



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월24일
(11) 등록번호 10-2035876
(24) 등록일자 2019년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B29C 44/12 (2018.01) B29C 44/58 (2006.01)
F16L 59/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7013569
(22) 출원일자(국제) 2012년10월19일
심사청구일자 2017년10월19일
(85) 번역문제출일자 2014년05월20일
(65) 공개번호 10-2014-0084231
(43) 공개일자 2014년07월04일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/070710
(87) 국제공개번호 WO 2013/057227
국제공개일자 2013년04월25일
(30) 우선권주장
11186136.5 2011년10월21일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR 1020100014687 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 8 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 갈-보쉬-슈트
라쎄 38
(72) 발명자
엘러시엑 카르슈텐
독일 렌게리히 49525 테오도르-스토름-슈트라쎄 5
(74) 대리인
김진희

심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 플라스틱으로 예비 절연된 파이프의 제조에서 물리적 특성을 개선하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 절연 파이프를 제조하는 방법으로서, (A) 매질용 파이프 및 외측 파이프를 제공하는 단계로서, 매질용 파이프는 상기 외측 파이프 내에 배치되고, 말단부 E1 및 E2를 갖는 환형 갭이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 형성되는 것인 단계, (B) 1 이상의 이소시아네이트 성분(a) 및 1 이상의 폴리올 혼합물(b)을 포함하는 폴리우레탄 시스템을 말단부 E1에서 환형 갭 내로 도입하는 단계, 및 (C) 폴리우레탄 시스템을 발포 및 경화시키는 단계를 포함하고, 상기 환형 갭은 말단부 E2에서 캡에 의해 폐쇄되고, 이 캡은 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 것인 방법, 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡, 절연 파이프를 제조하기 위한 이 캡의 용도 및 또한 상기 기술된 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 절연 파이프에 관한 것이다.

(56) 선행기술조사문헌

KR 1020080089306 A

EP 2045505 A1

EP 0892207 B1

KR1020100014687 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

절연 파이프를 제조하는 방법으로서,

- (A) 매질용 파이프 및 외측 파이프를 제공하는 단계로서, 매질용 파이프는 상기 외측 파이프 내에 배치되고, 말단부 E1 및 E2를 갖는 환형 갭이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 형성되는 것인 단계,
- (B) 1 이상의 이소시아네이트 성분(a) 및 1 이상의 폴리올 혼합물(b)을 포함하는 폴리우레탄 시스템을 말단부 E1에서 환형 갭 내로 도입하는 단계, 및
- (C) 폴리우레탄 시스템을 발포 및 경화시키는 단계

를 포함하고, 상기 환형 갭은 말단부 E2에서 갭에 의해 폐쇄되고, 이 갭은 크기를 조절할 수 있는 개구부를 가지며, 개구부의 크기는, 단계 (B)에 따른 도입 중에, 갭에 설치된 회전판에 의해 연속 변경되는 것인 절연 파이프의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1 이상의 폴리올 혼합물(b)은 폴리올(b1), 임의로 화학적 발포제(b2), 물리적 발포제(b3), 가교결합제(b4), 사슬 연장제(b5) 및/또는 임의로 첨가제(b6)를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 말단부 E1도 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 갭에 의해 폐쇄되는 것인 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 말단부 E1에서 갭의 개구부는 단계 (B)에 따른 도입 중에 폐쇄되는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 외측 파이프로서 폴디드 스파이럴 시임 튜브(folded spiral-seam tube)를 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 외측 파이프로서 열가소성 폴리머를 기초로 한 파이프를 사용하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 배치 방식(batchwise)으로 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 8

- (A) 매질용 파이프 및 외측 파이프를 제공하는 단계로서, 매질용 파이프는 상기 외측 파이프 내에 배치되고, 말단부 E1 및 E2를 갖는 환형 갭이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 형성되는 것인 단계,
- (B) 1 이상의 이소시아네이트 성분(a) 및 1 이상의 폴리올 혼합물(b)을 포함하는 폴리우레탄 시스템을 말단부 E1에서 환형 갭 내로 도입하는 단계, 및
- (C) 폴리우레탄 시스템을 발포 및 경화시키는 단계

를 포함하는 공정에서, 절연 파이프를 제조하기 위해, 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 갭을 사용하는 방법으로서, 갭의 개구부의 크기는 단계 (B)에 따른 도입 중에 연속 변경되는 것인 사용 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 절연 파이프를 제조하는 방법으로서, (A) 매질용 파이프 및 외측 파이프를 제공하는 단계로서, 매질용 파이프는 상기 외측 파이프 내에 배치되고, 말단부 E1 및 E2를 갖는 환형 갭이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 형성되는 것인 단계, (B) 1 이상의 이소시아네이트 성분(a) 및 1 이상의 폴리올 혼합물(b)을 포함하는 폴리우레탄 시스템을 말단부 E1에서 환형 갭 내로 도입하는 단계, 및 (C) 폴리우레탄 시스템을 발포 및 경화시키는 단계를 포함하고, 상기 환형 갭은 말단부 E2에서 캡에 의해 폐쇄되고, 이 캡은 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 것인 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 추가로 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡, 절연 파이프를 제조하기 위한 이 캡의 용도 및 또한 상기 기술된 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 절연 파이프에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 폴리우레탄 폼으로 절연된 파이프는 종래 기술에 공지되어 있으며 예를 들어 EP-A-865 893 및 DE-A-197 42 012에 기술되어 있다. 절연 파이프 시스템은 개별 파이프 세그먼트들로 조립된다. 6 m, 12 m 및 16 m의 파이프 길이가 이 목적을 위해 보통 사용된다. 요구되는 여유분 길이는 특별하게 제조하거나 기존의 규격화 상품으로부터 크기에 맞춰 잘라진다. 개별 파이프 세그먼트들은 함께 용접되고 기존의 머프(muff) 기술을 사용하여 용접된 시임(seam)의 영역에 추가 전열을 제공한다. 이 머프 연결부는 파이프 상품 자체보다 더 큰 손상 가능성을 가진다. 이 차이점은 파이프 길이가 제조 공장의 변하지 않는 제어된 조건 하에서 제조된다는 사실 때문이다. 머프 연결부는 주로 공사장 내의 현장에서(in situ) 시간 압박 하에 제조되고 바람과 날씨에 노출된다. 영향 요소, 예컨대 온도, 먼지 및 습기는 종종 머프 연결부의 품질에 영향을 준다. 더 나아가, 머프 연결부의 수는 파이프 시스템의 설치에서 큰 가격 요인이다.

