



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103403074 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280010480. 9

C08G 18/32(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 02. 20

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11155833. 4 2011. 02. 24 EP

WO 2011/000771 A2, 2011. 01. 06,

CN 1127513 A, 1996. 07. 24,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 26

审查员 关跃

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/052875 2012. 02. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/113759 DE 2012. 08. 30

(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·弗力可 M·埃尔宾

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08J 9/28(2006. 01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

制备粉末状多孔材料的方法

(57) 摘要

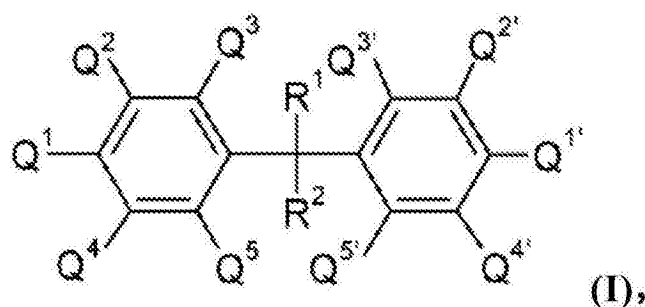
本发明涉及一种制备粉末状有机多孔材料的方法,包括(i)提供有机干凝胶或有机气凝胶,然后(ii)粉碎步骤(i)中提供的材料。本发明还涉及可由此得到的粉末状有机多孔材料、涉及包含该粉末状有机多孔材料的绝热材料、涉及包含该绝热材料的建筑材料和真空绝热板,以及涉及该粉末状有机多孔材料该绝热材料用于绝热的用途。

1. 一种制备粉末状有机多孔材料的方法,包括 (i) 提供有机干凝胶或有机气凝胶,然后 (ii) 粉碎步骤 (i) 中提供的材料,其中,步骤 (i) 中提供的有机多孔材料是以包括以下步骤的方法获得:

(a) 将至少一种多官能异氰酸酯 (a1) 与至少一种多官能芳族胺 (a2) 在溶剂中任选地在作为组分 (a3) 的水的存在下和任选地在至少一种催化剂 (a4) 存在下反应;

(b) 除去溶剂以得到气凝胶或干凝胶,

其中所述至少一种多官能芳族胺具有通式 I 的结构,



其中, $R^1$ 和 $R^2$ 可以相同或不同且各自独立地选自氢和具有1至6个碳原子的直链或支链烷基,且其中所有取代基 $Q^1$ 至 $Q^5$ 和 $Q^{1'}$ 至 $Q^{5'}$ 为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链烷基,其中烷基可以带其他官能团,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,并且 $Q^2$ 、 $Q^4$ 、 $Q^{2'}$ 和 $Q^{4'}$ 以如下方式选择使得通式 I 的化合物在至少一个键合于芳环的伯氨基的 $\alpha$ 位上具有至少一个具有1至12个碳原子的直链或支链烷基,所述烷基可以带有其他官能团。

2. 根据权利要求1的方法,其中,所述有机气凝胶或干凝胶以凝胶体的形式提供。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述步骤 (i) 中提供的有机干凝胶或气凝胶的体积加权平均孔径为50至3000纳米。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中,粉碎通过在磨碎机中研磨进行。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中,步骤 (ii) 中所获得的材料的数量加权平均粒径为50至2000微米。

6. 根据权利要求1或2的方法,其中,组分 (a1) 包括低聚二苯甲烷二异氰酸酯且官能度为至少2.4。

7. 根据权利要求1或2的方法,其中,组分 (a2) 包括至少一种如下的化合物:4,4'-二氨基二苯甲烷、2,4'-二氨基二苯甲烷、2,2'-二氨基二苯甲烷和低聚二氨基二苯甲烷。

8. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述反应在催化剂的存在下进行。

9. 根据权利要求1或2的方法,其中,所述反应在水 (a3) 存在下和任选地在催化剂 (a4) 存在下进行。

10. 根据权利要求1或2的方法,其中,步骤 (a) 中组分 (a1) 与作为组分 (a2) 的多官能芳族胺的反应在无水 (a3) 条件下进行。

11. 可由权利要求1至10中任一项的方法得到的粉末状有机多孔材料。

12. 包含权利要求11的粉末状有机多孔材料的绝热材料。

13. 权利要求12的绝热材料,包含石墨或炭黑。

14. 权利要求 12 的绝热材料, 包含炭黑。
15. 包含权利要求 12 的绝热材料的建筑材料。
16. 包含权利要求 12 的绝热材料的真空绝热板。
17. 权利要求 11 的粉末状有机多孔材料和权利要求 12 的绝热材料用于绝热的用途。

## 制备粉末状多孔材料的方法

[0001] 本发明涉及一种制备粉末状有机多孔材料的方法,包括(i)提供基于聚脲和/或聚异氰酸酯的有机干凝胶或有机气凝胶,然后(ii)粉碎步骤(i)中提供的材料。

[0002] 本发明还涉及可由此获得的粉末状有机多孔材料、涉及包含该粉末状有机多孔材料的绝热材料、涉及包含该绝热材料的建筑材料和真空绝热板,以及涉及该粉末状有机多孔材料的用途或该绝热材料用于绝热的用途。

[0003] 节能用绝热非常重要。在能源成本增加的背景下和CO<sub>2</sub>排放减少的追求下,以及未来对绝热和隔冷需求的增加下,绝热变得越来越重要。这些对优化绝热的不断增长的需求包括建筑物(新建筑物和已有建筑物)和移动、物流和固定领域中的隔冷。

[0004] 建筑材料(如钢、混凝土、砖和玻璃)以及天然石料是相对良好的热导体,因此,在寒冷天气,由这些材料建成的建筑物外墙迅速从建筑物内向建筑物外释放热量。

[0005] 因此,开发目的在于,首先通过增加这些建筑材料(例如,混凝土和砖)的孔隙度以改善绝缘性能,其次在外墙加衬上绝热材料。但是,目前为止市面上使用的这类体系的绝热性能仍需改善。

[0006] 非常好的绝缘作用是称作真空绝热板(简称VIP)的一个特征。由于真空绝热板的导热系数为约0.004至0.008W/mK(根据芯材料和减压),其绝热作用比常规绝热体系好8至25倍。因此,其能够在具有优异隔热性能的同时减少建筑材料用量,其既可以用在建筑领域也可以用于家用电器、制冷和物流领域。

[0007] 基于多孔绝热材料、聚氨酯泡沫板和压制纤维作为芯材料与复合箔(例如,铝复合箔或所谓的金属化箔)的真空绝热板是公知常识并已被充分地描述。

[0008] 然而,该VIP技术具有一些严重的缺陷。当这些真空板因损坏而泄真空时,这意味着其不再具有非常好的绝热性能。因而绝缘作用仅相当于所使用的芯材料的绝缘作用。寿命通过周围的气体通过屏障或壳进入真空板内扩散而受限。现有真空绝热板的另一缺陷在于,缺少在中压下和在约100克/升的低密度下低导热性的结合。

[0009] 因此,需要发现即使在高于真空范围的压力下且尤其是在标准压力下具有有利的导热性并同时具有低密度的材料。

[0010] 多孔材料(例如聚合物泡沫),具有的孔径在几微米或更小范围和具有至少70%的高孔隙率,基于理论考虑是特别好的绝热体。

[0011] 这些具有小平均孔径的多孔材料可以作为,例如有机干凝胶存在。在文献中,并不总是统一使用术语“干凝胶”。一般而言,干凝胶应理解为意指由溶胶-凝胶法制备的多孔材料,其液相已通过低于液相的临界温度和临界压力(“亚临界条件”)下干燥而被除去。相比之下,当从凝胶中除去液相是在超临界条件下进行时,一般是指气凝胶。

