



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102652145 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 16

(21) 申请号 201080056024. 9

(22) 申请日 2010. 12. 06

(30) 优先权数据

09178783. 8 2009. 12. 11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/068962 2010. 12. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/069959 DE 2011. 06. 16

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 M·弗里克 M·埃尔兵

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 18/00 (2006. 01)

C08J 9/00 (2006. 01)

C08G 18/32 (2006. 01)

C08J 9/28 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1030086 A, 1989. 01. 04, 说明书第 7-17 页.

CN 1049799 A, 1991. 03. 13, 说明书第 8-15 页.

CN 1201472 A, 1998. 12. 09, 说明书第 2-18 页.

审查员 郑新艺

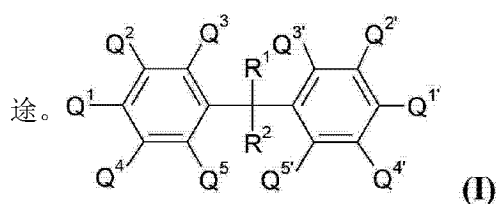
权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

基于芳族胺的改进多孔材料

(57) 摘要

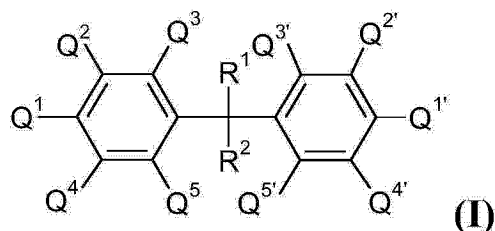
本发明涉及一种多孔材料,其包含至少一种多官能异氰酸酯(a1)和至少一种通式 I 的多官能取代芳族胺(a2-s),其中 R¹和 R²选自氢和具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基,且所有取代基 Q¹-Q⁵和 Q^{1'}-Q^{5'}选自氢、伯氨基和具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基,其中 Q¹、Q³和 Q⁵中至少一个和 Q^{1'}、Q^{3'}和 Q^{5'}中至少一个为伯氨基,且该化合物在相对于至少一个键合在芳环上的伯氨基的 α 位上具有至少一个具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基。本发明进一步涉及一种制备多孔材料的方法,可以如此获得的多孔材料以及该多孔材料作为绝缘材料及在真空绝缘板中的用



1. 一种多孔材料,其包含呈反应后形式的如下组分:

(a1) 至少一种多官能异氰酸酯,和

(a2) 至少一种通式 I 的多官能取代芳族胺 (a2-s):



和任选至少一种不同于通式 I 的胺 (a2-s) 且选自多官能脂族胺 (a2-a) 和多官能芳族胺 (a2-u) 的其它多官能胺,

其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同且独立地选自氢和具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基,且所有取代基 Q^1-Q^5 和 $Q^{1'}-Q^{5'}$ 可以相同或不同且独立地选自氢、伯氨基和具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基,其中烷基任选带有其它官能团,条件是:

- 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 中至少一个为伯氨基且 $Q^{1'}$ 、 $Q^{3'}$ 和 $Q^{5'}$ 中至少一个为伯氨基,且

- 选择 Q^2 、 Q^4 、 $Q^{2'}$ 和 $Q^{4'}$ 使得通式 I 化合物在相对于至少一个键合在芳环上的伯氨基的 α 位上具有至少一个可任选带有其它官能团且具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基。

2. 根据权利要求 1 的多孔材料,其中选择 Q^2 、 Q^4 、 $Q^{2'}$ 和 $Q^{4'}$ 使得取代芳族胺 (a2-s) 包含至少两个伯氨基,所述伯氨基各自在 α 位上具有包含 1-12 个碳原子的线性或支化烷基,其中烷基任选带有其它官能团。

3. 根据权利要求 1 的多孔材料,其中胺组分 (a2) 包含至少一种选自如下的化合物 (a2-s): 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,其中在 3, 3', 5 和 5' 位上的烷基可以相同或不同且独立地选自具有 1-12 个碳原子并任选带有其它官能团的线性或支化烷基。

4. 根据权利要求 2 的多孔材料,其中胺组分 (a2) 包含至少一种选自如下的化合物 (a2-s): 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,其中在 3, 3', 5 和 5' 位上的烷基可以相同或不同且独立地选自具有 1-12 个碳原子并任选带有其它官能团的线性或支化烷基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的多孔材料,其中通式 I 的多官能芳族胺 (a2-s) 的烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的多孔材料,其中通式 I 的多官能芳族胺 (a2-s) 为 3, 3', 5, 5' - 四烷基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷。

7. 根据权利要求 6 的多孔材料,其中通式 I 的多官能芳族胺 (a2-s) 为 3, 3', 5, 5' - 四乙基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的多孔材料,其中组分 (a2) 进一步包含多亚烷基多胺作为多官能脂族胺 (a2-a)。

9. 根据权利要求1-4中任一项的多孔材料,其中组分(a2)进一步包含至少一种选自如下的多官能芳族胺(a2-u):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。

10. 根据权利要求1-4中任一项的多孔材料,其包含20-80重量%异氰酸酯组分(a1)和20-80重量%胺组分(a2),在每种情况下呈反应后的形式,组分(a1)和(a2)的重量%之和为100重量%。

11. 根据权利要求1-4中任一项的多孔材料,其中单体组分(a2)包含低聚二氨基二苯基甲烷作为多官能芳族胺(a2-u)且具有至少2.1的官能度。

12. 根据权利要求1-4中任一项的多孔材料,其中单体组分(a1)包含至少一种选自如下的多官能异氰酸酯: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。

13. 根据权利要求1-4中任一项的多孔材料,其中干凝胶的体积加权平均孔径为不大于 $5\mu\text{m}$ 。

14. 一种制备根据权利要求1-13中任一项的多孔材料的方法,其包括如下步骤:

