



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월26일

(11) 등록번호 10-1993484

(24) 등록일자 2019년06월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 9/28 (2006.01) C08G 18/32 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7025039

(22) 출원일자(국제) 2013년02월20일

심사청구일자 2017년02월20일

(85) 번역문제출일자 2013년09월24일

(65) 공개번호 10-2014-0025352

(43) 공개일자 2014년03월04일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/052875

(87) 국제공개번호 WO 2012/113759

국제공개일자 2012년08월30일

(30) 우선권주장

11155833.4 2011년02월24일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

JP09502463 A*

WO2011000771 A2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 67056 루트비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트
라쎄 38

(72) 발명자

프리케 마르크

독일 49090 오스나브뤽 브람슈어 슈트라쎄 234

엘빙 마르크

독일 28215 브레멘 구스타브-하이네만-슈트라쎄
12

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 박은주

(54) 발명의 명칭 분말 다공성 재료의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 (i) 유기 크세로겔 또는 유기 에어로겔을 공급하는 단계 및 이후 (ii) 단계 (i)에서 제공된 재료를 분쇄하는 단계를 포함하는 분말상 유기 다공성 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

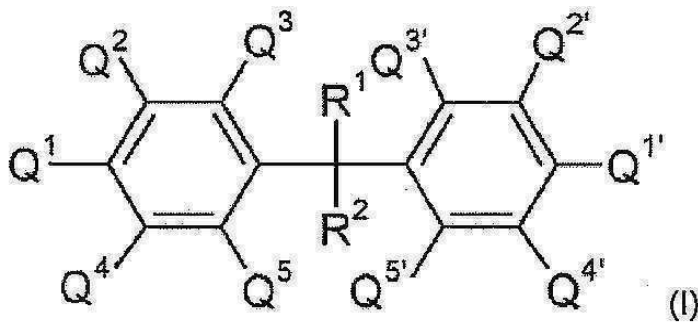
본 발명은 추가로 이렇게 얻은 분말상 유기 다공성 재료, 분말상 유기 다공성 재료를 포함하는 단열재, 단열재를 포함하는 건축 재료 및 진공 단열 패널, 및 단열을 위한 분말상 유기 다공성 재료 또는 단열재의 용도에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

(i) 유기 크세로겔 또는 유기 에어로겔을 공급하는 단계 및 이후 (ii) 단계 (i)에서 제공된 재료를 분쇄하는 단계를 포함하는 분말상 유기 다공성 재료의 제조 방법으로서, 단계 (i)에서 제공된 유기 다공성 재료는 (a) 용매 중에서 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(a1)와 하나 이상의 다작용성 방향족 아민(a2)을 경우에 따라 성분(a3)으로서 물의 존재 하에 그리고 경우에 따라 하나 이상의 촉매(a4)의 존재 하에 반응시키는 단계; (b) 용매를 제거하여 에어로겔 또는 크세로겔을 얻는 단계를 포함하는 공정에서 얻어지고, 하나 이상의 다작용성 방향족 아민은 하기 화학식 I의 구조를 갖는 방법:



상기 식에서,

R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고 각각 수소 및 1~6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기에서 독립적으로 선택되고, 모든 치환기 Q^1 내지 Q^5 및 $Q^{1'}$ 내지 $Q^{5'}$ 는 동일하거나 상이하고 각각 수소, 1차 아미노 기 및 1~12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기에서 독립적으로 선택되고, 알킬 기는 추가의 작용성기를 보유할 수 있으나, 단 화학식 I의 화합물은 2개 이상의 1차 아미노기를 포함하고, Q^1 , Q^3 및 Q^5 중 하나 이상은 1차 아미노 기이고 $Q^{1'}$, $Q^{3'}$ 및 $Q^{5'}$ 중 하나 이상은 1차 아미노 기이고, Q^2 , Q^4 , $Q^{2'}$ 및 $Q^{4'}$ 는 화학식 I의 화합물이, 방향족 고리에 결합된 하나 이상의 1차 아미노기에 대해 α 위치에서 1~12개의 탄소 원자를 갖고 추가의 작용성기를 보유할 수 있는 하나 이상의 선형 또는 분지형 알킬기를 갖도록 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서, 유기 에어로겔 또는 크세로겔은 겔 바디의 형태로 제공되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (i)에서 제공된 유기 크세로겔 또는 에어로겔은 50~3000 nm의 부피-가중 평균 기공 크기를 갖는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 분쇄 단계는 밀에서 분쇄에 의해 수행되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (ii)에서 얻은 재료는 50~2000 마이크로미터의 수치-가중 평균 입도를 갖는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(a1)은 소중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하고 2.4 이상의 작용가를 갖는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 성분(a2)은 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노디페닐메탄 및 소중합체 디아미노디페닐메탄 중 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응은 촉매의 존재 하에 수행되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응은 물(a3)의 존재 하에 그리고 경우에 따라 촉매(a4)의 존재 하에 수행되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (a)에서 성분(a1)과 성분(a2)으로서 다작용성 방향족 아민의 반응은 물(a3)의 부재 하에 수행되는 것인 방법.

청구항 11

제1항에 따라 얻을 수 있는 분말상 유기 다공성 재료.

청구항 12

제11항에 따른 분말상 유기 다공성 재료를 포함하는 단열재.

청구항 13

제12항에 따른 단열재를 포함하는 건축 재료.

청구항 14

제12항에 따른 단열재를 포함하는 진공 단열 패널.

청구항 15

단열을 위해 제11항에 따른 분말상 유기 다공성 재료 또는 제12항에 따른 단열재를 사용하는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 (i) 폴리우레아 및/또는 폴리이소시아누레이트를 기초로 하는 유기 크세로겔 또는 유기 에어로겔의 공급 및 이후 (ii) 단계 (i)에서 제공되는 재료의 분쇄를 포함하는, 분말상 유기 다공성 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한 이렇게 얻을 수 있는 분말상 유기 다공성 재료, 분말상 다공성 유기 재료를 포함하는 단열재, 단열재를 포함하는 건축 재료 및 진공 단열 패널, 및 단열을 위한 분말상 유기 다공성 재료 또는 단열재의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

- [0003] 에너지 절약에 있어서 단열은 상당한 중요하다. 단열은 에너지 비용 증가의 배경 및 CO₂ 산출량의 감소를 위한 운동, 및 또한 단열 및 보냉(head and cold insulation)에 대한 요구의 추가 상승에 대하여 더욱 더 중요해지고 있다. 단열의 최적화에 대해 증가하는 이러한 요구는 신규건물 및 현존건물의 건축물과 모바일, 로지스틱스 및 고정(stationary) 부문에서의 보냉을 포함한다.
- [0004] 건축 재료, 예컨대 강철, 콘크리트, 벽돌 및 유리, 또한 천연암은 비교적 우수한 열 전도체여서, 이로부터 구성된 건축물의 외벽은 매우 빠르게 내부에서 추운 날씨의 외부로 열을 방출한다.
- [0005] 따라서, 개발 목적은 우선 건축 재료, 예컨대 콘크리트 및 벽돌의 경우의 다공성의 강화에 의한 단열 특성 향상, 및 다음으로는 단열재에 의한 외벽의 라이닝이다. 하지만, 지금까지 시중에 사용된 시스템의 단열 특성은 여전히 개선이 필요하다.
- [0006] 매우 우수한 단열 작용은 진공 단열 패널, 줄여서 VIP로 지칭되는 것의 특징이다. (코어 재료 및 감압에 따라) 약 0.004~0.008 W/mK의 열 전도율을 갖는, 진공 단열 패널의 단열 작용은 기존의 단열 시스템보다 8~25배 더 우수하다. 따라서, 이것은 건축 부문에서 그리고 가전 제품, 냉각 및 로지스틱스 부문에서 모두 사용될 수 있는 최적의 단열을 가진 슬림한 구성물이 가능하도록 한다.
- [0007] 합성 호일(예, 알루미늄 합성 호일 또는 금속 호일로 지칭되는 것)을 가진 코어 재료로서 다공성 단열재, 폴리우레탄 발포체 슬래브 및 압착 섬유를 기초로 하는 진공 단열 패널은 일반 상식이며 충분하게 기술된 바 있다.
- [0008] 하지만, 이러한 VIP 기법은 일부 심각한 단점을 갖는다. 이러한 진공 패널이 손상의 결과로 배출되는 경우, 이것은 매우 우수한 단열의 종료를 의미한다. 이후 단열 작용은 단지 사용된 코어 재료의 것과 상응하게 된다. 배리어 또는 셀을 통한 주위 기체의 진공 패널로의 확산에 의해 수명이 제한된다. 상기 진공 단열 패널의 추가 단점은 중간압에서 그리고 대략 100 g/l의 낮은 밀도에서 낮은 열 전도율의 조합의 부족이다.
- [0009] 따라서, 심지어 진공 범위보다 높은 압력에서, 특히 표준 압력에서, 그리고 동시에 낮은 밀도에서 유리한 열 전도율 특성을 갖는 재료를 발견할 필요가 있다.
- [0010] 몇 마이크로미터 또는 훨씬 더 작은 크기 범위 및 70% 이상의 높은 다공성의 기공을 갖는 다공성 재료, 예컨대 중합체 발포체는 이론적 고려사항에 기초하여 특히 우수한 단열체이다.
- [0011] 평균 기공 직경이 작은 이러한 다공성 재료는, 예를 들면 유기 크세로겔로서 존재할 수 있다. 문헌 중에, 용어 "크세로겔"은 항상 고르게 사용되는 것은 아니다. 일반적으로, 크세로겔은 액체상이 액체상의 임계 온도 미만 및 임계 압력 미만("아임계 조건")에서의 건조에 의해 겔로부터 제거된 졸-겔 공정에 의해 제조된 다공성 재료를 의미하는 것으로 이해된다. 대조적으로, 겔로부터 액체상의 제거가 초임계 조건 하에서 수행된 경우에는 에어로겔로 통상 언급된다.
- [0012] 졸-겔 공정에서, 우선 반응성 유기 겔 전구체를 기초로 한 졸을 제조한 후 그 졸을 겔화하여 가교결합 반응에 의해 겔을 형성한다. 겔로부터 다공성 재료, 예컨대 크세로겔을 얻기 위해, 액체는 제거되어야 한다. 이러한 단계는 이하 건조 단계로서 간단히 지칭된다.
- [0013] 크세로겔 또는 에어로겔 형태의 유기 다공성 재료는 자체 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있다.
- [0014] WO-2008/138978에는 30~90 중량%의 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트 및 10~70 중량%의 하나 이상의 다작용성 방향족 아민을 포함하고, 부피-가중 평균 기공 직경이 5 마이크로미터 이하인 크세로겔이 개시된다.
- [0015] 종래 기술 분야에서, 유기 에어로겔 및 크세로겔은 거의 대부분 겔 바디로서 얻어진다. 겔 바디는 응집성 있는(coherent) 구조이고 다수의 용도에 사용이 불가능하다. 예를 들면, 겔 바디에 의해서는 공동을 거의 충전할 수가 없다. 동일계에서 공동의 제조는 마찬가지로 사용되는 용매로 인해 선택사항이 아니다.
- [0016] 유기 에어로겔 및 크세로겔은 자주 부서지는데, 이는 겔 바디로서 추가 사용에 있어 불리하다. 한편, 저렴한 제법, 조제 및 특성의 다양한 조절가능성, 및 우수한 단열 특성은 상기 재료를 지지하게 된다. 유기 재료의 뚜렷한 장점은 낮은 밀도이다.
- [0017] 이에 따라 취성 다공성 재료를 추가로 가공하여 우수한 단열 특성을 갖고 쉽게 가공가능한 다공성 재료를 형성하게 되는 가능성은 단열 분야의 당업자의 연장통에 대한 주요한 확장이 될 것으로 여겨진다. 취성으로 인해, 유기 에어로겔 및 크세로겔은 특히 효과적으로 분쇄되거나 또는 갈아질 수 있다. 이는 분쇄 단계에 있어 높은

