

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 472 717**

51 Int. Cl.:

F16L 59/20 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 18/18 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.01.2011 E 11700238 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2526333**

54 Título: **Envoltura de espuma rígida de poliuretano para conexión de tuberías**

30 Prioridad:

18.01.2010 EP 10150962

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.07.2014

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**GRIESER-SCHMITZ, CHRISTOF;
HUNTEMANN, PETER;
HALWE-BOMMELMANN, ANNIKA y
LINDEMANN, WILHELM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 472 717 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Envoltura de espuma rígida de poliuretano para conexión de tuberías

La invención se refiere a conexiones de al menos dos tuberías o partes de las mismas con una zona de conexión de las tuberías que limita con la conexión, en las que la zona de conexión está envuelta por una espuma rígida de poliuretano de célula abierta con estructuras de poliisocianurato, así como al procedimiento correspondiente para la

Se conocen en el estado de la técnica tuberías rodeadas de espumas rígidas de poliuretano y se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-865 893 y DE-A-197 42 012. Además de estas tuberías aisladas se utilizan también por ejemplo para el transporte de gas tuberías bajo la superficie del agua, que no están aisladas, sino que por ejemplo están envueltas por un manguito exterior compacto, por ejemplo, de base mineral y/u orgánico. Por lo general una tubería de este tipo se compone de varias capas. La capa más externa es por lo general de hormigón para la protección y para aumentar el peso, con ello la tubería no flota. Adicionalmente se encuentra una capa adicional constituida por ejemplo por polipropileno, polietileno, resina epoxi, recubrimiento de poliuretano o material bituminoso como protección frente a la corrosión. En las conexiones de tales tuberías no aisladas puede realizarse una protección de la tubería con una espuma rígida de poliuretano, que puede estar rodeada dado el caso por al menos una capa adicional. Esta zona de conexión así configurada se reconoce también como manguito.

El documento US 2004/176492 A da a conocer la conexión de dos tuberías, cuya zona de conexión está envuelta por una espuma rígida de poliuretano de célula abierta, en donde la envoltura de espuma se genera por relleno con una mezcla de componentes reactivos que contiene polieterpoliol, catalizadores de uretanización, MDI polimérico, agua como agente de expansión, un diéster (TXIB) y un estabilizador de célula en un molde que rodea la zona de conexión.

En el documento US 20051014857 se describen espumas rígidas de poliuretano conformadas que presentan estructuras de isocianurato, así como el uso de tales espumas como material de aislamiento, por ejemplo, para tuberías.

La formación de este manguito, es decir, entre otros la producción de la espuma rígida de poliuretano, se realiza igualmente como la conexión de la tubería de medio normalmente directamente antes de la disposición de la tubería a bordo de un buque de tendido. Debido a los elevados costes de operación o de alquiler del buque de tendido existe una necesidad de racionalización permanente y elevada en la producción y colocación de tuberías, al mismo tiempo se deben proporcionar también los puntos de conexión (manguitos) de modo que estos protejan de la destrucción la tubería que se encuentra en el interior frente a cargas puntuales, como se pueden generar en un choque con un ancla o una red de arrastre. Un ensayo de carga correspondiente es el ensayo de impacto según la norma DNV-RP-F1 1 1 ("Interference Between Trawl Gear And Pipelines").

Fue objetivo de la invención por tanto configurar conexiones de tuberías o partes de las mismas de modo que se pudieran realizar de forma más sencilla y rápida, cumplieran los requerimientos mecánicos que se establezcan en las tuberías, correspondientemente el "ensayo de impacto" citado anteriormente (DNV-RP-F111) y además tuvieran un bajo empuje hidrostático.

Un objetivo adicional de la invención se basaba en evitar los modificadores de líquidos "liquid modifier" dañinos para la salud, frecuentemente también tóxicos, cancerígenos o mutágenos, como se menciona por ejemplo en el documento US 5489405. Los modificadores de líquidos "liquid modifier" son frecuentemente mezclas de fracciones de petróleo de bajo punto de ebullición (por ejemplo, Enerdex 81 de BP) o ftalatos (por ejemplo, ftalato de bis(2-etilhexilo)). Adicionalmente fue objetivo mejorar la procesabilidad de los sistemas usados para la producción de poliuretano. Sistemas que contienen un modificador de líquido forman después de poco tiempo, frecuentemente en menos de 30 minutos, dos fases. Sistemas sin estos son estables hasta tres días. Esto da ventajas en el transporte y en el procesamiento.

De acuerdo con la invención se consigue este objetivo por el hecho de que la conexión de al menos dos tuberías o partes de las mismas, preferiblemente tuberías completas, que presentan una zona de conexión que limita con la conexión, está envuelta esta zona de conexión con espuma rígida de célula abierta, que es una espuma de poliuretano con estructuras de poliisocianurato. El procedimiento de producción correspondiente así como el uso de la espuma rígida de célula abierta para la envoltura de las tuberías especialmente de las zonas de conexión entre dos tuberías es igualmente objeto de la invención.

Figura 1: esta figura muestra el corte de superficie a través del eje de dos tuberías (1), que están rodeadas por una capa anticorrosión (2) y por un revestimiento (3) y están unidas entre sí (conexión 8). En la zona de conexión (9) que se encuentra en torno a la conexión (8) de las tuberías se aplica una segunda capa anticorrosión (5) y el espacio entre esta capa anticorrosión y la envoltura (4) está rellena con espuma rígida de célula abierta (10). La envoltura (4) tiene un orificio de llenado (6) y un orificio de ventilación (7).