[0012] 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,然后该溶胶通过交联反应胶凝得到凝胶。为了从凝胶获得多孔材料,例如干凝胶,应除去液体。这一步骤在下文中简指干燥。

[0013] 干凝胶或气凝胶形式的有机多孔材料对本领域技术人员而言为本身已知的。

[0014] WO-2008/138978公开了包含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的干凝胶,其体积加权平均孔径为至多 5 微米。

[0015] 在现有技术中,有机气凝胶和干凝胶几乎仅作为凝胶体而获得。该凝胶体为粘结结构且不适于许多应用。例如,几乎不可能用凝胶体填充孔洞。由于所用的溶剂,同样不选择在孔洞中进行原位制备。

[0016] 有机气凝胶和干凝胶通常是脆的,这在作为凝胶体的进一步用途中是缺点。另一方面,生产成本低廉、配方物和性能的各种可调性以及良好的绝热性能支撑着这些材料。有机材料的一个显著优势在于低密度。

[0017] 将脆性多孔材料进一步加工以得到便于加工的具有良好绝热性的多孔材料的可能性因此成为绝热领域技术人员的工具的主要扩展部分。由于脆性,可以特别有效地对有机气凝胶和干凝胶进行粉碎或研磨。这确保了磨碎步骤的高通量。

[0018] 在随后的应用中,聚合材料的自由流动和低密度——在层中和在压实状态中——是非常大的优势。

[0019] 用于绝缘应用(例如吹入绝缘(blow-in insulation))的粉末层,对本领域技术人员同样已知。然而,迄今为止,还不能将泡沫形式的有机材料加工成粉末状和/或层状,同时不对潜在的多孔材料的有利的绝热性能产生不利影响。就已知的有机多孔材料而言,粉碎后孔结构被完全破坏。

[0020] 同样就已知的无机多孔材料而言,不能充分自由地选择粒径,这限制了可用性。例如,作为多孔材料的热解法二氧化硅通常以细粉尘的形式获得,以致对于许多应用需要压实和/或粘合剂接合。

[0021] 因此,本发明的一个目的在于避免上述缺点。更具体而言,提供仅在较小程度上(如有的话)具有上述缺点的多孔有机材料。同时,该多孔材料在减压下具有有利的导热性。此外,该多孔材料在高于真空范围的压力下——尤其是在约 1 毫巴至约 100 毫巴的压力范围内——还具有低导热性。该材料可以简单的方法引入孔洞中并具有低密度。该材料可以不同的粒径制备。

[0022] 因此,现已发现本发明的方法和由此获得的多孔材料。

[0023] 从权利要求和说明书中可以推出优选的实施方案。优选实施方案的结合未超出本发明的范围。

[0024] 本发明用于制备粉末状有机多孔材料的方法包括(i)提供有机干凝胶或有机气凝胶和然后(ii)粉碎步骤(i)中提供的材料,其中,步骤(i)中提供的有机多孔材料是基于聚脲和/或聚异氰脲酸酯。

[0025] 术语“粉末状”与粒状材料类似地使用并包含可流动的和/或自由流动的材料。粉末状材料因而不同于粘结材料,例如凝胶体。粉末状材料尤其包含数量加权平均粒径为至多 5 毫米——优选地为至多 2 毫米——的材料。由于制备的因素,数量加权平均粒径为,例如至少 50 微米,尤其是至少 100 微米。

[0026] 在本发明的上下文中,干凝胶应理解为是指孔隙率为至少 70 体积%且体积加权平均孔径为至多 50 微米的多孔材料,其通过溶胶-凝胶法制备,液相已经通过在低于液相的临界温度和低于液相的临界压力下(“亚临界条件”)干燥而从凝胶中除去。

[0027] 相应地,在本发明的上下文中,气凝胶应理解为是指孔隙率为至少 70 体积%且体积加权平均孔径为至多 50 微米的多孔材料,其通过溶胶-凝胶法制备,液相已经在高于液

相的临界温度和高于液相的临界压力下（“超临界条件”）干燥而从凝胶中除去。

[0028] 平均孔径通过 DIN 66133 的汞压入测量法测定，且在本发明的上下文中，其总是为体积加权平均值。DIN 66133 的汞压入测量法为孔隙度测定法 (porosimetry method) 且在孔隙率计中进行。该方法包括将汞注入多孔材料样品。用汞填充小孔所需要的压力高于大孔，且对应的压力 / 体积图可以用于确定孔径分布和体积加权平均孔径。

[0029] 多孔材料的体积加权平均孔径优选地为至多 4 微米。多孔材料的体积加权平均孔径更优选地为至多 3 微米，甚至更优选为至多 2 微米且尤其为至多 1 微米。

[0030] 就低导热率而言，最小的孔径加上高孔隙率是需要的。但是，由于制备的因素，体积加权平均孔径有一个实际的下限值。一般而言，体积加权平均孔径为至少 100 纳米，优选地为至少 150 纳米。在许多情况下，体积加权平均孔径为至少 200 纳米，尤其是至少 300 纳米。

[0031] 步骤 (i)

[0032] 根据本发明，在步骤 (i) 中，提供了基于聚脲和 / 或聚异氰脲酸酯的有机干凝胶或有机气凝胶。在下文中描述了本发明上下文中优选的有机干凝胶和气凝胶。

[0033] “基于聚脲”意为在有机干凝胶或气凝胶中，至少 50 摩尔%、优选至少 70 摩尔%、尤其是至少 90 摩尔%的单体单元的键是以脲键存在的。“基于聚异氰脲酸酯”意为在有机干凝胶或气凝胶中，至少 50 摩尔%、优选至少 70 摩尔%、尤其是至少 90 摩尔%的单体单元的键是以异氰脲酸酯键存在的。“基于聚脲和 / 或聚异氰脲酸酯”意为在有机干凝胶或气凝胶中，至少 50 摩尔%、优选至少 70 摩尔%、尤其是至少 90 摩尔%的单体单元的键是以脲键和 / 或异氰脲酸酯键存在的。

[0034] 在一个优选的实施方案中，有机气凝胶或干凝胶在步骤 (i) 中以凝胶体的形式提供，然后在步骤 (ii) 中粉碎。

[0035] 优选地，步骤 (i) 中提供的有机多孔材料以包括以下步骤的方法获得：

[0036] (a) 使至少一种多官能异氰酸酯 (a1) 与至少一种多官能芳族胺 (a2) 在溶剂中任选地在作为组分 (a3) 的水的存在下和任选地在至少一种催化剂 (a4) 存在下反应；

[0037] (b) 除去溶剂以得到气凝胶或干凝胶。

[0038] 步骤 (a) 中优选使用的组分 (a1) 至 (a4) 及其比例将在下文中阐明。

[0039] 多官能的异氰酸酯 (a1) 在下文中统称为组分 (a1)。相应地，多官能的芳族胺 (a2) 在下文中统称为组分 (a2)。对本领域技术人员显而易见的是，提及的单体组分在多孔材料中以转化的形式存在。

[0040] 化合物的官能度在本发明的上下文中应理解是指每个分子的反应性基团的数目。就单体组分 (a1) 而言，官能度为每个分子的异氰酸酯基团的数目。就单体组分 (a2) 的氨基而言，官能度是指每个分子的反应性氨基的数目。多官能化合物的官能度至少为 2。

[0041] 如果将具有不同官能度的化合物的混合物用作组分 (a1) 或 (a2)，每种情况由单独化合物的数量加权平均官能度计算组分的官能度。多官能化合物每个分子包括上述官能基团的至少两个。

[0042] 组分 (a1)

