하게는 어떠한 물도 포함하지 않는다.

[0115] 유용한 용매 (C)는 원칙적으로 1종의 화합물 또는 복수의 화합물의 혼합물을 포함하고, 용매 (C)는 혼합물이 단계 (a)에서 제공되는 압력 및 온도 조건(요약하면 용해 조건) 하에 액체이다. 용매 (C)의 조성물은 유기 젤 전구체를 용해 또는 분산시킬 수 있도록, 바람직하게는 이를 용해시킬 수 있도록 선택된다. 바람직한 용매 (C)는 유기 젤 전구체(A)에 대한 용매인 것, 즉 반응 조건 하에 유기 젤 전구체(A)를 완전히 용해시키는 것이다.

[0116] 단계 (b)로부터 얻은 반응 생성물은 젤, 즉 용매 (C)에 의해 팽윤된 점탄성 화학 망상구조이다. 단계 (b)에서 형성된 망상구조에 대한 우수한 팽윤제인 용매 (C)는 일반적으로 미세한 기공 및 작은 평균 기공 직경을 갖는 망상구조를 생성시키지만, 단계 (b)로부터 생성된 젤에 대한 빈약한 팽윤제인 용매 (C)는 일반적으로 큰 평균 기공 직경을 갖는 조악한 기공 망상구조를 생성시킨다.

[0117] 따라서, 용매 (C)의 선택은 원하는 기공 크기 분포 및 원하는 다공도에 영향을 미친다. 용매 (C)는 일반적으로 추가로 침전 반응 생성물의 형성의 결과로서 침전 또는 응집이 본 발명에 따른 방법의 단계 (b) 동안에 또는 후에 매우 실질적으로 발생하지 않도록 선택된다.

[0118] 적합한 용매 (C)의 선택의 경우에, 침전 반응 생성물의 비율은 통상적으로 혼합물의 총 중량을 기준으로 하여 1 중량% 미만이다. 특정한 용매 (C)에서 형성된 침전 생성물의 양은 젤화점 전에 적합한 필터를 통해 반응 혼합물을 여과함으로써 중량 측정에 의해 측정할 수 있다.

[0119] 유용한 용매 (C)는 이소시아네이트계 중합체에 대해 선행 기술로부터 공지된 용매를 포함한다. 바람직한 용매는 모든 성분, (a1) 내지 (a3)에 대해 용매인 것, 즉 반응 조건 하에 성분 (a1) 내지 성분 (a3)을 실질적으로 완전히 용해시키는 것이어서, 용매 (C)를 포함하는 단계 (a)에서 제공된 전체 혼합물 중의 유기 젤 전구체(A)의 함량이 바람직하게는 5 중량% 이상이다. 용매 (C)는 성분 (a1)에 대해 바람직하게는 불활성, 즉 비반응성이다.

[0120] 유용한 용매 (C)로는 예를 들면 케톤, 알데하이드, 알킬 알카노에이트, 아미드, 예컨대 포름아미드 및 N-메틸피롤리돈, 셀록사이드, 예컨대 디메틸 셀록사이드, 지방족 및 지환족 할로겐화 탄화수소, 할로겐화 방향족 화합물 및 불화 에테르를 들 수 있다. 상기 언급된 화합물 중 2종 이상의 혼합물이 마찬가지로 유용하다.

[0121] 용매 (C)로서 아세탈, 특히 디에톡시메탄, 디메톡시메탄 및 1,3-디옥솔란이 추가로 유용하다.

