

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 007**

51 Int. Cl.:

B32B 1/08	(2006.01)	C08J 9/14	(2006.01)
B32B 5/18	(2006.01)		
B32B 5/20	(2006.01)		
B32B 15/04	(2006.01)		
B32B 27/06	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		
B32B 27/30	(2006.01)		
F16L 59/14	(2006.01)		
F16L 59/02	(2006.01)		
C08J 9/12	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2017 PCT/EP2017/067419**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015216**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2017 E 17742968 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3433093**

54 Título: **Tubos de transporte aislados térmicamente con gas celular que contiene HFO**

30 Prioridad:

20.07.2016 CH 9372016

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

30.03.2020

73 Titular/es:

**BRUGG ROHR AG HOLDING (100.0%)
Industriestrasse 21 B 12
5200 Brugg, CH**

72 Inventor/es:

**KRESS, JÜRGEN y
DAMBOWY, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 751 007 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

Tubos de transporte aislados térmicamente con gas celular que contiene HFO

5 La invención se refiere a sistemas tubulares que contienen un aislamiento térmico, en especial a tubos de transporte aislados térmicamente, así como a dispositivos de recubrimiento aislados térmicamente o manguitos para la unión de tubos de conducción con aislamiento térmico mejorado. La invención se refiere además a procedimientos para la producción de tales dispositivos, así como al empleo de espumas poliméricas que contienen hidrofluorolefinas (HFO) en tales dispositivos y para la producción de tales dispositivos. La invención se refiere en último término al empleo de HFO como gas celular en aislamientos térmicos.

10 Los sistemas tubulares que contienen un aislamiento térmico, también llamados sistemas tubulares aislados previamente, o sistemas tubulares aislados térmicamente, son conocidos en sí y son eficaces. Tales sistemas tubulares comprenden tubos de transporte muy flexibles o rígidos, que están rodeados de un aislamiento térmico, que está rodeado de una camisa, así como, en caso dado, manguitos y/o dispositivos de recubrimiento. Según estructura, estos sistemas tubulares aislados previamente se denominan sistema tubular de transporte de material sintético (PMR) o sistema tubular encamisado de material sintético (KMR). En el primero, los tubos de transporte
15 empleados presentan una cierta flexibilidad, de modo que también la unión total se puede arrollar con una cierta aplicación de fuerza sobre tambores. Por lo tanto, también se habla de sistemas tubulares flexibles. En el último caso, los tubos de transporte empleados no son flexibles, por lo tanto se habla también de sistemas tubulares rígidos en la unión total. Correspondientemente son conocidos tubos de transporte aislados térmicamente, o bien tubos de
20 conducción con una o varias capas de aislamiento térmico; así como su producción. De este modo, por el documento EP0897788 y por el documento EP2213440 son conocidos procedimientos para la producción continua de tubos de transporte aislados térmicamente. Por el documento EP2248648 es conocido un procedimiento para la producción de secciones de tubo individuales, rígidas.

25 En tales sistemas tubulares, en la espuma empleada generalmente como material aislante (por ejemplo poliuretano, PU) se modifica la composición de gases celulares en el transcurso del tiempo. Esto tiene lugar debido a difusión de nitrógeno y oxígeno del ambiente en la espuma, y debido a difusión de los gases de espumado, o bien celulares, contenidos originalmente en la espuma, en especial dióxido de carbono y otros agentes propulsores, a partir de la espuma. Los gases del aire tienen una conductividad térmica claramente más elevada que el dióxido de carbono contenido originalmente, y los agentes propulsores empleados habitualmente de lo contrario.

Para minimizar estos procesos de difusión se propuso integrar las denominadas capas barrera en la camisa externa.

30 Como capas barrera se pueden aplicar capas metálicas. En el caso de empleo de capas metálicas no solo se suprime completamente el intercambio de gas, lo que es deseable, sino que también se impide completamente la difusión de vapor de agua. Esto es problemático en especial en el caso de empleo de tubos de transporte de material sintético, ya que a través de éstos fluye típicamente agua como medio, por lo cual, a través de sus paredes migra continuamente una cantidad de vapor de agua, si bien reducida. Este vapor de agua debe tener la posibilidad
35 de penetrar hacia fuera, o bien de llegar a equilibrio con el ambiente, ya que, en caso contrario, en el transcurso del tiempo el agua se concentra en el aislamiento térmico del tubo de conducción aislado térmicamente, con lo cual la conductividad térmica aumenta claramente, y existe el peligro de que el aislamiento térmico se vea afectado a largo plazo.