[0043] 在优选的方法中，至少一种多官能的异氰酸酯被转化作为组分 (a1)。

[0044] 在本发明的方法中，所用的组分 (a1) 的量优选地为至少 20 重量%，尤其是至少

30 重量%，更优选地为至少 40 重量%，甚至更优选地为至少 55 重量%，尤其是至少 68 重量%，在每种情况下基于组分 (a1)、(a2) 和任选地 (a3) 的总重量计，这些组分之和为 100 重量%。在本发明的方法中，所用的组分 (a1) 的量还优选地为至多 99.8 重量%，尤其是至多 99.3 重量%，更优选地为至多 97.5 重量%，每种情况基于组分 (a1)、(a2) 和任选地 (a3) 的总重量计，这些组分之和为 100 重量%。

[0045] 有用的多官能异氰酸酯包括芳族、脂族、脂环族和 / 或芳脂族异氰酸酯。这类多官能异氰酸酯本身是已知的或可由本身已知的方法制备。该多官能的异氰酸酯还可特别地用作混合物，使组分 (a1) 在此情况下包含不同的多官能异氰酸酯。作为单体单元 (a1) 的有用的多官能异氰酸酯的每个单体组分分子具有两个（下文中称为二异氰酸酯）或多于两个异氰酸酯基团。

[0046] 特别合适的为二苯甲烷 2,2'-二异氰酸酯、二苯甲烷 2,4'-二异氰酸酯和 / 或二苯甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI)、亚萘基-1,5-二异氰酸酯 (NDI)、甲苯 2,4-二异氰酸酯和 / 或甲苯 2,6-二异氰酸酯 (TDI)、3,3'-二甲基二苯基二异氰酸酯、1,2-二苯乙烷二异氰酸酯和 / 或对-苯二异氰酸酯 (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-甲基亚戊基 1,5-二异氰酸酯、2-乙基亚丁基 1,4-二异氰酸酯、亚戊基 1,5-二异氰酸酯、亚丁基 1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷（异佛尔酮二异氰酸酯，IPDI）、1,4-二（异氰酸基甲基）环己烷和 / 或 1,3-二（异氰酸基甲基）环己烷 (HMDI)、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。

[0047] 优选的多官能异氰酸酯 (a1) 为芳族异氰酸酯。当组分 (a2) 中使用水时尤其如此。

[0048] 特别优选的组分 (a1) 的多官能异氰酸酯为如下的实施方案：

[0049] i) 基于甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的多官能异氰酸酯，尤其是 2,4-TDI 或 2,6-TDI 或 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的混合物；

[0050] ii) 基于二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的多官能异氰酸酯，尤其是 2,2'-MDI 或 2,4'-MDI 或 4,4'-MDI 或低聚 MDI，其还称为多苯基多亚甲基异氰酸酯、或两种或三种上述二苯甲烷二异氰酸酯的混合物、或在 MDI 制备过程中得到的粗 MDI、或至少一种 MDI 的低聚物与至少一种上述低分子量 MDI 衍生物的混合物；

[0051] iii) 至少一种实施方案 i) 的芳族异氰酸酯与至少一种实施方案 ii) 的芳族异氰酸酯的混合物。

[0052] 特别优选的多官能异氰酸酯为低聚二苯甲烷二异氰酸酯。低聚二苯甲烷二异氰酸酯（下文称为低聚 MDI）为多种低聚缩合产物的混合物，因此为二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的衍生物。多官能异氰酸酯还可以优选地由单体芳族二异氰酸酯和低聚 MDI 形成。

[0053] 低聚 MDI 包含一种或多种官能度大于 2——尤其是 3 或 4 或 5 的多环缩合产物。低聚 MDI 是已知的且通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形成。通常，低聚 MDI 用于与单体 MDI 混合。

[0054] 包含低聚 MDI 的异氰酸酯的（平均）官能度可以在约 2.2 至约 5，尤其是 2.4 至 3.5，尤其是 2.5 至 3 的范围内变化。具有不同官能度的 MDI-基多官能异氰酸酯的混合物

尤其为粗 MDI, 其通过相应的 MDA 光气化作用而形成。

[0055] 多官能异氰酸酯或多种基于 MDI 的多官能异氰酸酯的混合物是已知的, 且由, 例如 BASF Polyurethanes GmbH 以名称 Lupranat<sup>®</sup> 出售。

[0056] 组分 (a1) 的官能度优选地为至少 2, 尤其是至少 2.2 且更优选地为至少 2.4。组分 (a1) 的官能度优选地为 2.2 至 4 且更优选地为 2.4 至 3。

[0057] 组分 (a1) 的异氰酸酯基团的含量优选地为 5 至 10 毫摩尔 / 克, 尤其是 6 至 9 毫摩尔 / 克, 更优选地为 7 至 8.5 毫摩尔 / 克。本领域的技术人员了解, 以毫摩尔 / 克计的异氰酸酯基团的含量和以克 / 当量计的称作当量重量的含量呈倒数的关系。以毫摩尔 / 克计的异氰酸酯基团的含量根据 ASTM D-5155-96A 由以重量 % 计的含量计算出。

[0058] 在一个优选的实施方案中, 组分 (a1) 由至少一种选自二苯甲烷 4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷 2,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷 2,2'-二异氰酸酯和低聚二苯甲烷二异氰酸酯的多官能异氰酸酯组成。在该优选的实施方案的上下文中, 组分 (a1) 更优选地包括低聚二苯甲烷二异氰酸酯且其官能度为至少 2.4。

[0059] 所用的组分 (a1) 的粘度可以在宽的范围内变化。组分 (a1) 优选具有的粘度为 100 至 3000 毫帕·秒, 更优选地为 200 至 2500 毫帕·秒。

[0060] 组分 (a2)

[0061] 在根据本发明优选的方法中, 组分 (a2) 为至少一种多官能的芳族胺。

[0062] 在一些情况下, 组分 (a2) 可以在原位产生。在这样的实施方案中, 步骤 (a) 中的反应在水 (a3) 的存在下进行。水与异氰酸酯基团反应形成氨基同时释放出 CO<sub>2</sub>。因此, 在一些情况下多官能的胺作为中间体 (原位) 产生。其随后在与异氰酸酯基团的反应中转化为脲键。

[0063] 在这一优选的实施方案中, 反应在水 (a3) 和作为组分 (a2) 的多官能芳族胺的存在下并且任选地在催化剂 (a4) 存在下进行。

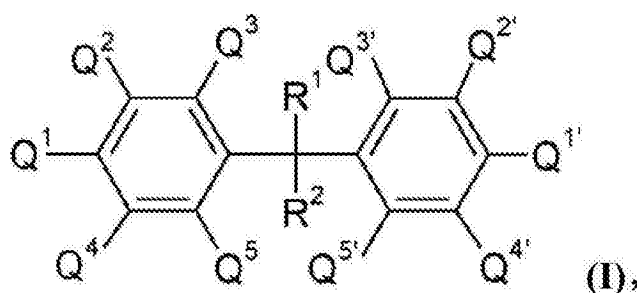
[0064] 在另一个同样优选的实施方案中, 组分 (a1) 与作为组分 (a2) 的多官能芳族胺的反应任选地在催化剂 (a4) 的存在下进行。在此情况下, 不存在水 (a3)。

[0065] 多官能芳族胺对本领域技术人员而言是本身已知的。多官能胺应理解是指每个分子具有至少两个对异氰酸酯具有反应性的氨基的那些。对异氰酸酯具有反应性的氨基为伯氨基和仲氨基, 伯氨基的反应性通常比仲氨基高很多。