[0004] 따라서, 파이프 가공 산업에서, 선의 길이를 기준으로 가능한 한 가장 적은 머프 연결부를 설치하는 것이 바람직하다. 이는 더 긴 길이의 개별 세그먼트들을 사용함으로써 달성되지만, 이의 제조는 더 어려우며 자주 기술적 문제를 야기한다.

[0005] 개별 파이프의 주요 부위는 배치식 이중관 제조법(batch pipe-in-pipe production)에 의해 제조된다. 이 공정에서, 일반적으로 강으로 제조된, 매질용 파이프는, 내부 파이프를 중앙에 위치시키도록 작용하는 별 모양 스페이서를 구비한다. 매질용 파이프는, 일반적으로 폴리에틸렌으로 제조된, 외측 파이프 내로 밀어넣어져 두 파이프들 사이에 환형 갭이 형성되도록 한다. 이 환형 갭은 폴리우레탄 폼으로 충전되는데, 이는 폴리우레탄 폼이 매우 우수한 절연 특성을 가지기 때문이다. 이 목적을 위해, 약간 기울어진 이중 파이프는 고정형 통기 개구부를 장착한 폐쇄 캡이 구비된다. 이어서 폴리우레탄 계량 기기에 의해 액체 반응 혼합물은 환형 갭 내로 도입되고 반응이 개시되기까지 파이프들 사이의 갭에서 여전히 액체 형태로 아래로 흐른다. 이 시점으로부터 계속하여, 상기 물질이 완전히 반응되기까지 천천히 점도가 증가하는 폼의 유동에 의해 추가 분포가 발생한다.

[0006] EP 1 552 915 A2에서는 절연 파이프를 제조하는 방법이 개시되어 있으며, 여기서 3000 mPas 미만의 낮은 점도를 갖는 폴리올 성분 및 이소시아네이트 성분을 포함하는 폴리우레탄 시스템이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이의 환형 갭 내로 도입된다. 도입 후에, 폴리우레탄 시스템은 동시에 발포되고 경화된다. 아민, 예컨대 트리에틸 아민 또는 1,4-디아자비스클로[2,2,2]옥탄이 폴리우레탄 형성을 위한 촉매로서 사용된다.

- [0007] EP 1 783 152 A2에서는 마찬가지로 절연 파이프를 제조하는 방법이 개시되어 있으며, 여기서 1300 mPas 미만의 특히 낮은 점도를 갖는 폴리에틸렌 성분 및 이소시아네이트 성분을 포함하는 폴리에틸렌 시스템이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이의 환형 갭 내로 도입된다. 이 문헌에서는 또한 아민, 예컨대 트리에틸아민 또는 1,4-디아자비스클로[2,2,2]옥탄이 적합한 촉매로서 언급되어 있다.
- [0008] 문헌 EP 1 552 915 A2 및 EP 1 783 152 A2에서는 상응하여 절연 파이프를 제조하는 방법이 기술되어 있으며, 여기서 발포 및 경화 이전에 파이프를 완전히 충전하는 문제는 특히 낮은 점도와 따라서 우수한 유동 특성을 갖는 폴리에틸렌 성분을 사용함으로써 해결된다.
- [0009] 폴리에틸렌 폼에서 기포의 우수한 배열(기포 배향)은 우수한 압축 강도의 원인이 된다. 절연 파이프에 필요한 강도는 일반적으로 상응하는 높은 밀도에 의해 달성된다. 이러한 높은 밀도는 일반적으로 환형 갭 내로 다량의 폴리에틸렌 폼을 도입함으로써 달성된다. 종래 기술로부터의 방법은 비교적 낮은 밀도의 경우에서 우수한 기포 배향을 달성하는 것이 불가능하다. 높은 밀도는 또한 폴리에틸렌 폼의 열 전도율에 부정적인 영향을 가지며 따라서 회피되어야 한다.
- [0010] 더 나아가, 폼의 균일한 폼 밀도 분포가 파이프의 품질에 중요하다. 그러나, 종래 기술에 공지된 방법들을 사용하는 것은 유리하지 않다. 보통, 말단부들에서 비교적 낮은 폼 밀도가 얻어지며 파이프 중간에서는 더 높은 폼 밀도가 얻어진다. 파이프가 길수록, 생산 공학적 이유로 인해 환형 갭에서 필요한 폼의 전체 밀도가 높아진다.
- [0011] 더 나아가, 폴리에틸렌 시스템의 도입 중에 환형 갭의 내부에서의 압력 조건을 제어하는 것이 이러한 파이프의 제조에서 문제가 된다. 충전되어야 하는 환형 갭이 고정식, 즉 조절 가능하지 않은 개구부를 갖는 캡을 구비하는 경우, 폴리에틸렌 시스템의 도입 중에 변화하는 압력 조건은 정정되거나 영향을 받지 못한다.