(a) 每种情况下在溶剂(C)中提供组分(a1)以及与其分开的如权利要求1-13中任一项所定义的组分(a2),

(b) 使组分(a1)和(a2)在溶剂(C)的存在下反应形成凝胶,和

(c) 将前述步骤中所得凝胶干燥。

15. 根据权利要求14的方法,其中所得凝胶的干燥通过将凝胶所含液体在凝胶所含液体的临界温度和临界压力以下的温度和压力下转化成气态而进行。

16. 根据权利要求14的方法,其中所得凝胶的干燥在超临界条件下进行。

17. 一种根据权利要求14-16中任一项得到的多孔材料。

18. 根据权利要求1-13中任一项的多孔材料或根据权利要求17的多孔材料作为绝缘材料的用途。

19. 根据权利要求1-13中任一项的多孔材料或根据权利要求17的多孔材料在真空绝缘板中的用途。

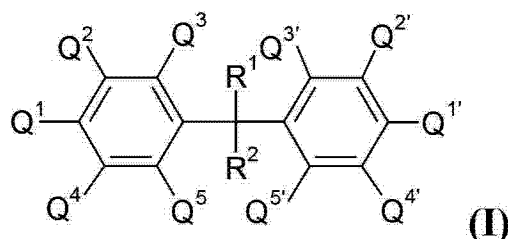
基于芳族胺的改进多孔材料

[0001] 本发明涉及一种多孔材料,其包含呈反应后形式的如下组分:

[0002] (a1) 异氰酸酯组分,其包含至少一种多官能异氰酸酯,和

[0003] (a2) 胺组分,其包含至少一种通式 I 的多官能取代芳族胺 (a2-s):

[0004]



[0005] 和任选至少一种不同于通式 I 的胺 (a2-s) 且选自多官能脂族胺 (a2-a) 和多官能芳族胺 (a2-u) 的其它多官能胺,

[0006] 其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同且独立地选自氢和具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基,且所有取代基 Q^1 - Q^5 和 $Q^{1'}$ - $Q^{5'}$ 可以相同或不同且独立地选自氢、伯氨基和具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基,其中烷基可带有其它官能团,条件是:

[0007] - 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 中至少一个为伯氨基且 $Q^{1'}$ 、 $Q^{3'}$ 和 $Q^{5'}$ 中至少一个为伯氨基,且

[0008] - 选择 Q^2 、 Q^4 、 $Q^{2'}$ 和 $Q^{4'}$ 使得通式 I 化合物在相对于至少一个键合在芳环上的伯氨基的 α 位上具有至少一个可任选带有其它官能团且具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基。

[0009] 本发明进一步涉及一种制备多孔材料的方法,可以以该方式得到的多孔材料,以及该多孔材料作为绝缘材料及在真空绝缘板中的用途。

[0010] 具有数微米或显著更低的尺寸范围和至少 70% 的高孔隙率的多孔材料,例如聚合物泡沫,基于理论考虑是特别好的绝热体。

[0011] 这种具有小平均孔径的多孔材料可例如作为有机干凝胶存在。术语干凝胶非均一地用于整个文献中。一般而言,干凝胶应当理解为通过溶胶-凝胶方法制备的多孔材料,其中液相通过在液相的临界温度以下和临界压力以下(“亚临界条件”)除去。相反,当从凝胶中除去液相已在超临界条件下进行时,凝胶一般称为气凝胶。

[0012] 在溶胶-凝胶方法中,首先由反应性有机凝胶前体制备溶胶,然后将溶胶通过交联反应而胶凝以形成凝胶。为由凝胶得到多孔材料如干凝胶,必须除去液体。该步骤在下文中为了简便起见称为干燥。

[0013] W0-95/02009 公开了特别适用于真空绝缘领域中的异氰酸酯基干凝胶。该出版物还公开了制备干凝胶的溶胶-凝胶基方法,其中尤其使用已知的芳族多异氰酸酯,和非反应性溶剂。作为具有活性 H 原子的其它化合物,使用脂族或芳族多胺或多元醇。该出版物中公开的实例包括其中多异氰酸酯与二氨基二乙基甲苯反应的那些。所公开的干凝胶一般具有 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的平均孔径大小。在一个实例中,报告了 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的平均孔径。

[0014] W0-2008/138978 公开了包含 30-90 重量%至少一种多官能异氰酸酯和 10-70 重

量 % 至少一种多官能芳族胺且其体积加权平均孔径为不大于 $5\mu\text{m}$ 的干凝胶。

[0015] 然而,基于聚脲的已知多孔材料材料性能,特别是机械稳定性对所有应用而言不令人满意。另外,它们所基于的配制剂显示出随着孔隙率降低的收缩和干燥时的密度提高。

[0016] 现有技术已知的基于异氰酸酯和胺的配制剂的具体问题是混合缺陷。混合缺陷由于异氰酸酯与胺基团之间的高反应速率而发生,因为胶凝反应在完全混合以前已进行长时间。混合缺陷导致具有非均质和不令人满意的材料性能的多孔材料。因此,降低混合缺陷的现象的观念通常是理想的。

[0017] 因此,本发明的目的是避免上述缺点。特别是,应提供不具有上述缺点或更少程度地具有上述缺点的多孔材料。与现有技术相比,该多孔材料应具有在可比孔隙率下降低的密度。此外,多孔材料还应具有甚至在真空范围以上的压力下,特别是在约 1 至约 100 毫巴的压力范围下的低导热率。这是理想的,因为压力提高在真空板中随时间过去而发生。另外,多孔材料应同时具有高孔隙率、低密度和足够高的机械稳定性。

[0018] 最后,在异氰酸酯与胺反应中形成的多孔材料中应避免混合缺陷以及因此材料结构和材料性能的非均质性。

[0019] 因此,我们发现本发明多孔材料和本发明制备多孔材料的方法。

[0020] 优选实施方案可在权利要求和说明书中找到。优选实施方案的组合在本发明范围内。

[0021] 下面更详细地描述本发明多孔材料的优选组分。

[0022] 多官能异氰酸酯 (a1) 在下文中集合性地称为组分 (a1)。相应地,多官能胺 (a2) 在下文中集合性地称为组分 (a2)。本领域技术人员清楚所述单体组分以反应后的形式存在于多孔材料中。

[0023] 就本发明而言,化合物的官能度为每分子的反应性基团的数。在单体结构单元 (a1) 的情况下,官能度为每分子的异氰酸酯基团的数。在单体结构单元 (a2) 的氨基的情况下,官能度为每分子的反应性氨基的数。多官能化合物具有至少 2 的官能度。

[0024] 如果具有不同官能度的化合物的混合物用作组分 (a1) 或 (a2),则组分的官能度每种情况下为各化合物的官能度的数量加权平均。多官能化合物每分子具有至少两个上述官能团。

[0025] 本发明多孔材料优选包含 20-80 重量 % 组分 (a1) 和 20-80 重量 % 组分 (a2),组分 (a1) 和 (a2) 的重量 % 之和总是为 100 重量 %。本发明多孔材料特别优选包含 25-75 重量 % 组分 (a1) 和 25-75 重量 % 组分 (a2),特别是 35-65 重量 % 组分 (a1) 和 35-65 重量 % 组分 (a2)。