[0066] 多官能芳族胺优选地为含两个伯氨基的双环芳族化合物 (双功能芳族胺)、相应的含多于两个伯氨基的三环或多环芳族化合物, 或上述化合物的混合物。优选的组分 (a2) 的多官能芳族胺尤其为二氨基二苯基甲烷的异构体和衍生物。

[0067] 所述双官能双环芳族更优选地为通式 I 的那些

[0068]



[0069] 其中,  $R^1$  和  $R^2$  可以相同或不同且各自独立地选自氢和具有 1 至 6 个碳原子的直链或支链烷基, 且其中所有的取代基  $Q^1$  至  $Q^5$  和  $Q^{1'}$  至  $Q^{5'}$  为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链烷基, 其中烷基可以带其他官能团, 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。

[0070] 在一个实施方案中, 根据通式 I, 取代基 Q 内的烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基。这些化合物在下文中称为取代芳族胺 (a2-s)。然而, 同样优选的是, 当所有取代基 Q 不是如上定义的氨基时当它们均为氢时 (称为未取代多官能芳族胺)。

[0071] 优选地, 通式 I 中的  $R^1$  和  $R^2$  为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链烷基。优选地,  $R^1$  和  $R^2$  各自选自氢和甲基。更优选地,  $R^1 = R^2 = H$ 。

[0072] 合适的多官能芳族胺 (a2) 还特别地为甲苯二胺的异构体和衍生物。组分 (a2) 中优选的甲苯二胺的异构体和衍生物尤其为甲苯-2,4-二胺和 / 或甲苯-2,6-二胺和二乙基甲苯二胺, 尤其是 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺和 / 或 3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺。

[0073] 最优选地, 组分 (a2) 包含至少一种选自 4,4'-二氨基二苯甲烷、2,4'-二氨基二苯甲烷、2,2'-二氨基二苯甲烷和低聚二氨基二苯甲烷的多官能芳族胺。

[0074] 低聚二氨基二苯甲烷包括一种或多种苯胺与甲醛的多环亚甲基-桥连缩合产物。低聚 MDA 包括至少一种、但通常数种官能度大于 2、尤其为 3 或 4 或 5 的 MDA 的低聚物。低聚 MDA 是已知的或可由本身已知的方法制备。通常, 低聚 MDA 以与单体 MDA 混合的形式使用。

[0075] 包含低聚 MDA 的组分 (a2) 的多官能胺的 (平均) 官能度可以在约 2.3 至约 5、尤其是 2.3 至 3.5 且尤其是 2.3 至 3 的范围内变化。该具有不同官能度的 MDA-基多官能胺的混合物具体为粗 MDA, 其尤其为苯胺与甲醛通常经盐酸催化缩合的结果, 该粗 MDA 作为制备粗 MDI 的中间体。

[0076] 更优选地, 该至少一种多官能芳族胺包括二氨基二苯甲烷或二氨基二苯甲烷的衍生物。更优选地, 该至少一种多官能芳族胺包括低聚二氨基二苯甲烷。当组分 (a2) 包含低聚二氨基二苯甲烷作为组分 (a2) 且总官能度为至少 2.1 时是特别优选的。更特别地, 组分 (a2) 包含低聚二氨基二苯甲烷且官能度为至少 2.4。

[0077] 在本发明的上下文中, 通过在组分 (a2) 中使用取代多官能芳族胺可控制伯氨基的反应性。在下文中提及和详述的取代多官能芳族胺在下文中称为 (a2-s), 其可以与上述 (未取代的) 二氨基二苯甲烷 (式 I 中所有的 Q 如不为  $NH_2$  则为氢) 混合物使用或单独使用。

[0078] 在这一实施方案中, 优选地各自选择包括相应定义的如上所示的式 I 中的  $Q^2$ 、 $Q^4$ 、 $Q^{2'}$  和  $Q^{4'}$  以使通式 I 的化合物在至少一个键合于芳环的伯氨基  $\alpha$  位上具有至少一个具有 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基, 所述烷基可以带有其他官能团。

[0079] 优选地, 在这一实施方案中选择  $Q^2$ 、 $Q^4$ 、 $Q^{2'}$  和  $Q^{4'}$  以使得取代芳族胺 (a2-s) 包括至少两个伯氨基, 每个伯氨基的  $\alpha$  位上有一个或两个具有 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基, 该烷基可以带有其他官能团。当选择一个或多个  $Q^2$ 、 $Q^4$ 、 $Q^{2'}$  和  $Q^{4'}$  使得它们相当于具有 1

至 12 个碳原子的带有其他官能团的直链或支链烷基时,优选氨基和 / 或羟基和 / 或卤原子作为这些官能团。

[0080] 优选地,胺 (a2-s) 选自 :3,3',5,5' - 四烷基 -4,4' - 二氨基二苯甲烷、3,3',5,5' - 四烷基 -2,2' - 二氨基二苯甲烷和 3,3',5,5' - 四烷基 -2,4' - 二氨基二苯甲烷,其中,在 3,3'、5 和 5' 位上的烷基可以相同或不同且各自独立地选自含 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基,该烷基可以带有其他官能团。上述烷基优选地为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基或叔丁基 (各自均未取代)。

[0081] 在一个实施方案中,取代基 Q 的一个或多个烷基的一个、多于一个或所有氢原子可以被卤原子,尤其是氯原子替代。或者,取代基 Q 的一个或多个烷基的一个、多于一个或所有氢原子可以被  $\text{NH}_2$  或 OH 替代。但是,优选通式 I 中的烷基由碳和氢形成。

[0082] 在一个特别优选的实施方案中,组分 (a2-s) 包含 3,3',5,5' - 四烷基 -4,4' - 二氨基二苯甲烷,其中,烷基可以相同或不同且各自独立地选自具有 1 至 12 个碳原子的直链或支链烷基,该烷基可以任选地带有官能团。上述烷基优选地选自未取代的烷基,尤其是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基和叔丁基,更优选地选自甲基和乙基。非常特别地优选 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。

[0083] 上述组分 (a2) 的多官能胺对于本领域技术人员而言是本身已知的或者可由已知的方法制备。已知的方法之一为苯胺或苯胺衍生物与甲醛在酸催化下反应。

[0084] 如上所说明的,作为组分 (a3) 的水可以部分地代替多官能芳族胺,由于水与一定量——该情况下其为事先算出的——的额外的组分 (a1) 的多官能芳族异氰酸酯在原位进行反应得到相应的多官能芳族胺。

[0085] 如下所详述,当水用作组分 (a3) 时,应优选地符合具体的边界条件。

[0086] 如上所详述的,水与异氰酸酯基团反应生成氨基同时释放出  $\text{CO}_2$ 。这样,多官能胺部分地作为中间体 (在原位) 产生。后续反应中,多官能胺与异氰酸酯基团反应生成脲键。作为中间体的胺的产生使得多孔材料具有高机械稳定性和低导热性。但是,形成的  $\text{CO}_2$  不应明显地破坏胶凝以致得到的多孔材料的结构以不想要的方式受到影响。这就产生了上述基于组分 (a1) 至 (a3) 的总重量计的水含量的优选上限值,其优选地为至多 30 重量%,更优选至多 25 重量%,尤其为至多 20 重量%。此外,该范围内的水含量产生的优势为,无需以复杂的方式在胶凝结束时通过干燥移除任何残留水。

[0087] 如果水用作组分 (a3) 时,所用的水的量优选为 0.1 至 30 重量%,尤其为 0.2 至 25 重量%,更优选为 0.5 至 20 重量%,每种情况均基于组分 (a1) 至 (a3) 总重量计,三组分之和为 100 重量%。

