



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월24일

(11) 등록번호 10-1454498

(24) 등록일자 2014년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 9/12 (2006.01) C08J 9/22 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7015119

(22) 출원일자(국제) 2008년01월02일

심사청구일자 2013년01월02일

(85) 번역문제출일자 2009년07월20일

(65) 공개번호 10-2009-0116711

(43) 공개일자 2009년11월11일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/050001

(87) 국제공개번호 WO 2008/083996

국제공개일자 2008년07월17일

(30) 우선권주장

07100285.1 2007년01월09일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문현

JP2005225945 A

JP2006241453 A

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 지무근

(54) 발명의 명칭 액화 천연 가스 탱크의 단열을 위한 수발포 경질 발포체

(57) 요약

본 발명은 (a) 25°C에서 점도가 500 mPas 미만인 이소시아네이트를 (b) 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 화합물, (c) 물을 포함하는 발포제, (d) 촉매, 및 적절한 경우 (e) 추가의 첨가제와 혼합시켜 반응 혼합물을 형성하고, 상기 반응 혼합물을 보강 물질에 도포하는 것에 의하여 얻을 수 있는 보강 물질을 포함하는 경질 폴리우레탄 발포체에 관한 것으로, 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 상기 화합물 (b)는 작용가가 4 이상이고 25°C에서 점도가 10,000 mPas 이하인 폴리에테롤(b1) 및 작용가가 3 이하이고 25°C에서 점도가 500 mPas 이하인 폴리에테롤(b2)를 포함한다. 본 발명은 또한 이러한 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 방법 및 액화 천연 가스 탱크의 단열을 위한 경질 폴리우레탄 발포체의 용도에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 이소시아네이트,
- (b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물,
- (c) 물을 포함하는 발포제, 및
- (d) 3급 아민을 포함하는 촉매 혼합물

을 혼합시키고, 상기 반응 혼합물을 보강 물질에 도포하고, 상기 반응 혼합물을 경화시킴으로써 얻을 수 있으며, 보강 물질을 포함하고, 보강 물질을 포함하지 않은 평균 밀도가 50~200 g/1인 경질 폴리우레탄 발포체로서,

상기 이소시아네이트(a)는 25°C에서 점도가 500 mPas 미만이고, 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)는 4 이상의 작용가 및 25°C에서 10,000 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b1) 및 3 이하의 작용가 및 25°C에서 500 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b2)을 포함하며,

상기 보강 물질은 유리섬유 매트 또는 탄소 섬유 매트인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리에테롤(b2)의 점도는 25°C에서 300 mPas 이하인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에테롤(b1)의 비율은 성분 (b1) 및 (b2)의 총 중량을 기준으로 하여 30~80 중량%인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리에테롤(b2)은 배타적으로 이작용성 개시제 분자로부터 제조된 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)는 (b3) 25°C에서 점도가 2000 mPas 이하인 폴리에스테롤을 더 포함하는 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b) 중의 폴리에테롤 (b1), (b2) 및, 존재할 경우, (b3)의 비율은 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)의 총 중량을 기준으로 하여 80 중량% 이상인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b) 중의 폴리에테롤 (b1), (b2) 및, 존재할 경우, (b3)의 비율은 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)의 총 중량을 기준으로 하여 100 중량%인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 혼합물(d)은 디메틸시클로헥실아민(d1) 및 이환식 아민(d2) 또는 디메틸 시클로헥실아민(d1) 및 단환식 아민(d3)을 포함하는 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 9

제8항에 있어서, 디메틸시클로헥실아민(d1) 및 이환식 아민(d2) 또는 디메틸시클로헥실아민(d1) 및 단환식 아민

(d3)의 비는 0.2~4:1인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 10

제9항에 있어서, 디메틸시클로헥실아민(d1) 및 이환식 아민(d2) 또는 디메틸시클로헥실아민(d1) 및 단환식 아민(d3)의 비는 0.5~1.5:1인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 이소시아네이트(a)는 25°C에서 점도가 350 mPas 미만인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 물이 유일한 발포제인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 보강 물질을 포함하지 않은 폴리우레탄 발포체의 평균 밀도가 80~120 g/1 범위인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 보강 물질은 유리 섬유 매트인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 이소시아네이트 지수가 100~400 범위인 것인 경질 폴리우레탄 발포체.

청구항 16

- a) 이소시아네이트,
- b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물,
- c) 물을 포함하는 발포제, 및
- d) 3급 아민을 포함하는 촉매 혼합물

을 혼합하여 반응 혼합물을 형성하고, 상기 반응 혼합물을 보강 물질에 적용하고, 이것을 경화시켜 폴리우레탄 발포체를 얻는 것을 포함하는, 보강 물질을 포함하며 보강 물질을 포함하지 않은 평균 밀도가 50~200 g/1인 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 방법으로서,

상기 이소시아네이트(a)는 25°C에서 점도가 500 mPas 미만이고,

상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)는 4 이상의 작용가 및 25°C에서 10,000 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b1) 및 3 이하의 작용가 및 25°C에서 500 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b2)를 포함하며,

상기 보강 물질은 유리섬유 매트 또는 탄소 섬유 매트인 것인 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 보강 물질을 포함하는 상기 경질 발포체는 벨트 상에서 연속적으로 제조되는 것인 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 먼저 상기 보강 물질을 벨트 상에 연속적으로 공급하고 이어서 반응 혼합물을 상기 보강 물질 상에 연속적으로 공급하는 것인 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 방법.

청구항 19

제1항 또는 제2항의 경질 폴리우레탄 발포체를 사용하여, 액화 천연 가스 탱크를 단열시키는 방법.