발명의 내용

- [0012] 본 발명의 목적은 절연 파이프를 제조하는 방법으로서, 낮고 균일하게 분포하는 코어 폼 밀도 및 또한 얻어진 폴리에틸렌 폼의 작은 기포 직경 및 이로써 낮은 열 전도율을 가지는 파이프를 제조하는 방법을 제공한다. 동시에, 높은 압축 강도를 갖는 상응하는 절연 파이프를 얻는 것이 가능해야 한다. 마찬가지로, 고품질의 절연 파이프를 짧은 시간 내에 생산할 수 있는 빠른 공정이 마찬가지로 제공되어야 한다. 이 방법은 폴리에틸렌 시스템의 도입 중에 환형 갭에서의 압력 조건에 영향을 줄 수 있는 것이 가능하게 해야 한다.
- [0013] 상기 목적들은 절연 파이프를 제조하는 방법으로서,
- [0014] (A) 매질용 파이프 및 외측 파이프를 제공하는 단계로서, 매질용 파이프는 상기 외측 파이프 내에 배치되고, 말단부 E1 및 E2를 갖는 환형 갭이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 형성되는 것인 단계,
- [0015] (B) 1 이상의 이소시아네이트 성분(a) 및 1 이상의 폴리에틸렌 혼합물(b)을 포함하는 폴리에틸렌 시스템을 말단부 E1에서 환형 갭 내로 도입하는 단계, 및
- [0016] (C) 폴리에틸렌 시스템을 발포 및 경화시키는 단계
- [0017] 를 포함하고, 상기 환형 갭은 말단부 E2에서 갭에 의해 폐쇄되고, 이 갭은 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 것인 방법에 의해 본 발명에 따라 달성된다.
- [0018] 본 발명의 방법은 바람직한 실시양태에서 배치식으로 수행된다.
- [0019] 따라서 본 발명은 바람직하게는 배치식으로 수행되는 본 발명의 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명의 방법의 개별 단계들은 하기에 더욱 상세히 기술된다:

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 단계 (A):
- [0022] 본 발명의 방법의 단계 (A)는 매질용 파이프 및 외측 파이프를 제공하는 단계로서, 매질용 파이프는 상기 외측 파이프 내에 배치되고, 말단부 E1 및 E2를 갖는 환형 갭이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 형성되는 것인 단계를 포함한다.
- [0023] 외측 파이프보다 더 작은 직경을 갖는 매질용 파이프는, 환형 갭이 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 형성되는 방식으로 외측 파이프 내에 배치된다. 폴리에틸렌 시스템은 본 발명에 따른 단계 (B)에서 이 환형 갭 내로

도입된다.

- [0024] 본 발명에 따라 사용되는 매질용 파이프는 일반적으로 외경이 예를 들어 1 내지 120 cm, 바람직하게는 4 내지 110 cm인 강 파이프이다. 매질용 파이프의 길이는, 예를 들어 1 내지 24 미터, 바람직하게는 6 내지 16 미터이다. 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 외측 파이프로서 폴디드 스파이럴 시임 튜브(folded spiral-seam tube)를 사용한다.
- [0025] 본 발명에 따라 사용되는 외측 파이프는 일반적으로 당업자에게 적합한 것으로 보이는 임의의 물질, 예를 들어 열가소성 중합체에 기초한 물질, 바람직하게는 폴리에틸렌을 포함할 수 있다.
- [0026] 그러므로 본 발명은 바람직하게는 열가소성 중합체에 기초한 파이프를 외측 파이프로서 사용하는 본 발명의 방법을 제공한다.
- [0027] 외측 파이프는 일반적으로 1 내지 30 mm의 두께를 가진다. 외측 파이프의 내경은 일반적으로 6 내지 140 cm, 바람직하게는 10 내지 120 cm이다. 외측 파이프의 길이는 예를 들어 1 내지 24 미터, 바람직하게는 6 내지 16 미터이다.
- [0028] 외측 파이프는 임의로 외측 파이프를 제조하는 압출 공정 중에 조합될 수 있는 복수의 층을 포함할 수 있다. 한 예시는 폴리우레탄 폼과 외측 파이프 사이에 다층 호일을 도입하는 것으로, 상기 호일은 바람직하게는 차단 작용을 향상시키도록 1 이상의 금속 층을 포함한다. 이 종류의 적합한 외측 파이프는 EP-A-960 723에 기술되어 있다.
- [0029] 특히 바람직한 실시양태에서, 본 발명에 따라 제조되는 절연 파이프는 지하에 매설된 지역 난방 네트워크용 절연 복합 외측 파이프로서, 이는 DIN EN 253:2009의 요건을 만족한다.
- [0030] 매질용 파이프 및 외측 파이프를 포함하는 이중 파이프는 바람직하게는 본 발명의 방법의 단계 (A)에서 기울일 수 있는 발포 테이블 상에 제공되어, 이중 파이프가 0° 내지 10°, 바람직하게는 0° 내지 7°의 각도로 기울어질 수 있도록 한다.
- [0031] 본 발명에 따라, 폴리우레탄 시스템은 파이프의 말단부 E1에서 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 존재하는 환형 갭 내로 도입된다.
- [0032] 본 발명의 방법의 단계 (A)에서, 예를 들어 폴리우레탄 시스템의 도입을 위한, 가열을 위한 등의 모든 추가 장치는, 바람직하게는 외측 파이프 및 매질용 파이프를 이루어지는 이중 파이프에 부착된다. 이 장치들은 자체로 당업자에게 공지되어 있다.
- [0033] 본 발명의 방법의 단계 (A)에서, 매질용 파이프 및 외측 파이프는 말단부 E1 및 E2를 갖는 환형 갭이 형성되게 하는 방식으로 제공된다. 따라서 말단부 E1 및 E2는 일반적으로 환형이다.
- [0034] 본 발명에 따라, 환형 갭의 충전이 바람직하게는 매질용 파이프 및 외측 파이프를 포함하는 파이프가 기울어진 동안 수행되기 때문에, 경사는 바람직하게는 말단부 E1이 말단부 E2보다 높은 파이프의 말단에 위치하도록 하는 것이 바람직하다. 따라서, 말단부 E2는 바람직하게는 E1과 비교하여 더 낮은 파이프의 말단에 위치한다.
- [0035] 본 발명에 따라, 말단부 E2에서의 환형 갭은 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡에 의해 폐쇄된다.
- [0036] 일반적으로, 말단부 E2에서 환형 갭이 폐쇄되게 하는 캡은 당업자에게 공지된 모든 종류의 조절 가능한 개구부를 구비할 수 있다.
- [0037] 바람직한 실시양태에서, 말단부 E2에 존재하는 캡은 존재하는 개구부의 크기, 즉 면적이, 바람직하게는 바깥에서, 조절될 수 있도록 설정된다. 조절은 수동으로 또는 당업자에게 공지된 적절한 장치, 즉 모터, 기어박스 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0038] 말단부 E2에 존재하는 캡은 일반적으로 단계 (B)에서 폴리우레탄 시스템의 도입 중에 환형 갭의 통기가 가능하도록, 적절한 크기, 즉 적절한 면적의 충분한 개구부들을 가진다. 예를 들어, 1 내지 16개의 개구부, 바람직하게는 4 내지 10개의 개구부, 예를 들어 8개의 개구부가 존재한다. 존재하는 개구부는 당업자에게 적합한 것으로 보이는 임의의 형상, 예를 들어 정사각형, 직사각형, 타원형, 원형을 가질 수 있고 원형 개구부가 존재하는 것이 바람직하다. 개별 개구부의 크기, 즉 면적은, 본 발명에 따라, 일반적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 각각 동일한 면적을 갖는 개구부가 존재하는 것이 바람직하다.
- [0039] 말단부 E2 상에 위치하는 캡에 존재하는 모든 개구부의 총 면적은, 본 발명에 따라, 매질용 파이프 및 외측 파