También la figura 2 muestra el corte de superficie a través del eje de dos tuberías (1) que están rodeadas por una capa anticorrosión (2) y por un revestimiento (3) y están unidas entre sí (conexión 8). En la zona de conexión (9) que

se encuentra en torno a la conexión (8) de las tuberías está aplicada una segunda capa anticorrosión (5), que en las zonas de conexión (9) cubre al menos parcialmente la capa anticorrosión (2). El espacio entre la capa anticorrosión (5) dado el caso también (2) y la envoltura (4) está rellena con espuma de célula abierta (10). La envoltura (4) tiene un orificio de llenado (6) y un orificio de ventilación (7).

5 Las tuberías (1) pueden presentar en sección transversal un perfil respectivo. En una forma de realización preferida la tubería (1) es una tubería no aislada. En una forma de realización preferida adicional la tubería es un tubo, es decir, la tubería tiene un diseño concéntrico en torno a su eje. La tubería presenta entonces preferiblemente un diámetro exterior de 6" a 52", preferiblemente de 10" a 48" y con especial preferencia de 16" a 42", correspondiendo una pulgada ["] a 2,54 cm.

10 Se prefieren las al menos dos tuberías (1) de acero. Las tuberías (1) están rodeadas en una forma de realización preferida por un recubrimiento anticorrosión (2), que se compone de una o varias capas. En una forma de realización preferida el recubrimiento anticorrosión (2) de una o varias capas presenta un grosor de 0,1 cm a 2,0 cm, preferiblemente de 0,2 cm a 1,5 cm y con especial preferencia de 0,3 cm a 1,0 cm.

15 El recubrimiento anticorrosión (2) y/o (5) es preferiblemente de material bituminoso, polietileno, polipropileno, poliuretano o resina epoxi. En una forma de realización preferida adicional está presente una capa anticorrosión también por la cara interior de las tuberías (1).

20 Con la expresión "tuberías no aisladas" se entiende en este documento que las tuberías con excepción de las conexiones de acuerdo con la invención no están envueltas por una espuma, de forma particular no por espuma rígida de célula abierta. Es decir, las tuberías no aisladas se tratan de tuberías que están configuradas preferiblemente con un aislamiento térmico en forma de una espuma rígida de célula cerrada. Las partes de tuberías que están conectadas correspondientemente con otras partes de tuberías están igualmente comprendidas por la invención. En una forma de realización preferida la invención se refiere sin embargo al menos a dos tuberías conectadas.

25 Las tuberías (1) se usan preferiblemente para el transporte de medios como gas, líquidos y/o graneles, preferiblemente de gas y son preferiblemente redondas. Por este motivo se reivindica de acuerdo con esta invención también tuberías para medios.

Para la definición de la conexión de dos tuberías se hace referencia a la norma DIN EN 489, en tanto esta pueda ser aplicable a las tuberías en cuestión. "Puntos de conexión" son los puntos en los que se conectan dos tuberías entre sí, preferiblemente el punto de conexión es un cordón de soldadura entre dos tuberías.

30 De acuerdo con la invención la tubería de medio en la zona del punto de conexión (8) entre dos tuberías (1) está relleno con la espuma rígida de célula abierta, que es preferiblemente una espuma rígida de poliuretano que contiene estructuras de isocianurato. Se prefiere la conexión ejecutada de modo que al menos dos tuberías se suelden en sus extremos. De este modo en esta zona de conexión (9) falta al menos parcialmente la capa anticorrosión. En una forma de realización preferida se aplica finalmente también esta zona de conexión (9) una
35 segunda capa anticorrosión (5). Esta segunda capa anticorrosión se compone preferiblemente de material bituminoso, polietileno, polipropileno, recubrimiento de poliuretano o resina epoxi. A este respecto esta segunda capa anticorrosión (5) en una forma de realización es del mismo material que la capa anticorrosión que rodea la tubería (1) en la zona restante. En otra forma de realización la capa anticorrosión (2) y la capa anticorrosión (5) es de material distinto. En algunas formas de realización se solapan ambas capas anticorrosión al menos parcialmente.

40 El compuesto (8) y la zona de conexión (9) están rellenas con la espuma rígida de célula abierta, que contiene estructuras de isocianurato. Se prefiere cada tubería (1) en la zona de conexión (9) rellena hasta una distancia entre 5 cm y 60 cm, medidos respectivamente desde el punto de conexión, envuelto por la espuma rígida de célula abierta, que es preferiblemente espuma rígida de poliuretano que contiene estructuras de isocianurato.

45 Como tuberías (1) recubiertas se usan preferiblemente aquellas que preferiblemente, con excepción de sus extremos, están envueltas con un material compacto, preferiblemente de base mineral y/u orgánica, con especial preferencia de base mineral. A este respecto se envuelve la zona de los extremos de las tuberías, en las que no se encuentra presente material de envoltura compacto alguno, tras la conexión de los extremos, preferiblemente soldadura de los extremos, y preferiblemente la aplicación de un recubrimiento anticorrosión adecuado con la espuma rígida de célula abierta, preferiblemente espuma rígida de poliuretano que contiene estructuras de
50 isocianurato.

Material mineral compacto preferido es hormigón armado con hierro. Como material orgánico compacto preferido son de citar resinas epoxi o espuma de polietileno. Son especialmente preferidos por tanto tuberías en las que entre la envoltura mineral y la tubería interior de acero se presenta un recubrimiento anticorrosión basado en mezclas bituminosas, resina epoxi, poliuretano, polietileno y/o polipropileno.