40 Como capas barrera se pueden aplicar capas que están constituidas por uno o varios materiales poliméricos. De este modo, el documento EP1355103 describe tubos de conducción aislados térmicamente, que contienen una capa barrera de alcohol etilenvínico (EVOH), poliamida (PA) o dicloruro de polivinilideno (PVDC). El documento EP2340929 describe además un tubo encamisado de material sintético, cuya camisa externa está configurada como tubo multicapa, y que presenta una capa de bloqueo de permeación de gas ("barrera") en su interior. Los tubos
45 descritos en estos documentos son difíciles de producir y/o presentan una capacidad aislante insuficiente. Por el documento CH710709 (republicado) y el documento WO2004/003423 son conocidos tubos de conducción con aislamiento térmico y una capa barrera polimérica; estos polímeros contienen policetonas, o bien EVOH.

50 Para la unión de tubos aislados térmicamente se emplean piezas moldeadas y piezas de unión. Como piezas moldeadas se emplean en especial cubiertas de protección, como se describen en el documento WO2008/019791. O como piezas de unión se emplean manguitos, en especial en la unión de tubos rígidos. También en tales piezas moldeadas y piezas de unión se plantean los problemas citados.

Como material aislante son conocidas en sí espumas; el documento WO2015/042300 describe espumas de poliuretano rígidas de células cerradas, que contienen HFOs o HFCOs. Estas espumas se producen en un proceso apoyado por vacío y son apropiadas para el aislamiento de aparatos.

Es una tarea de la invención poner a disposición un tubo de conducción aislado térmicamente y piezas de unión que no presenten los citados inconvenientes.

5 Las tareas esbozadas anteriormente se solucionan según las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes representan formas de realización ventajosas. De la descripción y las figuras se pueden extraer otras formas de realización ventajosas. Las formas de realización generales, preferentes y especialmente preferentes, dadas en relación con la presente invención, intervalos, etc, se pueden combinar entre sí a voluntad. Del mismo modo, las definiciones, formas de realización individuales, etc, se pueden suprimir, o bien pueden no ser relevantes.

10 A continuación se describe la presente invención detalladamente. Se sobreentiende que las diversas formas de realización, preferencias e intervalos, dados a conocer y descritos a continuación, se pueden combinar entre sí a voluntad. Además, en función de la forma de realización no se pueden aplicar definiciones, preferencias e intervalos individuales. Además, el concepto "que comprende" incluye los significados "que contiene" y "constituido por".

Los conceptos empleados en la presente invención se emplean en general en el sentido habitual, de uso común para el especialista. En tanto del contexto directo no resulte otro significado, los siguientes conceptos tienen en especial el significado/definiciones indicados en este caso.

15 La presente invención se ilustra además por medio de las figuras; además de la siguiente descripción, de estas figuras se pueden extraer otras configuraciones de la invención.

La Fig. 1 muestra esquemáticamente la estructura de un tubo de conducción según la invención (1) en sección transversal. En este caso, (2) es la camisa externa con lado externo (6) orientado al ambiente y lado interno (5) orientado al aislamiento térmico; (3) el aislamiento térmico indicado con gas celular; (4) el tubo de transporte.

20 La Fig. 2 muestra esquemáticamente la estructura de una configuración preferente de la camisa externa (2). En este caso, (7) es la capa polimérica externa (en especial termoplástico); (8) una capa de agente adhesivo externa, (9) la capa barrera; (10) una capa de agente adhesivo interna, y (11) la capa polimérica interna (en especial termoplástico).

25 La Fig. 3 muestra una representación gráfica de la dependencia del valor de conductividad térmica (abscisas en la unidad mW/m^*K) de una espuma de PU, medida a 50 °C en función de la composición del gas celular (ordenadas en la unidad % en volumen de). Los cuadrados representan ciclopentano, los círculos CO_2 , los triángulos HFO.

La Fig. 4 muestra una representación gráfica del tamaño de poro promedio (abscisas en la unidad μm) de una espuma de PU en función de la composición del gas celular (ordenadas en la unidad % en volumen). Los cuadrados representan ciclopentano, los círculos CO_2 , los triángulos HFO.

30 La Fig. 5 muestra una representación gráfica de la viscosidad (abscisas en la unidad $mP*sec$) de un poliol con diferentes contenidos (ordenadas en la unidad % en peso) de ciclopentano, o bien HFO 1233zd. Los cuadrados representan ciclopentano, los triángulos HFO.

35 Por consiguiente, en un primer aspecto, la invención se refiere a un sistema tubular que contiene un aislamiento térmico (también llamado sistema tubular aislado previamente o sistema tubular aislado térmicamente), en el que dicho aislamiento térmico comprende una espuma cuyo gas celular contiene hidrofluorolefinas (HFOs). Tales sistemas tubulares, pero sin el citado gas celular, son conocidos en sí, y comprenden tubos de conducción aislados térmicamente, manguitos y dispositivos de recubrimiento para la unión de tales tubos.