재료처리량을 보장한다.

- [0018] 추후 사용시, 상(bed)에서 그리고 치밀화된 상태에서 중합체 재료의 자유 유동 및 낮은 밀도는 상당한 장점이다.
- [0019] 단열 용도, 예컨대 블로우-인(blow-in) 단열을 위한 분말 상은 마찬가지로 당업자에게 공지되어 있다. 하지만, 지금까지는 이면의 다공성 재료의 유리한 단열 특성에 불리한 영향을 주는 일 없이 발포체 형태의 유기 재료를 분말 및/또는 상으로 가공할 수 없었다. 공지된 유기 다공성 재료의 경우, 기공 구조는 분쇄 후 완전히 파괴된다.
- [0020] 공지된 무기 다공성 재료의 경우에도 역시 입도는 충분히 자유롭게 선택할 수 없고, 이는 사용가능성(employability)을 제한한다. 예를 들면, 다공성 재료로서 발연 실리카는 일반적으로 미세 먼지의 형태로 얻어지므로, 다수 용도에는 압착 및/또는 접착 결합이 요구된다.

발명의 내용

- [0021] 따라서, 본 발명의 목적은 전술된 단점을 방지하는 것이었다. 더욱 구체적으로는, 전술된 단점이 적어도 더 적은 정도의 다공성 유기 재료를 제공하는 것이었다. 동시에, 다공성 재료는 감압 하에 유리한 열 전도율을 갖는 것이었다. 더하여, 다공성 재료는 또한 진공 범위 위의 압력에서, 특히 약 1 mbar~약 100 mbar의 압력 범위 내에서 낮은 열 전도율을 갖도록 하는 것이었다. 상기 재료는 간단한 방식으로 공동 내에 도입가능하고 낮은 밀도를 갖도록 하는 것이었다. 상기 재료는 상이한 입도로 가공가능하도록 하는 것이었다.
- [0022] 따라서, 본 발명에 따른 공정 및 이로 얻을 수 있는 다공성 재료를 발견하였다.
- [0023] 바람직한 구체예는 청구범위 및 명세서로부터 추론될 수 있다. 바람직한 구체예의 조합은 본 발명의 범위를 이탈하지 않는다.
- [0024] 분말상 유기 다공성 재료를 제조하는 본 발명에 따른 방법은 (i) 유기 크세로겔 또는 유기 에어로겔을 공급하는 단계 및 이후 (ii) 단계 (i)에 제공되는 재료를 분쇄하는 단계를 포함하고, 여기서 단계 (i)에 제공되는 유기 다공성 재료는 폴리우레아 및/또는 폴리이소시아누레이트를 기초로 한다.
- [0025] 용어 "분말상"은 과립형 재료와 동일하게 사용되고 부을 수 있고/있거나 자유 유동하는 재료를 포함한다. 따라서 분말상 재료는 응집성 있는 재료, 예컨대 겔 바디와 상이하다. 분말상 재료는 특히 수치-가중 평균 입도가 5 mm 이하, 바람직하게는 2 mm 이하인 재료를 포함한다. 제조의 결과로서, 수치-가중 평균 입도는, 예를 들어 50 마이크로미터 이상, 특히 100 마이크로미터 이상이다.
- [0026] 본 발명의 문맥에서, 크세로겔은 다공성이 70 부피% 이상이고 부피-평균 평균 기공 직경이 50 마이크로미터 이하이며, 졸-겔 공정에 의해 제조되고, 액체상이 액체상의 임계 온도 미만 및 임계 압력 미만("아임계 조건")에서의 건조에 의해 겔로부터 제거된 다공성 재료를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0027] 상응하게, 본 발명의 문맥에서 에어로겔은 다공성이 70 부피% 이상이고 부피-평균 평균 기공 직경이 50 마이크로미터 이하이며, 졸-겔 공정에 의해 제조되고, 액체상이 액체상의 임계 온도 초과 및 임계 압력 초과("초임계 조건")에서의 건조에 의해 겔로부터 제거된 다공성 재료를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0028] 평균 기공 직경은 DIN 66133에 따른 수은 침입 측정에 의해 측정되고, 본 발명의 문맥에서, 항상 부피-가중 평균 값이다. DIN 66133에 따른 수은 침입 측정은 압입법이고 압입계(porosimeter)에서 실시된다. 이는 다공성 재료 샘플 내에 수은을 주입하는 것을 포함한다. 작은 기공은 큰 기공보다 수은에 의한 충전에 더 높은 압력을 필요로 하고, 상응한 압력/부피 다이어그램은 기공 크기 분포 및 부피-가중 평균 기공 직경을 측정하는 데 사용될 수 있다.
- [0029] 다공성 재료의 부피-가중 평균 기공 직경은 바람직하게는 4 마이크로미터 이하이다. 다공성 재료의 부피-가중 평균 기공 직경은 더욱 바람직하게는 3 마이크로미터 이하, 더욱 더 바람직하게는 2 마이크로미터 이하, 특히 1 마이크로미터 이하이다.
- [0030] 낮은 열 전도율의 관점에서 높은 다공성과 결부된 최소의 기공 크기는 바람직하다. 하지만, 제조의 결과로서, 부피-가중 평균 기공 직경에는 실질적인 하한이 존재한다. 일반적으로, 부피-가중 평균 기공 직경은 100 nm 이상, 바람직하게는 150 nm 이상이다. 수많은 경우에, 부피-가중 평균 기공 직경은 200 nm 이상, 특히 300 nm 이상이다.

- [0031] 단계 (i)
- [0032] 본 발명에 따르면, 단계 (i)에서, 폴리우레아 및/또는 폴리이소시아누레이트를 기초로 하는 유기 크세로겔 또는 유기 에어로겔이 제공된다. 본 발명의 문맥상 바람직한 유기 크세로겔 및 에어로겔이 이하 기술된다.
- [0033] "폴리우레아를 기초로 하는"이란 유기 크세로겔 또는 에어로겔 내 단량체 단위의 결합이 50 몰% 이상, 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 90 몰% 이상 우레아 결합으로서 존재한다는 것을 의미한다. "폴리이소시아누레이트를 기초로 하는"이란 유기 크세로겔 또는 에어로겔 내 단량체 단위의 결합이 50 몰% 이상, 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 90 몰% 이상 이소시아누레이트 결합으로 존재한다는 것을 의미한다. "폴리우레아 및/또는 폴리이소시아누레이트를 기초로 하는"이란 유기 크세로겔 또는 에어로겔 내 단량체 단위의 결합이 50 몰% 이상, 바람직하게는 70 몰% 이상, 특히 90 몰% 이상 우레아 결합 및/또는 이소시아누레이트 결합으로 존재한다는 것을 의미한다.
- [0034] 바람직한 구체예에서, 유기 에어로겔 또는 크세로겔은 단계 (i)에서 겔 바디의 형태로 제공되고, 이후 단계 (ii)에서 분쇄된다.
- [0035] 바람직하게는, 단계 (i)에서 제공되는 유기 다공성 재료는
- [0036] (a) 용매 중에 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트(a1) 및 하나 이상의 다작용성 방향족 아민(a2)을 경우에 따라 성분(a3)으로서 물의 존재 하에 그리고 경우에 따라 하나 이상의 촉매(a4)의 존재 하에 반응시키는 단계;
- [0037] (b) 용매를 제거하여 에어로겔 또는 크세로겔을 얻는 단계
- [0038] 를 포함하는 공정에서 얻어진다.
- [0039] 단계 (a)에 바람직하게 사용되는 성분 (a1) 내지 (a4) 및 비율은 이하 설명된다.
- [0040] 다작용성 이소시아네이트(a1)는 이하 성분(a1)으로 총칭하여 지칭된다. 상응하게, 다작용성 방향족 아민(a2)은 이하 성분(a2)으로 총칭하여 지칭된다. 당업자에게는 언급되는 단량체 성분이 다공성 재료의 전환 형태로 존재한다는 것이 명백하다.
- [0041] 본 발명의 문맥에서 화합물의 작용가는 분자 당 반응성 기의 수치를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 단량체 성분(a1)의 경우, 작용가는 분자 당 이소시아네이트 기의 수치이다. 단량체 성분(a2)의 아미노 기의 경우, 작용가는 분자 당 반응성 아미노 기의 수치를 지칭한다. 다작용성 화합물은 2 이상의 작용가를 갖는다.
- [0042] 작용가가 상이한 화합물의 혼합물이 성분(a1) 또는 (a2)로서 사용되는 경우, 성분의 작용가는 각 경우에 개별 화합물의 수치-가중 평균 작용가로부터 계산된다. 다작용성 화합물은 분자 당 전술된 작용성 기 중 둘 이상을 포함한다.
- [0043] 성분(a1)
- [0044] 바람직한 공정에서, 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트는 성분(a1)으로 전환된다.
- [0045] 본 발명에 따른 공정에서, 사용되는 성분(a1)의 양은 각 경우에 성분 (a1), (a2) 및 경우에 따라 (a3)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 20 중량% 이상, 특히 30 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 40 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 55 중량% 이상, 특히 68 중량% 이상이며, 합계는 100 중량%이다. 본 발명에 따른 공정에서, 사용되는 성분(a1)의 양은 또한 각 경우에 성분 (a1), (a2) 및 경우에 따라 (a3)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 99.8 중량% 이하, 특히 99.3 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 97.5 중량% 이하이며, 합계는 100 중량%이다.
- [0046] 유용한 다작용성 이소시아네이트는 방향족, 지방족, 지환족 및/또는 방향지방족 이소시아네이트를 포함한다. 상기 다작용성 이소시아네이트는 자체 기술 분야에 공지되어 있거나 또는 자체 기술 분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 다작용성 이소시아네이트는 또한 특히 혼합물로서 사용될 수도 있으므로, 이 경우 성분(a1)은 상이한 다작용성 이소시아네이트를 포함한다. 단량체 단위로서 유용한 다작용성 이소시아네이트(a1)는 단량체 성분의 분자 당 2개(이하 디이소시아네이트로서 지칭됨) 또는 2개 이상의 이소시아네이트 기를 갖는다.
- [0047] 특히 적당한 것은 디페닐메탄 2,2'-, 2,4'- 및/또는 4,4'-디이소시아네이트 (MDI), 나프틸렌 1,5-디이소시아네이트 (NDI), 톨루일렌 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트 (TDI), 3,3'-디메틸디페닐 디이소시아네이트, 1,2-디페닐에탄 디이소시아네이트 및/또는 p-페닐렌 디이소시아네이트 (PPDI), 트리-, 테트라-, 펜타-, 헥사-, 헵타- 및/또는 옥타메틸렌 디이소시아네이트, 2-메틸헨타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 2-에틸부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 펜타메틸렌 1,5-디이소시아네이트, 부틸렌 1,4-디이소시아네이트, 1-이소시아나토-3,3,5-트리메틸-5-이