55 Preferiblemente la espuma rígida de célula abierta que contiene estructuras de isocianurato se encuentra entre la tubería de medio y una envoltura (4) exterior basada en polietileno o polipropileno o chapa metálica. Esta envoltura (4) exterior presenta preferiblemente un espesor de 0,1 cm a 1 cm. Esto significa, como se describe en puntos

posteriores, que la espuma rígida de célula abierta se produce preferiblemente en una cavidad entre tubería (1) y envoltura (4) exterior, que se limita lateralmente por el material compacto.

5 El contorno exterior de la espuma rígida de célula abierta en la zona de conexión (9) corresponde en una forma de realización preferida al contorno exterior de las tuberías conectadas en esta zona, en una zona preferida en la que se trata de la conexión entre dos tuberías se encuentra el diámetro exterior en la zona de conexión (9) entre 8" y 64". A este respecto el diámetro exterior significa el diámetro entre los bordes exteriores de la espuma rígida de poliuretano o, si esta está cubierto por la envoltura (4), entre los bordes exteriores de la envoltura.

10 Al menos un orificio de llenado (6) sirve para el llenado de las tuberías unidas entre sí, dado el caso con capa anticorrosión (5), dado el caso de la cavidad que conforma el revestimiento lateral (4). Al menos un segundo orificio sirve para la ventilación (orificio de ventilación (7)). El proceso de llenado del sistema se genera a partir de la espuma rígida de célula abierta, realizándose preferiblemente con una máquina de poliuretano a alta presión. Para el llenado sirven presiones de 8000 kPa a 18000 kPa (de 80 a 180 bar), más preferiblemente de 10000 kPa a 16000 kPa (de 100 a 160 bar), y con especial preferencia de 10000 kPa a 14000 kPa (de 100 bar a 140 bar).

15 La espuma rígida de célula abierta, que rodea la conexión de dos tuberías, dado el caso con la envoltura que se encuentra ahí se designa también como manguito.

Como ya se indicó, las tuberías (1) son preferiblemente conductos de gas, que están dispuestos preferiblemente por debajo de la superficie del agua y más preferiblemente no están aisladas, es decir, que no están envueltas fuera de la zona de envoltura (4) por una espuma rígida de célula cerrada, preferiblemente de poliuretano.

20 Son especialmente preferidas conexiones que presentan dos tuberías de medio de acero, cuyos extremos están soldados entre sí y en las que están presentes espuma rígida de célula abierta, preferiblemente espuma rígida de poliuretano que contiene estructuras de isocianurato, entre las que se encuentran tuberías (1) recubiertas con una capa anticorrosión y un revestimiento y una envoltura (4).

25 El compuesto de acuerdo con la invención se encuentra preferiblemente en conducciones tubulares preferiblemente con longitudes de al menos 0,5 km, con especial preferencia en conducciones de gas, de forma particular en condiciones de gas bajo el agua.

30 La producción preferida de la espuma rígida de poliuretano que contiene preferiblemente estructuras de isocianurato, de célula abierta se realiza mediante reacción de un componente isocianato (a) con una mezcla de poliol (b). A este respecto la mezcla de poliol (b) contiene preferiblemente (b1) polioles, (b2) catalizadores así como dado el caso (b3) agentes de expansión químicos y/o físicos, (b4) reticulantes, (b5) alargadores de cadena, (b6) reguladores de célula y/o (b7) aditivos. La mezcla de estos componentes citados se conoce también como sistema de poliuretano.

35 Como ya se ha indicado las al menos dos tuberías fuera de la zona de conexión (9), en la que está envuelta por espuma rígida de poliuretano que contiene estructuras de isocianurato, de célula abierta, están encerradas preferiblemente por un material mineral y/u orgánico compacto (revestimiento 3). Se prefieren procedimientos en los que en la zona de conexión (9) entre al menos dos tuberías (1), que están rodeadas por un revestimiento (4), se extiende una envoltura (4) sobre el revestimiento (3) de modo que entre las tuberías conectadas y la envoltura (4) se forma una cavidad. Preferiblemente los huecos que se formen entre el revestimiento y la envoltura se obturan. En la envoltura (4) se encuentra al menos una abertura por la que se rellena el sistema de poliuretano. En una forma de realización esta abertura es tan grande que al mismo tiempo en el llenado del sistema de poliuretano puede desviarse el aire introducido. En otras formas de realización la envoltura (4) presenta al menos una abertura adicional (orificio de ventilación 7), por la que se puede eliminar aire en el proceso de llenado. Mediante reacción del sistema de poliuretano se genera una espuma rígida de poliuretano que contiene estructuras de isocianurato de célula abierta. En una forma de realización preferida la envoltura (4) permanece también tras el endurecimiento de la espuma rígida de célula abierta en la conexión. En otra forma de realización se separa de nuevo la envoltura (4) y se puede usar de nuevo más preferiblemente. A este respecto se puede usar como envoltura (4) preferiblemente una lámina de polietileno, una lámina de polipropileno o una chapa de metal, estando dispuesta la abertura para la ventilación preferiblemente en el punto más alto. Se prefiere fijar láminas o chapa mediante correas de tensión sobre el material mineral compacto.

40 La cavidad anteriormente descrita entre tuberías y envoltura se rellena con el componente isocianato (a) y la mezcla de poliol (b) dado el caso otros componentes preferiblemente con una máquina de dosificación de poliuretano, que trabaja por alta o por baja presión.