청구항 20

제1항 또는 제2항의 경질 폴리우레탄 발포체를 사용하여, 선박에서 액화 천연 가스 탱크를 단열시키는 방법.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은 (a) 25°C에서 500 mPas의 점도를 갖는 이소시아네이트를 (b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물, (c) 물을 포함하는 발포체, (d) 촉매, 및 적절할 경우 (e) 추가의 첨가제와 혼합시켜 반응 혼합물을 형성하고 상기 반응 혼합물을 보강 물질에 도포함으로써 얻을 수 있는 보강 물질을 포함하는 경질 폴리우레탄 발포체에 관한 것이며, 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)는 4 이상의 작용가 및 25°C에서 10,000 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b1) 및 3 이하의 작용가 및 25°C에서 500 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b2)를 포함한다. 본 발명은 또한 이러한 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 방법 및 액화 천연 가스 탱크의 단열을 위한 상기 경질 폴리우레탄 발포체의 용도에 관한 것이다.

[0002]

본 발명의 추가의 실시양태는 청구의 범위, 상세한 설명 및 실시예에서 찾아볼 수 있다. 말할 것도 없이 상기 언급된 특징 및 본 발명의 대상에 대하여 이하에서 설명되는 것들은 각 경우 지시된 조합으로 뿐만 아니라 본 발명의 범위를 일탈하지 않는 한 다른 조합으로도 사용될 수 있다.

배경 기술

[0003]

석유를 제외하고, 천연 가스는 현대의 가장 중요한 에너지원 중 하나이다. 그러나, 천연 가스를 공급원으로부터 소비자에게 전달하기 위해서는, 천연 가스를 상당한 거리에 걸쳐 수송하여야 하는 것이 보통이다. 이것은 예컨대 파이프라인을 통하여 이루어진다. 그러나, 벽지 지역에서 또는 매우 먼 거리에 걸친 파이프라인을 통한 천연 가스의 수송은 매우 고가이다. 또한, 그 곳의 정치적 상황으로 인하여 일부 국가를 통하여 이러한 파이프라인을 설치하는 것이 때때로 불가능하다. 이러한 경우, 액화 천연 가스 수송선(LNG 수송선)에서 바다를 통한 수송이 대안으로서 흔히 선택된다. 이러한 목적에서, 천연 가스는 육지에서 액화되어 선박에 선적되는 대형 탱크에 공급된다. 천연 가스는 약 -160°C의 매우 저온에서만 액화될 수 있고 이러한 온도에서 저장 및 수송되어야 하므로, 중발에 의한 액화 가스의 손실을 낮게 유지하기 위하여 탱크, 특히 적재 선박을 가능한 양호하게 단열하는 것이 필요하다.

[0004]

사용되는 단열 물질은 주로 경질 폴리우레탄 발포체인데, 이것의 단열 특성이 폴리스티렌 발포체 또는 미네랄 울과 같은 다른 단열 물질에 비하여 우수하기 때문이다.

[0005]

천연 가스 수송선의 전체적 단열 구성은 매우 복잡하다. 따라서, 탱크의 단열은 천연 가스의 증발을 방지하여야 할 뿐만 아니라 일정한 정도의 안정성을 탱크에 부여하여야 한다. 따라서, 탱크의 안정화를 위하여 경질 폴리우레탄 발포체에 더하여 예컨대, 베니어판, 유리섬유 및 스테인레스 스틸의 층을 사용한다.

[0006]

실제의 탱크는 주로 스테인레스 스틸로 된 매우 얇은 장벽층을 포함하므로 단열 구조가 대부분의 필요한 안정성을 제공한다. 따라서, 통상적으로 사용되는 경질 폴리우레탄 발포체는 매우 고밀도를 가진다. 또한, 이것은 바람직하게는 보강 물질, 통상적으로는 유리섬유 매트(CSM - 연속식 스트랜드 매트)를 포함하며, 이로써 필요한 기계적 특성이 얻어진다. 최적 안정성을 확보할 수 있기 위하여, 발포체 전체 두께에 걸쳐 이를 유리섬유 매트의 균일한 분포가 중요한 파라미터이다.

[0007]

이러한 단열 구성은 예컨대 한국 특허 문헌 KR 2000010021호 및 KR 2000010022호, 일본 특허 문헌 JP 2003240198호 및 JP 2001150558호, 미국 특허 문헌 US 20050115248호, US 3319431호 및 US 3341050호 그리고 유럽 출원 EP 1698649호에 개시된다.

[0008]

경질 폴리우레탄 발포체 단열 부재는 보통 컨베이어 벨트 상에서 연속적으로 제조된다. 여기서, 보강에 필요한 유리 섬유 매트를 포함하는 드럼은 벨트의 초입부에 배치되며 상기 유리 섬유 매트는 벨트 상에서 연속적으로 압연된다. 폴리우레탄 반응 혼합물은 이 유리 섬유 매트에 공급된다. 발포 반응의 결과로서 발포 개시 전에 반응성 폴리우레탄 반응 혼합물이 유리 섬유 매트에 침투되어야 한다.

[0009]

양호하고 빠른 가공성을 확보하기 위하여, 반응 혼합물의 유리섬유 매트로의 침투는 가능한 빨리 일어나야

한다. 이것은 반응 혼합물이 유리섬유 매트 사이에 균일하게 분포될 수 있어 마감 처리된 경질 폴리우레탄 발포체에서 유리섬유 매트의 균일한 분포를 촉진하는 이점을 가진다.