소시아나토메틸시클로헥산 (이소포론 디이소시아네이트, IPDI), 1,4- 및/또는 1,3-비스(이소시아나토메틸)시클로헥산 (HMDI), 시클로헥산 1,4-디이소시아네이트, 1-메틸시클로헥산 2,4- 및/또는 2,6-디이소시아네이트 및 디시클로헥실메탄 4,4'-, 2,4'- 및/또는 2,2'-디이소시아네이트이다.

- [0048] 바람직한 다작용성 이소시아네이트(a1)는 방향족 이소시아네이트이다. 이는 특히 물이 성분(a2) 내에 사용되는 경우에도 해당한다.
- [0049] 성분(a1)의 특히 바람직한 다작용성 이소시아네이트는 하기 구체예이다:
- [0050] i) 톨루일렌 디이소시아네이트 (TDI), 특히 2,4-TDI 또는 2,6-TDI 또는 2,4- 및 2,6-TDI의 혼합물을 기초로 하는 다작용성 이소시아네이트;
- [0051] ii) 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트로도 지칭되는 디페닐메탄 디이소시아네이트 (MDI), 특히 2,2'-MDI 또는 2,4'-MDI 또는 4,4'-MDI 또는 소중합체 MDI, 또는 전술된 디페닐메탄 디이소시아네이트 중 2개 또는 3개의 혼합물, 또는 MDI의 제조시 얻어지는 미정제 MDI, 또는 MDI의 하나 이상의 소중합체와 전술된 저 분자량 MDI 유도체 중 하나 이상의 혼합물을 기초로 하는 다작용성 이소시아네이트;
- [0052] iii) 구체예 i)에 따른 하나 이상의 방향족 이소시아네이트 및 구체예 ii)에 따른 하나 이상의 방향족 이소시아네이트의 혼합물.
- [0053] 특히 바람직한 다작용성 이소시아네이트는 소중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트이다. 소중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트(이하 소중합체 MDI로 지칭됨)는 복수의 소중합체 축합 생성물의 혼합물 및 이에 따른 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)의 유도체이다. 다작용성 이소시아네이트는 또한 바람직하게는 단량체 방향족 디이소시아네이트 및 소중합체 MDI의 혼합물로부터 형성될 수 있다.
- [0054] 소중합체 MDI는 2 초과, 특히 3 또는 4 또는 5의 작용가를 가진 MDI의 하나 이상의 다환 축합 생성물을 포함한다. 소중합체 MDI는 공지되어 있고 자주 폴리페닐폴리메틸렌 이소시아네이트로 또는 그 외에 중합체 MDI로 지칭된다. 소중합체 MDI는 통상 작용가가 상이한 MDI계 이소시아네이트의 혼합물로부터 형성된다. 통상, 소중합체 MDI는 단량체 MDI와의 혼합물에 사용된다.
- [0055] 소중합체 MDI를 포함하는 이소시아네이트의 (평균) 작용가는 약 2.2~약 5, 특히 2.4~3.5, 특히 2.5~3의 범위 내에서 다양할 수 있다. 이러한 작용가가 상이한 MDI계 다작용성 이소시아네이트의 혼합물은 특히 상응한 MDA의 포스겐화에 의해 형성되는 미정제 MDI이다.
- [0056] 다작용성 이소시아네이트 또는 MDI를 기초로 하는 복수의 다작용성 이소시아네이트의 혼합물은 공지되어 있고 예를 들어 Lupranat® 명칭 하에 BASF Polyurethanes GmbH에 의해 판매된다.
- [0057] 성분(a1)의 작용가는 바람직하게는 2 이상, 특히 2.2 이상, 더욱 바람직하게는 2.4 이상이다. 성분(a1)의 작용가는 바람직하게는 2.2~4, 더욱 바람직하게는 2.4~3이다.
- [0058] 성분(a1)의 이소시아네이트 기의 함량은 바람직하게는 5~10 mmol/g, 특히 6~9 mmol/g, 더욱 바람직하게는 7~8.5 mmol/g이다. 당업자는 mmol/g의 이소시아네이트 기 함량 및 소위 g/등가물의 당량이 상호 관계에 있다는 것을 알고 있다. mmol/g의 이소시아네이트 기 함량은 ASTM D-5155-96 A에 따른 중량%의 함량으로부터 계산된다.
- [0059] 바람직한 구체예에서, 성분(a1)은 디페닐메탄 4,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,4'-디이소시아네이트, 디페닐메탄 2,2'-디이소시아네이트 및 소중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트로부터 선택된 하나 이상의 다작용성 이소시아네이트로 이루어진다. 이러한 바람직한 구체예의 문맥에서, 성분(a1)은 더욱 바람직하게는 소중합체 디페닐메탄 디이소시아네이트를 포함하고 2.4 이상의 작용가를 갖는다.
- [0060] 사용되는 성분(a1)의 점도는 광범위한 범위 내에서 다양할 수 있다. 성분(a1)은 바람직하게는 100~3000 mPa.s, 더욱 바람직하게는 200~2500 mPa.s의 점도를 갖는다.
- [0061] 성분(a2)
- [0062] 본 발명에 따른 바람직한 공정에서, 성분(a2)은 하나 이상의 다작용성 방향족 아민이다.
- [0063] 성분(a2)은 일부 경우에 동일계에서 발생될 수 있다. 이러한 구체예에서, 단계 (a)의 방법은 물(a3)의 존재 하에 수행된다. 물은 이소시아네이트 기와 반응하여 아미노기를 형성하고 CO₂를 방출한다. 따라서, 다작용성 아민은 일부 경우에 (동일계에서) 중간체로서 발생된다. 이는 나중에 이소시아네이트 기와의 반응에서 우레아 결합으로 전환된다.

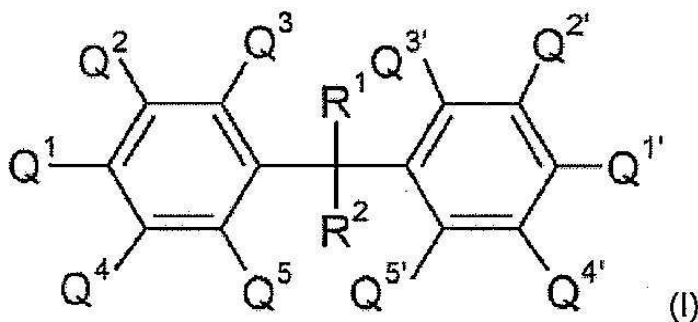
[0064] 이러한 바람직한 구체예에서, 반응은 물(a3) 및 성분(a2)으로서 다작용성 방향족 아민의 존재 하에, 그리고 경우에 따라 촉매(a4)의 존재 하에 수행된다.

[0065] 추가의, 마찬가지로 바람직한 구체예에서, 성분(a1) 및 성분(a2)로서의 다작용성 방향족 아민의 반응은 경우에 따라 촉매(a4)의 존재 하에 수행된다. 이러한 경우, 물(a3)은 존재하지 않는다.

[0066] 다작용성 방향족 아민은 자체 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있다. 다작용성 아민은 분자 당 이소시아네이트에 대해 반응성인 2개 이상의 아미노 기를 갖는 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이소시아네이트에 대해 반응성인 아미노 기는 1차 및 2차 아미노 기이고, 1차 아미노 기의 반응성은 일반적으로 2차 아미노 기의 것보다 훨씬 더 높다.

[0067] 다작용성 방향족 아민은 바람직하게는 2개의 1차 아미노 기를 갖는 이환 방향족 화합물(이작용성 방향족 아민), 2개 이상의 1차 아미노 기를 갖는 상응한 삼환 또는 다환 방향족 화합물, 또는 전술된 화합물의 혼합물이다. 성분(a2)의 바람직한 다작용성 방향족 아민은 특히 디아미노디페닐메탄의 이성질체 및 유도체이다.