Estas sustancias de partida para el sistema de poliuretano se sintetizan como sigue:

45 Como componente isocianato (a) se utilizan di- y/o poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y de forma particular aromáticos habituales. Particularmente preferidas mezclas de difenilmetanodiisocianato y polifenileno-polimetileno-polisocianatos (MDI bruto), en otra forma de realización se usa preferiblemente difenilmetanodiisocianato (MDI). Los isocianatos pueden estar modificados también, por ejemplo, con inclusión de grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y de forma particular grupos uretano. El

componente isocianato (a) puede usarse también en forma de prepolímeros de poliisocianato. Estos prepolímeros son conocidos del estado de la técnica. La producción se realiza de forma conocida haciendo reaccionar poliisocianatos (a) previamente descritos, por ejemplo, a temperaturas de aproximadamente 80° C con compuestos con átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos, preferiblemente con polioles, dando prepolímeros de poliisocianato. La relación de poliol-poliisocianato se selecciona en general de modo que el contenido en NCO del prepolímero sea de 8 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 22% en peso, con especial preferencia de 13 a 20% en peso. Para la producción de espumas rígidas de poliuretano se usa de forma particular MDI bruto. En una forma de realización preferida se selecciona el componente isocianato (a) de modo que presente una viscosidad menor de 600 mPas, preferiblemente de 100 a 600, con especial preferencia de 120 a 400, de forma particular de 180 a 320 mPas, medido según la norma DIN 53019 a 25° C.

Como compuesto reactivo frente a poliisocianato (constituyente o componente b) se pueden usar en general para este fin polioles conocidos. Se tienen en cuenta, por ejemplo, compuestos con al menos dos grupos reactivos frente a isocianato, esto significa con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato. Ejemplos de estos son compuestos con grupos OH, grupos SH, grupos NH y/o grupos Nh. Compuestos preferidos reactivos con poliisocianatos son polioles (constituyente b1 o componente b1). Como polioles (b1) se utilizan preferiblemente compuestos basados en poliésteroles y/o polieteroles. La funcionalidad de polieteroles y/o poliésteroles es por lo general de 1,9 a 8, preferiblemente de 2,2 a 6, con especial preferencia de 2,3 a 5. Los polioles (b1) presentan un índice de hidroxilo de más de 70 mg de KOH/g, preferiblemente de más de 100 mg de KOH/g, con especial preferencia de 150 mg de KOH/g, con muy especial preferencia de 200 mg de KOH/g. Como límite superior el índice de hidroxilo presenta por lo general 600 mg de KOH/g, preferiblemente 500 mg de KOH/g, especialmente 400 mg de KOH/g, con muy especial preferencia 350 mg de KOH/g. Los índices OH anteriormente dados se refieren a la totalidad de polioles (b1), lo que no excluye que componentes individuales de la mezcla presenten valores mayores o menores.

De forma sorprendente se pudo comprobar que de acuerdo con la invención es suficiente un índice muy bajo para sistemas PIR para conseguir los fines en los objetivos formulados al comienzo.

Por el contrario a la experiencia general de que los sistemas PIR presentan malas propiedades de fluencia, la fluencia (capacidad de llenar un molde) de la espuma de acuerdo con la invención es suficiente también para llenar grandes diámetros de tubería, como los diámetros preferidos de acuerdo con la invención.

Además es posible de forma sorprendente ajustar el IOH tan bajo que la relación de mezcla volumétrica, es decir, la relación de componente poliol y componente isocianato se encuentre cerca de 1:1 y sin embargo a pequeñas cantidades de catalizador de PIR la reacción de PIR trascorra suficientemente para conseguir los líquidos deseados.

Esto es muy ventajoso ya que las máquinas de procesamiento existentes pueden procesar sin esfuerzo la espuma preferida de acuerdo con la invención y las cantidades a procesar de los componentes individuales son aproximadamente de la misma magnitud lo que es de gran importancia por motivos logísticos en proyectos *Offshore*.

Preferiblemente el componente (b1) contiene polieterpolioles que se preparan según procedimientos conocidos, por ejemplo, por polimerización aniónica con hidróxidos alcalinos como hidróxido de sodio o de potasio o alcoholatos alcalinos, como metilato de sodio, etilato de sodio o de potasio o propilato de potasio como catalizadores y con adición de al menos una molécula iniciadora que contiene unidos de 2 a 8, preferiblemente de 3 a 8 átomos de hidrógeno reactivos, o mediante polimerización catiónica con ácidos de Lewis como pentacloruro de antimonio, eterato de fluoruro de boro entre otros o tierras descolorantes como catalizadores de uno o varios óxidos de alquileo con 2 a 4 átomos de carbono en el resto alquileo. Óxidos de alquileo adecuados son, por ejemplo, tetrahidrofurano, óxido de 1,3-propileno, óxido de 1,2- o 2,3-butileno, óxido de estireno y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2-propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar individualmente, alternativamente secuencialmente o como mezclas. Como moléculas iniciadoras se tienen en cuenta alcoholes como, por ejemplo, glicerina, trimetilolpropano (TMP), pentaeritritol, sacarosa, sorbitol, así como aminas como, por ejemplo, metilamina, etilamina, isopropilamina, butilamina, bencilamina, anilina, toluidina, toluendiamina (TDA), naftilamina, etilendiamina, dietilentriamina, 4,4-metilendianilina, 1,3,-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina y similares. Adicionalmente se pueden usar como moléculas iniciadoras productos de condensación de formaldehído, fenol y dietanolamina o etanolamina, formaldehído, alquifenoles y dietanolamina o etanolamina, formaldehído, bisfenol A y dietanolamina o etanolamina, formaldehído, anilina y dietanolamina o etanolamina, formaldehído, cresol y dietanolamina (TDA) y dietanolamina o etanolamina y similares. Se prefieren como moléculas iniciadoras dietilenglicol, propilenglicol, pentaeritritol y glicerina.