[0010] 또한, 경질 폴리우레탄 발포체에서 유리 섬유 매트의 균일한 분포를 더 촉진하기 위하여 발포체는 매우 서서히 균일하게 발포되어야 한다.

[0011] 발포제로서는, 보통 클로로플루오로카본 및 플루오로카본과 같은 할로겐화 발포제가 사용되는데, 그 이유는 이들이 특히 열전도성이 낮은 발포체를 생성하기 때문이다. 그러나, 클로로플루오로카본은 오존층을 파괴시키며 클로로플루오로카본 및 플루오로카본은 모두 지구 온난화에 기여하는 기체이다. 이러한 이유에서, 대체물을 찾아야 한다.

[0012] 탄화수소(예컨대, 펜탄)와 같은 발포제는 인화성 때문에 특히 적당하지 않다.

[0013] EP 1698649호는 실시예 4 및 5에서 선적 탱커에서의 액화 천연 가스 탱크의 단열에 적당한 폴리우레탄 발포체의 제조(발포제로서 물 사용)를 개시한다. 20~30°C에서 점도가 3000~5000 mPas인 60 중량%의 소르비톨계 폴리에테롤, 20~30°C에서 점도가 200~400 mPas인 20 중량%의 글리세롤계 폴리에테롤 및 점도가 4000~6000 mPas인 20 중량%의 2작용성 폴리에스테르 폴리올을 포함하는 혼합물을 폴리올 성분으로서 사용한다. 주석계 촉매 및 옥토산칼륨의 혼합물을 촉매로서 사용한다. EP 1698649호에 따른 제제의 단점은 열전도도가 비교적 높고 동일한 섬유 시간에서 반응 혼합물의 크림 타임이 빨라, 유리섬유 매트의 균일한 분포가 어렵다는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0014] 따라서, 본 발명의 목적은 발포제로서 사용되는 클로로플루오로카본 또는 플루오로카본을 대체 발포제로 완전히 또는 부분적으로 대체하여 선적 탱커에서의 액화 천연 가스 탱크의 단열에 적당한 경질 폴리우레탄 발포체를 제공하는 것이었다. 본 발명의 추가의 목적은 높은 압축 강도, 높은 영 모듈러스 및 높은 전단 강도와 같은 양호한 기계 특성을 가지며 보강 물질이 균일하게 분포되고 발포 품질이 양호하며 열전도성이 낮은 이러한 유형의 경질 폴리우레탄 발포체를 제공하는 것이었다.

[0015] 본 발명의 목적은 (a) 25°C에서 점도가 500 mPas 미만인 이소시아네이트, (b) 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물, (c) 물을 포함하는 발포제, (d) 촉매, 및 적절할 경우 (e) 추가의 첨가제를 혼합시키고, 상기 반응 혼합물을 보강 물질에 도포하고, 상기 반응 혼합물을 경화시킴으로써 얻을 수 있는 보강 물질을 포함하는 경질 폴리우레탄 발포체에 의하여 달성되며, 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)는 4 이상의 작용가 및 25°C에서 10,000 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b1) 및 3 이하의 작용가 및 25°C에서 500 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b2)를 포함한다.

[0016] 이소시아네이트(a)로서, 25°C에서 측정한 점도가 500 mPas 미만, 바람직하게는 350 mPas 미만인 모든 통상의 지방족, 지환족, 바람직하게는 방향족 디이소시아네이트 및/또는 폴리이소시아네이트를 사용할 수 있다. 특히 바람직한 이소시아네이트는 톨릴렌 디이소시아네이트(TDI) 및 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI), 특히 디페닐메탄 디이소시아네이트 및 중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트(PMDI)의 혼합물이다. 이들 특히 바람직한 이소시아네이트는 우레티디온, 카르바메이트, 이소시안우레이트, 카르보디이미드, 알로파네이트, 바람직하게는 우레탄기에 의하여 완전히 또는 부분적으로 개질될 수 있다.

[0017] 또한, 예비중합체를 이소시아네이트 성분으로서 사용할 수 있다. 이들 예비중합체는 상기 개시한 이소시아네이트 및 이하에 개시되는 폴리에테르 또는 폴리에스테르 또는 둘다로부터 제조되며 NCO 함량이 20~30 중량%, 바람직하게는 22~28 중량%이다.

[0018] 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 화합물(b)로서, 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2 이상의 기, 예컨대 OH-, SH-, NH- 및 CH-산 기를 갖는 모든 화합물을 사용할 수 있다. 이소시아네이트에 대하여 반응성인 2~8 개의 수소 원자를 갖는 폴리에테롤 및/또는 폴리에스테롤을 사용하는 것이 보통이다. 이들 화합물의 OH수는 보통 30~850 mg KOH/g 범위, 바람직하게는 80~600 mg KOH/g 범위이다.

[0019] 폴리에테롤은 공지된 방법, 예컨대 촉매 존재하에 결합된 형태의 2~8, 바람직하게는 2~6 개의 반응성 수소 원자를 포함하는 1 이상의 개시 분자를 첨가하여 알킬렌 산화물을 음이온 중합시키는 것에 의하여 제조된다. 촉매로서, 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 알칼리 금속 수산화물 또는 메톡시드 나트륨, 에톡시드 나트륨, 에톡시드 칼륨 또는 이소프로록시드 칼륨과 같은 알칼리 금속 알콕시드 또는 양이온 중합의 경우 루이스산, 예컨대 오염화안티몬, 삼불화붕소 에테레이트 또는 표백토를 사용할 수 있다. 또한, DMC 촉매로서 공지된 이중 금속 시안화물 화합물도 촉매로서 사용될 수 있다.