40 En una primera configuración, la invención se refiere a un tubo de conducción aislado térmicamente (1), que comprende al menos un tubo de transporte (4), al menos un aislamiento térmico (3) dispuesto alrededor del tubo de transporte y al menos una camisa externa (2) dispuesta alrededor del aislamiento térmico, caracterizado por que dicha camisa externa (2) comprende, en caso dado, una barrera (9) de material sintético, dicho tubo de transporte (4) está configurado como un tramo de tubo flexible, y dicho aislamiento térmico (3) comprende una espuma, cuyo gas celular contiene los componentes definidos a continuación.

Este aspecto de la invención se explicará más detalladamente a continuación.

45 Aislamiento térmico (3): el aislamiento térmico rodea el tubo de transporte parcial o completamente, de modo preferente completamente. Como aislamiento térmico son apropiados en especial materiales sintéticos espumados ("espumas"), que contienen un gas celular en sus células. El aislamiento térmico puede ser homogéneo a lo largo de

su sección transversal o estar constituido por varias capas. Típicamente, el aislamiento térmico en tubos de conducción está estructurado de manera homogénea.

5 Gases celulares: se denominan gases celulares los gases presentes en el aislamiento térmico. Estos son una consecuencia de la producción y se componen de agentes propulsores químicos y físicos, o bien sus productos de reacción. Tales gases celulares se añaden típicamente durante el proceso de espumado, o se forman durante el proceso de espumado.

10 Según la presente invención, el gas celular en la espuma del aislamiento térmico está caracterizado por que contiene hidrofluorolefinas (HFOs). El gas celular puede estar constituido solo por uno o varios HFOs, y contener adicionalmente, en caso dado, otros componentes. Según la invención, el gas celular contiene 10-100 % en volumen de HFOs, preferentemente 20-100 % en volumen de HFOs, de modo más preferente 30-100 % en volumen de HFOs, de modo especialmente preferente 40-100 % en volumen de HFOs, de modo muy especialmente preferente 50-100 % en volumen de HFOs. El gas celular puede contener correspondientemente otros componentes.

15 En una configuración, el gas celular contiene 0-50 % en volumen de (ciclo)alcanos, preferentemente 0-45 % en volumen de (ciclo)alcanos, de modo más preferente 0-40 % en volumen de (ciclo)alcanos, de modo especialmente preferente 0-35 % en volumen de (ciclo)alcanos. Preferentemente, la proporción de HFOs respecto a (ciclo)alcanos asciende al menos a 2.5:1, preferentemente al menos 3:1. En otra configuración, el gas celular contiene adicional o alternativamente hasta 50 % en volumen de CO₂, preferentemente 0-40 % en volumen de CO₂, de modo especialmente preferente 0-30 % de CO₂. En otra configuración, el gas celular contiene adicional o alternativamente hasta 5 % en volumen de nitrógeno (N₂) y/u oxígeno (O₂). Estos otros componentes se pueden añadir al agente propulsor, como por ejemplo los citados (ciclo)alcanos; éstos se pueden formar durante la producción de la espuma, como por ejemplo CO₂; éstos pueden llegar a la espuma durante el proceso de producción, como por ejemplo aire, O₂, N₂.

25 Sorprendentemente se ha mostrado que, ya en el caso de proporciones tan reducidas, como por ejemplo 10 % en volumen de HFO, en el gas celular se mejoran las propiedades de sistemas tubulares, en especial de tubos de conducción aislados térmicamente, en una serie de características. Principalmente se descubrió que los tubos de conducción descritos en este caso presentan un comportamiento de aislamiento sorprendentemente mejor. Sin sentirse vinculado a una teoría se parte de que las propiedades de aislamiento mejoradas no solo se basan en propiedades materiales de los HFOs (conductividad térmica), sino también en un espumado mejorado, provocado por la viscosidad modificada.

30 En el caso de espumas de PU y espumas de PIR, la adición de HFO conduce a uno de ambos componentes de partida (isocianato, o bien polioliol), o bien a una reducción de viscosidad significativa durante el mezclado directo en el cabezal de mezclado. Sin sentirse vinculado a una teoría se parte de que la viscosidad reducida mejora el entremezclado de ambos componentes, y de este modo favorece la formación de células relativamente menores.