En una forma de realización el componente poliol (b1) contiene solo un poliol, en una forma de realización preferida el componente (b1) se compone de una mezcla de varios polioles.

Por catalizadores (b2) se entiende por una parte catalizadores que aceleran la reacción de isocianatos con los polioles (b2a) como también aquellos que favorecen la trimerización de isocianatos, por ejemplo la formación de poliisocianurato (PIR) (b2b), que se conocen también como catalizadores de trimerización. Los catalizadores b2a y

b2b se usan respectivamente en una forma de realización preferida de forma individual, en otra forma de realización preferida de forma conjunta.

Se prefiere añadir al polioliol al menos un catalizador de trimerización (b2a).

5 Como catalizador de PIR (b2b) se usan preferiblemente compuestos alcalinos y/o alcalinotérreos, preferiblemente sales de metales alcalinos como, por ejemplo, acetato de potasio, octoato de potasio y formiato de potasio. Más preferiblemente compuestos alcalinos que se usan son, entre otros, hidróxido alcalino como hidróxido de sodio y alcoholatos alcalinos como metilato de sodio e isopropilato de potasio, así como sales alcalinas de ácidos grasos de cadena larga con 10 a 20 átomos de C y dado el caso grupos OH laterales. Es especialmente preferido como compuesto de metal alcalino acetato de potasio.

10 En una forma de realización preferida alternativa se usan como catalizadores de trimerización (b2b) catalizadores de PIR como tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazina, de forma particular tris-(N,N-dimetilaminopropil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, como hidróxido de tetrametilamonio.

15 En una forma de realización preferida adicional se usan conjuntamente los compuestos alcalinos y/o alcalinotérreos, preferiblemente compuestos de metal alcalino y catalizadores de PIR, como tris-(dialquilaminoalquil)-s-hexahidrotiazina, de forma particular tris-(N,N-dimetilamino-propil)-s-hexahidrotiazina, hidróxidos de tetraalquilamonio, preferiblemente hidróxido de tetrametil-amonio.

20 Como catalizadores (b2a) se usan para la producción de las espumas rígidas de forma particular compuestos que aceleran fuertemente la reacción de átomos de hidrógeno reactivos, de forma particular compuestos que contienen grupos hidroxilo de componentes (b1) y dado el caso (b4) y/o (b5) con los poliisocianatos (a) orgánicos, dado el caso modificados.

En una forma de realización preferida se usan como catalizadores (b2a) compuestos de amina básicos, preferiblemente aminas terciarias, como por ejemplo dimetilbencilamina y/o dimetilciclohexilamina.

25 Como catalizadores amínicos se usan preferiblemente aminas fuertemente básicas. Se prefieren amidinas como 2,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, aminas terciarias, como trietilamina, tributilamina, dimetilbencilamina, N-metil-, N-etil-, N-ciclohexil-morfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, N,N,N',N'-tetrametilbutandiamina, N,N,N',N'-tetrametilhexandiamina-1,6, N,N,N',N'-tetrametil-2,2'oxibis(etilamina), metilbis(2-dimetilaminoetil)amina, bis-(dimetildietilaminoetil)éter, penta-metildietilentriamina, tetrametildiaminoetiléter, bis-(dimetilaminopropil)-urea, dimetilpiperazina, 1,2-dimetilimidazol, 1-aza-biciclo-(3,3,0)-octano, y compuestos de aminoalcohol, como trietanolamina, triisopropanolamina, N-metil- y N-etildietanolamina y dimetiletanolamina, que sirven como catalizadores de gel y/o como de expansión, que favorecen además de la reacción en gel también la reacción del isocianato con el agua. Otros catalizadores de gel preferidos son diazabicycloundecano, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)-octano (Dabco), 1-metilimidazol y más preferiblemente dimetilciclohexilamina.

35 Los catalizadores (b2b) se usan por lo general en una cantidad de 0,001% en peso a 2% en peso, preferiblemente de 0,01% en peso a 1% en peso, con especial preferencia de 0,01% en peso a 0,5% en peso, con muy especial preferencia de 0,01% en peso a 0,3% en peso de catalizador, referido al peso de la mezcla de polioliol (b) (pero sin agente de expansión físico).

De forma sorprendente se comprobó que también eran suficientes las cantidades muy bajas anteriormente citadas de catalizador de PIR, para conseguir los fines formulados en los objetivos.

40 Igualmente se comprobó de forma sorprendente que la reacción de PIR no afectaba de forma negativa a la característica de célula abierta de la espuma.

45 El componente (b) contiene como constituyente (b3) agentes de expansión químicos y/o físicos. Se usan preferiblemente agentes de expansión químicos. Se prefieren agua o ácidos carboxílicos, preferiblemente ácido fórmico. Agente de expansión químico especialmente preferido es agua. El agente de expansión químico se usa por lo general en una cantidad de 0,1 a 3% en peso, de forma particular de 0,2 a 2,0% en peso, con especial preferencia de 0,3 bis 1,5% en peso referido al peso del componente (b), preferiblemente mezcla de polioles (b) (pero sin agente de expansión físico).