- [0122] 디알킬 에테르 및 환식 에테르는 용매 (C)로서 마찬가지로 적합하다. 바람직한 디알킬 에테르는 특히 2개 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 것, 특히 메틸 에틸 에테르, 디에틸 에테르, 메틸 프로필 에테르, 메틸 이소프로필 에테르, 프로필 에틸 에테르, 에틸 이소프로필 에테르, 디프로필 에테르, 프로필 이소프로필 에테르, 디이소프로필 에테르, 메틸 부틸 에테르, 메틸 이소부틸 에테르, 메틸 t-부틸 에테르, 에틸 n-부틸 에테르, 에틸 이소부틸 에테르 및 에틸 t-부틸 에테르이다. 바람직한 환식 에테르는 특히 테트라하이드로푸란, 디옥산 및 테트라하이드로페란이다.
- [0123] 치환기마다 3개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 갖는 케톤 및 알데하이드가 마찬가지로 용매 (C)로서 바람직하다.
- [0124] 많은 경우에, 서로 완전히 혼화성이고 혼합물 형태로 상기 언급된 용매로부터 선택된 2종 이상의 화합물을 사용하여 특히 적합한 용매 (C)가 생긴다.
- [0125] 본 발명에 따르면, 단계 (a)에서, 성분 (a1)이 성분 (a2) 및 (a3)와 별도로 제공된다.
- [0126] 단량체 단위 (a3)의 1차 아미노 기는 바람직하게는 단계 (b) 시작시 보호된 형태로 존재한다. 더 바람직하게는, 성분 (a3)의 1차 아미노 기는 단계 (b)의 수행 전에 보호된 형태로 존재한다. 가장 바람직하게는, 성분 (a3)은 단계 (a)에서 제공되고, 1차 아미노 기는 특히 1차 아미노 기를 보호하기 위한 매질(동시에 용매 (C)임) 중에 용해시킴으로써 보호된 형태로 존재한다.
- [0127] "보호된 형태로 존재하는 1차 아미노 기"는 1차 아미노 기가 -NH_2 로서 유리 형태로 실질적으로 존재하지 않는다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 보호된 형태로 존재하는 단량체 단위 (a3)의 1차 아미노 기는 이소시아네이트에 대해 감소된 반응성을 갖는다. 1차 아미노 기는 바람직하게는 하나 이상의 추가의 작용기 또는 하나 이상의 추가의 분자(흔히 보호기)에 대한 가역적 연결에 의해 보호된 형태로 존재한다.
- [0128] "가역적 연결"은 상응하는 작용기 또는 분자(보호기)가 이소시아네이트에 대한 1차 아미노 기의 반응성을 감소시키지만, 1차 아미노 기와 이소시아네이트 기의 반응 전에 제어 방식으로 제거됨으로써 또는 - 바람직한 - 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)의 과정에서 반응성 1차 아미노 기를 재형성함으로써(이는 1차 아미노 기와 이소시아네이트 기 사이의 반응 속도를 감소시킴) 반응을 완전히 억제하지 않는다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 재형성을 예를 들면 보호된 형태와 반응성 유리 형태 사이의 평형 형태로 진행할 수 있다.
- [0129] 더 바람직하게는, 단량체 단위 (a3)의 1차 아미노 기는 케티민 및/또는 알디민 형태로 단계 (b)에 존재한다. 케티민 및/또는 알디민 형태로 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서 성분 (a3)을 제공하는 것이 매우 특히 바람직하다.
- [0130] 이는 단량체 단위 (a3)의 적어도 몇몇, 바람직하게는 모든 1차 아미노 기가 케티민 및/또는 알디민 기 형태로 존재한다는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 특히 용매 (C)로서 케톤 및/또는 알데하이드를 사용함으로써 케티민 및/또는 알디민을 얻을 수 있다.
- [0131] 적합한 알디민 또는 케티민은 1차 아미노 기를 갖는 디아민 또는 다작용성 아민 및 알데하이드 또는 케톤로부터 유도되고, 예를 들면 임의로 형성된 물의 제거와 함께, 임의로 예를 들면 산에 의한 촉매작용과 함께 불활성 유기 용매 중의 가열에 의해, 그러나 바람직하게는 용매로서 과잉 케톤 및/또는 알데하이드 중의 반응에 의해 특히 공지된 방식으로 이 물질로부터 얻을 수 있다. 알디민 또는 케티민은 또한 이소시아네이트에 대해 반응성이 추가의 작용기, 예를 들면 하이드록실 또는 이미노 기를 추가로 포함할 수 있다.
- [0132] 보호된 1차 아미노 기 이외에, 또한 유리 2차 아미노 기를 포함하는 케티민 또는 알디민이 추가로 유용하다.
- [0133] 탈착제를 첨가함으로써 단계 (b)의 수행 전에 또는 동안에 보호기를 탈착할 때, 알디민 및 케티민의 경우에 특히 탈착제로서 물을 첨가함으로써 보호기를 탈착시킬 수 있다.
- [0134] 그러나, 알디민 및/또는 케티민은 바람직하게는 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서 이소시아네이트와의 저속 반응에서 탈착제의 이전 첨가 없이 반응한다. 이러한 경우에, 용매 (C) 중의 유리 1차 아미노 기와 보호 1차 아미노 기 사이의 평형이 이용되는 것이 바람직하다.
- [0135] 다작용성 알디민 및/또는 케티민과 폴리이소시아네이트 사이의 반응 생성물은 원칙적으로 아미노 기 및 이소시아네이트 기의 직접 반응의 결과 화학적으로 동일하거나 실질적으로 동일하다. 그러나, 1차 지방족 아미노 기 및 이소시아네이트 기의 반응 속도의 감소는 특히 단계 (b)에서 발생하는 켈의 기공 구조에 긍정적인 영향을 미친다.