- [0020] 알킬렌 옥시드로서는, 알킬렌 라디칼에 2~4개의 탄소 원자를 갖는 하나 이상의 화합물, 예컨대, 테트라히드로 푸란, 1,3-프로필렌 옥시드, 1,2- 또는 2,3-부틸렌 옥시드를 각 경우 단독으로 또는 혼합물의 형태로, 바람직하게는 에틸렌 옥시드 및/또는 1,2-프로필렌 옥시드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0021] 가능한 개시제 분자는 예컨대 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 글리세롤, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 수크로즈와 같은 당 유도체, 소르비톨과 같은 헥시톨 유도체, 메틸아민, 에틸아민, 이소프로필아민, 부틸아민, 벤질아민, 아닐린, 톨루이딘, 톨루엔디아민, 나프틸아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 4,4'-메틸렌디아닐린, 1,3-프로판디아민, 1,6-헥산디아민, 에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 및 다른 2가 또는 다가 알콜 또는 일작용성 또는 다작용성 아민아민이다.
- [0022] 사용되는 폴리에스테르 알콜은 2~12개의 탄소 원자를 갖는 다작용성 알콜, 예컨대, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 부탄디올, 트리메틸올프로판, 글리세롤 또는 펜타에리트리톨과 2~12개의 탄소 원자를 갖는 다작용성 카르복실산, 예컨대 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 수베르산, 아젤라산, 세박산, 데칸디카르복실산, 말레산, 푸마르산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산 및 나프탈렌디카르복실산의 이성체 또는 이들의 무수들의 축합에 의하여 제조하는 것이 보통이다.
- [0023] 폴리에스테르의 제조에서 추가의 개시제 분자로서, 소수성 물질을 동시에 사용할 수 있다. 소수성 물질은 비극성 유기 라디칼을 포함하고 히드록실, 카르복실산, 카르복실산 에스테르 또는 이들의 혼합물에서 선택된 1 이상의 반응성 기를 갖는 수불용성 물질이다. 소수성 물질의 당량은 바람직하게는 130~1000 g/mol이다. 예컨대 스테아르산, 올레산, 팔미트산, 라우르산 또는 리놀레산과 같은 지방산 및 피마자유, 옥수수유, 해바라기유, 대두유, 코코넛유, 올리브유 또는 우지와 같은 유지를 사용할 수 있다. 폴리에스테르가 소수성 물질을 포함하는 경우, 소수성 물질의 비율은 폴리에스테르 알콜의 전체 단량체 함량의 바람직하게는 1~30 몰%, 특히 바람직하게는 4~15 몰%를 구성한다.
- [0024] 사용되는 폴리에스테를은 작용가가 바람직하게는 1.5~5, 특히 바람직하게는 1.8~3.5, 특히 1.9~2.2이다.
- [0025] 또한, 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)로서 사슬 연장제 및/또는 가교결합제를 사용할 수 있다. 사용되는 사슬 연장제 및/또는 가교결합제는 특히 각 경우 분자량이 400 미만, 바람직하게는 60~300인 2작용성 또는 3작용성 아민 및 알콜, 특히 디올, 트리올 또는 둘다이다.
- [0026] 여기서, 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)은 작용가가 4 이상이고 25°C에서 점도가 10,000 mPas 이하인 폴리에테롤(b1) 및 작용가가 3 이하이고 25°C에서 점도가 500 mPas 이하, 바람직하게는 300 mPas 이하인 폴리에테롤(b2)를 포함한다. 폴리에테롤 b2는 특히 바람직하게는 작용가가 2.5 미만이고, 특히 2작용성 개시제 분자로부터 제조된다. 폴리에테롤 (b1)의 비율은 성분 (b1) 및 (b2)의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 30~80 중량%, 특히 바람직하게는 40~70 중량%이다.
- [0027] 추가의 실시양태에서, 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)은 폴리에테롤(b1) 및 폴리에테롤(b2) 뿐만 아니라 25°C에서의 점도가 2000 mPas 이하인 폴리에스테롤(b3)을 포함한다.
- [0028] 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)에서 폴리에테롤(b1), (b2) 및 적절할 경우 (b3)의 비율은 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 100 중량%이다.
- [0029] 발포제(c)로서는, 물을 포함하는 발포제를 사용한다. 여기서, 물을 단독으로 또는 추가의 발포제와 함께 사용할 수 있다. 발포제(c)에서 물의 함량은 발포제(c)의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 40 중량% 초과, 특히 바람직하게는 60 중량% 초과, 매우 특히 바람직하게는 80 중량% 초과이다. 특히, 물을 유일의 발포제로서 사용한다. 물에 더하여 추가의 발포제를 사용하는 경우, 예컨대 클로로플루오로카본, 플루오로카본, 탄화수소, 산 및 액화 또는 용해 이산화탄소를 사용할 수 있다. 발포제(c)는 발포제(c)의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 50 중량% 미만, 더 바람직하게는 20 중량% 미만, 특히 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 0 중량%의 클로로플루오로카본, 플루오로카본 및/또는 탄화수소를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 물 및 포름산 및/또는 이산화탄소의 혼합물을 발포제(c)로서 사용할 수 있다. 발포제를 더 용이하게 폴리올 성분에 분산시킬 수 있기 위하여, 발포제(c)를 디프로필렌 글리콜과 같은 극성 화합물과 혼합할 수 있다.
- [0030] 발포제(c)는 성분 (a) 내지 (e)의 반응에 의하여 형성된 경질 폴리우레탄 발포체의 밀도가 보강 물질을 고려하지 않고 50~200 g/l, 바람직하게는 80~120 g/l 범위이도록 하는 양으로 사용한다.
- [0031] 촉매(d)로서는, 이소시아네이트-물 반응 또는 이소시아네이트-폴리올 반응을 촉진시키는 1 이상의 3급 아민을