[0068] 상기 이작용성 이환 방향족 아민은 더욱 바람직하게는 하기 화학식 I의 것이다:



[0069]

[0070] 상기 식에서, R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있고 각각 수소 및 1~6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기에서 독립적으로 선택되고, 모든 치환기 Q^1 내지 Q^5 및 $Q^{1'}$ 내지 $Q^{5'}$ 는 동일하거나 상이하고 각각 수소, 1차 아미노 기 및 1~12개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기에서 독립적으로 선택되고, 알킬 기는 추가의 작용성 기를 보유할 수 있으나, 단 화학식 I의 화합물은 2개 이상의 1차 아미노 기를 포함하고, Q^1 , Q^3 및 Q^5 중 하나 이상은 1차 아미노 기이고 $Q^{1'}$, $Q^{3'}$ 및 $Q^{5'}$ 중 하나 이상은 1차 아미노 기이다.

[0071] 일 구체예에서, 화학식 I에 따른 치환기 Q에서 알킬 기는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸 및 tert-부틸에서 선택된다. 이러한 화합물은 이하 치환된 방향족 아민(a2-s)로 지칭된다. 하지만, 마찬가지로 상기 정의된 바와 같이 아미노 기가 아닌 경우에 모든 치환기 Q가 수소인 경우 바람직하다(소위 비치환된 다작용성 방향족 아민).

[0072] 바람직하게는, 화학식 I에서 R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이하고 각각 수소, 1차 아미노 기 및 1~6개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬 기에서 독립적으로 선택된다. 바람직하게는, R^1 및 R^2 는 각각 수소 및 메틸에서 선택된다. 더욱 바람직하게는, $R^1 = R^2 = H$ 이다.

[0073] 적당한 다작용성 방향족 아민(a2)은 또한 특히 톨루엔디아민의 이성질체 및 유도체이다. 성분(a2)에서 바람직한 톨루엔디아민의 이성질체 및 유도체는 특히 톨루엔-2,4-디아민 및/또는 톨루엔-2,6-디아민 및 디에틸톨루엔디아민, 특히 3,5-디에틸톨루엔-2,4-디아민 및/또는 3,5-디에틸톨루엔-2,6-디아민이다.

[0074] 더욱 바람직하게는, 성분(a2)은 4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2'-디아미노디페닐메탄 및 소중합체 디아미노디페닐메탄에서 선택되는 하나 이상의 다작용성 방향족 아민을 포함한다.

[0075] 소중합체 디아미노디페닐메탄은 아닐린 및 포름알데히드의 하나 이상의 다환 메틸렌-가교된 축합 생성물을 포함한다. 소중합체 MDA는 2 초과, 특히 3 또는 4 또는 5의 작용가를 가진 MDA의 하나 이상의, 하지만 일반적으로는 여러 개의 소중합체를 포함한다. 소중합체 MDA는 공지되어 있거나 자체 기술 분야에 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 통상, 소중합체 MDA는 단량체 MDA와의 혼합물의 형태로 사용된다.

[0076] 소중합체 MDA를 포함하는 성분(a2)의 다작용성 아민의 (평균) 작용가는 약 2.3~약 5, 특히 2.3~3.5, 특히 2.3

~3의 범위 내에서 다양할 수 있다. 이러한 작용가가 상이한 MDA계 다작용성 아민의 혼합물은, 미정제 MDI의 제조 중 중간체로서, 통상 염산에 의해 촉진되는, 특히 아nil린과 포름알데히드의 축합의 결과인 특히 미정제 MDA이다.

- [0077] 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 다작용성 방향족 아민은 디아미노디페닐메탄 또는 디아미노디페닐메탄의 유도체를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 하나 이상의 다작용성 방향족 아민은 소중합체 디아미노디페닐메탄을 포함한다. 이는 성분(a2)이 화합물(a2)로서 소중합체 디아미노디페닐메탄을 포함하고 2.1 이상의 전체 작용가를 갖는 경우 특히 바람직하다. 더욱 구체적으로는, 성분(a2)은 소중합체 디아미노디페닐메탄을 포함하고 2.4 이상의 작용가를 갖는다.
- [0078] 본 발명의 문맥에서는 성분(a2)에서 치환된 다작용성 방향족 아민을 사용하여 1차 아미노 기의 반응성을 조절할 수 있다. 하기 언급되고 상세히 설명되며, 이하 (a2-s)로 지칭되는 치환된 다작용성 방향족 아민은 전술된 (비치환된) 디아미노디페닐메탄과의 혼합물(화학식 I에서 모든 Q는 NH₂가 아닌 경우 수소)로 또는 그 외에 단독으로 사용될 수 있다.
- [0079] 이러한 구체예에서, 상응하는 정의를 포함하는 상기 제시된 화학식 I에서 Q², Q⁴, Q^{2'} 및 Q^{4'}는 바람직하게는 각각 화학식 I의 화합물이 방향족 고리에 결합된 하나 이상의 1차 아미노 기에 대해 α 위치에서 1~12개의 탄소 원자를 갖고 추가의 작용성 기를 보유할 수 있는 하나 이상의 선형 또는 분지형 알킬 기를 갖도록 선택된다.
- [0080] 바람직하게는, 이러한 구체예에서 Q², Q⁴, Q^{2'} 및 Q^{4'}는 치환된 방향족 아민(a2-s)이, 추가로 작용성 기를 보유할 수 있고 α 위치에서 1~12개의 탄소 원자를 갖는 1개 또는 2개의 선형 또는 분지형 알킬 기를 각각 갖는 2개 이상의 1차 아미노 기를 포함하도록 선택된다. Q², Q⁴, Q^{2'} 및 Q^{4'} 중 하나 이상이 1~12개의 탄소 원자를 갖고 추가로 작용성 기를 보유하는 선형 또는 분지형 알킬 기에 상응하도록 선택되는 경우, 작용성 기로서 아미노 기 및/또는 히드록실 기 및/또는 할로젠 원자가 바람직하다.
- [0081] 바람직하게는, 아민(a2-s)은 3,3',5,5'-테트라알킬-4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3',5,5'-테트라알킬-2,2'-디아미노디페닐메탄 및 3,3',5,5'-테트라알킬-2,4'-디아미노디페닐메탄으로 이루어진 군에서 선택되고, 여기서 3,3',5 및 5' 위치의 알킬 기는 동일하거나 상이할 수 있고 각각 1~12개의 탄소 원자를 갖고 추가의 작용성 기를 보유할 수 있는 선형 또는 분지형 알킬 기에서 독립적으로 선택된다. 전술된 알킬 기는 바람직하게는 (각각 비치환된) 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸 또는 t-부틸이다.
- [0082] 일 구체예에서, 치환기 Q의 하나 이상의 알킬 기 중 1개, 2개 이상 또는 모든 수소 원자는 할로젠 원자, 특히 염소로 치환될 수 있다. 대안적으로, 치환기 Q의 하나 이상의 알킬 기 중 1개, 2개 이상 또는 모든 수소 원자는 NH₂ 또는 OH로 치환될 수 있다. 하지만, 화학식 I의 알킬 기는 탄소 및 수소로부터 형성되는 경우가 바람직하다.
- [0083] 특히 바람직한 구체예에서, 성분(a2-s)은 3,3',5,5'-테트라알킬-4,4'-디아미노디페닐메탄을 포함하고, 여기서 알킬 기는 동일하거나 상이할 수 있고 각각 1~12개의 탄소 원자를 갖고, 경우에 따라 작용성 기를 보유할 수 있는 선형 또는 분지형 알킬 기에서 독립적으로 선택된다. 전술된 알킬 기는 바람직하게는 비치환된 알킬 기, 특히 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸 및 tert-부틸, 더욱 바람직하게는 메틸 및 에틸에서 선택된다. 3,3'-5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄 및/또는 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄이 매우 특히 바람직하다.
- [0084] 성분(a2)의 전술된 다작용성 아민은 자체 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있거나 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 공지된 방법 중 하나는 산성 촉매 작용 하에 아nil린 또는 아nil린 유도체와 포름알데히드의 반응이다.
- [0085] 상기 설명된 바와 같이, 성분(a3)으로서 물은, 미리 계산된 경우에, 동일계에서 성분(a1)의 추가의 다작용성 방향족 이소시아네이트의 양과 반응시킴으로써 다작용성 방향족 아민을 부분적으로 치환하여 상응한 다작용성 방향족 아민을 형성한다.
- [0086] 물이 성분(a3)으로 사용되는 경우, 하기 상세하게 설명된 바와 같이, 바람직하게는 특정한 경계 조건을 따라야 한다.
- [0087] 상기 이미 상세하게 설명된 바와 같이, 물은 이소시아네이트 기와 반응하여 CO₂를 방출하면서 아미노 기를 형성

한다. 따라서, 다작용성 아민은 (동일계에서) 중간체로서 부분적으로 발생된다. 나중에 반응에서, 이는 이소시아네이트 기와 반응하여 우레아 결합을 형성한다. 중간체로서 아민의 발생은 높은 기계적 안정성과 낮은 열 전도율을 갖는 다공성 재료를 유도한다. 하지만, 형성된 CO₂는 불필요한 방식으로 생성된 다공성 재료의 구조에 상당히 영향을 미치도록 겔화를 파괴하지 말아야 한다. 이는 성분 (a1) 내지 (a3)의 총 중량을 기준으로 하는 물 함량에 대해 상기 상세하게 설명한 바람직한 상한, 바람직하게는 30 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하를 나타낸다. 이러한 범위의 물 함량은 추가적으로 겔화의 완료시 건조에 의해 복잡한 방식으로 잔류의 물을 제거할 필요가 없다는 장점을 유도한다.