- [0136] 보호기는 바람직하게는 1차 아미노 기에 대해 반응성인 용매 (C) 형태로 사용된다. 가장 바람직하게는, 단계 (a)에서, 성분 (a3)은 용매 (C)로서 케톤 및/또는 알데하이드 중에 용해된 성분 (a2)와 함께 제공되고, 단계 (b)의 시작시 성분 (a1)과 합해진다.
- [0137] 알디민 또는 케티민을 제조하기 위해 사용될 수 있는 알데하이드 또는 케톤은 특히 일반식 $R^1-(CO)-R^2$ (여기서, R^1 및 R^2 는 각각 수소 또는 1개, 2개, 3개 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기임)에 상응하는 것이다. 적합한 알데하이드 또는 케톤은 특히 아세트알데하이드, 프로파온알데하이드, n-부티르알데하이드, 이소부티르알데하이드, 2-에틸부티르알데하이드, 발데르알데하이드, 이소펜트알데하이드, 2-메틸-펜트알데하이드, 2-에틸헥스알데하이드, 아크릴레인, 메타크릴레인, 크로톤알데하이드, 푸르푸랄, 아크릴레인 이합체, 메타크릴레인 이합체, 1,2,3,6-테트라하이드로벤즈알데하이드, 6-메틸-3-시클로헥센알데하이드, 시아노아세트알데하이드, 에틸 글리وك실레이트, 벤즈알데하이드, 아세톤, 디에틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 n-부틸 케톤, 에틸 이소프로필 케톤, 2-아세틸푸란, 2-메톡시-4-메틸펜탄-2-온, 시클로헥사논 및 아세토페논이다. 상기 언급된 알데하이드 및 케톤을 또한 혼합물 형태로 사용할 수 있다.
- [0138] 원칙적으로, 알디민 또는 케티민을 미리 순수한 형태로 제조하고 후속적으로 이것을 용매 (C) 중의 용액으로서 제공할 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 상기 언급된 알데하이드 및/또는 케톤은 본 발명에 따른 방법에서 용매 (C)로서 사용되고, 이런 경우 성분 (a2)가 용해될 때 알디민 또는 케티민이 형성된다.
- [0139] 알데하이드 또는 케톤이 약 180°C 이하의 비점을 가져, 단계 (c)의 과정에서 중합체로부터 용이하게 탈출할 수 있는 것이 바람직하다.
- [0140] 바람직하게는, 한편 성분 (a1), 다른 한편 성분 (a2) 및 성분 (a3)이 용매 (C), 특히 알데하이드 및/또는 케톤 중에 서로 개별적으로 용해된다.
- [0141] 적합한 용매 (C)는 특히 성분 (a1) 내지 성분 (a3)이 충분한 용해도를 갖고 단량체 단위 (a2)의 1차 아미노 기와의 반응이 바람직하게는 실온에서 알디민 및/또는 케티민을 형성하는 알데하이드 및/또는 케톤이다.
- [0142] 원칙적으로, 성분 (a1), 성분 (a2) 및 성분 (a3)을 상이한 용매 (c1) 및 용매 (c2) 중에 용해할 수 있고, 단 용매는 서로 완전히 혼화성이고, 성분 (a1) 내지 성분 (a3)은 각각 용매 혼합물 중에 충분한 용해도를 갖는다.
- [0143] 단계 (b)에서, 단계 (c)에서의 건조 과정에서 온화하게 수축하지 않는 충분히 안정한 겔을 얻기 위해, 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서 제공된 전체 혼합물 중의 겔 전구체(A)의 비율은 일반적으로 5 중량% 미만이어서는 안 된다. 용매 (C)를 비롯하여 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서 제공된 전체 혼합물 중의 겔 전구체(A)의 비율은 바람직하게는 6 중량% 이상, 더 바람직하게는 8 중량% 이상, 특히 10 중량% 이상이다.
- [0144] 한편, 제공된 혼합물 중의 전구체(A)의 농도는 너무 높은 수준에서 선택되어서는 안 되는데, 왜냐하면 양호한 특성을 갖는 다공성 겔이 그렇지 않으면 얻어지지 않기 때문이다. 일반적으로, 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서 제공된 전체 혼합물 중의 겔 전구체(A)의 비율은 40 중량% 이하이다. 용매 (C)를 비롯하여 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서 제공된 전체 혼합물 중의 겔 전구체(A)의 비율은 바람직하게는 35 중량% 이하, 더 바람직하게는 25 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하이다.
- [0145] 임의로, 단계 (a)에서 제공된 혼합물은, 추가의 성분 (B)로서, 또한 1종 이상의 촉매 (b1)를 포함한다. 그러나, 촉매의 부재 하에 겔 전구체(A)의 전환을 수행하는 것이 바람직하다.
- [0146] 촉매 (b1)를 사용할 때, 통상적으로 이소시아누레이트의 형성을 촉매하는 삼합체화 촉매를 사용한다. 사용되는 이러한 삼합체화 촉매는 예를 들면 당업자에게 널리 공지된 촉매, 예를 들면 하기 기재된 것일 수 있다.
- [0147] 삼합체화 촉매를 성분 (b1)로서 사용할 때, 공지된 촉매 예컨대 4차 수산화암모늄, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 알록시화물 및 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 카르복실산염, 예를 들면 아세트산칼륨 및 칼륨 2-에틸헥사노에이트, 특정한 3차 아민 및 비염기성 금속 카르복실산염, 예를 들면 납 옥토에이트 및 트리아진 유도체, 특히 대칭 트리아진 유도체가 적합하다. 트리아진 유도체가 삼합체화 촉매로서 특히 적합하다.
- [0148] 겔 전구체(A)가 20 내지 90 중량%의 성분 (a1), 9.99 내지 45 중량%의 성분 (a2) 및 0.01 내지 35 중량%의 성분 (a3)을 포함하도록 성분 (a1) 내지 성분 (a3)을 사용하는 것이 바람직하다. 겔 전구체(A)는 바람직하게는 40 내지 80 중량%의 성분 (a1), 19 내지 40 중량%의 성분 (a2) 및 1 내지 20 중량%의 성분 (a3)을 포함한다. 겔 전구체(A)는 더 바람직하게는 45 내지 76 중량%의 성분 (a1), 19 내지 40 중량%의 성분 (a2) 및 5 내지 15 중량