[0026] 组分 (a1)

[0027] 根据本发明,多孔材料包含至少一种呈反应后形式的多官能异氰酸酯作为组分 (a1)。

[0028] 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。这种多官能异氰酸酯是本身已知的或可通过本身已知的方法制备。多官能异氰酸酯还可特别地作为混合物使用,使得在这种情况下组分 (a1) 包含各种多官能异氰酸酯。可用作单体结构单元 (a1) 的多官能异氰酸酯每分子单体组分具有两个(下文中称为二异氰酸酯)或大于两个异

氰酸酯基团。

[0029] 特别有用的异氰酸酯为二苯基甲烷-2,2'-、-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯(MDI),萘-1,5-二异氰酸酯(NDI),甲苯-2,4-和/或-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/或对苯二异氰酸酯(PPDI),三亚甲基、四亚甲基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基和/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-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-和/或-2,6-二异氰酸酯和二环己基甲烷-4,4'-、-2,4'-和/或-2,2'-二异氰酸酯。

[0030] 芳族异氰酸酯称为多官能异氰酸酯(a1)。作为组分(a1)的多官能异氰酸酯,特别优选以下实施方案:

[0031] 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2,4-和2,6-TDI的混合物;

[0032] 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,其也称为多苯基多亚甲基异氰酸酯,或两种或三种上述二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物,或在MDI的制备中得到的粗MDI,或至少一种MDI低聚物和至少一种上述低分子量MDI衍生物的混合物;

[0033] iii) 至少一种根据实施方案i)的芳族异氰酸酯和至少一种根据实施方案ii)的芳族异氰酸酯的混合物。

[0034] 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)为二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的低聚缩合产物或多种低聚缩合产物和因此的衍生物的混合物。多官能异氰酸酯还可优选由单体芳族二异氰酸酯和低聚MDI的混合物构成。

[0035] 低聚MDI包含一种或多种官能度为大于2,特别是3或4或5的MDI的多环缩合产物。低聚MDI是已知的且常常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MDI基异氰酸酯的混合物构成。低聚MDI通常以与单体MDI的混合物使用。

[0036] 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2.4-3.5,特别是2.5-3的范围内变化。这种具有不同官能度的MDI基多官能异氰酸酯的混合物特别是在MDI的制备中得到的粗MDI。

[0037] 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例如在Lupranat®名下由Elastogran GmbH出售。

[0038] 组分(a1)的官能度优选为至少2,特别是至少2.2,特别优选至少2.5。组分(a1)的官能度优选为2.2-4,特别优选2.5-3。

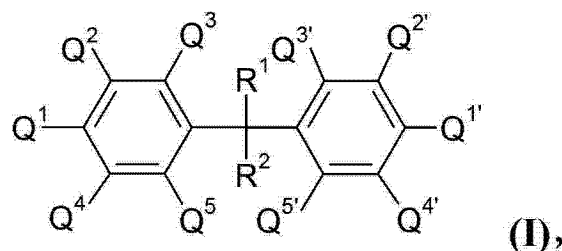
[0039] 组分(a1)的异氰酸酯基团含量优选为5-10mmol/g,特别是6-9mmol/g,特别优选7-8.5mmol/g。本领域技术人员已知以mmol/g表示的异氰酸酯基团含量和以g/当量表示的当量重量成反比。以mmol/g表示的异氰酸酯基团含量可根据ASTM D-5155-96A由以重量%表示的含量得到。

[0040] 在优选实施方案中, 单体组分 (a1) 包含至少一种选自如下的多官能异氰酸酯: 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。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且具有至少 2.5 的官能度。

[0041] 组分 (a2)

[0042] 根据本发明, 多孔材料包含至少一种通式 I 的多官能取代芳族胺 (a2-s) 和任选至少一种不同于通式 I 的胺 (a2-s) 且选自多官能脂族胺 (a2-a) 和多官能芳族胺 (a2-u) 的其它多官能胺作为组分 (a2):

[0043]



[0044] 其中 R^1 和 R^2 可以相同或不同且独立地选自氢和具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基, 且所有取代基 Q^1 - Q^5 和 $Q^{1'}$ - $Q^{5'}$ 可以相同或不同且独立地选自氢、伯氨基和具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基, 其中烷基可带有其它官能团, 条件是:

[0045] - 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 中至少一个为伯氨基且 $Q^{1'}$ 、 $Q^{3'}$ 和 $Q^{5'}$ 中至少一个为伯氨基, 且

[0046] - 选择 Q^2 、 Q^4 、 $Q^{2'}$ 和 $Q^{4'}$ 使得通式 I 化合物在相对于至少一个键合在芳环上的伯氨基的 α 位上具有至少一个可任选带有其它官能团且具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基。

[0047] 组分 (a2) 因此包含多官能胺, 其中通式 I 的多官能芳族胺 (a2-s) 为一种组分。

[0048] 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。对异氰酸酯呈反应性的氨基为伯氨基和仲氨基, 伯氨基的反应性一般显著高于仲氨基。

[0049] 根据本发明, 通式 I 中的 R^1 和 R^2 相同或不同且独立地选自氢、伯氨基和具有 1-6 个碳原子的线性或支化烷基。 R^1 和 R^2 优选选自氢和甲基。特别优选 $R^1=R^2=H$ 。

[0050] 优选选择 Q^2 、 Q^4 、 $Q^{2'}$ 和 $Q^{4'}$ 使得取代芳族胺 (a2-s) 包含至少两个伯氨基, 所述伯氨基各自在 α 位上具有一个或两个具有 1-12 个碳原子的线性或支化烷基, 其中烷基可带有其它官能团。如果一个或多个 Q^2 、 Q^4 、 $Q^{2'}$ 和 $Q^{4'}$ 相当于具有 1-12 个碳原子且带有其它官能团的线性或支化烷基, 则氨基和 / 或羟基和 / 或卤原子优选作为这种官能团。

[0051] 在通式 I 中作为取代基 Q 的烷基优选选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基。

[0052] 胺 (a2-s) 优选选自 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, 其中在 3, 3'、5 和 5' 位上的烷基可以相同或不同且独立地选自具有 1-12 个碳原子并可带有其它官能团的线性或支化烷基。优选上述烷基为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基 (每种情况下未被取代)。