- [0088] 물이 성분(a3)으로 사용되는 경우, 바람직하게 사용되는 물의 양은 각 경우에 성분 (a1) 내지 (a3)의 총 중량을 기준으로 0.1~30 중량%, 특히 0.2~25 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~20 중량%이고, 합계가 100 중량%이다.
- [0089] 상기 상세하게 설명되는 범위 내에서, 바람직한 물의 양은 촉매(a4)가 사용되는지 여부에 따라 달라진다.
- [0090] 물의 사용을 포함하는 제1 변법에서, 성분 (a1) 내지 (a3)은 촉매(a4)의 존재없이 반응된다. 이러한 제1 구체예에서, 성분(a3)으로서 물은 각 경우에 성분 (a1) 내지 (a3)의 총 중량을 기준으로 5~30 중량%, 특히 6~25 중량%, 더욱 바람직하게는 8~20 중량%를 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌으며, 합계는 100 중량%이다.
- [0091] 이러한 제1 구체예의 문맥에서, 전술된 성분 (a1) 내지 (a3)은 각 경우에 성분 (a1) 내지 (a3)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 40~94.9 중량%, 특히 55~93.5 중량%, 더욱 바람직하게는 68~90 중량%의 성분(a1), 0.1~30 중량%, 특히 0.5~20 중량%, 더욱 바람직하게는 2~12 중량%의 다작용성 방향족 아민(a2) 및 5~30 중량%, 특히 6~25, 더욱 바람직하게는 8~20 중량%의 물(a3)의 비율로 사용되고, 합계는 100 중량%이다.
- [0092] 아미노 기의 이론적 함량은, 물과 성분 (a1)의 이소시아네이트 기의 완전 반응을 나타내어 아미노 기의 상응 함량을 형성하고 이러한 함량을 성분 (a2)로부터 유래된 함량에 첨가(총 $n^{\text{아민}}$)함으로써 물 함량 및 성분 (a1)의 반응성 이소시아네이트 기의 함량으로부터 계산된다. 이론적 잔여 NCO 기(n^{NCO}) 대 이론적으로 형성되고 사용된 아미노 기의 결과적 사용 비율은 이하 이론적 사용 비율($n^{\text{NCO}}/n^{\text{아민}}$)으로 지칭되고 등가 비율, 즉 각 작용성 기의 몰 비이다.
- [0093] 전술된 제1 변법에서, 이론적 사용 비율(등가 비율)($n^{\text{NCO}}/n^{\text{아민}}$)은 광범위한 범위에서 다양할 수 있고 특히 0.6~5 일 수 있다. $n^{\text{NCO}}/n^{\text{아민}}$ 은 바람직하게는 1~1.6, 특히 1.1~1.4이다.
- [0094] 물의 사용을 포함하는 바람직한 제2 변법에서, 성분 (a1) 내지 (a3)은 촉매(a4)의 존재 하에 반응된다. 이러한 제2 구체예에서, 이는 각 경우에 성분 (a1) 내지 (a3)의 총 중량을 기준으로 0.1~15 중량%, 특히 0.2~15 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5~12 중량%의 물(a3)을 사용하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌으며, 합계는 100 중량%이다. 전술된 범위 내에서, 생성된 다공성 재료의 특히 유리한 기계적 특성은 특히 유리한 망상 구조로 인해 얻어진다. 대량의 물은 망상 구조 상에서 불리한 효과를 갖고 다공성 재료의 최종 특성의 측면에서 불리하다.
- [0095] 바람직한 제2 변법의 문맥에서, 전술된 성분 (a1) 내지 (a3)은 각 경우에 성분 (a1) 내지 (a3)의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 55~99.8 중량%, 특히 65~99.3 중량%, 더욱 바람직하게는 76~97.5 중량%의 성분(a1), 0.1~30 중량%, 특히 0.5~20 중량%, 더욱 바람직하게는 2~12 중량%의 다작용성 방향족 아민(a2) 및 0.1~15 중량%, 특히 0.2~15, 더욱 바람직하게는 0.5~12 중량%의 물(a3)의 비율로 사용되고, 합계는 100 중량%이다.
- [0096] 전술된 제2 변법에서, 이론적 사용 비율(등가 비율)($n^{\text{NCO}}/n^{\text{아민}}$)은 바람직하게는 1.01~5이다. 더욱 바람직하게는, 언급되는 등가 비율은 1.1~3, 특히 1.1~2이다. 이러한 구체예에서 $n^{\text{아민}}$ 에 대해 과량의 n^{NCO} 는 용매의 제거시 다공성 재료, 특히 크세로겔의 수축이 더 낮아지고 촉매 (a4)와의 상승적 상호작용의 결과로서 망상 구조가 향상되며 생성된 다공성 재료의 최종 특성이 향상된다.
- [0097] 상기에서 이미 설명된 바람직한 제2 구체예에서, 단계 (a)에 따른 반응은 물(a3)의 부재 하에 실시된다. 이러한 바람직한 구체예에서, 상기 상세하게 설명된 성분 (a1) 및 (a2)는 바람직하게는 각 경우에 성분 (a1) 및 (a2)의 총 중량을 기준으로 20~80 중량%, 특히 25~75 중량%, 더욱 바람직하게는 35~68 중량%의 성분(a1), 20~80 중량%, 특히 25~75 중량%, 더욱 바람직하게는 32~65 중량%의 성분(a2); (a3) 불포함의 비율로 사용되고, 합계는 100 중량%이다.
- [0098] 이러한 상기 상세하게 설명된 구체예에서, 사용 비율(등가 비율)($n^{\text{NCO}}/n^{\text{아민}}$)은 바람직하게는 1.01~5이다. 상기

등가 비율은 더욱 바람직하게는 1.1~3, 특히 1.1~2이다. 이러한 구체예에서도 역시, $n^{\text{아민}}$ 에 대해 과량의 n^{NCO} 는 용매의 제거시 다공성 재료, 특히 크세로겔의 수축이 더 낮아지고 촉매 (a4)와의 상승적 상호작용의 결과로서 망상 구조가 향상되며 생성된 다공성 재료의 최종 특성이 향상된다.

- [0099] 성분 (a1) 내지 (a3)은 이하 유기 겔 전구체(A)로 총칭하여 지칭된다.
- [0100] 촉매(a4)
- [0101] 바람직한 제1 구체예에서, 본 발명에 따른 공정은 바람직하게는 성분(a4)으로서 하나 이상의 촉매의 존재 하에 수행된다.
- [0102] 유용한 촉매는 원칙적으로 당업자에게 공지되어 있고 이소시아네이트의 삼량체화를 촉진(삼량체화 촉매로서 공지됨)하고/하거나 이소시아네이트와 아미노 기의 반응을 촉진(겔화 촉매로서 공지됨)하고/하거나 (물이 사용되는 경우) 이소시아네이트와 물의 반응을 촉진(발포 촉매로서 공지됨)하는 모든 촉매이다.
- [0103] 상응한 촉매는 자체 기술 분야에 공지되어 있고 전술된 세가지 반응에 대하여 상이한 특징을 갖는다. 특징에 따라, 이들은 이에 따라 전술된 유형 중 하나 이상에 지정될 수 있다. 추가적으로, 당업자라면 상기 언급된 것 이외의 반응이 또한 발생할 수 있다는 것을 알 것이다.
- [0104] 상응한 촉매는, 예를 들어 문헌[Polyurethane[Polyurethanes], 3rd edition, G. Oertel, Hanser Verlag, Munich, 1993, pages 104 to 110]에 공지된 바와 같이, 특히 겔화에 따라 발포 비율에 특화될 수 있다.
- [0105] 성분(a3), 즉 물이 사용되지 않는 경우, 바람직한 촉매는 삼량체화에 대해 유의적인 활성을 갖는다. 이는 망상 구조의 균일성에 유리한 영향을 주어, 특히 유리한 기계적 특성을 유도한다.
- [0106] 물이 성분(a3)으로 사용되는 경우, 바람직한 촉매(a4)는 발포 비율에 대해 균형적인 겔화를 가지므로, 성분(a1)과 물의 반응이 망상 구조에 역효과를 초래하도록 너무 강하게 가속되지 않도록 하며, 동시에 이형 시간(demolding time)이 유리하게 짧아지도록 짧은 겔화 시간을 유도한다. 바람직한 촉매는 동시에 삼량체화에 대해 유의적인 활성을 갖는다. 이는 망상 구조의 균일성에 유리한 영향을 주어, 특히 유리한 기계적 특성을 유도한다.
- [0107] 촉매는 단량체 단위로서 혼입(혼입가능 촉매)될 수 있거나 또는 혼입될 수 없다.
- [0108] 성분(a4)은 가장 적은 유효량으로 적절하게 사용된다. 성분 (a1), (a2) 및 (a3)의 총 100 중량부를 기준으로 성분 (a4)는 0.01~5 중량부, 특히 0.1~3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.2~2.5 중량부의 양을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0109] 성분(a4)으로 바람직한 촉매는 1차, 2차 및 3차 아민, 트리아진 유도체, 유기 금속 화합물, 금속 킬레이트, 4차 암모늄 염, 수산화암모늄 및 또한 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 수산화물, 알콕시드 및 카르복실레이트로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0110] 적당한 촉매는 특히 강염기, 예컨대 알킬 라디칼에 1~4개의 탄소 원자를 갖는 4차 수산화암모늄, 예컨대 테트라알킬수산화암모늄 및 벤질트리메틸수산화암모늄, 알칼리 금속 수산화물, 예컨대 수산화칼륨 또는 수산화나트륨 및 알칼리 금속 알콕시드, 예컨대 나트륨 메톡시드, 칼륨 에톡시드 및 나트륨 에톡시드 및 칼륨 이소프로폭시드이다.
- [0111] 또한 적당한 촉매는, 특히 카르복실산의 알칼리 금속 염, 예컨대 칼륨 포르메이트, 나트륨 아세테이트, 칼륨 아세테이트, 칼륨 2-에틸헥사노에이트, 칼륨 아디페이트 및 나트륨 벤조에이트, 8~20개, 특히 10~20개의 탄소 원자, 및 경우에 따라 OH 측기를 가진 장쇄 지방산의 알칼리 금속 염이다.
- [0112] 또한 적당한 촉매는, 특히 N-히드록시알킬 4차 암모늄 카르복실레이트, 예컨대 트리메틸히드록시프로필암모늄 포르메이트이다.
- [0113] 특히 겔화 촉매로서의 유기 금속 화합물은 자체 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있고 마찬가지로 촉매(a4)로서 적당하다. 유기 주석 화합물, 예컨대 주석 2-에틸헥사노에이트 및 디부틸틴 디라우레이트는 성분(a4) 내에 바람직하다.
- [0114] 3차 아민은 겔화 촉매 및 삼량체화 촉매로서 자체 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있다. 3차 아민은 촉매(a4)로서 특히 바람직하다. 바람직한 3차 아민은, 특히 N,N-디메틸벤질아민, N,N'-디메틸피페라진, N,N-디메틸시클로헥실아민, N,N',N''-트리스(디알킬아미노알킬)-s-헥사히드로트리아진헥사히드로트리아진, N''-트리스(디메

틸아미노프로필)-s-헥사히드로트리아진, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르, N,N,N,N,N-펜타메틸디에틸렌트리아민, 메틸이미다졸, 디메틸이미다졸, 디메틸벤질아민, 1,6-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 트리에틸아민, 트리에틸렌디아민 (IUPAC: 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄), 디메틸아미노에탄올아민, 디메틸아미노프로필아민, N,N-디메틸아미노에톡시에탄올, N,N,N-트리메틸아미노에틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리아소프로판올아민 및 디아소프로판올아민이다.