[0088] 在上述范围内,水的优选的量取决于是否使用催化剂 (a4)。

[0089] 在第一种包括使用水的变化方案中,组分 (a1) 至 (a3) 在不存在催化剂 (a4) 下反应。在该第一种实施方案中,现已发现,使用 5 至 30 重量%、尤其是 6 至 25 重量%、更优选地是 8 至 20 重量%的水作为组分 (a3) 是有利的,在每种情况下均基于组分 (a1) 至 (a3) 的总重量计,三组分之和为 100 重量%。

[0090] 在该第一种实施方案的上下文中,上述组分 (a1) 至 (a3) 优选地以如下比例使用,在每种情况下均基于组分 (a1) 至 (a3) 总重量计 (三组分之和为 100 重量%):40 至 94.9

重量%、尤其是 55 至 93.5 重量%、更优选地是 68 至 90 重量%的组分 (a1) ;0.1 至 30 重量%、尤其是 0.5 至 20 重量%、更优选地是 2 至 12 重量%的多官能芳族胺 (a2) ;和 5 至 30 重量%、尤其是 6 至 25 重量%、更优选地是 8 至 20 重量%的水 (a3)。

[0091] 氨基的理论含量由水含量和组分 (a1) 的反应性异氰酸酯基团的含量计算出,所述计算通过假设水与组分 (a1) 的异氰酸酯基团完全反应形成相应量的氨基,并将该含量与来自组分 (a2) 的含量加和 (总  $n^{\text{胺}}$ )。与理论上形成和使用的氨基有关的理论上剩余 NCO 基  $n^{\text{NCO}}$  的所得使用率在下文中称为理论使用率  $n^{\text{NCO}}/n^{\text{胺}}$  且为当量比,即具体官能团的摩尔比。

[0092] 在上述第一种变化方案中,理论使用率 (当量比)  $n^{\text{NCO}}/n^{\text{胺}}$  可以在宽的范围内变化且尤其可在 0.6 至 5 的范围内变化。 $n^{\text{NCO}}/n^{\text{胺}}$  优选地为 1 至 1.6,尤其是 1.1 至 1.4。

[0093] 在第二种包括使用水的优选变化方案中,组分 (a1) 至 (a3) 在催化剂 (a4) 的存在下反应。在该第二种实施方案中,现已发现,使用 0.1 至 15 重量%、尤其是 0.2 至 15 重量%,更优选地为 0.5 至 12 重量%的水 (a3) 是有利的,在每种情况下均基于组分 (a1) 至 (a3) 的总重量计,三组分之总和为 100 重量%。在上述范围内,产生所得的多孔材料的特别有利的机械性能,其原因在于特别有利的网状结构。更高含量的水对网状结构具有不利影响并且就多孔材料的最终性能而言是不利的。

[0094] 在该第二种优选变化方案的上下文中,上述组分 (a1) 至 (a3) 优选地以如下比例使用,在每种情况下均基于组分 (a1) 至 (a3) 的总重量计 (三组分之总和为 100 重量%) :55 至 99.8 重量%、尤其是 65 至 99.3 重量%、更优选地是 76 至 97.5 重量%的组分 (a1) ;0.1 至 30 重量%、尤其是 0.5 至 20 重量%、更优选地是 2 至 12 重量%的多官能芳族胺 (a2) ;和 0.1 至 15 重量%、尤其是 0.2 至 15 重量%、更优选地是 0.5 至 12 重量%的水 (a3)。

[0095] 在上述第二种变化方案中,理论使用率 (当量比)  $n^{\text{NCO}}/n^{\text{胺}}$  优选地为 1.01 至 5。更优选地,提及的当量比为 1.1 至 3,尤其是 1.1 至 2。在该实施方案中, $n^{\text{NCO}}$  对  $n^{\text{胺}}$  过量会使多孔材料,尤其是干凝胶,在除去溶剂时的收缩性降低,并且,由于与催化剂 (a4) 的协同相互作用,使网状结构改善并且使所得的多孔材料的最终性能得到改善。

[0096] 在如上已进行了说明的第二种优选实施方案中,步骤 (a) 的反应在缺少水 (a3) 的存在下实现。在该优选的实施方案中,如上详述的组分 (a1) 和 (a2) 优选地以如下比例使用,在每种情况下均基于组分 (a1) 和 (a2) 的总重量计 (两组分之总和为 100 重量%) :20 至 80 重量%、尤其是 25 至 75 重量%、更优选地 35 至 68 重量%的组分 (a1) ;20 至 80 重量%、尤其是 25 至 75 重量%,更优选地为 32 至 65 重量%的组分 (a2) ;无 (a3)。

[0097] 在如上详述的实施方案中,使用率 (当量比)  $n^{\text{NCO}}/n^{\text{胺}}$  优选地为 1.01 至 5。所述当量比优选地为 1.1 至 3,尤其是 1.1 至 2。在该实施方案中, $n^{\text{NCO}}$  对  $n^{\text{胺}}$  过量也会使多孔材料,尤其是干凝胶,在除去溶剂时的收缩性降低,由于与催化剂 (a4) 的协同相互作用,使网状结构改善并且使所得的多孔材料的最终性能得到改善。

[0098] 组分 (a1) 至 (a3) 在下文中统称为有机凝胶前体 (A)。

[0099] 催化剂 (a4)

[0100] 在第一种优选的实施方案中,本发明的方法优选地在至少一种作为组分 (a4) 的催化剂的存在下进行。

[0101] 原则上,有用的催化剂包括本领域技术人员已知的所有催化剂以及能够加速异氰

酸酯三聚反应的催化剂（称作三聚催化剂）和 / 或加速异氰酸酯与氨基反应的催化剂（称作胶凝催化剂）和 / 或促进——当使用水时——异氰酸酯与水反应的催化剂（称作发泡催化剂）。

[0102] 相应的催化剂是本身已知的并对于上述三种反应而言具有不同的特性。根据该特性，因而催化剂可归于一种或多种上述类型。本领域的技术人员还了解，还可发生上述提及的反应以外的反应。

[0103] 相应的催化剂可被表征，特别是就其胶凝与发泡比率而言，例如，如从 Polyurethane [Polyurethanes], 3rd edition, G. Oertel, Hanser Verlag, Munich, 1993, 第 104 至 110 页已知。

[0104] 当不使用组分 (a3) 时，即无水时，优选的催化剂对三聚反应具有显著的活性。这对网状结构的均匀性具有有利的影响，有利的均匀性会带来特别有利的机械性能。

[0105] 当水用作组分 (a3) 时，优选的催化剂 (a4) 的胶凝与发泡比率是平衡的，以致组分 (a1) 与水的反应不会被过大地加速，以使得对网状结构产生不利效果，且同时使得胶凝时间缩短，以使脱模时间有利地缩短。优选的催化剂对三聚反应而言同时具有显著的活性。这对网状结构的均匀性具有有利的影响，有利的均匀性会带来特别有利的机械性能。

[0106] 催化剂可以是单体单元（可结合的催化剂）或不可结合的。

[0107] 组分 (a4) 以最低有效量合适地使用。优选用量为 0.01 至 5 重量份、尤其是 0.1 至 3 重量份、更优选地是 0.2 至 2.5 重量份的组分 (a4)，基于组分 (a1)、(a2) 和 (a3) 的总共 100 重量份计。

[0108] 组分 (a4) 中优选的催化剂选自伯胺、仲胺和叔胺、三嗪衍生物、有机金属化合物、金属螯合物、季铵盐、氢氧化铵，以及碱金属和碱土金属的氢氧化物、烷氧化物和羧酸盐。

[0109] 合适的催化剂特别为强碱，例如季铵氢氧化物，如烷基中具有 1 至 4 个碳原子的氢氧化四烷基铵和氢氧化苯基三甲基铵；碱金属氢氧化物，如氢氧化钾或氢氧化钠；以及碱金属烷氧化物，如甲醇钠、乙醇钾和乙醇钠以及异丙醇钾。