이프의 직경에 따르고 최대인 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 총 면적은, 예를 들어 1 내지 10000 cm², 바람직하게는 2 내지 5000 cm², 2 내지 500 cm², 특히 바람직하게는 4 내지 100 cm²이다. 본 발명에 따라, 말단부 E2 상에 위치하는 캡에 존재하는 개구부의 면적은, 예를 들어 0.1 내지 1000 cm², 바람직하게는 0.5 내지 100 cm², 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 cm²이다.

[0040] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 개구부의 크기는 캡에 설치된 회전판에 의해 변경될 수 있다. 더 나아가, 이 회전판은 바람직하게는 캡에 존재하는 개구부 위로 내부 상에서 미끄러져 개구부의 크기가 판과 오버랩되는 것에 의해 변경될 수 있게 한다.

[0041] 따라서 본 발명은 바람직하게는 개구부의 크기가 캡에 설치된 회전판에 의해 변경될 수 있는 본 발명의 방법을 제공한다.

[0042] 본 발명의 방법에서, 말단부 E1는 적절하게, 예를 들어 폴리우레탄 시스템의 유리한 도입이 가능한 것을 보장할 수 있도록 구성될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 말단부 E1은 마찬가지로, 캡, 특히 바람직하게는 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡에 의해 폐쇄된다.

[0043] 따라서 본 발명은 바람직하게는 말단부 E1가 또한 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡에 의해 폐쇄되는 본 발명의 방법을 제공한다.

[0044] 본 발명에 따라, 폴리우레탄 시스템의 도입을 위한 장치가 말단부 E1에서 추가로 존재하는 것이 바람직하다.

[0045] **단계 (B):**

[0046] 본 발명의 방법의 단계 (B)는 1 이상의 이소시아네이트 성분(a) 및 1 이상의 폴리올 혼합물(b)을 포함하는 폴리우레탄 시스템을 말단부 E1에서 환형 갭 내로 도입하는 단계를 포함한다.

[0047] 단계 (B)에 따른 매질용 파이프와 외측 파이프 사이의 환형 갭 내로 폴리우레탄 시스템을 도입하는 단계는, 예를 들어 당업자에게 공지된 폴리우레탄 계량 기기에 의해 수행된다.

[0048] 액체 반응 혼합물, 즉 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템은 기포 형성과 함께 중합 반응이 개시되기까지 도입 중에 및 후에 환형 갭에서 여전히 액체 형태로 아래로 흐른다. 이 시점으로부터 계속하여, 상기 물질이 완전히 반응되기까지 천천히 점도가 증가하는 폼의 유동에 의해 추가 분포가 발생한다.

[0049] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 캡에서 개구부의 크기는 단계 (B)에 따른 도입 중에 연속 변화된다. 본 발명에 따라, 단계 (B)에 따른 도입의 시작시, 이의 최대 크기를 갖는 개구부, 즉 전혀 커버되지 않은 개구부가 추가로 바람직하다. 도입 중에, 즉 환형 갭에서 충전의 정도가 증가하면서, 개구부는 바람직하게는 연속 폐쇄된다.

[0050] 말단부 E1이 또한 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡에 의해 폐쇄되는 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 말단부 E1에서 캡의 개구부는 단계 (B)에 따른 도입 중에 폐쇄된다. 바람직한 실시양태에서, 말단부 E1에서 캡의 개구부는 본 발명의 방법의 단계 (B) 중에 말단부 E2에서 캡의 개구부와 완전히 일치하게 제어된다.

[0051] 일반적으로, 당업자에게 적합한 것으로 보이는 임의의 폴리우레탄 시스템이 본 발명의 방법의 단계 (B)에서 사용될 수 있다. 바람직하게 사용되는 폴리우레탄 시스템들은 하기에 상세히 기술된다.