[0115] 성분(a4)에 특히 바람직한 촉매는 N,N-디메틸시클로헥실아민, 비스(2-디메틸아미노에틸) 에테르, N,N,N,N,N-펜타메틸디에틸렌트리아민, 메틸이미다졸, 디메틸이미다졸, 디메틸벤질아민, 1,6-디아자비시클로[5.4.0]운데크-7-엔, 트리스(디메틸아미노프로필)헥사히드로트리아진, 트리에틸아민, 트리스(디메틸아미노메틸)페놀, 트리에틸렌디아민 (디아자비시클로[2.2.2]옥탄), 디메틸아미노에탄올아민, 디메틸아미노프로필아민, N,N-디메틸아미노에톡시에탄올, N,N,N-트리메틸아미노에틸에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에탄올아민, 트리아소프로판올아민, 디아소프로판올아민, 금속 아세틸아세토네이트, 암모늄 에틸헥사노에이트 및 금속 이온 에틸헥사노에이트로 이루어진 군에서 선택된다.

[0116] 본 발명의 문맥에서 바람직한 촉매(a4)의 사용은 기계적 특성이 향상된, 특히 압축 강도가 향상된 다공성 재료를 유도한다. 추가적으로, 촉매(a4)의 사용은 겔화 시간을 단축시키는데, 즉 다른 특성에 불리한 영향을 미치는 일 없이 겔화 시간을 가속시킨다.

[0117] 용매

[0118] 본 발명에 따르면, 반응은 용매의 존재 하에서 일어난다.

[0119] 본 발명의 문맥에서, 용어 "용매"는 액체 희석제, 즉 협의로는 용매 및 분산매 둘다를 포함한다. 혼합물은, 특히 참용액, 콜로이드성 용액 또는 분산제, 예컨대 에멀션제 또는 현탁제일 수 있다. 혼합물은 바람직하게는 참용액이다. 용매는 단계 (a)의 조건 하에서 액체, 바람직하게는 유기 용매인 화합물이다.

[0120] 유용한 용매는 원칙적으로 유기 화합물 또는 복수의 화합물의 혼합물을 포함하며, 상기 용매는 혼합물이 제공되는 온도 및 압력 조건(간략히, 용해 조건) 하에서 액체이다. 용매의 조성물은 유기 겔 전구체를 용해 또는 분산, 바람직하게는 용해시킬 수 있도록 선택된다. 바람직한 용매는 유기 겔 전구체(A)에 용해되는 것, 즉 반응 조건 하에서 유기 겔 전구체(A)를 완전하게 용해시키는 것이다.

[0121] 용매의 존재 하에서 반응의 반응 생성물은 초기에 용매에 의해 팽윤되는 겔, 즉 점탄성 화학적 망상체이다. 형성되는 망상체에 대해 우수한 팽윤제인 용매는 일반적으로 미세 기공 및 작은 평균 기공 직경을 갖는 망상체를 유도하는 반면, 생성된 겔에 불량한 팽윤제인 용매는 일반적으로 거대 평균 기공 직경을 갖는 거친 기공의 망상체를 유도한다.

[0122] 따라서, 용매의 선택은 목적하는 기공 크기 분포 및 목적하는 다공성에 영향을 미친다. 용매는 추가적으로 본 발명에 따른 공정의 단계 (a) 동안 또는 이후에 침전 반응 생성물의 형성 결과로서 침전 또는 응집이 실질적으로 발생하지 않도록 통상 선택된다.

[0123] 적당한 용매가 선택되는 경우, 침전된 반응 생성물의 비율은 통상 혼합물의 총 중량을 기준으로 1 중량% 미만이다. 특정 용매에 형성되는 침전된 생성물의 양은 겔화점에 도달하기 전에 적당한 필터를 통해 반응 혼합물을 여과시킴으로써 중량측정에 의해 결정될 수 있다.

[0124] 유용한 용매는 당업계에서 이소시아네이트계 중합체로 공지된 용매를 포함한다. 바람직한 용매는 성분 (a1), (a2) 및 경우에 따라 (a3)에 대한 용매인 것, 즉 반응 조건 하에서 성분 (a1), (a2) 및 경우에 따라 (a3)의 구성성분을 실질적으로 완전하게 용해시키는 것이다. 용매는 성분 (a1)에 대해 불활성, 즉 비반응성인 것이 바람직하다.

[0125] 유용한 용매는, 예를 들어 케톤, 알데히드, 알킬 알카노에이트, 아마이드, 예컨대 폼아미드 및 N-메틸피롤리돈, 설폭시드, 예컨대 디메틸 설폭시드, 지방족 및 지환족 할로겐화된 탄화수소, 할로겐화된 방향족 화합물 및 플루오르화된 에테르를 포함한다. 마찬가지로 전술된 화합물 중 둘 이상의 혼합물이 유용하다.

[0126] 추가의 유용한 용매는 아세탈, 특히 디에톡시메탄, 디메톡시메탄 및 1,3-디옥솔란이다.

[0127] 디알킬 에테르 및 환형 에테르는 마찬가지로 용매로서 적당하다. 바람직한 디알킬 에테르는, 특히 2~6개의 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 환형 에테르는, 특히 테트라히드로푸란, 디옥산 및 테트라히드로피란이다.

[0128] 바람직한 용매는 알킬 알카노에이트, 특히 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 포르메이트, 부틸 아세테이트 및 에틸 아세테이트이다. 바람직한 할로겐화된 용매는 WO 00/24799의 4면 12행 내지 5면 4행에 기술되어 있다.

[0129] 알데히드 및/또는 케톤은 용매로서 바람직하다. 용매에 적당한 알데히드 또는 케톤은, 특히 화학식 $R^2-(CO)-R^1$ (여기서, R^1 및 R^2 는 각각 수소, 또는 1개, 2개, 3개 또는 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기임)에 상응한 것이다. 적당한 알데히드 또는 케톤은, 특히 아세탈데히드, 프로피온알데히드, n-부티르알데히드, 이소부티르알데히드, 2-에틸부티르알데히드, 발레르알데히드, 이소펜트알데히드, 2-메틸펜트알데히드, 2-에틸헥사알데히드, 아크롤레인, 메타크롤레인, 크로톤알데히드, 퍼푸랄, 아크롤레인 이량체, 메타크롤레인 이량체, 1,2,3,6-테트라히드로벤즈알데히드, 6-메틸-3-시클로헥센알데히드, 시아노아세탈데히드, 에틸 글리옥살레이트, 벤즈알데히드, 아세톤, 메틸 이소부틸 케톤, 디에틸 케톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 메틸 n-부틸 케톤, 에틸 이소프로필 케톤, 2-아세틸푸란, 2-메톡시-4-메틸펜탄-2-온, 시클로헥산온 및 아세토페논이다. 전술된 알데히드 및 케톤은 또한 혼합물의 형태로 사용될 수 있다. 치환기 당 최대 3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 지닌 케톤 및 알데히드가 용매로서 특히 바람직하다. 화학식 $R^1(CO)R^2$ 의 케톤이 매우 특히 바람직하고, 여기서 R^1 및 R^2 는 각각 1~3개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기로부터 독립적으로 선택된다. 바람직한 제1 구체예에서, 케톤은 아세톤이다. 바람직한 추가 구체예에서, 2개의 치환기 R^1 및/또는 R^2 중 하나 이상은 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 기, 특히 메틸 에틸 케톤을 포함한다. 본 발명에 따른 공정과 함께 전술된 특히 바람직한 케톤의 사용은 평균 입자 직경이 특히 작은 다공성 재료를 제공한다. 어떠한 제한도 제공하려는 것은 아니지만, 형성되는 겔의 기공 구조는 전술된 특히 바람직한 케톤의 더 높은 친화성으로 인해 특히 미세한 기공을 갖는 것으로 여겨진다.

[0130] 다수의 경우에, 특히 적당한 용매는 혼합물의 형태로 전술된 용매에서 선택되는 서로 완전하게 혼화성인 2개 이상의 화합물을 사용하는 것으로부터 유도된다.

[0131] 단계 (a)에서, 단계 (b)의 건조 중에 너무 많이 수축되지 않는 충분히 안정한 겔을 얻기 위해서는, 합계가 100 중량%인 성분 (a1) 내지 (a3) 및 용매의 총 중량을 기준으로 성분 (a1) 내지 (a3)의 비율이 통상 5 중량% 이상이어야 한다. 합계가 100 중량%인 성분 (a1) 내지 (a3) 및 용매의 총 중량을 기준으로 성분 (a1) 내지 (a3)의 비율은 바람직하게는 6 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 8 중량% 이상, 특히 10 중량% 이상이다.

[0132] 한편, 유리한 특성을 갖는 다공성 재료를 얻지 못하는 한, 제공된 혼합물에서 성분 (a1) 내지 (a3)의 선택된 농도는 너무 높아서는 안된다. 일반적으로, 합계가 100 중량%인 성분 (a1) 내지 (a3) 및 용매의 총 중량을 기준으로 성분 (a1) 내지 (a3)의 비율은 40 중량% 이하이다. 합계가 100 중량%인 성분 (a1) 내지 (a3) 및 용매의 총 중량을 기준으로 성분 (a1) 내지 (a3)의 비율은 바람직하게는 35 중량% 이하, 더욱 바람직하게는 25 중량% 이하, 특히 20 중량% 이하이다.