[0053] 在一个实施方案中, 取代基 Q 的一个或多个烷基的一个、大于一个或所有氢原子

可被卤原子,特别是氯取代。作为选择,取代基 Q 的一个或多个烷基的一个、大于一个或所有氢原子可被 NH_2 或 OH 取代。然而,优选通式 (I) 中的烷基由碳和氢构成。

[0054] 在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,其中烷基可以相同或不同且独立地选自具有 1-12 个碳原子并可任选带有官能团的线性或支化烷基。上述烷基优选选自未被取代的烷基,特别是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基,特别优选选自甲基和乙基。非常特别优选四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0055] 上述类型 (a2-s) 的多官能胺是本领域技术人员已知的或可通过已知方法制备。一种已知方法是苯胺或苯胺的衍生物与甲醛在酸催化剂的存在下的反应,特别是 2,4- 或 2,6- 二烷基苯胺的反应。

[0056] 组分 (a2) 还可任选包含其它多官能胺。可能的其它多官能胺特别是不同于结构 (a2-s) 的胺的多官能芳族胺 (a2-u) 以及多官能脂族胺 (a2-a)。当然,具有脂族和芳族键合的反应性氨基的胺任选也是可能的。

[0057] 合适的多官能芳族胺 (a2-u) 特别是二氨基二苯甲烷的异构体和衍生物。对于组分 (a2) 优选的二氨基二苯甲烷的异构体和衍生物特别是 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。

[0058] 合适的多官能芳族胺 (a2-u) 特别是甲苯二胺的异构体和衍生物。对于组分 (a2) 优选的甲苯二胺的异构体和衍生物特别是甲苯-2,4-二胺和 / 或甲苯-2,6-二胺和二乙基甲苯二胺,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。

[0059] 在第一优选实施方案中,组分 (a2) 仅包含类型 (a2-s) 的多官能芳族胺。在第二实施方案中,组分 (a2) 包含类型 (a2-s) 和 (a2-u) 的多官能芳族胺。在后者,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) 的异构体和衍生物。

[0060] 在第二优选实施方案中,组分 (a2) 特别优选包含至少一种选自如下的多官能芳族胺 (a2-u): 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。

[0061] 低聚二氨基二苯基甲烷包含苯胺和甲醛的一种或多种多环亚甲基桥联缩合产物。低聚 MDA 包含官能度为大于 2,特别是 3 或 4 或 5 的 MDA 的至少一种低聚物,但一般多种低聚物。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。

[0062] 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 2.3-3.5,特别是 2.3-3 的范围内变化。一种具有不同官能度的 MDA 基多官能胺的混合物特别是在粗 MDI 的制备中,特别在通常通过盐酸催化的苯胺与甲醛的缩合中作为中间体形成的粗 MDA。

[0063] 在第二实施方案中,特别优选包含低聚二氨基二苯基甲烷作为化合物 (a2-u) 且具有至少 2.1 的总官能度的组分 (a2)。

[0064] 在可以为第一或第二实施方案的改性的第三优选实施方案中,多官能芳族胺 (a2-a) 也可用作组分 (a2) 的其它组分,即除第一或第二优选实施方案的胺外。

[0065] 在第三优选实施方案中,多官能脂族胺 (a2-a) 优选包含至少一个伯氨基,特别是

至少两个伯氨基。合适的多官能脂族胺可单独或以混合物使用。

[0066] 合适的多官能脂族胺是本身已知的且描述于国际公开 W0-2009/027310, 第 7 页第 28 行至第 11 页第 32 行中, 其详细引入本文供参考。

[0067] 特别优选的胺 (a2-a) 为多亚烷基多胺。就本发明而言, 多亚烷基多胺为包含至少 3 个氨基 (伯、仲或叔) 且具有至少 500g/mol 的重均分子量 (M_w) 的脂族胺。合适的多亚烷基多胺描述于 W0-2009/027310, 第 87 页第 23 行至第 11 页第 23 行中。

[0068] 作为多亚烷基多胺, 特别优选特别是聚乙烯亚胺。就本发明而言, 聚乙烯亚胺包括包含基团 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-$ 且包含至少 3 个氨基且具有至少 500g/mol 的重均分子量 (M_w) 的低聚物和均聚物和共聚物。然而, 优选的聚乙烯亚胺为基本由乙烯亚胺构成的那些, 特别是乙烯亚胺的均聚物。

[0069] 特别优选作为类型 (a2-a) 的胺的聚乙烯亚胺优选由选自如下的单元构成: 结构 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)$ 的末端乙烯亚胺单元、结构 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})-$ 的线性乙烯亚胺单元和结构 $\text{N}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-)_3$ 的支化乙烯亚胺单元。

[0070] 聚乙烯亚胺优选以无水形式使用, 其中表述无水意指通过 Karl Fischer 方法测定, 根据 DIN 53715 的水含量为 0-1.5 重量 %, 优选 0-1 重量 %, 特别优选 0-0.5 重量 %。

[0071] 聚乙烯亚胺优选为高度支化的。就本发明而言, 高度支化聚乙烯亚胺为具有 $-\text{NH}$ 基团且在其结构方面, 特别是在支化点之间的链段的长度和序列方面不均匀的未交联大分子。它们可以以类似于树枝状聚合物的方式, 但具有支链的不均匀链长而由中心分子构成。然而, 它们也可具有线性结构, 所述线性结构具有官能侧基或作为两个极端的组合具有分子的线性和支化部分。

[0072] 支化度 (DB) 定义为 $\text{DB} = (\text{T} + \text{Z}) / (\text{T} + \text{Z} + \text{L})$, 其中 T 为末端单体单元的数, Z 为支化单体单元的数且 L 为线性单体单元的数, 且通常以 % 表示。这些数通过 ^{13}C -NMR 谱作为伯 (得到 T)、叔 (得到 Z) 和仲 (得到 L) 氨基测定。关于支化度的定义, 还参见 H. Frey 等人, Acta Polym. 1997, 48, 30。

[0073] 第三优选实施方案中特别优选的高度支化聚乙烯亚胺的支化度 DB 为 40-100%, 优选 50-80%, 特别是 55-70%。

[0074] 合适的聚乙烯亚胺例如作为 **Lupasol[®]** 由 BASF 市购。

[0075] 具有 2-6 个, 特别是 2-4 个伯氨基和 400g/mol 至约 10000g/mol, 优选 800g/mol 至约 6000g/mol 的数均分子量且具有 40-100%, 优选 50-80%, 特别是 55-70% 的支化度 DB 的高度支化聚乙烯亚胺特别适用作胺 (a2-a)。