[0052] 이소시아네이트 성분(a)으로서, 종래 지방족, 지환족 및 특히 방향족 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트를 사용한다. 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI), 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI) 및 특히 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 폴리페닐렌폴리메틸렌 폴리이소시아네이트(크루드(crude) MDI)의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다. 이소시아네이트는 또한 예를 들어 우레티돈, 카바메이트, 이소시아누레이트, 카르보디이미드, 알로파네이트 및 특히 우레탄 기의 혼입에 의해 개질될 수 있다.

[0053] 이소시아네이트 성분(a)은 또한 폴리이소시아네이트 프리폴리머의 형태로 사용될 수 있다. 이 프리폴리머는 종래 기술에 공지되어 있다. 이 프리폴리머는, 예를 들어 약 80℃의 온도에서, 상기 기술된 바와 같이 폴리이소시아네이트(a)를 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 수소 원자를 갖는 화합물, 바람직하게는 폴리올과 반응시킴으로써 자체 공지된 방식으로 제조되어, 폴리이소시아네이트 프리폴리머를 형성한다. 폴리올-폴리이소시아네이트 비율은 일반적으로 프리폴리머의 NCO 함량이 8 내지 25 중량%, 바람직하게는 10 내지 22 중량%, 특히 바람직하게는 13 내지 20 중량%이 되도록 선택된다.

[0054] 본 발명에 따라, 이소시아네이트 성분으로서 크루드 MDI를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

- [0055] 바람직한 실시양태에서, 이소시아네이트 성분(a)은 20℃에서 DIN 53019에 따라 측정하여 800 mPas 미만, 바람직하게는 100 내지 650 mPas, 특히 바람직하게는 120 내지 400 mPas, 특히 180 내지 350 mPas의 점도를 가지도록 선택된다.
- [0056] 본 발명의 목적을 위해서, 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템 및 폴리우레탄 폼은 바람직하게는 실질적으로 이소시아누레이트 기를 함유하지 않는다. 폼에서의 이소시아누레이트 기와 우레탄 기의 비율은 바람직하게는 1:10 미만, 특히 바람직하게는 1:100 미만이다. 특히, 실질적으로 이소시아누레이트 기는 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄 폼에 존재하지 않는다.
- [0057] 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄 시스템에서, 폴리올 혼합물(b)은 일반적으로 성분(b1)으로서 폴리올 및 임의로 성분(b2)으로서 화학적 발포제를 포함한다. 일반적으로, 폴리올 혼합물(b)은 물리적 발포제(b3)를 포함한다.
- [0058] 본 발명에 따라 사용되는(그러나 물리적 발포제(b3)를 포함하지 않음) 폴리올 혼합물(b)의 점도는 각 경우 20℃에서 DIN 53019에 따라 측정하여 일반적으로 200 내지 10000 mPas, 바람직하게는 500 내지 9500 mPas, 특히 바람직하게는 1000 내지 9000 mPas, 매우 특히 바람직하게는 2500 내지 8500 mPas, 특히 3100 내지 8000 mPas이다. 특히 바람직한 실시양태에서, 각 경우 20℃에서 DIN 53019에 따라 측정하여 3000 mPas 초과, 예를 들어 3100 내지 8000 mPas의 점도를 갖는 폴리올 혼합물(b)(그러나 물리적 발포제(b3)를 포함하지 않음)이 본 발명의 방법에서 사용된다.
- [0059] 따라서 본 발명은 바람직하게는, 각 경우 20℃에서 DIN 53019에 따라 측정하여 3000 mPas 초과, 예를 들어 3100 내지 8000 mPas의 점도를 갖는 폴리올 혼합물(b)(그러나 물리적 발포제(b3)를 포함하지 않음)이 사용되는 본 발명의 방법을 제공한다.
- [0060] 폴리올 혼합물(b)은 일반적으로 물리적 발포제(b3)를 포함한다. 그러나, 물리적 발포제의 첨가는 점도의 현저한 감소를 야기한다. 따라서 본 발명에 대하여 유의할 중요한 점은, 폴리올 혼합물이 물리적 발포제를 포함하는 경우일지라도, 폴리올 혼합물(b)의 점도에 대해 상기 언급된 수치들이 물리적 발포제(b3)를 첨가하지 않은 폴리올 혼합물(b)의 점도에 연관된다는 점이다.
- [0061] 가능한 폴리올(성분 b1)은 일반적으로 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 2개 이상의 기, 즉 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 2개 이상의 수소 원자를 갖는 화합물이다. 예로는 OH 기, SH 기, NH 기 및/또는 NH₂ 기를 갖는 화합물이 있다.
- [0062] 폴리올(성분 b1)로서, 폴리에스테를 또는 폴리에테를에 기초한 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 폴리에스테를 및/또는 폴리에테를의 작용가는 일반적으로 1.9 내지 8, 바람직하게는 2.4 내지 7, 특히 바람직하게는 2.9 내지 6이다.
- [0063] 폴리올(b1)은 일반적으로 100 mg KOH/g 초과, 바람직하게는 150 mg KOH/g 초과, 특히 바람직하게는 200 mg KOH/g 초과, 히드록시기를 가진다. 히드록시기의 상한으로서, 1000 mg KOH/g, 바람직하게는 800 mg KOH/g, 특히 700 mg KOH/g, 매우 특히 바람직하게는 600 mg KOH/g의 값이 일반적으로 적절한 것으로 밝혀졌다. 상기 언급된 OH기는, 더 높거나 더 낮은 값을 갖는 혼합물의 개별 구성성분을 배제하지 않는, 폴리올(b1)의 총 값과 연관된다.
- [0064] 성분(b1)은 바람직하게는 공지된 방법에 의해 제조되는 폴리에테르 폴리올, 예를 들어 결합 형태인 2 내지 8, 바람직하게는 3 내지 8개의 반응성 수소 원자를 포함하는 1 이상의 출발 분자의 첨가와 함께 촉매로서 나트륨 메톡사이드, 나트륨 또는 칼륨 메톡사이드 또는 칼륨 이소프로폭사이드와 같은 알칼리금속 알콕사이드 또는 나트륨 또는 칼륨 히드록사이드와 같은 알칼리금속 히드록사이드를 사용하는 음이온 중합에 의해, 또는 촉매로서 루이스산, 예컨대 오염화안티몬, 불화붕소 에테르염 등, 또는 표백토를 사용하는 양이온 중합에 의해 알킬렌 라디칼 중 2 내지 4 개의 탄소 원자를 갖는 1 이상의 알킬렌 산화물로부터 제조되는 폴리에테르 폴리올을 포함한다.
- [0065] 적합한 알킬렌 산화물로는 예를 들어 테트라히드로푸란, 1,3-프로필렌 옥사이드, 1,2-부틸렌 옥사이드 또는 2,3-부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드가 있으며, 에틸렌 옥사이드 및 1,2-프로필렌 옥사이드가 바람직하다. 알킬렌 산화물은 개별적으로, 연속하여 교대로 또는 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0066] 가능한 출발 분자로는 알코올, 예컨대 글리세롤, 트리메틸올프로판(TMP), 펜타에리스리톨, 수크로오스, 소르비톨 및 또한 아민, 예컨대 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 톨루엔