[0110] 合适的催化剂还特别为羧酸的碱金属盐，例如甲酸钾、乙酸钠、乙酸钾、2-乙基己酸钾、己二酸钾和苯甲酸钠；具有 8 至 20 个、尤其是 10 至 20 个碳原子和任选地侧 OH 基的长链脂肪酸的碱金属盐。

[0111] 合适的催化剂还特别为 N-羟烷基季铵羧酸盐，例如三甲基羟基丙基甲酸铵。

[0112] 有机金属化合物对于本领域技术人员而言是本身已知的，尤其是作为胶凝催化剂，并且同样适合作为催化剂 (a4)。组分 (a4) 优选的为有机锡化合物，例如 2-乙基己酸锡和二月桂酸二丁基锡。

[0113] 叔胺作为胶凝催化剂和作为三聚催化剂对本领域技术人员而言是本身已知的。叔胺特别优选地作为催化剂 (a4)。优选的叔胺尤其为 N,N-二甲基苄胺、N,N'-二甲基哌嗪、N,N-二甲基环己胺、N,N',N''-三(二烷基氨基烷基)-s-六氢三嗪（如 N,N',N''-三(二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪）、三(二甲基氨基甲基)苯酚、二(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、二甲基苄胺、1,6-二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯、三乙胺、三亚乙基二胺 (IUPAC: 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、三异丙醇胺和二异丙醇胺。

[0114] 组分 (a4) 中特别地优选的催化剂选自 N, N- 二甲基环己胺、二 (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、二甲基苄胺、1,6- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7- 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、金属乙酰基丙酮化物、乙基己酸铵和金属离子乙基己酸盐。

[0115] 在本发明的上下文中优选的催化剂 (a4) 的使用使多孔材料具有改善的机械性能, 尤其是改善的耐压强度。此外, 使用催化剂 (a4) 缩短胶凝时间, 即加速胶凝反应而不对其他性能产生不利影响。

[0116] 溶剂

[0117] 根据本发明, 反应在溶剂中发生。

[0118] 在本发明的上下文中, 术语“溶剂”包括液态稀释剂, 即狭义上的溶剂和分散剂。该混合物可尤其为真溶液、胶体溶液或分散液, 例如乳液或悬浮液。该混合物优选地为真溶液。该溶液为一种在步骤 (a) 的条件下为液态的化合物, 优选有机溶剂。

[0119] 原则上, 有用的溶剂包括有机化合物或几种化合物的混合物, 溶剂在提供混合物的温度和压力条件下 (简称溶剂条件) 呈液态。对溶剂组成进行选择以使其能够溶解或分散且优选溶解有机凝胶前体。优选的溶剂为用于有机凝胶前体 (A) 的溶剂的那些, 即在反应条件下完全溶解有机凝胶前体 (A) 的那些。

[0120] 反应在溶剂存在下的反应产物最初为凝胶, 即经溶剂溶胀的粘弹性化学网状物。对于形成的网状物而言为优良溶胀剂的溶剂通常得到具有细孔和小的平均孔径的网状物, 而对得到的凝胶而言为不良溶胀剂的溶剂通常得到具有大的平均孔径的粗孔网状物。

[0121] 溶剂的选择因而影响目标孔径分布和目标孔隙率。此外, 通常选择溶剂使在本发明方法的步骤 (a) 过程中或之后不会由于形成经沉淀的反应产物而出现非常大量的沉淀或絮凝。

[0122] 就选择合适溶剂而言, 经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。在特定溶剂中形成的经沉淀的产物的量可由重量法通过在反应混合物到达胶凝点之前用合适的过滤器过滤反应混合物而测定。

[0123] 有用的溶剂包括现有技术中已知的用于异氰酸酯基聚合物的溶剂。优选的溶剂为用于溶解组分 (a1)、(a2) 和任选的 (a3) 的溶剂, 即在反应条件下基本上完全溶解组分 (a1)、(a2) 和任选地 (a3) 的成分的溶剂。溶剂优选地对组分 (a1) 为惰性的, 即非反应性的。

[0124] 有用的溶剂包括, 例如, 酮、醛、烷基链烷酸酯、酰胺 (如甲酰胺和 N- 甲基吡咯烷酮)、亚砷 (如二甲基亚砷)、脂族和脂环族卤代烃、卤代芳族化合物和氟化醚。同样有用的为两种以上上述化合物的混合物。

[0125] 其他有用的溶剂为缩醛, 尤其是二乙氧基甲烷、二甲氧基甲烷和 1,3- 二氧戊环。

[0126] 二烷基醚和环状醚同样适合作为溶剂。优选的二烷基醚尤其为具有 2 至 6 个碳原子的那些, 尤其是甲基乙基醚、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。优选的环状醚尤其为四氢呋喃、二噁烷和四

氢吡喃。

[0127] 优选的溶剂还为烷基链烷酸酯,尤其是甲酸甲酯、乙酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸丁酯和乙酸乙酯。优选的卤代溶剂描述于 WO 00/24799 的第 4 页第 12 行至第 5 页第 4 行。

[0128] 醛和 / 或酮优选地作为溶剂。适于作为溶剂的醛或酮尤其为对应于通式  $R^2-(CO)-R^1$  的那些,其中  $R^1$  和  $R^2$  各自为氢或具有 1、2、3 或 4 个碳原子的烷基。合适的醛或酮尤其为乙醛、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、呋喃甲醛、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-环己醛、氰基乙醛、乙醛酸乙酯、苯甲醛、丙酮、甲基异丁酮、二乙基甲酮、甲基乙基酮、甲基正丁基酮、乙基异丙基酮、2-乙酰基呋喃、2-甲氧基-4-甲基戊-2-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。具有每个取代基含最高达 3 个碳原子的烷基的醛和酮特别优选作为溶剂。极特别优选通式  $R^1(CO)R^2$  的酮,其中,  $R^1$  和  $R^2$  各自独立地选自具有 1 至 3 个碳原子的烷基。在第一优选的实施方案中,酮为丙酮。在另一个优选的实施方案中,两个取代基  $R^1$  和 / 或  $R^2$  中的至少一个包含具有至少 2 个碳原子的烷基,尤其是甲基乙基酮。将上述特别优选的酮与本发明的方法结合使用能够使多孔材料具有特别小的平均粒径。不希望强加任何限制,现认为由于上述特别优选的酮的更高的亲和力而形成的凝胶的孔结构具有特别细小的孔。

[0129] 在许多情况下,特别合适的溶剂为以混合物的形式使用选自上述溶剂的完全混溶的两种以上化合物。

[0130] 在步骤 (a) 中,为了获得在步骤 (b) 的干燥过程中不大幅收缩的足够稳定的凝胶,在组分 (a1) 至 (a3) 和溶剂的总重量 (各组分之和为 100 重量%) 中,组分 (a1) 至 (a3) 的比例通常不应低于 5 重量%。优选地,在组分 (a1) 至 (a3) 和溶剂的总重量 (各组分之和为 100 重量%) 中,组分 (a1) 至 (a3) 的比例为至少 6 重量%,更优选地为至少 8 重量%,尤其为 10 重量%。

[0131] 另一方面,所提供的混合物中选定的组分 (a1) 至 (a3) 的浓度不应太高,这是因为否则将无法获得具有有利特性的多孔材料。一般而言,在组分 (a1) 至 (a3) 和溶剂的总重量 (各组分之和为 100 重量%) 中,组分 (a1) 至 (a3) 的比例为至多 40 重量%。在组分 (a1) 至 (a3) 和溶剂的总重量 (各组分之和为 100 重量%) 中,组分 (a1) 至 (a3) 的比例优选地为至多 35 重量%,更优选地为至多 25 重量%,尤其为至多 20 重量%。