35 Para obtener una reducción de la viscosidad en orden de magnitud similar con ciclopentano como agente propulsor, alternativamente también se pudo aumentar su contenido, a modo de ejemplo, en 1,86 veces. Éste sería el factor en el que se diferencian los pesos moleculares de HFO 1233zd (130,5 g/mol) y de ciclopentano (70,2 g/mol), pero esto tendría consecuencias desventajosas:

- 40 a) por una parte, durante el proceso de espumado se expandiría una cantidad doble de gas propulsor, lo que conduciría a modificaciones incontrolables de la estructura de la espuma. Las espumas de PU existentes y las instalaciones de producción están optimizadas para la menor cantidad de ciclopentano, y grandes modificaciones cuantitativas respecto al agente propulsor en expansión tendrían como consecuencia nuevos desarrollos extensos.
- 45 b) Ciclopentano actúa como plastificante de la espuma de PU. Una cantidad elevada en 1,86 veces conduce a su reblandecimiento significativo. Por una parte esto no es deseable, ya que la espuma juega un papel importante, es decir, es indispensable para la estabilidad mecánica de la unión total. Por otra parte esto no es deseable, ya que la blandura creciente de la espuma en el proceso de producción conduce a que la unión tubular total difiera cada vez más de la geometría de sección transversal circular ideal. Por consiguiente se descubrió que la sustitución completa o parcial de ciclopentano por HFOs mejora las propiedades mecánicas de la espuma.
- 50 Habitualmente se añade el material de partida ciclopentano para reducir su viscosidad; no obstante, la cantidad máxima se limita debiendo presentar la espuma generada suficiente resistencia. Mediante la sustitución de ciclopentano por HFOs se pueden alcanzar los objetivos deseados. El empleo de una cantidad comparable de HFO conduce a materiales de partida con menor viscosidad, en el caso de resistencia mecánica constante de la espuma final. Por consiguiente, en el caso de calidad de producto constante se puede mejorar la productibilidad.

Además se descubrió que la adición de HFO a uno de los componentes de partida, o bien la adición directa a ambos componentes de partida en el cabezal de mezclado, reduce su combustibilidad. Este efecto es muy ventajoso, ya que de este modo se reducen los requisitos técnicos de seguridad de tal instalación de producción, y de este modo se simplifica claramente el diseño de una instalación de producción correspondiente y, por consiguiente, se pueden ahorrar costes, que se producen en caso contrario si se trabaja con agentes propulsores combustibles.

Por consiguiente, en resumen se puede determinar que, mediante la sustitución parcial o completa de ciclopentano (Cp) mediante HFOs se pueden solucionar los problemas conocidos de manera elegante. Por una parte se puede añadir más agente propulsor, lo que conduce a una reducción de la viscosidad deseada. No obstante, simultáneamente la acción expansiva no se modifica esencialmente, y no se requieren ajustes básicos de receta e instalación de producción. En último lugar, mediante la sustitución de ciclopentano combustible por el HFO no combustible se mejora la seguridad en el trabajo, y se reducen los costes de inversión para tal instalación de producción.

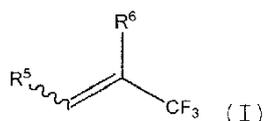
Además se descubrió que contenidos elevados en (ciclo)alcanos, en especial ciclopentano, tienen una influencia negativa sobre la calidad del producto. Según la experiencia, un contenido elevado en ciclopentano en el polioli conduce a la formación de burbujas grandes en la espuma, que se producen expulsándose el agente propulsor (en especial ciclopentano) de la espuma debido a la temperatura de la espuma de PU que se forma. En un proceso de producción de funcionamiento continuo, la camisa externa se aplica habitualmente mediante extrusión y, debido a la alta temperatura, típicamente de 80-250°C, en este momento se encuentra en un estado en el que se puede deformar fácilmente. Las burbujas son visibles entonces en el lado externo del tubo aislado, ya que el agente propulsor hincha la camisa externa. Esto se considera igualmente para tubos aislados con una camisa externa ondulada, lisa y corrugada. La salida de agente propulsor se favorece mediante la temperatura de la camisa externa aplicada por extrusión. Los tubos con tales defectos se deben considerar desecho, y ya no se pueden alimentar a la determinación conveniente.

La formación de burbujas se impide si el contenido de ciclopentano en la composición de gas celular de la espuma aislante resultante asciende a 0-50 % en volumen, preferentemente 0-45 % en volumen, de modo especialmente preferente 0-40 % en volumen, en la mayor parte de casos preferentemente 0-35 % en volumen.

Sorprendentemente se determinó que, en el caso de empleo de HFO como agente propulsor, no se produce la formación de burbujas mencionada. Esto se considera en especial cuando el contenido de HFO en la composición de gas celular de la espuma aislante resultante se sitúa en los límites citados anteriormente. El procedimiento descrito es tanto más sorprendente, ya que los puntos de ebullición ascienden a 19°C en el caso de HFO 1233zd, o bien a 33°C en el caso de HFO 1336mzz. Esto en comparación con ciclopentano, cuyo punto de ebullición asciende a 49°C. Debido a estos puntos de ebullición, la expectativa sería que la formación de burbujas en el caso de empleo de HFO de bajo punto de ebullición como agente propulsor estaría más marcada que en el caso de empleo de (ciclo)alcanos de punto de ebullición más elevado, por ejemplo Cp. Se observó lo contrario.