%의 성분 (a3)을 포함한다.

[0149] 단계 (a)에서 제공된 혼합물은 또한 추가의 성분 (B)로서 당업자에게 공지된 통상적인 보조제를 포함할 수 있다. 예로는 표면 활성 물질, 난연제, 핵제, 산화 안정화제, 활택 및 이형 조제, 염료 및 안료, 예를 들면 가수분해, 광, 열 또는 탈색에 대한 안정화제, 무기 및/또는 유기 충전제, 보강제 및 살생물제를 들 수 있다.

[0150] 문헌[Plastics Additive Handbook, 5th edition, H., ed, Hanser Publishers, Munich, 2001]과 같은 기술 문헌으로부터 상기 언급된 보조제 및 첨가제의 추가의 상세사항을 취할 수 있다.

[0151] 통상적인 방식으로 본 발명에 따른 방법의 단계 (a)에서 혼합물을 제공할 수 있다. 이 목적을 위해, 우수한 혼합을 성취하기 위해 교반기 또는 다른 혼합 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 다른 혼합 조건은 일반적으로 비임계이고; 예를 들면, 0 내지 100°C 및 0.1 내지 10 bar(절대)에서, 특히 예를 들면, 실온 및 대기압에서 혼합할 수 있다.

[0152] 단계 (a)에서 제공된 혼합물을 또한 졸이라 칭할 수 있다. 졸은 유기 겔 전구체(A)가 분산액 매질로서 용매 중에 초미세 분산 콜로이드 용액 또는 용매 중의 유기 겔 전구체(A)의 참용액을 의미하는 것으로 이해되어야 한다.

단계 (b)

[0153] 본 발명에 따르면, 단계 (b)에서, 성분 (a1) 내지 성분 (a3)은 용매 (C)의 존재 하에 겔로 전환된다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서, 유기 겔 전구체(A)는 따라서 겔화 반응에서 겔로 전환된다. 겔화 반응은 중첨가 반응, 특히 이소시아네이트 기 및 아미노 기의 중첨가이다.

[0154] 겔은 액체와의 접촉시 존재하는 중합체에 기초하는 가교결합 시스템(흔히 솔보겔 또는 리오겔, 또는 액체로서 물과 함께: 아쿠아겔 또는 하이드로겔)을 의미하는 것으로 이해되어야 한다. 이런 경우, 중합체 상은 연속 3차원 망상구조를 형성한다.

[0155] 본 발명에 따른 방법의 단계 (b)에서, 겔은 통상적으로 예를 들면 간단히 혼합물이 정치하여 존재하는 용기, 반응 용기 또는 반응기(이하 겔화 장치라 칭함)를 벗어남으로써 정치하여 남아 있음으로써 형성된다. 겔화(겔 형성) 동안, 혼합물은 겔의 형성을 방해할 수 있으므로, 이것을 교반 또는 혼합하지 않는 것이 바람직하다. 겔화 동안 혼합물을 커버하거나 겔화 장치를 밀폐하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.

[0156] 겔화의 기간은 사용된 성분의 유형 및 양 및 온도에 따라 변하고 수일일 수 있다. 통상적으로 1 분 내지 10 일, 바람직하게는 1 일 미만, 특히 5 분 내지 12 시간, 더 바람직하게는 1 시간 이하, 특히 5 분 내지 1 시간이다.

[0157] 실온, 특히 15 내지 25°C의 구역의 온도에서 또는 20°C 이상, 특히 25°C 내지 80°C인 실온에 비해 상승된 온도에서 겔화를 수행할 수 있다. 통상적으로, 더 높은 겔화 온도는 겔화의 기간을 단축시킨다. 그러나, 더 높은 겔화 온도가 모든 경우에 유리한 것이 아닌데, 왜냐하면 상승된 겔화 온도는 부적절한 기계적 특성을 갖는 겔을 생성시킬 수 있기 때문이다. 실온, 특히 15°C 내지 25°C의 구역의 온도에서 겔화를 수행하는 것이 바람직하다.

[0158] 겔화 과정에서의 압력은 넓은 범위 내에서 변할 수 있고 일반적으로 임계가 아니다. 이것은 예를 들면 0.1 bar 내지 10 bar, 바람직하게는 0.5 bar 내지 8 bar, 특히 0.9 내지 5 bar(각각의 경우에 절대)일 수 있다. 특히, 수성 혼합물이 실온 및 대기압에서 겔이 되게 할 수 있다.