[0076] 组分 (a2) 的所有多官能胺的总重量, 因此合计为 100 重量 % 中, 通式 I 的类型 (a2-s) 胺的比例优选为 1-100 重量 %, 特别是 10-100 重量 %, 非常特别优选 30-100 重量 %。

[0077] 组分 (a2) 的所有多官能胺的总重量中多官能脂族胺 (a2-a) 的比例优选为 0-90 重量 %, 特别是 0-50 重量 %, 特别优选 0-20 重量 %。

[0078] 组分 (a2) 的所有多官能胺的总重量中, 不同于类型 (a2-s) 胺的多官能芳族胺 (a2-u) 的比例优选为 0-90 重量 %, 特别是 0-80 重量 %, 特别优选 0-60 重量 %。

[0079] 多亚烷基多胺作为多官能脂族胺 (a2-a) 的使用与胺 (a2-s) 组合导致具有特别高的机械稳定性以及高孔隙率、高孔体积和低密度的多孔材料。

[0080] 因此, 在特别优选的实施方案中, 组分 (a2) 包含总计 50-99.5 重量 % 的通式 I 多

官能芳族胺 (a2-s) 和任选与其不同的芳族胺 (a2-u), 以及 0.5-50 重量 % 多官能脂族胺 (a2-a), 其中所有多官能胺的重量 % 之和为 100 重量 %。在非常特别优选的实施方案中, 组分 (a2) 包含 80-99.5 重量 % 通式 I 多官能芳族胺 (a2-s) 和 0.5-20 重量 % 多官能脂族胺 (a2-a)。

[0081] 制备多孔材料的方法

[0082] 制备本发明多孔材料的优选方法包括如下步骤:

[0083] (a) 在溶剂 (C) 中提供组分 (a1) 和组分 (a2),

[0084] (b) 使组分 (a1) 和 (a2) 在溶剂 (C) 的存在下反应形成凝胶, 和

[0085] (c) 将前述步骤中所得凝胶干燥。

[0086] 在步骤 (a) 中, 将组分 (a1) 和 (a2) 优选首先彼此分开地供入, 特别是彼此分开地预溶于溶剂 (C) 中。

[0087] 在优选实施方案中, 将组分 (a1) 供入第一容器中并将组分 (a2) 在组分供入第二容器中, 每种情况下供入溶剂 (C) 中, 最后在步骤 (b) 开始时结合。

[0088] 制备本发明多孔材料的优选方法包括如下步骤:

[0089] (a-1) 每种情况下在溶剂 (C) 中提供组分 (a1) 以及与其分开的组分 (a2),

[0090] (a-2) 通过将步骤 (a-1) 中提供的组分结合而提供包含在溶剂 (C) 中的组分 (a1) 和 (a2) 的凝胶前体 (A),

[0091] (b) 使凝胶前体 (A) 在溶剂 (C) 的存在下反应形成凝胶, 和

[0092] (c) 将前述步骤中所得凝胶干燥。

[0093] 下面更详细地描述步骤 (a)-(c) 的优选实施方案。

[0094] 步骤 (a)

[0095] 根据本发明, 每种情况下在溶剂 (C) 提供组分 (a1) 和组分 (a2) 在步骤 (a) 中进行。凝胶前体 (A) 通过将组分 (a1) 和 (a2) 混合而得到。凝胶前体 (A) 因此包含同样上述比例的上述单体结构单元 (a1) 和 (a2)。

[0096] 组分 (a1) 的 NCO 基团与组分 (a2) 的氨基的使用比 (当量比) 优选为 1.01:1-1.5:1。组分 (a1) 的 NCO 基团与组分 (a2) 的氨基的当量比特别优选为 1.1:1-1.4:1, 特别是 1.1:1-1.3:1。过量的 NCO 基团导致除去溶剂时多孔材料, 特别是干凝胶的较低收缩。

[0097] 单体结构单元 (a1) 和 (a2) 以单体形式存在于凝胶前体 (A) 中或预先通过异氰酸酯和氨基的部分或非等摩尔反应而转化成预聚物, 如果合适的话, 其与其它单体结构单元 (a1) 和 (a2) 反应, 形成凝胶前体 (A)。凝胶前体 (A) 因此是可胶凝的, 即它可通过在步骤 (b) 中交联而转化成凝胶, 即交联聚合物。它们以聚合形式存在于其中的多孔材料中组分 (a1) 和 (a2) 的比例相当于它们以仍未反应形式存在于其中的凝胶前体 (A) 中组分 (a1) 和 (a2) 的比例。

[0098] 所用组分 (a1) 的粘度可在宽范围内变化。本发明方法的步骤 (a) 所用组分 (a1) 优选具有 100-3000mPa. s, 特别优选 200-2500mPa. s 的粘度。

[0099] 因此, 包含在液体稀释剂中的凝胶前体 (A) 的混合物在本发明方法的步骤 (a) 中提供。就本发明而言, 术语溶剂 (C) 包含液体稀释剂, 即更窄意义上的溶剂以及分散介质。混合物特别可以为真溶液、胶体溶液或分散体, 例如乳液或悬浮液。混合物优选为真溶液。

溶剂 (C) 为在步骤 (a) 的条件下为液体的化合物, 优选有机溶剂。

[0100] 溶剂 (C) 原则上可以为有机化合物或多种化合物的混合物且在步骤 (a) 中提供混合物的温度和压力条件 (简称溶解条件) 下为液体。选择溶剂 (C) 的组成使得它能溶解或分散, 优选溶解有机凝胶前体。优选的溶剂 (C) 为对有机凝胶前体 (A) 而言为溶剂的那些, 即在反应条件下完全溶解有机凝胶前体 (A) 的那些。

[0101] 来自步骤 (b) 的反应产物为凝胶, 即已被溶剂 (C) 溶胀的粘弹性化学骨架。对步骤 (b) 中形成的网络而言为好溶胀剂的溶剂 (C) 一般导致具有细孔和小平均孔径的网络, 而对步骤 (b) 中形成的网络而言为差溶胀剂的溶剂 (C) 一般导致具有大平均孔径的粗孔网络。

[0102] 溶剂 (C) 选择因此影响所需孔径大小分布和所需孔隙率。另外, 一般选择溶剂 (C) 使得在本发明方法的步骤 (b) 期间或以后很大程度上不发生由于沉淀反应产物的形成而导致的沉淀或絮凝。