Las hidrofluorolefinas (HFOs) son conocidas y se encuentran disponibles comercialmente, o bien son obtenibles según métodos conocidos. Éstas son apropiadas como gas propulsor, en especial debido a su bajo potencial de efecto invernadero (Global Warming Potential, GWP) y debido a la inofensividad contra la capa de ozono de la atmósfera (Ozone Depleting Potential, ODP). El concepto comprende tanto compuestos que contienen solo carbono, hidrógeno y flúor, como también aquellos compuestos que contienen adicionalmente cloro (también denominados HFCO), y respectivamente al menos un enlace insaturado en la molécula. Los HFOs se pueden presentar como mezcla de diversos componentes o como componente puro. Los HFOs se pueden presentar además como mezclas de isómeros, en especial isómeros E/Z, o como compuestos isómeros puros.

Los HFOs especialmente apropiados en el ámbito de la presente invención se seleccionan a partir del grupo que comprende compuestos de la Fórmula (I)



donde R⁵ representa H, F, Cl, CF₃, preferentemente Cl, CF₃, y R⁶ representa H, F, Cl, CF₃, preferentemente H.

Son HFOs especialmente apropiados R1233zd (por ejemplo Solstice LBA, firma Honeywell) y R1336mzz (por ejemplo Formacel 1100, firma Du-Pont).

Sorprendentemente se ha mostrado que los tubos de conducción aquí descritos presentan un comportamiento de aislamiento mejorado, ya que los gases celulares del aislamiento contienen al menos 10 % en volumen, preferentemente al menos 30 % en volumen, de modo especialmente preferente al menos 50 % en volumen de HFO. Además se ha mostrado que la adición de tales HFOs a los materiales de partida del aislamiento de espuma conduce a una productibilidad mejorada.

Los (ciclo)alcanos son conocidos como gas celular de aislamiento en tubos aislados térmicamente. Según la invención, dicho alcano, o bien cicloalcano, se selecciona a partir del grupo que comprende propano, butanos, pentanos, ciclopentano, hexanos, ciclohexano. Mediante la combinación de (ciclo)alcano con HFO se puede efectuar un ajuste fino de las propiedades de producto, y/o se puede mejorar la productibilidad y/o efectuar una reducción de costes con pérdidas de calidad aceptables. Los citados (ciclo)alcanos se pueden presentar como compuesto puro o como mezclas; los alcanos alifáticos se pueden presentar como compuestos isómeros puros o como mezclas de isómeros. Un (ciclo)alcano especialmente apropiado es ciclopentano.

Dióxido de carbono: si la espuma se forma a partir de PU o poliisocianurato (PIR) se produce típicamente CO₂ en cierta cantidad, ya que el material de partida polioli en calidad técnica contiene normalmente una pequeña cantidad de agua. Ésta reacciona entonces con el isocianato para dar ácido carbamínico, que elimina CO₂ espontáneamente. Por lo tanto, el contenido en CO₂ del gas celular está vinculado a la pureza de los materiales de partida, y se sitúa típicamente por debajo de 50 % en volumen. Si los materiales de partida son anhídros, a modo de ejemplo si se espuman poliolefinas, el contenido en CO₂ del gas celular se sitúa en 0 % en volumen. Por consiguiente, se puede influir sobre el contenido en CO₂ del gas celular a través de la selección de materiales de partida (o bien su pureza).

Otros gases celulares: debido a la producción, a partir de la atmósfera/aire ambiental pueden llegar componentes al gas celular. Éstos son esencialmente N₂ y/o O₂, a modo de ejemplo aire. El contenido en estos gases celulares se sitúa típicamente por debajo de 5 % en volumen. Si la instalación de producción está configurada especialmente, se puede evitar el contacto con la atmósfera/aire ambiental, y el contenido en otros gases celulares se sitúa en 0 % en volumen.

Espuma: dicho aislamiento térmico (3) comprende (es decir, contiene o está constituido por) una espuma. Tales espumas son conocidas en sí, son especialmente apropiadas espumas que cumplen las normas DIN EN 253:2015-12 (en especial para KMR) y EN15632-1:2009/A1:2014, EN15632-2:2010/A1:2014 y EN15632-3:2010/A1:2014 (en especial para PMR). El concepto comprende espumas duras y espumas blandas. Las espumas pueden ser de células cerradas o de células abiertas, preferentemente de células cerradas, como se expone en especial en la norma DIN EN 253:2015-12. Según la invención, tales espumas se seleccionan a partir del grupo de poliuretanos (PU), de poliisocianuratos (PIR), de poliésteres termoplásticos (en especial PET), de poliolefinas termoplásticas (en especial PE y PP).