[0159] 겔화 동안, 혼합물은 다소 2차원적으로 안정한 겔로 고화한다. 따라서, 겔 형성은 샘플이 취해지는 겔화 장치 또는 용기를 천천히 기울일 때 더 이상 움직이지 않는 겔화 장치의 내용물에 의해 단순한 방식으로 인지될 수 있다. 더욱이, 혼합물의 음향 특성은 겔화 과정에서 변하고: 겔화 장치의 외벽을 두드릴 때, 겔화된 혼합물은 아직 겔화되지 않은 혼합물로부터 상이한 진동하는 소리를 발생시킨다(흔히 진동 겔).

[0160] 바람직한 실시양태에서, 단계 (c)를 수행하기 전, 단계 (b)에서 겔화에서 얻은 겔을 겔의 형성이 완료되는 흔히 시효 처리한다. 특히 겔을 특정 시간에 대해 이전 겔화에서보다 높은 온도로 노출시킴으로써 시효를 수행한다. 이를 위해, 예를 들면, 가열 욕 또는 가열 캐비닛을 사용할 수 있거나, 겔이 존재하는 장치 또는 환경을 적합한 방식으로 가열할 수 있다.

[0161] 시효 과정에서의 온도는 넓은 범위 내에서 변할 수 있다. 일반적으로, 30°C 내지 150°C, 바람직하게는 40°C 내지 100°C의 온도에서 시효를 수행한다. 시효 온도는 겔화 온도를 초과하는 10°C 내지 100°C, 특히 20°C 내지 80°C의 범위이어야 한다. 실온에서 겔화를 수행할 때, 특히 40°C 내지 80°C, 바람직하게는 약 60°C의 온도에서 시효를 수행할 수 있다. 시효 과정에서의 압력은 비임계이고, 통상적으로 0.9 내지 5 bar(절대)이다.