50 Como se citó previamente la mezcla de polioliol contiene en otra forma de realización agentes de expansión físicos. Con esto se entiende compuestos que están disueltos o emulsionados en las sustancias de uso de la producción de poliuretano y se vaporizan en las condiciones de formación del poliuretano. A este respecto se trata preferiblemente de hidrocarburos, hidrocarburos halogenados y alcanos perfluorados como perfluorohexano, fluoroclorocarburos así como éteres, ésteres, cetonas y/o acetales. Estos se usan preferiblemente en una cantidad de 0,01% en peso a 20% en peso, más preferiblemente de 0,1% en peso a 15% en peso, con especial preferencia de 0,5% a 10% en peso, referido al peso total de los componentes (b). Se usan con especial preferencia fluorohidrocarburos de como agente de expansión.

- En una forma de realización preferida la mezcla de polioliol (b) contiene como constituyente (b6) reguladores de célula. Por reguladores de célula se entiende compuestos que influyen durante el proceso de espumación en el desarrollo de células, estabilización de células así como en la apertura de células subsiguiente. Un ejemplo de ellos es Ortegol 501 (compañía Goldschmidt). Los reguladores de célula se usan por lo general en una cantidad de 0,01 a 8% en peso, preferiblemente de 0,02 a 6% en peso, con especial preferencia de 0,05 a 4% en peso referido al peso total de la mezcla de polioliol (b) (pero sin agente de expansión físico). Puede ser de uso también una mezcla de distintos reguladores de célula.
- En una forma de realización preferida adicional la mezcla de polioliol (b) contiene como componente (b4) reticulantes. Por reticulantes se entiende compuestos que presentan un peso molecular de 60 g/mol hasta menos de 400 g/mol y al menos 3 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianato. Un ejemplo de ellos es glicerina. Los reticulantes se usan por lo general en una cantidad de 1% en peso a 10% en peso, preferiblemente de 2% en peso a 6% en peso, referido al peso total de la mezcla de polioliol (b) (pero sin agente de expansión físico).
- En una forma de realización preferida adicional la mezcla de polioliol (b) contiene como constituyente (b5) agentes de alargamiento de cadena, que sirven para el aumento de la densidad de reticulación. Por agentes de alargamiento de cadena se entiende compuestos que presentan un peso molecular de 60 g/mol a menos de 400 g/mol y 2 átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos. Ejemplos de estos son butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol así como etilenglicol. Los agentes de alargamiento de cadena se usan por lo general en una cantidad de 1% en peso a 20% en peso, preferiblemente de 2% en peso a 15% en peso, referido al peso total de la mezcla de polioliol (b) (pero sin agente de expansión físico).
- Los componentes (b4) y (b5) se pueden usar en la mezcla de polioliol individualmente o en combinación.
- Para poder generarse las estructuras de isocianurato en la espuma el índice debe estar preferiblemente entre 160 y 500, con especial preferencia entre 160 y 400, de forma particular entre 165 y 300, con muy especial preferencia entre 170 y 250, muy especialmente entre 180 y 250.
- La densidad aparente total (cantidad total de espuma referida al volumen hueco del manguito) según la norma DIN EN ISO 845 de la espuma de poliuretano, que contiene las estructuras de isocianurato, se encuentra preferiblemente entre 60 kg/m^3 y 500 kg/m^3 , con especial preferencia entre 80 kg/m^3 y 400 kg/m^3 , de forma particular entre 90 y 300 kg/m^3 , con muy especial preferencia entre 100 kg/m^3 y 250 kg/m^3 . Con densidad aparente total se entiende aquí la distribución de densidad aparente por el volumen espacial ocupado por la espuma rígida de célula abierta.
- En una forma de realización especialmente preferida la espuma de poliuretano con estructuras de isocianurato es el producto de reacción de un componente polioliol B y de un componente isocianato A. El componente polioliol comprende al menos de 45 a 55 partes en peso de polioliol A, de 15 a 35 partes en peso de polioliol B y de 10 a 30 partes en peso de polioliol C, de 1,5 a 4 partes en peso de regulador de célula, preferiblemente Ortegol 501 de la compañía Goldschmidt en la composición del año 2009, de 0,2 a 0,8 partes en peso de un catalizador amínico, preferiblemente N,N-dimetilciclohexilamina, de 0,02 a 0,3 partes en peso de un catalizador de trimerización, preferiblemente acetato de potasio y de 0,2 a 1 parte en peso de agua, en donde todas las partes en peso de los componentes añadidos para este componente B polioliol suman 100. Los polioliolos A, B y C se describen con más detalle en los ejemplos.
- El componente isocianato A de esta forma de realización preferida comprende al menos uno de los isocianatos citados anteriormente, preferiblemente el MDI polimérico, que se añade preferiblemente en partes en peso de 105 a 130, preferiblemente de 110 a 125, con especial preferencia de 114 a 118 hasta las 100 partes en peso del componente polioliol B.
- Con los sistemas conocidos del estado de la técnica se podría superar concretamente el “ensayo de impacto” (exactamente: DNV-RP-F111 - maza rectangular), pero solo con una mayor densidad aparente total de la espuma. En la forma de realización especialmente preferida citada las espumas de acuerdo con la invención soportan en el “ensayo de impacto” un “impacto” de 7 KJ con una densidad aparente de 120 kg/m^3 . Las espumas conocidas del estado de la técnica necesitan 160 kg/m^3 . Por el contrario las espumas de acuerdo con la invención soportan 12 kJ con 160 kg/m^3 . Las espumas conocidas del estado de la técnica no. Todos los valores de impacto son válidos para la realización del ensayo sin envoltura.
- Al sistema de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden incorporar dado el caso también aditivos (b6). Por aditivos (b6) se entiende los coadyuvantes y aditivos conocidos y habituales en el estado de la técnica, pero sin agentes de expansión físicos. Son de citar, por ejemplo, sustancias tensioactivas, cargas, colorantes, pigmentos, agentes ignífugos, antiestáticos, agentes de protección frente a hidrólisis y/o sustancias de efecto fungistático y bacteriostático.
- Otro objeto de la invención es el procedimiento para la espumación alrededor de una conexión de tuberías (8) que se compone al menos de dos tuberías (1) o partes de las mismas conectadas entre sí, en el que en la zona de conexión que limita con el punto de conexión de las tuberías se coloca una envoltura exterior, de modo que se genera una cavidad entre la envoltura exterior y las tuberías o partes de las tuberías unidas en la zona de conexión en la que luego se produce una espuma rígida de célula abierta con estructuras de isocianurato. Se prefiere usar las