Se ha mostrado que son especialmente ventajosas las siguientes combinaciones de espuma y gas celular:

- PU que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de Cp;
- PU que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de Cp;
- PIR que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de Cp;
- PIR que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de Cp;
- PET que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de Cp;
- PET que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de Cp;
- PE que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de Cp;
- PE que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de Cp.

En una configuración, los citados gases celulares se complementan para dar 100 % en volumen. En otra configuración, estos gases celulares se complementan junto con CO₂ y aire para dar 100 %. En otra configuración, la proporción de HFO : Cp asciende al menos a 2.5:1.

Además se ha mostrado que son especialmente ventajosas las siguientes combinaciones de espuma y gas celular:

- PU que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50% en volumen de Cp y 0-50 % en volumen de CO₂;
- PU que contiene 50-100% en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de Cp y 0-50 % en volumen de CO₂;
- PIR que contiene 50-100% en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de Cp y 0-50 % en volumen de CO₂;
- PIR que contiene 50-100% en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de Cp y 0-50 % en volumen de CO₂;
- PU que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-45% en volumen de Cp y 10-40 % en volumen de CO₂;
- PU que contiene 50-100% en volumen de R1336mzz y 0-45 % en volumen de Cp y 10-40 % en volumen de CO₂;

- PIR que contiene 50-100% en volumen de R1233zd y 0-45 % en volumen de Cp y 10-40 % en volumen de CO₂;
- PIR que contiene 50-100% en volumen de R1336mzz y 0-45 % en volumen de Cp y 10-40 % en volumen de CO₂.

5 En una configuración, los citados gases celulares se complementan para dar 100 % en volumen. En otra configuración, estos gases celulares se complementan junto con aire para dar 100 %. En otra configuración, la proporción de HFO:Cp es al menos 3:1.

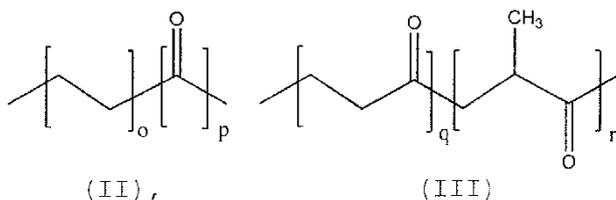
En otra configuración, el aislamiento térmico está constituido por las citadas espumas y los citados gases celulares.

10 Barrera (9): las barreras de difusión son conocidas en sí en el sector de tubos de conducción/sistemas tubulares. En tanto se presente una barrera, esta barrera está configurada como capa. Es preferente que al menos una barrera (9) se presente como se describe a continuación. Es especialmente preferente que una barrera (9) se presente como se describe a continuación. Esta capa (9) posibilita que se reduzca la difusión de gases celulares a partir del aislamiento térmico y de gases fuera del tubo de conducción (en especial aire) hacia el aislamiento térmico. Esta propiedad es importante para asegurar la capacidad de aislamiento del tubo de conducción/sistema tubular durante más tiempo. En una configuración ventajosa, esta capa posibilita además que sea posible la difusión de agua a partir del aislamiento térmico. Esta propiedad es especialmente importante para tubos de conducción/sistemas tubulares, cuyo tubo de transporte (4) está constituido por material sintético. Si en tales tubos de conducción/sistemas tubulares se transporta un medio acuoso, el agua puede llegar a partir del medio al aislamiento a través del tubo de conducción, y reducir de este modo la capacidad de aislamiento y dañar el material de aislamiento. En una configuración ventajosa, esta capa posibilita además que se dé una cierta permeabilidad para CO₂. Un valor especialmente apropiado para la permeabilidad a CO₂ se sitúa en el intervalo de 0,5 - 100 cm³/m²*día*bar. Por lo tanto, es ventajosa una barrera con propiedades selectivas, en especial: (i) permeable para agua y vapor de agua, (ii) impermeable para los gases celulares, que presentan una baja conductividad térmica, (iii) permeable para los gases celulares que aparecen debido a la producción, pero presentan una conductividad térmica intrínseca relativamente elevada (a modo de ejemplo CO₂), (iv) impermeable para los gases del ambiente, en especial nitrógeno y oxígeno y aire.

30 Se ha mostrado que un tubo de conducción del tipo citado inicialmente, en el que la barrera comprende uno o varios de los polímeros citados a continuación, cumple los requisitos muy convenientemente. Según la invención, la barrera se puede presentar en una única capa o en varias capas separadas entre sí. Además, la barrera se puede aplicar por medio de una capa adicional junto al aislamiento o la camisa externa o en la camisa externa ("capa de agente adhesivo" (8), (10)). La barrera (9) puede estar dispuesta como capa en la camisa externa (2); esto es preferente, en especial es preferente esta configuración con dos capas de agente adhesivo (8, 10) adyacentes a la barrera (9), como se presenta en la Fig. 2. Además, la barrera puede estar dispuesta como capa sobre el lado externo y/o el lado interno de la camisa externa. Además, la barrera se puede formar por la camisa externa. Además, la barrera (9) puede estar dispuesta como capa entre el aislamiento térmico (3) y la camisa externa (2). En esta configuración se suprime típicamente la capa de agente adhesivo. La capa de barrera (9) presenta ventajosamente un grosor de capa de 0,05 - 0,5 mm, preferentemente 0,1 - 0,3 mm. Si la barrera forma la camisa externa, la barrera presenta ventajosamente un grosor de capa de 0,5 - 5 mm. En tanto esté presente, las capas de agente adhesivo (8, 10), presentan ventajosamente, de modo independiente entre sí, un grosor de capa de 0,02 - 0,2 mm.