포함하는 혼합물이 사용된다. 이러한 촉매는 예컨대 문헌["Kunststoffhandbuch", 7권, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3판 1993, 3.4.1장]에 개시된다. 이들 3급 아민은 보통 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기, 예컨대 OH, NH 또는 NH₂ 기를 가질 수 있는 화합물이다. 가장 흔히 사용되는 촉매 중 일부는 비스(2-디메틸-아미노에틸) 에테르, N,N,N,N-N-펜타메틸디에틸렌트리아민, N,N,N-트리에틸아미노-에톡시에탄올, 디메틸시클로헥실아민, 디메틸벤질아민, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민, 펜타메틸디프로필렌트리아민, 디메틸에탄올아민, N-메틸이미다졸, N-에틸이미다졸, 테트라메틸헥사메틸렌디아민, 트리스디메틸아미노프로필헥사히드로트리아진, 디메틸아미노프로필아민, N-에틸모르폴린, 디아자비시클로운데켄 및 디아자비시클로노넨이다. 2 이상의 상이한 3급 아민을 포함하는 혼합물을 촉매(d)로서 사용하는 것이 바람직하다. 촉매 혼합물(d)은 특히 바람직하게는 디메틸시클로헥실아민(d1) 및 이환식 아민(d2) 또는 디메틸시클로헥실아민(d1) 및 단환식 아민(d3)을 포함한다. 여기서, 디메틸시클로헥실아민(d1)과 이환식 아민(d2)의 비 또는 디메틸시클로헥실아민(d1)과 단환식 아민(d3)의 비는 바람직하게는 0.2-4:1, 특히 바람직하게는 0.5-1.5:1이다. 환식 아민 d2) 및 d3)는 바람직하게는 상기 언급한 환식 아민에서 선택된다.

[0032] 또한, 촉매 혼합물(d)은 이소시아네이트-몰 반응 또는 이소시아네이트-폴리올 반응을 촉진시키는 추가의 화합물을 포함할 수 있다. 이들은 예컨대 유기 주석 화합물[예컨대, 주석(II) 염] 또는 유기 카르복실산[예컨대, 주석(II) 아세테이트, 주석(II) 옥토에이트, 주석(II) 에틸헥소에이트 및 주석(II) 라우레이트] 및 유기 카르복실산의 디알킬주석(IV) 염[예컨대, 디부틸주석 디아세테이트, 디부틸주석 디라우레이트, 디부틸주석 말레이트 및 디옥틸주석 디아세테이트], 및 또한 비스무트(III) 네오데카노에이트, 비스무트 2-에틸헥사노에이트 및 비스무트 옥타노에이트와 같은 비스무트 카르복실레이트 또는 카르복실산의 알칼리 금속 염(예컨대, 아세트산칼륨 또는 포름산칼륨)과 같은 유기 금속 화합물계 촉매이다.

[0033] 촉매 혼합물(d)에서 디메틸시클로헥실아민(d1), 이환식 아민(d2) 및 단환식 아민(d3)의 비율은 촉매(d)의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 80 중량% 이상, 특히 바람직하게는 90 중량% 이상, 특히 100 중량%이다.

[0034] 보강 물질로서는, 경질 폴리우레탄 발포체에 훨씬 더 높은 기계적 안정성을 부여하는 모든 물질을 사용할 수 있다. 이러한 보강 물질은 예컨대 유리 섬유, 유리섬유 매트 또는 탄소 섬유 매트, 바람직하게는 유리섬유 매트, 예컨대 Saint Gobain Vetrotex사의 Unifilio® U801이다.

[0035] 추가의 첨가제(e)로서, 발포 안정화제, 난연제, 추가의 충전제 및 항산화제와 같은 다른 첨가제를 사용할 수 있다.

[0036] 발포 안정화제는 발포 동안 보통의 셀 구조의 형성을 촉진하는 물질이다. 언급될 수 있는 예로는 실록산-옥살킬렌 공중합체 및 다른 오르가노폴리실록산과 같은 실리콘-포함 발포 안정화제, 지방 알콜, 옥소 알콜, 지방아민, 알킬페놀, 디알킬페놀, 알킬크레졸, 알킬레소르시놀, 나프톨, 알킬나프톨, 나프틸아민, 아닐린, 알킬아닐린, 톨루이딘, 비스페놀 A, 알킬화 비스페놀 A, 폴리비닐 알콜의 알콕실화 생성물, 및 포름알데히드와 알킬페놀, 포름알데히드와 디알킬페놀, 포름알데히드와 알킬크레졸, 포름알데히드와 알킬레소르시놀, 포름알데히드와 아닐린, 포름알데히드와 톨루이딘, 포름알데히드와 나프톨, 포름알데히드와 알킬나프톨 및 포름알데히드와 비스페놀 A의 축합 생성물의 알콕실화 생성물 또는 2 이상의 이들 발포 안정화제의 혼합물이 있다.

[0037] 발포 안정화제는 성분 (b) 내지 (e)의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 0.5~4 중량%, 특히 바람직하게는 1~3 중량%의 양으로 사용된다.