디아민, 나프틸아민, 에틸렌디아민(EDA), 디에틸렌트리아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등이 있다.

- [0067] 출발 분자로서 사용될 수 있는 추가 화합물로는 포름알데히드, 페놀 및 디에탄올아민 또는 에탄올아민, 포름알데히드, 알킬페놀 및 디에탄올아민 또는 에탄올아민, 포름알데히드, 비스페놀 A 및 디에탄올아민 또는 에탄올아민, 포름알데히드, 아닐린 및 디에탄올아민 또는 에탄올아민, 포름알데히드, 크레졸 및 디에탄올아민 또는 에탄올아민, 포름알데히드, 톨루이딘 및 디에탄올아민 또는 에탄올아민 및 또한 포름알데히드, 톨루엔디아민(TDA) 및 디에탄올아민 또는 에탄올아민 등의 축합 생성물이 있다
- [0068] 출발 분자로서 글리세롤, 수크로오스, 소르비톨 및 EDA를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0069] 폴리올 혼합물은 또한 임의로 성분(b2)로서 화학적 발포제를 포함할 수 있다. 화학적 발포제로서, 물 또는 카르복시산, 특히 포름산이 바람직하다. 화학적 발포제의 양은 일반적으로 성분(b)의 중량을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 3.0 중량%이다.
- [0070] 상기 언급된 바와 같이, 폴리올 혼합물(b)은 일반적으로 물리적 발포제(b3)를 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 물리적 발포제는 폴리우레탄 제조를 위한 출발 물질에 용해되거나 유화되고 폴리우레탄 형성의 조건 하에 기화되는 화합물이다. 예시로는 탄화수소, 예를 들어 시클로펜탄, 할로젠화 탄화수소 및 다른 화합물, 예를 들어 퍼플루오르화 알칸, 예컨대 퍼플루오로헥산, 클로로퍼플루오로카본, 및 또한 에테르, 에스테르, 케톤 및/또는 아세탈이 있다. 이 화합물들은 보통 성분(b)의 총 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 2 내지 25 중량%, 특히 바람직하게는 3 내지 20 중량%의 양으로 사용된다.
- [0071] 본 발명은 바람직하게는 폴리우레탄 시스템이 물리적 발포제로서 시클로펜탄에 의해 형성되는 본 발명의 방법을 제공한다.
- [0072] 바람직한 실시양태에서, 폴리올 혼합물(b)은 성분(b4)로서 가교결합제를 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 가교결합제는 60 내지 < 400 g/mol의 분자량을 갖고 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 3개 이상의 수소 원자를 가지는 화합물이다. 예로는 글리세롤이 있다.
- [0073] 가교결합제(b4)는 일반적으로 폴리올 혼합물(b)의 총 중량을 기준으로(그러나 물리적 발포제(b3)를 포함하지 않음) 1 내지 10 중량%, 바람직하게는 2 내지 6 중량%의 양으로 사용된다.
- [0074] 추가로 바람직한 실시양태에서, 폴리올 혼합물(b)은 성분(b5)로서 가교결합 밀도를 증가시키는 작용을 하는 사슬 연장제를 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 사슬 연장제는 60 내지 < 400 g/mol의 분자량을 갖고 이소시아네이트 기에 대하여 반응성인 2개의 수소 원자를 가지는 화합물이다. 예로는 부탄디올, 디에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 및 에틸렌 글리콜이 있다.
- [0075] 사슬 연장제(b5)는 일반적으로 폴리올 혼합물(b)의 총 중량을 기준으로(그러나 물리적 발포제(b3)를 포함하지 않음) 2 내지 20 중량%, 바람직하게는 4 내지 15 중량%의 양으로 사용된다.
- [0076] 성분(b4) 및 성분(b5)는 폴리올 혼합물에 개별적으로 또는 조합으로 사용될 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따라 절연 물질로서 존재하는 폴리우레탄 시스템은 본 발명에 따른 폴리우레탄 시스템의 반응에 의해 얻을 수 있다.
- [0078] 반응에서, 폴리이소시아네이트(a) 및 폴리올 혼합물(b)은 일반적으로 폼의 이소시아네이트 인덱스가 90 내지 240, 바람직하게는 90 내지 200, 특히 바람직하게는 95 내지 180, 매우 특히 바람직하게는 95 내지 160, 특히 100 내지 149인 양으로 반응한다.
- [0079] 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄 시스템의 성분(a) 및 성분(b)은 생성되는 폼이 DIN 53421에 따라 측정하여 (60 kg/m³의 폼 밀도에서 EN 253에 따라) 0.3 N/mm² 초과, 바람직하게는 0.35 N/mm² 초과, 특히 바람직하게는 0.4 N/mm² 초과,의 압축 강도를 갖도록 선택된다.
- [0080] 일반적으로, 본 발명의 방법에서 총 쇼트 폼 밀도(shot foam density)는 80 kg/m³ 미만, 바람직하게는 75 kg/m³ 미만, 특히 바람직하게는 70 kg/m³ 미만, 매우 특히 바람직하게는 65 kg/m³ 미만, 특히 60 kg/m³ 미만이다. 총 쇼트 폼 밀도는 일반적으로 도입된 액체 폴리우레탄 물질의 총량을 폼으로 충전된 환형 캡의 총 부피로 나눈 값이다.
- [0081] 본 발명의 방법은 일반적으로 당업자에게 적합한 것으로 보이는 임의의 압축율(compaction)에서 수행될 수