[0133] 합계가 100 중량%인 성분 (a1) 내지 (a3), 및 용매의 총 중량을 기준으로 성분 (a1) 내지 (a3)의 중량비율은 바람직하게는 8~25 중량%, 특히 10~20 중량%, 더욱 바람직하게는 12~18 중량%이다. 언급된 범위에서 공급원료의 양에 대한 허용치는 특히 유리한 기공 구조, 낮은 열 전도율 및 건조 중의 낮은 수축률을 가진 다공성 재료를 유도한다.

[0134] 본 발명에 따른 공정의 단계 (a)에 따른 반응은 바람직하게는 성분 (a1), (a2), 경우에 따라 (a3) 및 경우에 따라 (a4), 및 용매의 공급에 의해 진행된다.

[0135] 바람직하게는, 한편 성분 (a1), 및 다른 한편 (a2) 및 경우에 따라 (a3) 및 경우에 따라 (a4)는, 각각 용매의 적당한 양으로 개별적으로 제공된다. 개별 공급은 혼합 이전 및 혼합 중에 겔화 반응의 최적 조절을 가능하게 한다.

[0136] 물이 성분(a3)으로 사용되는 경우, 성분(a3)은 성분(a1)과 개별적으로 제공되는 것이 더욱 바람직하다. 이는 물과 성분(a1)의 반응을 방지하여 성분(a2)의 존재 없이도 망상체를 형성한다. 그렇지 않은 경우, 물과 성분(a1)의 사전 혼합은 생성된 재료의 기공 구조 및 열 전도율의 균일성에 대하여 덜 유리한 특성을 유도한다.

[0137] 단계 (a)의 수행 전에 제공된 혼합물(들)은 또한 추가의 구성성분으로서 당업자에게 공지된 일반적인 조제를 포

합할 수 있다. 예는 표면 활성 물질, 핵형성제, 산화 안정화제, 점동(sliding) 및 이형 조제, 염료 및 안료, 안정화제, 예컨대 가수분해, 광, 열 또는 변색에 대한 안정화제, 무기 및/또는 유기 충전제, 보강제 및 살생물제를 포함한다.

- [0138] 전술된 조제 및 첨가제와 관련된 추가의 상세한 사항은 전문 문헌, 예컨대 문헌[Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed. Hanser Publishers, Munich, 2001, 104-127]에서 찾을 수 있다.
- [0139] 바람직한 공정의 단계 (a)에 따른 반응을 수행하기 위해서는, 우선 단계 (a)에 따른 반응 전에 제공되는 성분의 균일한 혼합물을 제공하는 것이 필요하다.
- [0140] 단계 (a)에서 전환되는 성분은 일반적인 방식으로 제공될 수 있다. 이러한 목적의 경우, 우수하고 신속한 혼합을 실현하기 위해 교반기 또는 또다른 혼합 장치가 사용되는 것이 바람직하다. 균일한 혼합물을 제조하는 데 요구되는 시간은 혼합 결함을 피하기 위해 겔화 반응이 적어도 일부 겔을 형성하는 동안의 시간에 비해 짧아야 한다. 다른 혼합 조건은 일반적으로 중요하지 않다; 예를 들면, 혼합은 0~100℃ 및 0.1~10 bar(절대압)에서, 특히 예를 들어 실온 및 대기압에서 수행될 수 있다. 균일한 혼합물 제조의 완료시, 혼합 장치는 스위치를 끄는 것이 바람직하다.
- [0141] 겔화 반응은 중첨가 반응, 더욱 구체적으로는 이소시아네이트 기와 아미노 기의 중첨가이다.
- [0142] 겔은 액체(solvogel 또는 lyogel로 공지됨, 또는 액체로서 물: 아쿠아겔 또는 히드로겔)와 접촉하여 존재하는 중합체를 기초로 하는 가교결합된 시스템을 의미하는 것으로 이해하여야 한다. 중합체 상은 연속 3차원 망상체를 형성한다.
- [0143] 본 발명에 따른 공정의 단계 (a)의 과정에서, 겔은 통상 혼합물을 함유하는 컨테이너, 반응 용기 또는 반응기(이하, 겔화 장치로서 지칭됨)에서 직립됨으로써, 예를 들어 간단히 직립되도록 정치됨으로써 형성된다. 바람직하게는, 혼합물은 겔화(겔 형성) 동안 더이상 교반되지 않거나 또는 혼합되지 않는데 그 이유는 이것이 겔 형성을 방해할 수 있기 때문이다. 겔화 동안 혼합물을 커버링하거나 겔화 장치를 밀폐하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0144] 겔화는 자체 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있고, 예를 들면 WO 2009/027310의 21면 19행 내지 23면 13행에 기술되어 있다.
- [0145] 바람직한 공정에서, 용매는 단계 (b)(건조)에서 제거된다. 원칙적으로, 초임계 조건 하에서의 건조는 선택되며, 바람직하게는 CO₂를 위한 용매 또는 초임계 건조의 목적에 적당한 다른 용매의 교환 후 선택된다. 이러한 건조는 자체 기술 분야에서 당업자에게 공지되어 있다. 초임계 조건은 제거하고자 하는 유체 상이 초임계 상태로 존재하는 온도 및 압력을 나타낸다. 이는, 용매의 제거시 겔 바디의 수축이 감소될 수 있다. 초임계 건조로부터 얻은 재료는 에어로겔로서 지칭된다.
- [0146] 하지만, 간단한 공정 조건의 측면에 있어서는, 겔 내 존재하는 액체의 임계 온도 및 임계 압력 이하의 온도 및 압력에서 겔 내 존재하는 액체를 기체 상태로 전환시킴으로써 생성된 겔을 건조시키는 것이 바람직하다. 아임계 건조로부터 얻은 재료는 크세로겔로서 지칭된다.
- [0147] 생성된 겔의 건조는 용매의 임계 온도 및 임계 압력 이하의 온도 및 압력에서 용매를 기체 상태로 전환시킴으로써 수행되는 것이 바람직하다. 따라서, 건조는 추가 용매에 의한 선행 교체 없이 반응시 존재하는 용매를 제거함으로써 수행되는 것이 바람직하다.
- [0148] 상응한 방법은 마찬가지로 당업자에게 공지되어 있고 WO 2009/027310의 26면 22행 내지 28면 36행에 기술되어 있다.
- [0149] 아임계 건조의 경우, 겔 바디의 수축이 특히 두드러진다. 본 발명의 장점은 건조 과정 중의 수축을 최소화한다는 점이다.
- [0150] 단계 (ii)
- [0151] 본 발명의 단계 (ii)에 따르면, 앞서 제공되는 유기 다공성 재료를 분쇄한다.
- [0152] 분쇄는 한 단계에서 또는 복수의 단계(후자의 경우 하나 이상의 상이한 장치에서)에서 실시될 수 있다. 예를 들면, 사용되는 재료에는 우선 전분쇄(precomminution)를 실시한 후 후분쇄(postcomminution)를 실시한다. 후분쇄는 과립기에서 유리하게 실시될 수 있다.

- [0153] 분쇄에 유용한 장치는 특히 스크류 파쇄기, 회전식 파쇄기(shredder), 단일축 및 다중축 파쇄기, 롤 밀, 미세 밀, 분쇄기, 충격 디스크(impact disk) 및 해머 밀을 포함한다.
- [0154] 유기 재료의 분쇄를 위한 공정 및 장치는 당업자에게 광범위하게 공지되어 있다. 당업자는 분쇄하고자 하는 양, 목적하는 재료처리량, 실현하고자 하는 입도 및 사용되는 재료의 취성에 따른 적당한 장치를 선택한다.
- [0155] 본 발명에 따라 사용되는 유기 다공성 에어로겔 및 크세로겔의 분쇄를 위해서는, 일반적인 회전자 밀이 특히 적당한 것으로 밝혀졌다.
- [0156] 단계 (ii)에서 얻은 재료는 수치-가중 평균 입도가 2000 마이크로미터 이하, 특히 1500 마이크로미터 이하인 것이 바람직하다. 동시에, 단계 (ii)에서 얻은 재료는 수치-가중 평균 입도가 50 마이크로미터 이상, 특히 100 마이크로미터 이하인 것이 바람직하다. 입도를 측정하는 공정은 당업자에게 공지되어 있다. 예를 들면, 입도는 공기 분류에 의해 측정될 수 있다.
- [0157] 용도
- [0158] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 공정에 의해 얻을 수 있는 분말상 유기 나노다공성 재료에 관한 것이다.
- [0159] 본 발명의 분말상 유기 다공성 재료는 추가의 기능적 성분과의 혼합물 자체로 또는 이와 같은 단열재로 사용될 수 있다. 본 발명의 단열재는 이에 따라 본 발명의 분말상 유기 다공성 재료를 포함하는 배합물이다. 첨가제로서 적당한 기능적 성분의 선택은 용도 분야에 따라 달라진다.
- [0160] 본 발명은 또한 분말상 유기 다공성 재료를 포함하는 건축 재료 및 진공 단열 패널, 및 단열을 위한 본 발명의 분말상 유기 다공성 재료의 용도에 관한 것이다. 본 발명에 따라 얻을 수 있는 재료는 바람직하게는 특히 건축물 구조에서의 단열, 또는 특히 모바일, 로지스틱스 또는 고정 부문에서의 보냉, 예컨대 냉각 장비 또는 모바일 용도를 위한 보냉에 사용된다.
- [0161] 이러한 단열재에 가능한 추가 성분은, 예를 들면 적외선 범위 내, 특히 3~10 μm 의 파장 범위 내에서 열선을 흡수, 산란 및 반사할 수 있는 화합물이다. 이는 일반적으로 적외선 불투명화제로서 지칭된다. 이러한 입자의 입도는 바람직하게는 0.5~15 마이크로미터이다. 각 물질의 예는 특히 산화티탄, 산화지르코늄, 일메나이트, 티탄산철, 산화철, 규산지르코늄, 탄화규소, 산화망간, 흑연 및 카본 블랙이다.
- [0162] 기계적 보강을 위해, 섬유를 첨가제로서 사용할 수 있다. 이러한 섬유는 무기 또는 유기 기원의 것일 수 있다. 무기 섬유의 예는 바람직하게는 유리 울, 락 울, 현무암 섬유, 슬래그 울, 이산화알루미늄 및/또는 이산화규소 및 추가의 무기 금속 산화물의 용융물, 및 순수 이산화규소 섬유, 예컨대 실리카 섬유로 이루어진 세라믹 섬유이다. 유기 섬유는 바람직하게는 예를 들어 셀룰로스 섬유, 방직 섬유 또는 중합체 섬유이다. 하기 치수를 사용한다: 바람직하게는 1~12 마이크로미터, 특히 6~9 마이크로미터의 직경; 바람직하게는 1~25 mm, 특히 3~10 mm의 길이.
- [0163] 기술적 및 경제적 이유로, 무기 충전제 재료를 혼합물에 첨가할 수 있다. 규소 또는 규소철의 전기화학적 생성에서 휘발성 일산화규소의 산화로부터 유도되는 이산화규소의 다양한 합성으로 생성된 다형체, 예컨대 침강 실리카, 라이트 아크 실리카, SiO_2 -함유 플라이 더스트(fly dust)를 사용하는 것이 바람직하다. 마찬가지로 실리카는 산에 의해 규산염, 예컨대 규산칼슘, 규산마그네슘 및 혼합 규산염, 예컨대 올리빈(규산마그네슘철)을 침출함으로써 제조된다. 또한 천연 발생 SiO_2 -함유 화합물, 예컨대 규조토(diatomaceous earth 및 kieselguhr)도 사용된다. 마찬가지로 열 팽창된 광물, 예컨대 바람직하게는 진주암 및 질석을 사용하는 것이 가능하다. 필요하다면, 바람직하게는 미세 금속 산화물, 예컨대 바람직하게는 산화알루미늄, 이산화티탄, 산화철이 첨가될 수 있다.
- [0164] 본 발명의 단열재의 배합은 바람직하게는 각종 혼합 장치에서 실시할 수 있다. 하지만, 유성 믹서를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 경우 우선 마스터배치의 일종으로서 제2 혼합 성분의 일부와 섬유를 사전혼합하여 이에 따라 섬유의 완전한 분해를 보장하는 것이 유리하다. 섬유 분해를 실시한 후 대부분의 혼합 성분을 첨가한다.
- [0165] 혼합 조작을 종료한 후, 성분의 유형 및 양에 따라, 혼합물의 벌크 밀도는, 바람직하게는 40~180 g/l, 바람직하게는 40~90 g/l일 수 있다. 생성된 다공성 혼합물의 유동성은 매우 우수하여서, 문제없이 균일하게 슬래브에 대해 가압되고 또한 중공 벽돌의 공동 내에 도입 및 가압될 수 있다. 슬래브에 대해 가압하는 경우, 중량을 통해 특정 판 두께를 규격화함으로써, 단열재의 밀도 및 결과적으로 또한 열 전도율의 계수는 상당히 영향을 받을