[0038] 난연제로서는, 일반적으로 선행 기술로부터 공지된 난연제를 사용할 수 있다. 적당한 난연제는 예컨대 브롬화에테르(Ixol B 251), 디브로모네オ펜틸 알콜, 트리브로모네오펜틸 알콜 및 PHT-4-디올과 같은 브롬화 알콜, 및 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2-클로로이소프로필) 포스페이트(TCPP), 트리스(1,3-디클로로이소프로필) 포스페이트, 트리스(2,3-디브로모프로필) 포스페이트 및 테트라키스(2-클로로에틸) 에틸렌디포스페이트와 같은 염화 포스페이트 또는 이들의 혼합물이다.

[0039] 상기 언급한 할로겐-치환 포스페이트를 제외하고, 적인, 적인을 포함하는 제제, 팽창 흑연, 수화 산화알루미늄, 삼산화안티몬, 산화비소, 폴리인산암모늄 및 황산칼슘 또는 멜라민과 같은 시안우르산 유도체 또는 암모늄 폴리포스페이트 및 멜라민과 같은 2 이상의 난연제의 혼합물 및 적절할 경우 본 발명에 따라 제조된 경질 폴리우레탄 발포체를 난연성으로 하기 위한 전분과 같은 무기 난연제를 사용할 수도 있다.

[0040] 추가의 액화 할로겐 불포함 난연제로서, 디에틸 에탄포스포네이트(DEEP), 트리에틸 포스페이트(TEP), 디메틸 프로필포스포네이트(DMPP), 디페닐 크레실 포스페이트(DPC) 등을 사용할 수 있다.

- [0041] 본 발명의 목적에서, 난연제는 성분 (b) 내지 (e)의 총중량을 기준으로 하여 바람직하게는 0~60 중량%, 특히 바람직하게는 5~50 중량%, 특히 5~40 중량%의 양으로 사용된다.
- [0042] 본 발명의 목적에서, 추가의 충전제, 특히 보강 충전제는 자체 공지된 통상의 유기 및 무기 충전제, 보강 물질 등이다. 구체적인 예로는 규질 광물, 예컨대 엔티고라이트, 서펜틴, 호른블렌데, 각섬석, 크리소타일, 탈크와 같은 규산염 시트; 카울린, 산화알루미늄, 산화티탄 및 산화철과 같은 금속 산화물, 백악, 중정석과 같은 금속 염 및 황화카드뮴, 황화아연과 같은 무기 안료 및 유리 등과 같은 무기 충전제가 있다. 카울린(자토), 규산알루미늄 및 황산바륨과 규산알루미늄의 공침전물 및 규화석, 금속 섬유, 특히 적절할 경우 정사될 수 있는 다양한 길이의 유리 섬유와 같은 천연 및 합성 섬유 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 중공 유리 미소구체도 사용할 수 있다. 가능한 유기 충전제는 예컨대 탄소, 멜라민, 로진, 시클로펜타디에닐 수지 및 그레프트 중합체 및 셀룰로오즈 섬유, 폴리아미드 섬유, 폴리아크릴로니트릴 섬유, 폴리우레탄 섬유, 방향족 및/또는 지방족 디카르복실산 에스테르계 폴리에스테르 섬유 및 특히 탄소 섬유이다.
- [0043] 무기 및 유기 충전제는 개별적으로 또는 혼합물로서 사용될 수 있으며 성분 (a) 내지 (e)의 중량을 기준으로 하여 반응 혼합물에 0.5~30 중량%, 바람직하게는 1~15 중량%의 양으로 포함되는 것이 유리하다.
- [0044] 본 발명은 또한 (a) 이소시아네이트를 (b) 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 화합물, (c) 물을 포함하는 발포제, (d) 촉매, 및 적절할 경우 (e) 추가의 첨가제와 혼합시켜 반응 혼합물을 형성하고, 상기 반응 혼합물을 보강 물질에 도포하고, 이것을 경화시켜 폴리우레탄 발포체를 얻는 것을 포함하는 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 방법을 제공하며, 여기서 이소시아네이트(a)는 25°C에서 점도가 500 mPas 미만이고, 상기 이소시아네이트에 대해 반응성인 기를 갖는 화합물(b)는 4 이상의 작용가 및 25°C에서 10,000 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b1) 및 3 이하의 작용가 및 25°C에서 500 mPas 이하의 점도를 갖는 폴리에테롤(b2)를 포함한다.
- [0045] 본 발명의 경질 폴리우레탄 발포체는 바람직하게는 벨트 상에서 연속적으로 제조된다. 이러한 목적에서, 성분 (b) 내지 (d) 및 적절할 경우 (e)를 혼합하여 폴리올 성분을 형성한다. 이것을 바람직하게는 저압 혼합 장치, 100 bar 미만의 감압하의 고압 혼합 장치 또는 고압 기계에서 추후 이소시아네이트 성분(a)과 혼합한다. 별법으로, 성분 (a) 내지 (d) 및 적절할 경우 (e)는 각각 개별적으로 혼합 장치에 도입할 수 있다. 이러한 방식으로 얻어지는 반응 혼합물은 추후 바람직하게는 복수(예컨대, 5~10, 바람직하게는 6 또는 7)의 드럼으로부터 벨트 상에 연속적으로 압연되는 보강 물질, 바람직하게는 유리섬유 매트에 공급되고 거기서 적절한 수의 층을 형성한다. 얻어지는 발포체는 추후 바람직하게는 손상 없이 조각으로 컷팅될 수 있는 정도로 벨트 상에서 경화된다. 이것은 예컨대 오븐을 통과하는 동안 승온에서 실시될 수 있다. 얻어지는 발포체 조각은 이후 바람직하게는 완전한 기계적 강도를 얻도록 추가의 시간 동안 저장된다.
- [0046] 얻어지는 경질 폴리우레탄 발포체를 추후 더 처리하여 단열 패널을 제조한다. 이러한 목적에서, 본 발명의 경질 폴리우레탄 발포체 조각은 일정 크기로 컷팅되고 바람직하게는 베니어판 및 수지 함침 유리섬유 매트에 접착 본딩된다. 이들 폴리우레탄 발포체 소자에는, 추후 액화 천연 가스 탱크의 단열 베리어의 제조에 직접 사용되는 최종 단열 소자를 제조하기 위하여, 철판, 스크류 및 스레드와 같은 추가의 장비가 제공된다. 이러한 단열 패널의 제조에 대한 상세한 설명은 예컨대 Finetec사 및 Kangrim사(한국)의 홈페이지에서 찾아볼 수 있다.
- [0047] 이소시아네이트(a) 및 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기를 갖는 화합물(b), 물을 포함하는 발포제(c), 촉매(d) 및 적절할 경우 추가의 첨가제(e)는 바람직하게는 이소시아네이트 지수가 100~400, 바람직하게는 100~180, 특히 바람직하게는 110~160의 범위인 양으로 반응된다.
- [0048] 본 발명의 목적에서, 이소시아네이트 지수는 이소시아네이트에 대하여 반응성인 기에 대한 이소시아네이트기의 화학양론적 비에 100을 곱한 것이다. 여기서, "이소시아네이트에 대하여 반응성인 기"라는 표현은 이소시아네이트에 대하여 반응성인 모든 기를 의미하며 화학 발포제를 포함하나 이소시아네이트 자체는 포함하지 않는 반응 혼합물에 포함된다.
- [0049] 본 발명에 따른 반응 혼합물은 보강 물질에 빠르게 침투됨으로써 생성되는 경질 폴리우레탄 발포체에서 보강 물질의 균일한 분포가 촉진되는 것이 특히 이점이다. 본 발명에 따른 반응 혼합물은 크림 타임이 길고 반응 시간이 짧아 또한 유리하다.
- [0050] 본 발명에 따른 경질 폴리우레탄 발포체는 바람직하게는 단열 목적을 위해 사용된다. 본 발명에 따른 경질 폴리우레탄 발포체는 특히 바람직하게는 액화 천연 가스 탱크, 특히 선적 선박(LNG 수송선)의 단열을 위해 사용된다. 이들은 기계적으로 안정하고, 열전도성이 낮으며, 예컨대 구멍 및 균열 없이 우수한 발포 특성을 보이고, 양호한 기계적 특성을 가지며, 보강 물질층의 분포가 균일하다.