[0132] 在组分 (a1) 至 (a3) 和溶剂的总重量 (各组分之和为 100 重量%) 中,组分 (a1) 至 (a3) 的重量百分比优选地总计为 8 至 25 重量%,尤其是 10 至 20 重量%,更优选地是 12 至 18 重量%。遵循上述范围内的给料量得到具有特别有利的孔结构、低导热性和低干燥收缩率的多孔材料。

[0133] 本发明方法的步骤 (a) 的反应优选地通过提供组分 (a1)、(a2)、任选地 (a3) 和任选地 (a4) 以及溶剂而进行。

[0134] 优选地,一方面组分 (a1),以及另一方面组分 (a2) 和任选地 (a3) 和任选地 (a4),各自独立地在合适的部分溶剂中提供。单独提供能够在混合过程中和混合前对胶凝反应进行优化控制。

[0135] 当水用作组分 (a3) 时,组分 (a3) 更优选地独立于组分 (a1) 提供。这避免了水与组分 (a1) 反应以在组分 (a2) 不存在下形成网状物。否则,水与组分 (a1) 的预先混合产生

与孔结构的均匀性和所得材料的导热性有关的较不利的性能。

[0136] 混合物或实施步骤 (a) 之前提供的混合物还可以包括本领域技术人员已知的常规助剂作为其他成分。实例包括表面活性物质、成核剂、氧化稳定剂、滑动和脱模助剂、染料和颜料、稳定剂 (如耐水解、耐光、耐热或防褪色)、无机和 / 或有机填料、增强剂和杀菌剂。

[0137] 以上提及的助剂和添加剂的其他详细描述可以在专著, 例如 *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed. Hanser Publishers, Munich, 2001, 104-127 中找到。

[0138] 为了实施优选方法的步骤 (a) 的反应, 首先必要的是制备在步骤 (a) 的反应之前所提供的组分的均匀混合物。

[0139] 在步骤 (a) 中经转化的组分可以常规的方式提供。为此, 优选使用搅拌器或其他混合设备以实现良好而快速的混合。为避免混合缺陷, 获得均匀混合物所需的时间应当比使得至少部分形成凝胶的胶凝反应时间短。其他混合条件通常不是关键的; 例如, 可在 0 至 100°C 和 0.1 至 10 巴 (绝对值) 下混合, 尤其是, 例如在室温和大气压力下混合。均匀混合物制备完成时, 优选关闭混合设备。

[0140] 胶凝反应为加聚反应, 更具体地为异氰酸酯基团与氨基的加聚反应。

[0141] 凝胶应理解为是指基于与液体接触的聚合物的交联体系 (称作溶剂凝胶 (solvogel) 或液凝胶 (lyogel), 或以水作为液体: 水凝胶 (aquagel 或 hydrogel))。聚合物相形成连续的三维网状物。

[0142] 在本发明方法步骤 (a) 的过程中, 凝胶通常通过静置形成, 例如通过简单地将装有混合物的容器、反应容器或反应器静置 (下文中称为胶凝设备)。优选地, 胶凝过程中不对混合物进行搅拌或混合, 原因是这会阻碍凝胶的形成。现已发现, 胶凝过程中覆盖混合物或闭合胶凝设备是有利的。

[0143] 胶凝对本领域技术人员而言是本身已知的且描述于, 例如 WO-2009/027310 的第 21 页第 19 行至第 23 页第 13 行中。

[0144] 在优选的方法中, 在步骤 (b) 中除去溶剂 (干燥)。原则上, 一种选择是在超临界条件下干燥, 优选地在将溶剂用 CO<sub>2</sub> 或其他适于超临界干燥目的的溶剂替换之后进行。此干燥过程对本领域技术人员而言是本身已知的。超临界条件表明流体相移除时的温度和压力处于超临界状态。这使得凝胶体在除去溶剂时的收缩减少。经超临界干燥获得的材料称为气凝胶。

[0145] 然而, 就简单的方法方案而言, 优选通过使存在于凝胶中的液体在低于凝胶中存在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而对所得的凝胶进行干燥。经亚临界干燥获得的材料称为干凝胶。

[0146] 优选地通过使溶剂在低于溶剂的临界温度和临界压力的温度和压力下转化为气态而对所得的凝胶进行干燥。因此, 优选地通过除去存在于反应中的溶剂而不事先用其他溶剂替换该溶剂而实现干燥。

[0147] 相应的方法对于本领域的技术人员而言同样是已知的且描述于 WO-2009/027310 的第 26 页第 22 行至第 28 页第 36 行中。

[0148] 就亚临界干燥而言, 凝胶体的收缩特别明显。本发明的一个优点是使干燥过程中的收缩最小化。

[0149] 步骤 (ii)

[0150] 根据本发明的步骤 (ii), 将事先制备好的有机多孔材料进行粉碎。

[0151] 粉碎可以在一个阶段或多个阶段中进行, 在多个阶段的情况下, 该多个阶段在一个或多个不同的设备中进行。例如, 所用的材料可首先进行预粉碎, 任何进行后粉碎 (postcomminution)。后粉碎过程可有利地在造粒机中进行。

[0152] 可用的粉碎设备包括尤其是螺杆破碎机 (screw crusher)、旋转磨碎机 (rotary crusher)、单轴 (single-shaft) 破碎机和多轴破碎机、辊式研磨机 (roll mill)、精磨机、粉碎机、冲击盘研磨机 (impact disk mill) 和锤式研磨机 (hammer mill)。

[0153] 用于粉碎有机材料的方法和设备是本领域技术人员普遍已知的。本领域的技术人员根据待粉碎的量、所需的通量、达到的粒径和所用材料的脆性选择合适的设备。

[0154] 对于根据本发明使用的有机多孔气凝胶和干凝胶的粉碎, 发现通用的转子研磨机 (rotor mill) 是特别合适的。

[0155] 步骤 (ii) 中获得的材料的数量加权平均粒径优选地为至多 2000 微米, 尤其是至多 1500 微米。同时, 步骤 (ii) 中获得的材料的数量加权平均粒径优选地为至少 50 微米, 尤其是至多 100 微米。测定粒径的方法是本领域技术人员已知的。例如, 可通过气力分级 (air classification) 测定粒径。

[0156] 用途

[0157] 本发明还涉及可由本发明的方法获得的粉末状有机纳米多孔材料。

[0158] 本发明的粉末状有机多孔材料可以单独与其他功能组分混合用作绝热材料。因此, 本发明的绝热材料为包含本发明的粉末状有机多孔材料的共混物。根据使用的领域选择合适的功能组分作为添加剂。

[0159] 本发明还涉及包含粉末状有机多孔材料的建筑材料和真空绝热板, 以及涉及本发明的粉末状有机多孔材料用于绝热的用途。可由本发明获得的材料优选地用于绝热, 尤其是建筑结构中的绝热, 或用于隔冷, 尤其是移动、物流或固定领域中隔冷, 例如在冷却设备或移动应用中。

[0160] 这些绝热材料的其他可能的组分为, 例如, 可以吸收、散射和反射红外范围内 (尤其是在 3 至 10 微米波长范围内) 的热射线的化合物。这些化合物通常称为红外遮光剂。这些颗粒的颗粒尺寸优选地为 0.5 至 15 微米。这些物质的实例尤其为二氧化钛、二氧化锆、钛铁矿、钛酸铁、氧化铁、硅酸锆、碳化硅、氧化锰、石墨和炭黑。