수 있다. 슬래브 밀도가 낮을수록, 열 전도율 계수가 낮아지고, 단열 특성이 우수해진다.

[0166] 단열재에 사용되는 본 발명의 재료는 바람직하게는 다음과 같은 용도 분야에서: 중공 벽돌의 단열로서, 다중셀 벽돌에서의 코어 단열로서, 진공 단열 패널(VIP)을 위한 코어 단열로서, 외부 단열 마감 시스템(EIFS)을 위한 코어 단열로서, 그리고 공동 벽에서의 단열, 특히 블로우-인 단열로서 사용될 수 있다.

[0167] 본 발명은 추가로 본 발명의 단열재를 포함하는 몰딩, 벽돌, 건축 재료 시스템 및 복합 건축 재료 시스템을 제공하고, 상기 몰딩, 벽돌, 건축 재료 시스템 및 복합 건축 재료 시스템은 일부 또는 전부 단열재로 이루어진다. 본 발명은 추가로 본 발명의 단열재 또는 본 발명의 분말상 유기 다공성 재료를 포함하는 진공 단열 패널을 제공한다. 추가로, 본 발명의 단열재 및 본 발명의 분말상 유기 다공성 재료는 특히 압출 성형된 중공 프로파일의 단열에, 특히 창문 프레임의 단열을 위한 코어 재료로서 적당하다.

[0168] 본 발명의 단열재 및 본 발명의 분말상 유기 다공성 재료는 또한 특히 자동차 구성물에서 단열에 사용되는 진공 단열 패널을 위한 코어 재료로서 적당하다. 이는, 예를 들면 유리한 단열 특성을 갖는 자동차 구성물을 위한 평평한 내부 라이닝 부품을 제조하는 것이 가능하다. 상응한 자동차 부품이 복합 형상과 관련하여 또는 착체 구조와 관련하여 높은 요구를 만족시켜야하기 때문에 이러한 목적을 위해 본 발명의 분말상 재료에 사용하는 것이 특히 유리하다는 것이 밝혀졌다.

[0169] 본 발명에 따르면, 전술된 다공성 단열재는 중공 벽돌에 사용된다.

[0170] 중공 벽돌은 하나 이상의 공동을 갖는 건축물 부재이다. 이는 무기 세라믹 재료, 예컨대 내화 점토(벽돌), 콘크리트, 유리, 석고, 및 천연 산물, 예컨대 천연암, 예를 들어 규회 벽돌로 이루어질 수 있다. 내화 점토, 콘크리트 및 경량의 콘크리트로 제조된 중공 벽돌을 사용하는 것이 바람직하다. 구체에는 벽 벽돌, 바닥 슬래브, 지붕 부재 및 팽창 부재이다.

[0171] 이러한 건축물 부재의 공동은 다공성 공동-구조화된 단열재, 예컨대 Styropor 발포체 또는 진주암 발포체로 충전될 수 있다는 것이 공지되어 있다. 이러한 건축물 부재는 통합 단열에 의한 중공 벽돌로서 지칭된다.

[0172] 벽돌에서 통합 단열에 의한 중공 벽돌의 사용은 특히 높은 단열 및 유리한 수증기 침투성(perviosity), 및 또한 거의 물을 흡수하지 않는 것을 보장하도록 하고; 추가의 의도는 열 저장을 촉진하는 것이다.

[0173] 중공 벽돌에 기술된 다공성 단열재의 본 발명의 용도는 이러한 벽돌의 단열 특성을 상당히 향상시키고 지속적으로 높은 수준을 유지시키는 것이다.

[0174] 본 발명에 따르면, 상응한 단열재는 정확한 크기의 슬래브에 대해 가압되고 중공 벽돌의 챔버로 통합될 수 있다. 대안적으로, 정확한 크기의 슬래브는 사전에 생성된 대형 슬래브로부터 절단하고 벽돌로 통합될 수 있다.

[0175] 마찬가지로, 바람직하게는 폴리우레탄 발포체 또는 다른 첨가제 발포체, 또는 첨가제에 의해 공동에서 슬래브를 고정할 수 있다. 동일하게, 예를 들어 기계적 영향 및 이러한 이유로 또한 더스트 형태로 단열의 누출을 방지하기 위해, 부직 재료에 의한 봉입 처리를 시작할 수 있다.

[0176] 실행 가능성에 대하여 달성할 수 있는 단열의 효능을 최적으로 이용하기 위해, 단열 효율이 더 낮은 기존의 단열 시스템과 높은 효능의 다공성 단열을 조합하는 것이 가능하다. 동일하게, 용도 및 단열 용량에 따라, 개별 또는 복수의 중공 챔버 또한 단열재 없이 제공될 수도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0177] 열 전도율은 역학적 전기 선 방법에 의해 측정되었다. 전기 선 방법에서, 분석하고자 하는 샘플에 가열 부재 및 온도 센서로서 동시에 작용하는 얇은 선을 끼워넣었다. 사용된 선 재료는 직경이 100 마이크로미터이고 길이가 40 mm인 백금 선이었고, 이를 특정 건본의 이등분 사이에 끼워넣었다. 샘플 및 전기 선을 포함하는 테스트 기구를 진공가능한(evacuatable) 수용체에서 제조하고, 진공 후, 기체 질소를 허용함으로써 목적하는 압력을 달성하였다.

[0178] 하기 화합물을 사용하였다:

[0179] 성분(a1): ASTM D-5155-96 A에 대해 100 g 당 31.5 g의 NCO 함량, 2.8~2.9 범위의 작용가 및 DIN 53018에 대해 25°C에서 550 mPa.s의 점도를 갖는 소중합체 MDI(Lupranat® M50)(이하 "화합물 M50").

[0180] 성분(a2): 3,3',5,5'-테트라에틸-4,4'-디아미노디페닐메탄(이하 "MDEA")

- [0181] 촉매(a4): 트리에탄올아민
- [0182] 사용된 카본 블랙은 200 g/l의 밀도 및 80 g/m²의 비표면적을 갖는 ABCR로부터의 아세틸렌 카본 블랙(CAS No. 7440-44-0)이었다.
- [0183] 실시예 1
- [0184] 64 g의 화합물 M50을, 교반하면서 20℃에서 비커 내에 210 g의 아세톤 중에 용해시켰다. 4 g의 화합물 MDEA, 2 g의 트리에탄올아민 및 8 g의 물을 제2 비커에서 210 g의 아세톤 중에 용해시켰다. 두 용액을 교반하면서 혼합하였다. 이것은 투명한, 저 점도의 혼합물을 형성하였다. 혼합물을 정치시켜 24시간 동안 실온에서 경화시켰다. 이어서, 비커로부터 겔을 취하고 7일 동안 20℃에서 건조하여 액체(아세톤)를 제거하였다. 건조된 겔을 일반적인 회전자 밀에 의해 벌크 밀도가 60 g/l인 분말로 분쇄하였다.
- [0185] 벌크 밀도가 60 g/l인 분말의 열 전도율은 0.2 mbar의 압력에서 5.7 mW/m*K, 그리고 1000 mbar의 압력에서 29.5 mW/m*K이었다.
- [0186] 실시예 2
- [0187] 이렇게 얻은 분말을 2 중량%의 카본 블랙과 혼합시켰다. 카본 블랙을 포함하고 벌크 밀도가 60 g/l인 분말의 열 전도율은 0.7 mbar의 압력에서 6.0 mW/m*K, 그리고 1000 mbar의 압력에서 28 mW/m*K이었다.