[0051]

본 발명의 이점은 이하의 실시예로 예시된다.

실시예

[0052]

실시예 1~5 및 비교예 C1~C4의 본 발명에 따른 경질 폴리우레탄 발포체를 제조하기 위하여, 사용되는 폴리올을 표 1에 나타낸 바와 같이 촉매, 안정화제 및 발포제와 함께 교반한 다음 이소시아네이트와 혼합하고 발포시켜 경질 폴리우레탄 발포체를 얻었다. 촉매량을 적응시킴으로써 각 경우 섬유 시간을 540초로 설정하였다. 발포제에 의하여 100 g/1의 일정한 발포 밀도를 설정하였다.

[0053]

실시예 1~5 및 비교예 C1~C4의 경질 폴리우레탄 발포체의 제조를 위한 반응 혼합물의 조성은 표 1에 나타나 있다.

표 1

[0054]

실시예	1	2	3	4	5	C1	C2	C3	C4
폴리올 1					60				
폴리올 2	60	60	60	60		60	60		
폴리올 3	38	38	38			38	38	38	
폴리올 4				38					
폴리올 5					60				60
폴리올 6					20				20
폴리올 7					20				20
이소시아네이트 1	140	140	140	140	150	140	140		150
이소시아네이트 2								140	
촉매 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	
촉매 2	0.1			0.1	0.1	0.1		0.1	
촉매 3		0.1							
촉매 4			0.1						
촉매 5								0.2	
첨가제 1					10				10
안정화제 1	2	2	2	2	1	2	2	2	1
발포제 1	1.7	1.7	1.7	1.7	1.5	1.7	1.7	1.7	1.5

[0055]

여기에서는 이하의 출발 물질을 사용하였다:

[0056]

폴리올 1: 소르비톨계 폴리에테롤, 작용가 = 5, OH수 = 500 mg KOH/g, 점도 = 22 000 mPas

[0057]

폴리올 2: 당계, 상태조절된 폴리에테롤, 작용가 = 4.4, OH수 = 500 mg KOH/g, 점도 = 8000 mPas

[0058]

폴리올 3: 프로필렌 글리콜계 폴리에테롤, 작용가 = 2, OH수 = 100 mg KOH/g, 점도 = 150 mPas

[0059]

폴리올 4: 글리세롤계 폴리에테롤, 작용가 = 3, OH수 = 400 mg KOH/g, 점도 = 370 mPas

[0060]

폴리올 5: 소르비톨계, 상태조절된 폴리에테롤, 작용가 = 4.2, OH수 = 490 mg KOH/g, 점도 = 5000 mPas

[0061]

폴리올 6: 글리세롤계 폴리에테롤, 작용가 = 3, OH수 = 250 mg KOH/g, 점도 = 300 mPas

[0062]

폴리올 7: 프탈산 무수물계 폴리에스테롤, 작용가 = 2, OH수 = 240 mg KOH/g, 점도 = 3000 mPas

[0063]

(점도 수치는 각 경우 25°C에서의 점도를 기준으로 함)