espumas de poliuretano ya citadas anteriormente con las composiciones ya ahí indicadas. Se prefiere adicionalmente antes de la espumación alrededor de la conexión de las tuberías complementar el revestimiento anticorrosión (2) que falta dado el caso en la zona de conexión con el revestimiento anticorrosión (5).

5 En una forma de realización preferida se generan las tuberías conectadas, al menos en la zona que limita con la zona de conexión, están rodeadas por un revestimiento (3) y se fija una envoltura exterior (4) sobre la zona de conexión y el revestimiento, de modo que en la zona de conexión (9) se genera una cavidad, que está limitada interiormente por las tuberías (1) y su conexión (8), lateralmente por el revestimiento (3) de las tuberías y hacia el exterior por la envoltura exterior (4).

10 En esta cavidad se introduce un sistema que endurece dando una espuma rígida de célula abierta. Este sistema es preferiblemente un sistema para la producción de espuma de poliuretano con estructuras de isocianurato, que se compone preferiblemente al menos de un componente A de poliisocianato (a) y un componente B de un compuesto (b) reactivo con poliisocianato y preferiblemente se produce inmediatamente antes del llenado de la cavidad mediante mezcla del componente A y del componente B.

15 Además preferiblemente la envoltura (4) contiene preferiblemente sobre su superficie al menos un orificio de llenado (6) y de igual forma preferiblemente sobre la parte superior al menos un orificio de ventilación (7) por el que se puede evacuar de la cavidad aire introducido en el llenado del sistema y en la configuración de la espuma rígida de célula abierta.

20 En una forma de realización preferida adicional se proporciona la envoltura externa de modo que se pueda separar de nuevo tras la producción de la espuma rígida de célula abierta. Adicionalmente se prefiere recubrir la envoltura con un agente de desmoldeo o con una lámina muy fina, que impida un pegado de la envoltura con la espuma rígida y facilitar de este modo la separación de la envoltura.

25 Un objeto adicional de la invención es el uso de espumas de célula abierta con estructura de isocianurato para la envoltura de tuberías, de forma particular para la envoltura de puntos de conexión de al menos dos tuberías. Preferiblemente se trata a este respecto de tuberías que se usan para el transporte de medios, preferiblemente de gases o líquidos, más preferiblemente de petróleo o gas natural, con especial preferencia de gases, de forma particular de gas natural.

En otras formas de realización preferidas las tuberías están dispuestas bajo una superficie de agua, con especial preferencia las tuberías están dispuestas en aguas en las que se pesca con redes de arrastre.

30 A continuación se aclara la invención con un ejemplo, que sirve para aclarar el objeto de la invención, pero en modo alguno representa una limitación de la invención.

Ejemplo

El componente B, compuesto (b) reactivo con poliisocianato basado en la siguiente mezcla de polioli:

Tipo de polioli	Índice de OH	Funcionalidad	Viscosidad [25° C]	Peso molecular
Poliol A	403 mg de KOH/g	3,9	2200	545
Poliol B	42 mg de KOH/g	2,7	950	3550
Poliol C	104 mg de KOH/g	2	155	1070

El polioli A se basa en sacarosa, pentaeritritol, dietilenglicol y óxido de propileno. El polioli B se basa en glicerina, óxido de propileno y óxido de etileno. El polioli C se basa en propilenglicol y óxido de propileno.

Formulación	
Sustancia	Proporción en peso
Poliol A	49,72
Poliol B	25
Poliol C	20
Reguladores de célula (por ejemplo Ortegol 501, compañía Goldschmidt)	4
N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA)	0,5

ES 2 472 717 T3

Acetato de potasio	0,08
Agua	0,7
Lupranat M20S (polímero MDI)	116
Índice de isocianato	160

- 5 En primer lugar se mezcla el componente polioliol con los polioles A, B y C, el regulador de célula, DMCHA y acetato de potasio así como agua (componente B). A este componente B se añade luego como componente A un MDI polimérico, el preparado se mezcla bien con un dispositivo de alta presión convencional y se llena por el orificio de llenado en una cavidad prevista. Esta cavidad resulta de una conexión soldada de tuberías, tuberías (diámetro 48") que están rodeadas por un revestimiento de hormigón. Como envoltura circundante se usa chapa de metal que se amarra con tres correas de tensión respectivamente sobre los extremos de hormigón de la tubería y adicionalmente en el medio de la chapa. Con esta chapa se obtiene una zona de conexión de un grosor de 90 mm y una anchura de 60 cm. La espuma sube en la cavidad del manguito y llena esta por completo en el transcurso del tiempo de fraguado de la espuma. cuando empieza a salir la espuma se cierran los orificios de llenado así como el de ventilación para evitar un escape adicional de la espuma de la cavidad del manguito. Resulta una densidad aparente total de 162 kg/m³.
- 10