[0103] 能够选择合适的溶剂 (C) 时, 沉淀反应产物的比例基于混合物的总重量通常小于 1 重量 %。具体溶剂 (C) 中形成的沉淀产物的量可通过在胶凝点以前将反应混合物通过合适的过滤器过滤而重量分析测定。

[0104] 可能的溶剂 (C) 为现有技术已知用于异氰酸酯基聚合物的溶剂。优选的溶剂为组分 (a1) 和 (a2) 的溶剂, 即在反应条件下基本完全溶解组分 (a1) 和 (a2) 的组分使得步骤 (a) 中提供的包含溶剂 (C) 的整个混合物中有机凝胶前体 (A) 的含量优选为至少 5 重量 %。溶剂 (C) 优选满足, 即对组分 (a1) 呈非反应性。

[0105] 可能的溶剂 (C) 例如为酮、醛、链烷酸烷基酯、酰胺如甲酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮、亚砷如二甲亚砷、脂族和脂环族卤代烃、卤化芳族化合物和含氟醚。两种或更多种上述化合物的混合物同样是可能的。

[0106] 此外, 缩醛, 特别是二乙氧基甲烷、二甲氧基甲烷和 1,3- 二氧戊环可作为溶剂 (C)。

[0107] 二烷基醚和环醚同样适用作溶剂 (C)。优选的二烷基醚特别是具有 2-6 个碳原子的那些, 特别是甲基乙基醚、二乙醚、甲基丙基醚、甲基异丙基醚、丙基乙基醚、乙基异丙基醚、二丙醚、丙基异丙基醚、二异丙醚、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。优选的环醚特别是四氢呋喃、二噁烷和四氢吡喃。

[0108] 醛和 / 或酮特别优选作为溶剂 (C)。适用作溶剂 (C) 的醛或酮特别是对应通式 $R^2-(CO)-R^1$ 的那些, 其中 R^1 和 R^2 各自为氢或具有 1、2、3 或 4 个碳原子的烷基。合适的醛或酮特别是乙醛、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、巴豆醛、糠醛、丙烯醛二聚物、甲基丙烯醛二聚物、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、甲基异丁基酮、二乙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基正丁基酮、乙基异丙基酮、2- 乙酰基呋喃、2- 甲氧基 -4- 甲基 -2- 戊酮、环己酮和苯乙酮。上述醛和酮也可以以混合物的形式使用。具有每取代基具有至多 3 个碳原子的烷基的酮和醛优选作为溶剂 (C)。特别优选丙酮。

[0109] 在许多情况下, 特别合适的溶剂 (C) 通过使用混合物形式的两种或更多种选自上述溶剂的完全溶混性化合物得到。

[0110] 如果多官能脂族胺 (a2-a) 用在组分 (a2) 的组分, 则有利地在步骤 (b) 开始时使

用保护形式的脂族胺的伯氨基使得伯氨基基本不以游离形式作为 -NH_2 存在。脂族胺的保护伯氨基具有对异氰酸酯降低的反应性。脂族胺的伯氨基特别优选以酮亚胺和 / 或醛亚胺的形式存在于步骤 (b) 中。这种醛亚胺和 / 或酮亚胺优选通过预先将胺 (a2-a) 溶于一种上述醛和 / 或酮中以形成相应的醛亚胺和 / 或酮亚胺而制备。

[0111] 合适的方法本身是本领域技术人员已知的并描述于 W0-2009/027310, 第 12 页 24 行至第 15 页第 10 行, 和第 18 页第 23 行至第 19 页 13 行中。

[0112] 为由步骤 (b) 中的反应得到在步骤 (c) 的干燥期间不收缩的足够稳定的凝胶, 本发明方法的步骤 (a) 中提供的整个混合物中凝胶前体 (A) 的比例一般必须不小于 5 重量 %。本发明方法的步骤 (a) 中提供的包含溶剂 (C) 的整个混合物中凝胶前体 (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 %。

[0113] 另一方面, 提供的混合物中凝胶前体 (A) 的浓度必须不太高, 因为否则不能得到具有有利性能的多孔材料。一般而言, 本发明方法的步骤 (a) 中提供的整个混合物中凝胶前体 (A) 的比例为不大于 40 重量 %。本发明方法的步骤 (a) 中提供的包含溶剂 (C) 的整个混合物中凝胶前体 (A) 的比例优选为不大于 35 重量 %, 特别优选不大于 25 重量 %, 特别是不大于 20 重量 %。

[0114] 步骤 (a) 中提供的混合物还可包含本领域技术人员已知的常规助剂作为其它组分。可例如提到表面活性物质, 阻燃剂, 成核剂, 氧化稳定剂, 润滑剂和脱模剂, 染料和颜料, 例如对水解、光、热或变色的稳定剂, 无机和 / 或有机填料, 增强材料和杀生物剂。

[0115] 关于上述助剂和添加剂的其它详情可在专业文献, 例如 *Plastics Additive Handbook*, 第 5 版, H. Zweifel 编辑, Hanser Publishers, Munich, 2001 中找到。

[0116] 在本发明方法的步骤 (a) 中提供混合物可以以常规方式进行。优选使用搅拌器或用于该目的其它混合设备以实现良好混合。其它混合条件通常是不关键的; 例如混合可在 0-100°C 和 0.1-10 巴 (绝对) 下, 特别是例如在室温和大气压力下进行。

[0117] 步骤 (a) 中提供的混合物也可称为溶胶。就本发明而言, 术语溶胶指其中有机凝胶前体 (A) 以非常细碎的形式分散于作为分散介质的溶剂中的胶体溶液或有机凝胶前体 (A) 在溶剂中的真溶液。

[0118] 步骤 (b)

[0119] 根据本发明, 组分 (a1) 和 (a2) 在溶剂 (C) 的存在下反应形成凝胶在步骤 (b) 中进行。因此, 在本发明方法的步骤 (b) 中, 有机凝胶前体 (A) 在胶凝反应中转化成凝胶。胶凝反应为加聚反应, 特别是异氰酸酯基团和氨基的加聚。

[0120] 就本发明而言, 凝胶为基于聚合物的交联体系, 其与液体接触存在 (称为 Solvogel 或 Lyogel, 或在水作为液体的情况下称为 Aquagel 或 Hydrogel)。此处聚合物相形成连续的三维网络。