있다. 본 발명의 목적을 위하여, 압축율은 환형 갭의 총 충전 밀도를 미압축 폼 바디에서 측정된 프리-포밍 코어(free-foaming core) 폼 밀도로 나눈 값이다.

- [0082] 본 발명은 바람직하게는 반응이 4.0 미만, 바람직하게는 3.5 미만, 특히 바람직하게는 3.0 미만, 매우 특히 바람직하게는 2.5 미만의 압축율에서 수행되는 본 발명의 방법을 제공한다.
- [0083] 본 발명의 방법의 단계 (B)에서 사용되는 폴리우레탄 시스템은 바람직하게는 촉매를 포함한다. 본 발명에 따라, 당업자에게 적절한 것으로 보이는 모든 촉매를 사용하는 것이 일반적으로 가능하다.
- [0084] 본 발명에 따라 바람직하게 사용되는 촉매는 발포 반응, 즉 디이소시아네이트와 물의 반응을 촉매한다. 이 반응은 사실상의 폴리우레탄 사슬 형성, 즉 중합 반응 이전에 압도적으로 발생하고, 따라서 폴리우레탄 시스템의 빠른 반응 프로필을 유도한다.
- [0085] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 촉매의 예는 유기 주석 화합물, 예컨대 유기 카르복시산의 주석(II) 염, 및/또는 염기성 아민 화합물, 바람직하게는 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민 및/또는 1,4-디아자비스클로[2,2,2]옥탄, 칼륨 아세테이트, 칼륨 포르메이트 및/또는 칼륨 옥토에이트, 글리신, N-((2-히드록시-5-노닐페닐)메틸)-N-메틸 모노나트륨 염(CAS 등록번호 56968-08-2), (2-히드록시프로필)트리메틸암모늄 2-에틸헥사노에이트(CAS 등록번호 62314-22-1), 1-프로판암모늄-2-히드록시-N,N,N-트리메틸 포르메이트, 트리메틸히드록시프로필암모늄 포르메이트, 2-((2-디메틸아미노)에틸)메틸아미노)에탄올(CAS 등록번호 2212-32-0) 및/또는 N,N',N"-트리스(디메틸아미노)프로필)헥사히드로트리아진(CAS 등록번호 15875-13-5), 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0086] 본 발명에 따라 바람직한 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 방식으로, 예를 들어 그대로 또는 용액으로, 예를 들어 수용액으로 폴리우레탄 시스템에 첨가될 수 있다.
- [0087] 폴리올 성분(b)을 기준으로, 본 발명에 따라, 1 이상의 촉매는 0.01 내지 1.5 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 1.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%, 매우 특히 바람직하게는 0.1 내지 0.3 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0088] 첨가제(b6)는 본 발명에 따라 사용되는 폴리우레탄 시스템에 임의로 또한 첨가될 수 있다. 본 발명의 목적을 위하여, 첨가제(b6)는 종래 기술에 공지되고 관련적인 보조제 및 첨가제들이지만, 물리적 발포제는 아니다. 표면 활성 물질의 예로서, 폼 안정화제, 기포 조절제, 충전제, 염료, 안료, 난연제, 대전 방지제, 가수분해 억제제 및/또는 정진균성 및 정균성 물질을 언급할 수 있다. 상기 언급된 성분(b)의 일반적이고 바람직한 점도 범위는 첨가된 임의의 첨가제(b6)를 포함하는(그러나 첨가된 임의의 물리적 발포제(b3)는 제외하는) 폴리올 혼합물(b)과 관련됨을 유의하여야 한다.
- [0089] 따라서 본 발명은 바람직하게는 1 이상의 폴리올 혼합물(b)이 폴리올(b1), 임의로 화학적 발포제(b2), 물리적 발포제(b3), 가교결합제(b4), 사슬 연장제(b5) 및/또는 임의로 첨가제(b6)를 포함하는 것인 본 발명의 방법을 제공한다.
- [0090] 따라서 본 발명은 특히, 첨가제(b6)로서 폴리올 혼합물의 총 중량을 기준으로 1 내지 25 중량% 난연제가 사용되는 것인 본 발명의 방법을 제공한다.
- [0091] **단계 (C):**
- [0092] 본 발명의 방법의 단계 (C)는 폴리우레탄 시스템을 발포 및 경화시키는 단계를 포함한다.
- [0093] 폴리우레탄 시스템을 말단부 E1에서 환형 갭 내로 도입한 후에, 폴리우레탄 폼을 형성하기 위한 중합 반응이 개시된다. 본 발명에 따라, 이 중합 반응은 심지어 추가의 폴리우레탄 시스템이 도입되는 중에도 개시될 수 있다. 본 발명의 방법의 한 바람직한 실시양태에서, 중합 반응은 폴리우레탄 시스템의 전체 양이 도입된 후에만 개시된다.
- [0094] 발포 및 경화는 일반적으로, 본 발명에 따라, 18 내지 35℃, 바람직하게는 20 내지 30℃, 특히 바람직하게는 22 내지 28℃의 성분 온도에서 수행한다.
- [0095] 발포 및 경화는 일반적으로, 본 발명에 따라, 15 내지 50℃, 바람직하게는 20 내지 50℃, 특히 바람직하게는 25 내지 45℃의 표면 온도에서 수행한다.
- [0096] 본 발명의 방법의 단계 (C)에서, 말단부 E2에서 캡의 개구부는 바람직하게는 개방되어, 발포제 및/또는 반응 조건 하의 반응 중에 생성된 기체성 물질이 필요한 경우 빠져나갈 수 있게 한다.