- [0163] 시효의 기간은 젤의 유형에 따라 달라지고 수분일 수 있지만, 또한 긴 시간이 걸릴 수 있다. 시효의 기간은 예를 들면 30 일 이하일 수 있다. 통상적으로, 시효의 기간은 10 분 내지 12 시간, 바람직하게는 20 분 내지 6 시간, 더 바람직하게는 30 분 내지 5 시간이다.
- [0164] 유형 및 조성물에 따라, 젤은 시효 동안 약간 수축할 수 있고 젤화 장치의 벽에서 탈착된다. 유리하게는, 시효 동안 젤을 커버하거나, 젤이 존재하는 젤화 장치를 밀폐한다.
- [0165] 단계 (c)
- [0166] 본 발명에 따르면, 단계 (c)에서, 바람직하게는 젤 내에 존재하는 액체를 젤 내에 존재하는 액체의 임계 온도 및 임계 압력보다 낮은 온도 및 압력에서 기상태로 전환하여 크세로젤을 얻음으로써 이전 단계에서 얻은 젤을 건조한다. 건조는 젤의 유상의 제거를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0167] 대안적으로, 마찬가지로 특히 적합한 유상에 대한 용매, 특히 이산화탄소를 교환함으로써 에어로젤을 얻기 위한 초임계 조건 하에 젤을 건조할 수 있고, 이것을 후속적으로 초임계 조건 하에 제거한다.
- [0168] 용매 (C)를 용매 (C)의 임계 온도 및 임계 압력보다 낮은 온도 및 압력에서 기상태로 전환함으로써 생성된 젤을 건조하는 것이 바람직하다. 따라서, 추가의 용매에 대한 이전 교환 없이 반응에 존재하는 용매 (C)를 제거함으로써 건조를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0169] 결과적으로, 단계 (b) 후, 이 유기 액체에 대해 젤, 특히 젤의 기공에 포함된 용매 (C)를 교환하기 위해 젤은 유기 액체와 접촉하지 않는 것이 바람직하다. 젤이 시효되거나 시효되지 않던가 무관하게 이것은 사실이다. 용매 교환이 생략될 때, 특히 단순하고 저렴한 방식으로 공정을 수행할 수 있다. 그러나, 용매 교환을 수행할 때, 비극성 용매, 특히 탄화수소 예컨대, 펜탄에 대해 용매 (C)를 교환하는 것이 바람직하다.
- [0170] 젤 내에 존재하는 액체, 바람직하게는 용매 (C)의 기상태로의 전환에 의한 건조를 위해, 유용한 방법은 원칙적으로 기화 및 증발 둘 다이지만, 승화는 아니다. 기화 또는 증발에 의한 건조는 특히 대기압 하에 건조, 감압 하건조, 실온에서의 건조 및 승온에서의 건조를 포함하지만, 동결 건조는 포함하지 않는다. 본 발명에 따르면, 젤 내에 존재하는 액체의 임계 압력 및 임계 온도보다 낮은 압력 및 온도에서 건조를 수행한다. 본 발명에 따른 방법의 단계 (d)에서, 용매 함유 젤을 따라서 건조하여 공정 생성물로서 유기 크세로젤을 형성한다.
- [0171] 젤을 건조하기 위해, 젤화 장치를 통상적으로 개방하고, 액상이 기체 상태로의 전환에 의해 제거될 때까지, 즉 액상이 기화 또는 증발될 때까지 기재된 압력 및 온도 조건 하에 젤을 유지시킨다. 기화를 촉진하기 위해, 대개 용기로부터 젤을 제거하는 것이 유리하다. 이러한 방식으로, 기화 및/또는 증발이 발생하는 젤/주변 공기 상 계면이 확대된다. 예를 들면, 건조를 위해 편평한 언더레이 또는 체에 젤을 위치시킬 수 있다. 유용한 건조 공정은 또한 당업자에게 친숙한 건조 공정, 예컨대 컨벡션 건조, 마이크로파 건조, 진공 건조 캐비닛 또는 이러한 공정의 조합이다.
- [0172] 젤을 공기 하에 또는, 이것이 산소 민감성인 경우, 또한 예컨대 질소 또는 희가스와 같은 다른 가스 하에 건조 할 수 있고, 이 목적을 위해, 적절한 경우, 환경의 압력, 온도 및 용매 함량이 제어될 수 있는 건조 캐비닛 또는 다른 적합한 장치를 사용할 수 있다.
- [0173] 건조 과정에서 선택하고자 하는 온도 및 압력 조건은 젤 내에 존재하는 액체의 성질을 비롯한 인자에 따라 달라진다. 바람직하게는 용매 (C)인 젤 내에 존재하는 액체의 임계 압력(p_{crit})보다 낮은 압력 및 임계 온도(T_{crit})보다 낮은 온도에서 건조를 수행하는 것이 바람직하다. 따라서, 초임계 조건 하에 건조를 수행하다. 이와 관련하여, 임계는 임계 압력 및 임계 온도에서 액상의 밀도는 기상의 밀도(흔히 임계 밀도)와 동일하고, T_{crit} 를 초과하는 온도에서 유상은 초고압의 인가의 경우에도 더 이상 액화될 수 없다는 것을 의미한다.
- [0174] 아세톤을 용매로서 사용할 때, 0°C 내지 150°C, 바람직하게는 10°C 내지 100°C, 더 바람직하게는 15°C 내지 80°C의 온도에서 및 고진공, 예를 들면 10^{-3} mbar 내지 5 bar, 바람직하게는 1 mbar 내지 3 bar, 특히 10 mbar 내지 약 1 bar(절대)의 압력에서 건조를 수행한다. 예를 들면, 대기압에서 및 0°C 내지 80°C, 특히 실온에서 건조를 수행할 수 있다. 단계 (d)에서 0.5 내지 2 bar(절대)의 압력에서 및 0 내지 100°C의 온도에서 젤을 건조하는 것이 특히 바람직하다.
- [0175] 젤 내에 존재하는 다른 액체, 특히 아세톤 이외의 용매 (C)는 단순한 시험에 의해 당업자가 결정할 수 있는 건조 조건(압력, 온도, 시간)에 대한 조정을 요한다.