[0161] 用于机械增强, 可以将纤维用作添加剂。这些纤维可以是无机来源或有机来源。无机纤维的实例优选地为玻璃丝、岩棉、玄武岩纤维、渣棉、由铝和 / 或二氧化硅的熔体组成的陶瓷纤维和其他无机金属氧化物, 以及纯二氧化硅纤维 (如二氧化硅纤维)。有机纤维优选地为, 例如, 纤维素纤维、织物纤维或聚合物纤维。使用以下尺寸: 直径优选地为 1 至 12 微米, 尤其是 6 至 9 微米; 长度优选地为 1 至 25 毫米, 尤其是 3 至 10 毫米。

[0162] 出于技术和经济的原因, 可向混合物中加入无机填充剂材料。优选使用各种合成制备的二氧化硅的多晶型物, 例如沉淀二氧化硅、光弧二氧化硅 (light arc silica)、在硅或硅铁的电化学制备中由挥发性一氧化硅的氧化形成的含  $\text{SiO}_2$  的飞尘。同样可以使用通过用酸滤去硅酸盐 (如硅酸钙、硅酸镁) 和混合硅酸盐 (如橄榄石 (镁铁硅酸盐)) 而制备的二氧化硅。还使用天然存在的含  $\text{SiO}_2$  的化合物, 如硅藻土 (diatomaceous earth;

kieselguhrs)。同样可使用：热膨胀矿石，如优选地使用珍珠岩和蛭石。若需要，可优选地加入细金属氧化物，如优选地氧化铝、二氧化钛、氧化铁。

[0163] 本发明绝热材料的共混通常可以在各种混合设备中进行。但是，优选使用行星式混合器。此情况下，首先将纤维与一部分作为色母粒的第二混合组分进行预混是有利的，为了因此确保纤维完全消解。纤维消解后加入多数混合组分。

[0164] 混合操作结束后，根据组分的类型和量，混合物的堆积密度优选地可为 40 至 180 克 / 升，优选地为 40 至 90 克 / 升。所得的多孔混合物的流动性非常好，以至其可无任何问题地且均匀地压成板以及被引入和压入空心砖的孔洞中。在压成板的情况下，通过重量具体指出特定的板厚度，绝缘材料的密度及相应地导热系数可受到显著影响。板的密度越低，导热系数越低，绝热性就越好。

[0165] 用在绝热材料中的本发明的材料可以优选地用在以下领域：作为空心砖中的绝缘材料、多壳砖中的芯绝缘材料、作为真空绝热板 (VIP) 的芯绝缘材料、作为外墙绝缘与装饰体系 (EIFS) 的芯绝缘材料，以及作为空心墙中的绝缘材料，尤其是在吹入绝缘 (blow-in insulation) 中。

[0166] 本发明还提供了包括本发明的绝热材料的模制品、砖、建筑材料体系和复合建筑材料体系，所述模制品、砖、建筑材料系统和复合建筑材料系统部分地或全部地由绝热材料组成。本发明还提供了包含本发明的绝热材料或本发明的粉末状有机多孔材料的真空绝热板。此外，本发明的绝热材料和本发明的粉末状有机多孔材料尤其适合于挤出中空型材的绝缘材料，尤其是作为窗框中用于绝缘的芯材料。

[0167] 本发明的绝热材料和本发明的粉末状有机多孔材料还特别适合作为用于汽车构造中绝热所用的真空绝热板的芯材料。这可生产，例如，用于汽车构造的具有有利的绝热性能的平面内衬部分。现已发现，将本发明的粉末状材料用于此目的是特别有利的，原因在于相应的汽车零件必须满足与复杂形状或复杂结构相关的高要求。

[0168] 根据本发明，将上述多孔绝热材料用在空心砖中。

[0169] 空心砖是具有一个或多个腔的建筑元件。它们可以由无机陶瓷材料（如耐火粘土（砖））、混凝土、玻璃、石膏和天然产物（如天然石料，例如灰砂砖）组成。优选使用由耐火粘土、混凝土和轻质混凝土制成的空心砖。实施方案为墙砖、地板、屋顶元件和扩展元件。

[0170] 已知可以用多孔腔结构的绝缘材料（如 Styropor 泡沫或珍珠岩泡沫）填充这些建筑组件的腔。这些建筑元件称为整体绝热的空心砖。

[0171] 在砖结构中使用整体绝热的空心砖旨在确保特别高的绝热性能和有利的水蒸气透过性 (perviosity)，并且几乎不吸收任何水分；亦旨在提高储热性能。

[0172] 描述于空心砖的多孔绝热材料的本发明的用途使这些砖的绝热性能得到显著改善并使绝热性能保持在持续的高水平上。

[0173] 根据本发明，可以将相应的绝热材料压制成尺寸精确的板并将其并入空心砖的腔室中。或者，可以将尺寸精确的板从事先制备的大块板上切下，然后并入砖中。

[0174] 还可能优选地利用聚氨酯泡沫或其他粘合剂泡沫或粘合剂固定腔中的板。同样，为了防止例如机械影响以及因此造成的绝热材料以粉尘形式逸出，可以用非织造材料进行包裹。

[0175] 为了优化利用所得绝热材料在耐久性方面的效能，可将高效多孔绝热材料与绝热

效能较低的常规绝热体系结合。同样,根据用途和绝缘能力,也可以在单个或多个空心腔室内不使用绝热材料。

### 实施例

[0176] 用动态热线法测定导热系数。在热线法中,将细线嵌入待分析的样品中,该线同时作为加热元件和温度传感器。所用的线材材料为直径为 100 微米且长度为 40 毫米的铂丝,将其嵌入特定样品的两半之间。将由样品和热线组成的测试装置在可抽真空的接收器中制备,接收器抽真空后,通入气态氮达到所需压力。

[0177] 使用了以下化合物:

[0178] 组分 (a1): 低聚 MDI (Lupranat® M50), 根据 ASTM D-5155-96A, 其 NCO 含量为 31.5 克 / 100 克, 官能度在 2.8 至 2.9 范围内, 根据为 DIN53018, 25°C 下的粘度为 550 毫帕·秒 (下文中称为“化合物 M50”)

[0179] 组分 (a2): 3,3',5,5'-四乙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (下文中称为“MDEA”)

[0180] 催化剂 (a4): 三乙醇胺

[0181] 所用的炭黑为购自 ABCR 的乙炔炭黑, 其密度为 200 克 / 升、比表面积为 80 克 / 平方米, CAS No. 7440-44-0。

[0182] 实施例 1

[0183] 将 64 克化合物 M50 在 20°C 下在搅拌下于烧杯中溶解于 210 克丙酮。在另一只烧杯中, 将 4 克化合物 MDEA、2 克三乙醇胺和 8 克水溶解于 210 克丙酮。将两种溶液在搅拌下混合。由此得到澄清的、低粘度的混合物。将混合物在室温下固化 24 小时。接着, 将凝胶从烧杯中取出并通过在 20°C 下干燥 7 天除去液体 (丙酮)。将干燥的凝胶用通用的转子研磨机研磨成堆密度为 60 克 / 升的粉末。

[0184] 堆密度为 60 克 / 升的粉末在 0.2 毫巴压力下的导热系数为 5.7 毫瓦 / 米 \* 开 (mW/m\*K), 在 1000 毫巴压力下的导热系数为 29.5 毫瓦 / 米 \* 开 (mW/m\*K)。

[0185] 实施例 2

[0186] 将由此得到的粉末与 2 重量%的炭黑混合。堆密度为 60 克 / 升且包含炭黑的粉末在 0.7 毫巴压力下的导热系数为 6.0 毫瓦 / 米 \* 开 (mW/m\*K), 在 1000 毫巴压力下的导热系数为 28 毫瓦 / 米 \* 开 (mW/m\*K)。