- [0097] 본 발명의 방법의 단계 (C) 후에, 적어도 매질용 파이프, 외측 파이프 및 매질용 파이프와 외측 파이프 사이에 폴리우레탄 폼의 절연층을 포함하는 절연 파이프를 얻는다.
- [0098] 절연층은 일반적으로 1 내지 20 cm, 바람직하게는 5 내지 20 cm, 특히 바람직하게는 7 내지 20 cm의 두께를 가진다.
- [0099] 추가로 바람직한 실시양태에서, 폴리우레탄 폼을 포함하는 절연층은 EN ISO 8497에 따라 측정하여 27 mW/mK 미만, 바람직하게는 22 내지 26.7 mW/mK의 열전도율을 가진다.
- [0100] 본 발명은 또한 절연 파이프를 제조하기 위한, 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡의 용도를 제공한다.
- [0101] 개별 특징 및 바람직한 실시양태들에 있어서, 본 발명의 방법에 대하여 상기 언급된 것들은 본 발명에 따른 용도에 적용된다.
- [0102] 본 발명은 또한 본 발명의 방법에 의해 제조될 수 있는 절연 파이프를 제공한다.
- [0103] 개별 특징 및 바람직한 실시양태들에 있어서, 본 발명의 방법에 대하여 상기 언급된 것들은 본 발명의 절연 파이프에 적용된다.
- [0104] 본 발명에 따른 절연 파이프의 예는, 예를 들어 DIN EN 253:2009에 따른 복합 벽체(composite wall) 파이프 또는 지역 난방 파이프이다.
- [0105] 본 발명의 절연 파이프는 일반적으로 (i) 매질용 파이프, (ii) 폴리우레탄 폼의 층 및 (iii) 외측 파이프로 구성된다.
- [0106] 본 발명은 또한, 바람직하게는 폴리우레탄 시스템의 환형 갭 내로의 도입 단계 중에, 매질용 파이프와 외측 파이프에 의해 형성되는 환형 갭을 커버하기 위한, 크기를 조절할 수 있는 개구부를 갖는 캡을 제공한다.
- [0107] 본 발명의 방법에 대하여 상기 언급된 것들은 본 발명의 캡에 유사하게 적용된다. 본 발명의 캡은 본 발명의 방법에 바람직하게 사용된다.
- [0108] 일반적으로, 본 발명의 캡은 당업자에게 공지된 모든 종류의 조절 가능한 개구부를 구비할 수 있다.
- [0109] 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 캡은 존재하는 개구부의 크기, 즉 면적이 바람직하게는 바깥에서, 조절될 수 있도록 설정된다. 조절은 수동으로 또는 당업자에게 공지된 적절한 장치, 즉 모터, 기어박스 등에 의해 수행될 수 있다.
- [0110] 본 발명의 캡은 일반적으로 폴리우레탄 시스템의 도입 단계 중에 환형 갭의 통기가 가능하도록, 적절한 크기, 즉 적절한 면적을 지니는 충분한 개구부들을 가진다. 예를 들어, 1 내지 16개의 개구부, 바람직하게는 4 내지 10개의 개구부, 예를 들어 8개의 개구부가 존재한다. 존재하는 개구부는 당업자에게 적합한 것으로 보이는 임의의 형상, 예를 들어 정사각형, 직사각형, 타원형, 원형을 가질 수 있고 원형 개구부가 존재하는 것이 바람직하다. 개별 개구부의 크기, 즉 면적은, 본 발명에 따라, 일반적으로 동일하거나 상이할 수 있으며, 개구부가 각각 동일한 면적으로 존재하는 것이 바람직하다.
- [0111] 본 발명의 캡에 존재하는 모든 개구부의 총 면적은, 본 발명에 따라, 환형 갭을 형성하는 매질용 파이프 및 외측 파이프의 직경에 따르고 최대인 것이 바람직하다. 본 발명에 따라, 총 면적은, 예를 들어 1 내지 10000 cm², 바람직하게는 2 내지 5000 cm², 2 내지 500 cm², 특히 바람직하게는 4 내지 100 cm²이다. 본 발명에 따라, 본 발명의 캡에 존재하는 개구부의 면적은, 예를 들어 0.1 내지 1000 cm², 바람직하게는 0.5 내지 100 cm², 특히 바람직하게는 0.5 내지 5 cm²이다.
- [0112] 바람직한 실시양태에서, 개구부의 크기는 본 발명의 캡에 설치된 회전판에 의해 변경될 수 있다. 더 나아가, 이 회전판은 바람직하게는 캡에 존재하는 개구부 위로 내부 상에서 미끄러져 개구부의 크기가 판과 오버랩되는 것에 의해 변경될 수 있게 한다.