[0121] 在本发明方法的步骤 (b) 中, 凝胶通常通过使其静止, 例如通过简单地使混合物存在于其中的容器、反应容器或反应器 (下文称为胶凝设备) 静止而形成。在胶凝 (凝胶形成) 期间, 优选不搅拌或混合混合物, 因为这可能妨碍凝胶的形成。已发现有利的是在胶凝期间覆盖混合物或关闭胶凝设备。

[0122] 胶凝本身是本领域技术人员已知的并例如描述于 W0-2009/027310, 第 21 页第 19 行至第 23 页第 13 行中。

[0123] 步骤 (c)

[0124] 根据本发明,在步骤 (c) 中将前述步骤中得到的凝胶干燥。

[0125] 原则上,在超临界条件下干燥是可能的,优选在将溶剂用 CO_2 或适于超临界干燥的目的的其它溶剂置换以后。这种干燥本身是本领域技术人员已知的。超临界条件指待除去的液相以超临界状态存在时的温度和压力。这能使除去溶剂时凝胶体的收缩最小化。

[0126] 然而,鉴于本方法的简化,优选通过在凝胶中所含液体的临界温度和临界压力以下的温度和压力下将凝胶中所含液体转化成气态而将所得凝胶干燥。

[0127] 所得凝胶的干燥优选通过在溶剂 (C) 的临界温度和临界压力以下的温度和压力下将溶剂 (C) 转化成气态而进行。因此,干燥优选通过除去存在于反应中而没有预先被其它溶剂置换的溶剂 (C) 而进行。

[0128] 合适的方法同样是本领域技术人员已知的且描述于 WO-2009/027310,第 26 页第 22 行至第 28 页第 36 行中。

[0129] 多孔材料的性能和用途

[0130] 就本发明而言,干凝胶优选作为多孔材料,即本发明多孔材料优选为干凝胶。

[0131] 就本发明而言,干凝胶为具有至少 70 体积 % 的孔隙率和不大于 $50\text{ }\mu\text{m}$ 的体积平均孔径且通过溶胶-凝胶方法制备的多孔材料,其中液相已通过液相的临界温度以下和临界压力以下(“亚临界条件”)干燥而从凝胶中除去。

[0132] 平均孔径通过根据 DIN 66133 的压汞测量测定,且就本发明而言,基本为体积加权平均值。根据 DIN 66133 的压汞测量为孔隙率方法并在孔隙率测定仪中进行。此处,将汞压入多孔材料的试样中。小孔比大孔需要更高的压力以被汞填充,孔径大小分布和体积加权平均孔径可由相应的压力/体积图测定。

[0133] 多孔材料的体积加权平均孔径优选为不大于 $5\text{ }\mu\text{m}$ 。多孔材料的体积加权平均孔径特别优选为不大于 $4\text{ }\mu\text{m}$,非常特别优选不大于 $3\text{ }\mu\text{m}$,特别是不大于 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0134] 尽管从低导热率来看,高孔隙率下非常小的孔径大小是理想的,但由于制备方法和为了得到足够机械稳定的多孔材料,存在体积加权平均孔径的实际下限。一般而言,体积加权平均孔径为至少 200nm,优选至少 400nm。在许多情况下,体积加权平均孔径为至少 500nm,特别是至少 $1\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0135] 本发明多孔材料优选具有至少 70 体积 %,特别是 70-99 体积 %,特别优选至少 80 体积 %,非常特别优选至少 85 体积 %,特别是 85-95 体积 % 的孔隙率。以体积 % 表示的孔隙率意指所述比例的多孔材料总体积由孔组成。尽管从最小导热率来看,非常高的孔隙率通常是理想的,但由于多孔材料的机械性能和加工性,对孔隙率施加上限。

[0136] 根据本发明,组分 (a1) 和 (a2) 以反应后(聚合)形式存在于多孔材料中。由于根据本发明的组成,单体结构单元 (a1) 和 (a2) 主要借助脲键结合于多孔材料中。多孔材料中另一类可能的键为通过单体结构单元 (a1) 的异氰酸酯基团三聚形成的异氰脲酸酯键。如果多孔材料包含其它组分,则其它键,例如通过异氰酸酯基团与醇或酚反应形成的氨基甲酸酯基团是可能的。

[0137] 优选多孔材料中至少 50 摩尔 % 的组分 (a1) 和 (a2) 借助脲基团 $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 键合。更优选多孔材料中 50-100 摩尔 % 的组分 (a1)-(a3) 借助脲基团键合,特别是 60-100 摩尔 %,非常特别优选 70-100 摩尔 %,特别是 80-100 摩尔 %,例如 90-100 摩尔 %。

[0138] 至 100 摩尔 % 的余量作为其它键,特别是作为异氰脲酸酯键存在。然而,其它键也可以以本领域技术人员已知的异氰酸酯聚合物的其它键的形式存在。可例如提到酯、脲、缩二脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、异氰脲酸酯、脲二酮和 / 或氨基甲酸酯基团。

[0139] 多孔材料中单体结构单元的键的摩尔 % 的测定通过固态或溶胀态中的 NMR (核磁共振) 光谱进行。合适的测定方法是本领域技术人员已知的。

[0140] 可通过本发明方法得到的有机多孔材料的密度通常为 20-600g/l, 优选 50-500g/l, 特别优选 100-300g/l。

[0141] 本发明方法得到内聚多孔材料且不仅是聚合物粉末或聚合物颗粒。所得多孔材料的三维形状由凝胶的形状决定,凝胶的形状又由胶凝设备的形状决定。因此,例如圆柱形胶凝容器通常得到近似圆柱形凝胶,然后将其干燥以得到圆柱形的多孔材料。

[0142] 本发明多孔材料和可通过本发明方法得到的多孔材料具有低导热率、高孔隙率和低密度以及高机械稳定性。多孔材料还具有小平均孔径大小。上述性能的组合使多孔材料用作热绝缘领域中的绝缘材料,特别是用于优选非常低厚度的真空板的真空领域中的应用,例如制冷设备或建筑物中。优选用于真空绝缘板,特别是作为真空绝缘板的芯材料。另外,优选使用本发明多孔材料作为绝缘材料。

[0143] 另外,本发明多孔材料的低导热率使得在 1-100 毫巴,特别是 10-100 毫巴的压力下使用是可能的。本发明多孔材料的性能特征特别开辟了其中需要长寿命真空板且板还在约 2 毫巴 / 年的压力提高下,例如在 100 毫巴的压力下甚至在许多年以后还具有低导热率的应用。本发明多孔材料和可通过本发明方法得到的多孔材料具有有利的热性能以及有利的材料性能如简单的加工性和高机械稳定性,例如低脆性。