- [0176] 진공을 가하여 건조를 촉진 또는 완료할 수 있다. 건조 작용을 추가로 개선하기 위해, 통상 압력에서 건조보다 높은 온도에서 이 진공 건조를 수행할 수 있다. 예를 들면, 대부분의 용매 (C)를 우선 30 분 내지 3 시간 내에 실온 및 대기압에서 제거할 수 있고, 이후 10 분 내지 6 시간 내에 40 내지 80°C에서 1 내지 100 mbar, 특히 5 내지 30 mbar의 감압 하에 젤을 건조할 수 있다. 더 긴 건조 시간, 예를 들면 1 내지 5 일이 또한 가능한 것으로 이해된다. 그러나, 대개 12 시간 미만의 건조 시간이 바람직하다.
- [0177] 이 단계별 건조 대신에, 건조 동안 연속적으로, 예를 들면 선형 또는 지수 방식으로 압력을 또한 감소시킬 수 있거나, 이러한 방식으로, 즉 압력 또는 온도 프로그램에 따라 온도를 증가시킬 수 있다. 이의 성질에 의해, 공기의 수분 함량이 더 적을수록, 젤은 더 신속히 건조한다. 물 이외의 액상 및 공기 이외의 가스에 필요 부분을 수정하여 동일 내용이 적용된다.
- [0178] 바람직한 건조 조건은 용매뿐만 아니라 젤의 성질, 특히 건조 과정 중 작용하는 모관력과 관련하여 망상구조의 안정성에 따라 달라진다.
- [0179] 단계 (c)에서의 건조 과정에서, 액상을 일반적으로 완전히 제거하거나 생성된 크세로겔을 기준으로 하여 0.001 내지 1 중량%의 잔류 함량으로 감소시킨다.
- [0180] 다공성 젤의 특성 및 용도
- [0181] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 다공성 젤은 바람직하게는 5 마이크로미터 이하의 용적 가중 평균 기공 직경을 갖는다. 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 다공성 젤의 용적 가중 평균 기공 직경은 바람직하게는 10 nm 내지 5 마이크로미터이다.
- [0182] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 다공성 젤의 특히 바람직한 용적 가중 평균 기공 직경은 5 마이크로미터 이하, 특히 3.5 마이크로미터 이하, 가장 바람직하게는 2.5 마이크로미터 이하이다.
- [0183] 일반적으로, 용적 가중 평균 기공 직경은 20 nm 이상, 바람직하게는 50 nm 이상이다. 많은 경우에, 용적 가중 평균 기공 직경은 100 nm 이상, 특히 200 nm 이상이다. 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 다공성 젤은 바람직하게는 70 용적% 이상, 특히 70 내지 99 용적%, 더 바람직하게는 80 용적% 이상, 가장 바람직하게는 85 용적% 이상, 특히 85 내지 95 용적%의 다공도를 갖는다.
- [0184] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 유기 다공성 젤의 밀도는 통상적으로 20 내지 600 g/ℓ, 바람직하게는 50 내지 500 g/ℓ, 더 바람직하게는 100 내지 300 g/ℓ 이다.
- [0185] 본 발명에 따른 방법은 단순히 중합체 분말 또는 중합체 입자가 아닌 응집성 다공성 물질을 생성시킨다. 생성된 다공성 젤의 3차원 형상은 젤의 형상에 의해 결정되고, 이것은 결국 젤화 장치의 형상에 의해 결정된다. 예를 들면, 원통형 젤화 용기는 통상적으로 대략 원통형 젤을 생성시키고 이후 이것을 원통형 형태의 크세로겔로 건조할 수 있다.
- [0186] 본 발명의 다공성 젤 및 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 다공성 젤은 높은 기계적 안정성과 동시에 낮은 열 전도율, 높은 다공도 및 낮은 밀도를 갖는다. 또한, 다공성 젤은 낮은 평균 기공 크기를 갖는다. 상기 언급된 특성의 조합은 단열의 분야에서, 특히 예를 들면 냉각 유닛 또는 빌딩에서 진공 단열 패널의 최소 두께가 바람직한 진공 섹터에서의 분야에 대해 단열재로서 사용되게 한다. 예를 들면, 특히 진공 단열 패널에 대한 코어 물질로서 사용되는 진공 단열 패널에서의 용도가 바람직하다. 단열재로서 사용되는 본 발명의 다공성 젤의 용도가 또한 바람직하다.
- [0187] 추가로, 본 발명의 다공성 젤의 낮은 열 전도율은 1 내지 100 mbar, 특히 10 mbar 내지 100 mbar의 압력에서 인가를 허용한다. 본 발명의 다공성 젤의 특성 프로파일은 특히 진공 단열 패널의 긴 수명이 바람직하고 심지어 수년 후에도 매년 약 2 mbar의 압력의 경우에도, 예를 들면 100 mbar의 압력에서 낮은 열 전도율을 갖는 분야를 개발한다. 본 발명의 다공성 젤 및 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 다공성 젤은 한편 양호한 열 특성, 다른 한편 양호한 물질 특성 예컨대 단순한 가공성 및 높은 기계적 안정성, 예를 들면 낮은 취성을 갖는다.
- [0188] [실시예]
- [0189] 화학식 $\rho = m / (\pi \times r^2) \times h$ (여기서, m은 다공성 젤의 질량이고, r은 다공성 젤의 반경(반지름)이고, h는 다공성 젤의 높이임)에 의해 g/ml 단위의 다공성 젤의 밀도(ρ)를 계산하였다. 화학식 $P = (V_i / (V_i + V_s)) \times 100$ (여기서, P

는 다공도이고, V_i 는 mL/g 단위의 다공성 젤의 비용적임)에 의해 용적% 단위의 다공도를 결정하였고, $V_i = 1/\rho$ · V_s 에 따라 계산하였다. V_s 는 mL/g 단위의 시편의 비용적이다. 사용된 비용적은 $1/V_s = 1.38 \text{ g/mL}$ 의 값이었다. 이 값을 He 비중측정법에 의해 결정할 수 있었다.

[0190] 용매의 제거 전 및 후의 실린더 젤의 높이 및 직경(cm)을 비교함으로써 본 발명에 따른 방법의 단계 (c) 동안의 수축률을 결정하였다. 보고된 값은 용매의 제거 전의 젤체와 비교하여 수축된 실린더의 상대 용적에 관한 것이고, 즉 수축률을 용적 손실(%)로서 보고하였다. 실린더는, 수축 전, 4.7 cm 의 높이 및 2.6 cm 의 직경을 가졌다.