El manguito se sometió (sin chapa) al ensayo de impacto según el documento DNV-RP-F111 con un martillo rectangular y resistía un impacto de 12 kJ sin un daño del recubrimiento anticorrosión sobre la tubería de acero.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Conexión de al menos dos tuberías o partes de las mismas con una zona de conexión de las tuberías que limita con la conexión, caracterizada porque la zona de conexión está envuelta con una espuma rígida de célula abierta, caracterizada porque la espuma rígida es espuma de poliuretano con estructuras de isocianurato.
2. Conexión según la reivindicación 1, caracterizada porque la espuma de poliuretano es el producto de reacción de al menos los siguientes componentes:
- (i) poliisocianato (a)
- 10 (ii) compuesto reactivo con poliisocianato (b), constituido por (iia) catalizador (b2) que contiene al menos un catalizador de trimerización (b2b)
- (iib) regulador de célula (b3)
- (iic) agentes de expansión químicos y/o físicos (b4)
- así como
- (iid) dado el caso reticulantes (b5)
- 15 (iie) dado el caso alargadores de cadena (b6).
3. Conexión según la reivindicación 2, caracterizada porque la reacción de los componentes (a) y (b) se realiza con un índice de isocianato entre 160 y 500, más preferiblemente entre 160 y 400 y con especial preferencia entre 165 y 300.
- 20 4. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizada porque el poliisocianato es una mezcla que contiene difenilmetanodiisocianato y polifenileno-polimetileno-poliisocianato.
5. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada porque la suma de los poliisocianatos se selecciona de modo que su viscosidad ascienda a de 110 a 600, preferiblemente de 120 a 400, con especial preferencia de 180 a 320 mPas, medida según la norma DIN 53019 a 25° C.
- 25 6. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizada porque el al menos un compuesto reactivo con poliisocianato es polioliol.
7. Conexión según la reivindicación 6, caracterizada porque el compuesto (b) reactivo con poliisocianato presenta un viscosidad, medida a 25° C, de 0,11 a 6 Pa*s, preferiblemente de 0,2 a 4 Pa*s, con especial preferencia de 0,3 a 3 mPa*s, con muy especial preferencia de 0,3 a 2 mPa*s.
- 30 8. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 6 ó 7, caracterizada porque el índice de hidroxilo del componente, pero sin el agente de expansión (b4) químico dado el caso añadido, se encuentra entre 70 y 600 mg de KOH/g, preferiblemente entre 100 y 500 mg de KOH/g, más preferiblemente entre 150 y 400 mg de KOH/g y con especial preferencia entre 200 y 350 mg de KOH/g.
9. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizada porque la funcionalidad de la suma de los polioliolos se encuentra entre 1,9 y 8, preferiblemente entre 2,2 y 6, más preferiblemente entre 2,3 y 5.
- 35 10. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 3 a 10, caracterizada porque el catalizador de trimerización (b3) se selecciona de acetato de potasio, formiato de potasio y octoato de potasio.
11. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque la zona de conexión de cada tubería es de 5 cm a 80 cm de ancho, medida respectivamente desde la posición de conexión de la tubería en la dirección axial.
- 40 12. Conexión según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque al menos una tubería se compone de metal, que presenta al menos sobre la cara exterior un recubrimiento anticorrosión y está rodeado por un revestimiento mineral.
13. Sistema de tuberías que contiene al menos una conexión según una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 45 14. Procedimiento para la espumación de una conexión de tuberías que se compone de al menos dos tuberías o partes de las mismas unidas entre sí, caracterizado porque se coloca en la zona de conexión que limita con el punto de conexión de las tuberías una envoltura exterior, de modo que se genera una cavidad entre la envoltura exterior y las tuberías o partes de tuberías unidas en la zona de conexión en la que luego se produce una espuma rígida de célula abierta, y siendo la espuma rígida espuma de poliuretano con estructuras de isocianurato.

- 5 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque las tuberías, al menos en la zona que limita con la zona de conexión, está rodeada por un revestimiento (3) y se fija una envoltura exterior sobre la zona de conexión y el revestimiento, de modo que en la zona de conexión se genera una cavidad que está limitada interiormente por la conexión y la zona de conexión de las tuberías, lateralmente por el revestimiento de las tuberías y hacia el exterior por la envoltura exterior.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 14 a 15, caracterizado porque se usa una envoltura exterior que se puede separar de nuevo tras la producción de la espuma rígida de célula abierta.

FIG.1

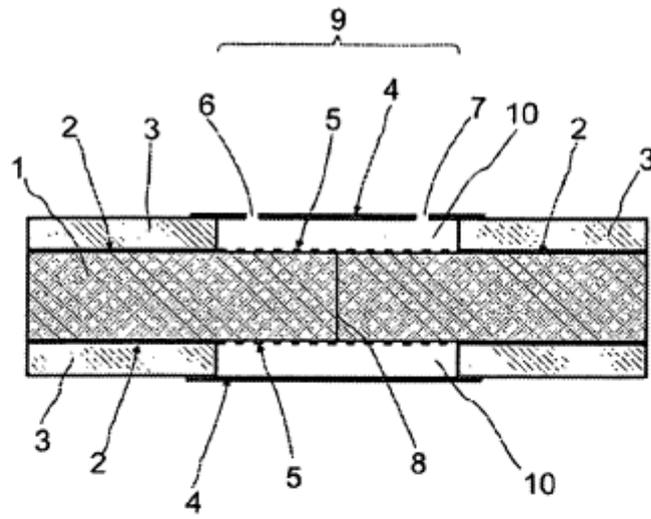


FIG.2