实施例

[0144] 以 ml/g 表示的试样的孔体积和材料的平均孔径大小的测定通过根据 DIN 66133 (1993) 的水银孔隙率法在室温下进行。就本发明而言,平均孔径大小为平均孔径。体积加权平均孔径的测定由根据上述标准测定的孔径分布算术地进行。

[0145] 以单位体积 % 表示的孔隙率根据式 $P = (V_i / (V_i + V_s)) * 100$ 体积 % 计算,其中 P 为孔隙率, V_i 为以 ml/g 表示的根据 DIN 66133 的 Hg 侵入体积且 V_s 为以 ml/g 表示的试样的比容。

[0146] 以 g/ml 单位表示的多孔材料的密度 ρ 根据式 $\rho = 1 / (V_i + V_s)$ 计算。作为比容,使用值 $1/V_s = 1.38 \text{ g/ml}$ 。该值可通过 He 比重法测定。

[0147] 使用以下化合物:

[0148] a1-1: 根据 ASTM D-5155-96A 的 NCO 含量为 30.9g/100g、官能度为 3 左右且根据 DIN 53018 在 25°C 下粘度为 2100mPa.s 的低聚 MDI (**Lupranat**[®] M200)。

[0149] a1-2: 根据 ASTM D-5155-96A 的 NCO 含量为 31.5g/100g、官能度为 2.8-2.9 且根据 DIN 53018 在 25°C 下粘度为 550mPa.s 的低聚 MDI (**Lupranat**[®] M50)。

[0150] a2-1: 四乙基 -4,4' - 二氨基二苯基甲烷

[0151] a2-2: 四异丙基 -4,4' - 二氨基二苯基甲烷

[0152] a2-3: 3,3' - 二异丙基 -5,5' - 二甲基 -4,4' - 二氨基二苯基甲烷

[0153] a2-4 :4, 4' - 二氨基二苯基甲烷

[0154] 实施例 1

[0155] 在 20℃下在玻璃烧杯中将 1.6g 化合物 a1-1 在搅拌下溶于 10.5g 丙酮中。在第二个玻璃烧杯中将 1.6g 四乙基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷 (a2-1) 溶于 11g 丙酮中。将来自步骤 (a) 的两种溶液混合。这得到清澈的低粘度混合物。使混合物在室温下静止 24 小时以进行固化。随后将凝胶从玻璃烧杯中取出并将液体 (丙酮) 通过在 20℃下干燥 7 天而除去。

[0156] 所得材料具有 4 μm 的平均孔径。孔隙率为 89 体积 %, 相应密度为 135g/l。

[0157] 实施例 2

[0158] 在 20℃下在玻璃烧杯中将 1.6g 化合物 a1-2 在搅拌下溶于 10.5g 丙酮中。在第二个玻璃烧杯中将 1.6g 3, 3' - 二异丙基 -5, 5' - 二甲基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷 (a2-3) 溶于 11g 丙酮中。将来自步骤 (a) 的两种溶液混合。这得到清澈的低粘度混合物。使混合物在室温下静止 24 小时以进行固化。随后将凝胶从玻璃烧杯中取出并将液体 (丙酮) 通过在 20℃下干燥 7 天而除去。

[0159] 所得材料具有 5.6ml/g 的孔体积和 3 μm 的平均孔径。孔隙率为 89 体积 %, 相应密度为 155g/l。

[0160] 实施例 3

[0161] 在 20℃下在玻璃烧杯中将 1.4g 化合物 a1-1 在搅拌下溶于 10.5g 丙酮中。在第二个玻璃烧杯中将 1.7g 四异丙基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷 (a2-2) 溶于 11g 丙酮中。将来自步骤 (a) 的两种溶液混合。这得到清澈的低粘度混合物。使混合物在室温下静止 24 小时以进行固化。随后将凝胶从玻璃烧杯中取出并将液体 (丙酮) 通过在 20℃下干燥 7 天而除去。

[0162] 所得材料具有 6.3ml/g 的孔体积和 2 μm 的平均孔径。孔隙率为 85 体积 %, 相应密度为 143g/l。

[0163] 实施例 4

[0164] 在 20℃下在玻璃烧杯中将 1.4g 化合物 a1-2 在搅拌下溶于 10.5g 丙酮中。在第二个玻璃烧杯中将 1.7g 四异丙基 -4, 4' - 二氨基二苯基甲烷 (a2-2) 溶于 11g 丙酮中。将来自步骤 (a) 的两种溶液混合。这得到清澈的低粘度混合物。使混合物在室温下静止 24 小时以进行固化。随后将凝胶从玻璃烧杯中取出并将液体 (丙酮) 通过在 20℃下干燥 7 天而除去。

[0165] 所得材料具有 5.5ml/g 的孔体积和 1.5 μm 的平均孔径。孔隙率为 85 体积 %, 相应密度为 160g/l。

[0166] 实施例 5C

[0167] 在 20℃下在玻璃烧杯中将 1.9g 化合物 a1-1 在搅拌下溶于 10.5g 丙酮中。在第二个玻璃烧杯中将 1.3g 4, 4' - 二氨基二苯基甲烷 (a2-4) 溶于 11g 丙酮中。将来自步骤 (a) 的两种溶液混合。这得到清澈的低粘度混合物。使混合物在室温下静止 24 小时以进行固化。随后将凝胶从玻璃烧杯中取出并将液体 (丙酮) 通过在 20℃下干燥 7 天而除去。

[0168] 所得材料具有 5.1ml/g 的孔体积和 2.9 μm 的平均孔径。孔隙率为 87 体积 %, 相应密度为 170g/l。

[0169] 实施例 6C

[0170] 在 20℃下在玻璃烧杯中将 2g 化合物 a1-2 在搅拌下溶于 10.5g 丙酮中。在第二个玻璃烧杯中将 1.3g 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (a2-4) 溶于 11g 丙酮中。将来自步骤 (a) 的两种溶液混合。这得到清澈的低粘度混合物。使混合物在室温下静止 24 小时以进行固化。随后将凝胶从玻璃烧杯中取出并将液体 (丙酮) 通过在 20℃下干燥 7 天而除去。

[0171] 所得材料具有 3.1ml/g 的孔体积和 1.5 μm 的平均孔径。孔隙率为 81 体积%, 相应密度为 260g/l。

[0172] 本发明取代多官能芳族胺的使用导致特别具有在可比孔隙率下降低密度的多孔材料。