[0191] 하기 화합물을 사용하였다:

[0192] a-1: NCO 함량이 ASTM D-5155-96 A에 따라 100 g당 31.5 g이고, 작용가가 2.8 내지 2.9 범위이고, 점도가 DIN 53018에 따라 25°C에서 550 mPa.s 인 올리고머 MDI(Lupranat[®] M50).

[0193] a-2: 점도가 DIN에 따라 50°C에서 2710 mPa.s 이고, 작용가가 2.4 범위이고 전위차로 결정된 아민가가 약 560 mg KOH/g 인 올리고머 디아미노디페닐메탄.

[0194] a-3: 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디사이클로헥실메탄

실시예 1

[0196] 비이커 내에서 화합물 a-1 2.4 g을 20°C에서 교반하면서 아세톤 10.5 g 중에 용해하였다. 제2 비이커 내에서 화합물 a-2 1.3 g 및 화합물 a-3 0.1 g을 아세톤 11 g 중에 용해하였다. 단계 (a)로부터의 2종의 용액을 혼합하였다. 투명한 저점도 혼합물을 얻었다. 혼합물을 경화를 위해 실온에서 24 시간 동안 정치시켰다. 후속적으로, 젤을 비이커로부터 제거하고 20°C에서 7 일 동안 건조하여 액체(아세톤)를 제거하였다.

[0197] 생성된 물질은 88 용적%의 다공도 및 160 g/l 의 밀도를 가졌다. 수축률은 6%이었다.

실시예 2C

[0199] 비이커 내에서 화합물 a-1 2.4 g을 20°C에서 교반하면서 아세톤 10.5 g 중에 용해하였다. 제2 비이커 내에서 화합물 a-2 1.3 g을 아세톤 11 g 중에 용해하였다. 단계 (a)로부터의 2종의 용액을 혼합하였다. 투명한 저점도 혼합물을 얻었다. 혼합물을 경화를 위해 실온에서 24 시간 동안 정치시켰다. 후속적으로, 젤을 비이커로부터 제거하고 20°C에서 7 일 동안 건조하여 액체(아세톤)를 제거하였다.

[0200] 실시예 1과 비교하여, 생성된 물질은 상당히 수축된 형태를 가졌다. 수축률은 48%이었다. 다공도는 390 g/l 의 상응하는 밀도로 71 용적%이었다.

실시예 3

[0202] 비이커 내에서 화합물 a-1 2.4 g을 20°C에서 교반하면서 아세톤 10.5 g 중에 용해하였다. 제2 비이커 내에서 화합물 a-2 1.1 g 및 화합물 a-3 0.2 g을 아세톤 11 g 중에 용해하였다. 단계 (a)로부터의 2종의 용액을 혼합하였다. 즉시 반응이 일어났다. 투명한 저점도 혼합물을 얻었다. 혼합물을 경화를 위해 실온에서 24 시간 동안 정치시켰다. 후속적으로, 젤을 비이커로부터 제거하고 20°C에서 7 일 동안 건조하여 액체(아세톤)를 제거하였다.

[0203] 생성된 물질은 87 용적%의 다공도 및 175 g/l 의 밀도를 가졌다. 수축률은 5%이었다.

실시예 4C

[0205] 비이커 내에서 화합물 a-1 2.4 g을 20°C에서 교반하면서 아세톤 10.5 g 중에 용해하였다. 제2 비이커 내에서 화합물 a-2 1.3 g 및 트리에틸렌디아민 0.1 g을 아세톤 11 g 중에 용해하였다. 단계 (a)로부터의 2종의 용액을 혼합하였다. 즉시 반응이 일어났다. 혼합물을 경화를 위해 실온에서 24 시간 동안 정치시켰다. 후속적으로, 젤을 비이커로부터 제거하고 20°C에서 7 일 동안 건조하여 액체(아세톤)를 제거하였다.

[0206] 실시예 1과 비교하여, 생성된 물질은 상당히 수축된 형태를 가졌다. 수축률은 45%이었다. 다공도는 350 g/l 의 상응하는 밀도로 74 용적%이었다.

실시예 5

[0208] 비이커 내에서 화합물 a-1 2.4 g을 20°C에서 교반하면서 아세톤 10.5 g 중에 용해하였다. 제2 비이커 내에서 화합물 a-2 0.4 g 및 화합물 a-3 0.9 g을 아세톤 11 g 중에 용해하였다. 단계 (a)로부터의 2종의 용액을 혼합하였다. 즉시 반응이 일어났다. 혼합물을 경화를 위해 실온에서 24 시간 동안 정치시켰다. 후속적으로, 젤을 비이

커로부터 제거하고 20°C에서 7 일 동안 건조하여 액체(아세톤)를 제거하였다.

[0209] 생성된 물질은 86 용적%의 다공도 및 190 g/ℓ의 밀도를 가졌다. 수축률은 15%이었다.

[0210] 본 발명의 지환족 다작용성 아민은 다작용성 방향족 아민과 조합되어 사용되어 수축률이 현저히 감소하고 다공도가 증가하고 밀도가 감소한 다공성 젤을 발생시켰다.