La barrera comprende preferentemente un copolímero de etileno con monóxido de carbono o con alcohol vinílico.

40 En una configuración ventajosa, la barrera comprende un polímero, que contiene policetonas o está constituido por policetonas. Correspondientemente, la capa de polímero comprende policetonas y mezclas de policetonas, así como laminados que contienen policetonas. Las policetonas son materiales conocidos en sí, y están caracterizados por el grupo ceto (C=O) en la cadena polimérica. En esta configuración, el polímero presenta, ventajosamente en 50-100 % en peso, preferentemente en 80-100 % en peso, unidades estructurales de las Fórmulas (II) o de la Fórmula (III).



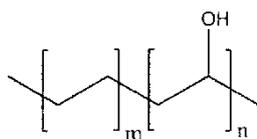
45

donde

- o representa 1 o 2, preferentemente 1,
 p representa 1 o 2, preferentemente 1,
 q representa 1-20 y
 r representa 1-20.

- 5 Las policetonas son obtenibles mediante reacción catalítica de monóxido de carbono con los correspondientes alquenos, como propeno y/o eteno. Tales cetonas se denominan también cetonas alifáticas. Estos polímeros se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo como copolímero de policetonas (Fórmula II) o terpolímero de policetonas (Fórmula III) de la firma Fa. Hyosung. Tales policetonas se encuentran disponibles comercialmente además bajo el nombre comercial Akrotek® PK. Los polímeros apropiados presentan una
 10 temperatura de fusión de más de 200°C (medida con DSC con 10 K/min según la norma ISO11357-1/3) y/o poseen una baja absorción de agua de menos de 3 %, medida según la norma DIN EN ISO 62 (saturación en agua a 23 °C).

En una configuración ventajosa, la barrera comprende un polímero que contiene alcohol etilvinílico o está constituido por alcohol etilvinílico. En esta configuración, el polímero presenta en 50 – 100 % en peso, preferentemente en 80-100 % en peso, unidades estructurales de la Fórmula (IV).



- 15 (IV)

donde

m representa 1-10,

n representa 2-20.

- 20 Son alcoholes etilvinílicos apropiados en especial copolímeros estadísticos en los que la proporción m/n se sitúa en 30/100 a 50/100. Estos polímeros se encuentran disponibles comercialmente, a modo de ejemplo como la serie EVAL FP o la serie EP de la firma Kuraray. Éstas se distinguen por una buena elaborabilidad, en especial se pueden elaborar muy convenientemente mediante coextrusión con el material de camisa polietileno (PE), empleado normalmente, ya que sus viscosidades de fusión y temperaturas de fusión se sitúan en un intervalo similar.

- 25 La combinación de gases celulares del grupo de hidroolefinas y capas barrera según las Fórmulas (II), (III), (IV) aquí descritas conduce a propiedades de aislamiento especialmente buenas, superaditivas, de los tubos de conducción aislados térmicamente. Tal interacción positiva de estos componentes es sorprendente. Sin sentirse vinculado a una teoría, este efecto superaditivo se puede atribuir a las propiedades de barrera de los materiales según las Fórmulas (II), (III), (IV).

- 30 Tubo de transporte (4): en principio se pueden emplear todos los tubos de transporte apropiados para tubos aislados térmicamente. Correspondientemente, el tubo de transporte puede estar configurado como tubo ondulado, como tubo liso o como tubo con una camisa corrugada; éste está configurado como pieza tubular flexible.

- El tubo de transporte puede estar constituido por materiales poliméricos o materiales metálicos, preferentemente a partir de materiales poliméricos. Tales materiales son conocidos en sí y se encuentran disponibles comercialmente o se producen según procedimientos conocidos. Los materiales se pueden seleccionar por el especialista según fin de
 35 empleo, en caso dado según ensayos rutinarios.

En una configuración, dicho medio de transporte (4) es un tubo de material sintético flexible, el material sintético se selecciona a partir del grupo acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), polietileno reticulado (PEXa, PEXb, PEXc), PE, polibuteno (PB), Polyethylen Raised Temperature (PE-RT), y policetona (PK).