[0064]

이소시아네이트 1: 중합체 메틸렌디(페닐 이소시아네이트)(PMDI), 점도 = 200 mPas (BASF AG사 Lupranat M 20 S)

[0065]

이소시아네이트 2: 중합체 메틸렌디(페닐 이소시아네이트)(PMDI), 점도 = 500 mPas (BASF AG사 Lupranat M 50)

[0066] (점도 수치는 각 경우 25°C에서의 점도를 기준으로 함)

[0067] 촉매 1 디메틸시클로헥실아민

[0068] 촉매 2: 이환식 아민 (디아자시시클로운데켄)

[0069] 촉매 3: 단환식 아민 (N-메틸이미다졸)

[0070] 촉매 4: 비환식 아민 (N,N,N,N-펜타메틸디에틸렌트리아민)

[0071] 촉매 5: 디부틸주석 디라우레이트 및 옥토산칼륨의 혼합물

[0072] 첨가제 1: 인 포함 난연제

[0073] 안정화제 1: 실리콘 포함 발포 안정화제

[0074] 발포제 1: 60%의 물 및 40%의 디프로필렌 글리콜을 포함하는 혼합물

[0075] 225 mm x 225 mm x 225 mm의 치수를 갖는 경질 폴리우레탄 발포체를 주형에서 제조하였다. 경화 후, 지시된 표준에 따라 열전도성, 압축 강도 및 영 모듈러스를 측정하기 위한 시험 검편을 이 입방체로부터 잘라내었다.

[0076] 열전도는 경질 폴리우레탄 발포체의 제조 1일 후 23.4°C에서 DIN 52612에 따라 측정하였다. 압축 강도 및 영 모듈러스는 DIN 53421/DIN EN ISO 604에 따라 발포 방향(x/y 방향)에 대하여 수직으로 측정하였다.

[0077] 전단 강도는 170 mm x 35 mm x 17 mm의 치수를 갖는 시험 검편에 대하여 1 mm/분의 인발 속도 및 25°C에서 DIN 53427에 따라 발포 방향(x/y 방향)에 대하여 수직으로 측정하였다.

[0078] 마찬가지로 얻어지는 폴리우레탄 발포체 바디 중의 유리섬유 매트의 분포를 상기 언급한 치수를 갖는 입방체에서 측정하였다. 반응 혼합물의 유리섬유 매트로의 침투 시간은 주형 바닥에 7 유리섬유 매트(20 x 20 cm, Saint Gobain Vetrotex사의 Unifilio® U 801, CSM이라 언급됨)를 놓고 이 위에 반응 혼합물을 부어 측정하였다. 7 유리섬유 매트의 최상부를 이러한 목적으로 5 지점 마킹하였다. 보고된 침투 시간은 5개의 마킹 지점 중 4 이상이 반응 혼합물의 도포 후 다시 보이는 데 필요한 시간이었다. 이러한 검편의 경화 후, 이것을 유리섬유 매트에 대하여 수직으로 나누고 인접 유리섬유 매트 간의 거리를 측정하였다. 유리섬유 매트의 평균 거리 및 표준 편차를 계산하였다. 매트의 분포가 균일한 경우 표준 편차는 매우 작아야 한다.

[0079] 발포 품질은 육안으로 측정하였다. 특히, 얻어진 발포체가 균열 또는 구멍을 갖는지에 대하여 평가하였다.

[0080] 크림 타임 및 온도 상승 개시는 기포 발생에 대한 초음파 센서 및 열전쌍을 갖는 기포 품질 시스템에 의하여 측정하였다. 발포 및 온도 상승은 시간의 함수로서 기록된다. 크림 타임은 발생 최대 속도의 15%에 도달되는 시점으로 정의된다.

[0081] 이러한 방식으로 측정된 발포체 특성은 표 2에 보고되어 있다.

표 2

실시례	1	2	3	4	5	C1	C2	C3	C4
밀도[g/1]	100	100	100	100	100	100	100	100	100
압축 강도[N/mm ²]	0.98	1.02	-	-	0.82	1.05	-	1.08	0.83
영모듈러스[N/mm ²]	28.8	28.4	-	-	24.5	27.8	-	28.7	22.7
열전도[mW/mK]	27.3	27.3	27.3	27.4	29.3	27.5	27.4	27.8	30.6
전단 강도[MPa]	0.9	0.77	0.75	0.7	0.78	0.65	0.2	0.73	0.8
침투 시간[초]	64	82	100	120	120	150	105	215	126
인접 CSM의 평균 거리 [mm]	32.8	37	34.5	36	40	35	34	34.5	40.3
CSM 층 거리의 표준 편차	2.5	1.7	3.0	2.8	2.7	3.2	4.2	3.5	4.3
기포 품질	++	++	+	+	+	-	-	-	+
크림 타임[초]					157				145
온도 증가 개시[초]					282				230

[0083] 본 발명에 따른 경질 폴리우레탄 발포체는 양호한 또는 매우 양호한 발포 품질 및 짧은 침투 시간과 더불어 특히 높은 전단 강도를 보임을 표로부터 알 수 있다. 본 발명에 따른 경질 폴리우레탄 발포체에 대한 CSM 층 간격의 표준 편차도 또한 비교 실험의 발포체보다 적다. 실시예 5 및 C4의 비교는 옥토산칼륨 및 주석 촉매계 촉매 시스템 대신 아민 촉매를 사용한 경우 특히 열전도도 및 CSM 층 간격의 표준 편차에서 유의적인 개선을 보이며 크립 타임 및 온도 상승 개시 시간에서도 증가를 보인다.