- 40 En otra configuración, dicho tubo de transporte (4) es un tubo de material sintético flexible con una capa metálica externa, el material sintético se selecciona a partir del grupo ABS, PEXa, PEXb, PEXc, PE, PB, PE-RT y PK, el metal se selecciona a partir del grupo aluminio, incluyendo sus aleaciones. Tales tubos internos son también conocidos como tubos de unión.

En otra configuración, dicho tubo de transporte (4) es un tubo metálico flexible, el metal se selecciona a partir del grupo cobre, incluyendo sus aleaciones, hierro, incluyendo sus aleaciones (como por ejemplo aceros inoxidable), aluminio, incluyendo sus aleaciones.

5 En otra configuración del tubo de transporte (4), la barrera de material sintético ya mencionada puede estar dispuesta sobre el lado externo del tubo interno, o se puede formar por el propio tubo de transporte. Una barrera sobre el tubo de transporte, o del propio tubo de transporte, reduce la difusión de vapor del tubo de transporte en el aislamiento térmico. Según la invención, tal ("segunda") barrera se combina con otra ("primera") barrera por encima del aislamiento térmico.

10 Camisa externa (2): en principio se pueden emplear todas las camisas externas apropiadas para tubos aislados térmicamente. Por consiguiente, la camisa externa se puede configurar como tubo ondulado o como tal con una camisa corrugada. Ésta puede ser una pieza tubular recta, una pieza tubular rígida curvada o una pieza tubular flexible.

15 La camisa externa puede estar constituida por materiales poliméricos o materiales metálicos, preferentemente por materiales poliméricos. Tales materiales son conocidos en sí y se encuentran disponibles comercialmente o se producen según procedimientos conocidos. Los materiales se seleccionan por el especialista según fin de empleo, en caso dado según ensayos rutinarios. Ventajosamente se emplean polímeros termoplásticos, como tipos de PE comerciales. Son apropiados PE de alta densidad (HDPE), PE de baja densidad (LDPE), PE lineal de baja densidad (LLDPE). El grosor de capa de la camisa externa (2) puede variar en amplios intervalos, pero se sitúa típicamente en 0,5 - 20 mm, incluyendo la barrera posiblemente presente capas de bloqueo.

20 En una configuración de la invención, la camisa externa contiene la barrera aquí descrita, como se describe anteriormente. Esta configuración es ventajosa ya que, por medio de coextrusión, se pueden generar camisa y barrera simultáneamente y, por consiguiente, de manera económica.

25 En una configuración alternativa de la invención, la camisa externa no contiene la barrera descrita en este caso, como se describe anteriormente. En esta configuración, la barrera se presenta como capa separada. Esta configuración es ventajosa, ya que camisa y barrera se pueden crear por separado y, por consiguiente de manera flexible.

30 En una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a un tubo de conducción como se describe en este caso, en el que dicha camisa externa (2) está configurada como tubo ondulado; y dicho tubo de transporte está configurado como pieza tubular flexible, y en especial presenta al menos un tubo de transporte a base de polietileno y un aislamiento térmico a base de PU, y una camisa externa a base de polietileno.

35 En otra forma de realización ventajosa, la invención se refiere a un tubo de conducción como se describe en este caso, en el que dicha camisa externa (2) está configurada como tubo corrugado. Tales tubos de conducción se combinan ventajosamente con un tubo de transporte, que está configurado como pieza tubular flexible y comprende en especial al menos un tubo de transporte a base de polietileno o polietileno reticulado. Ventajosamente, tales tubos de conducción se dotan además de un aislamiento térmico (3) que comprende una espuma, cuyo gas celular presenta la composición citada anteriormente (conteniendo el gas celular (ciclo)alcanos, de modo especialmente preferente en 35 % como máximo).

40 En un segundo aspecto, la invención se refiere a procedimientos para la producción de tubos de conducción aislados térmicamente, como se describen en este caso. Correspondientemente, la invención toma como base la tarea de crear procedimientos mejorados para la producción de un tubo de conducción, que se pueda controlar de manera continua, como también discontinua.

Este aspecto de la invención se explicará más detalladamente a continuación.

45 En principio, los dispositivos aislados térmicamente aquí descritos (véase primer aspecto de la invención) en analogía a los procedimientos conocidos. En este caso, los agentes propulsores conocidos (blowing agents, a modo de ejemplo ciclopentano, CO₂) se pueden sustituir parcial o completamente por los HFOs aquí descritos. Correspondientemente, para la producción se pueden emplear instalaciones conocidas en sí, en caso dado tras ajuste a nuevos parámetros, como puede realizar el especialista en su actividad rutinaria. Los documentos EP0897788 y EP2213440 y EP2248648 y WO2008/019791 y EP1355103 y EP2340929 citados inicialmente se incluyen como referencia en el presente documento.

5 En una forma ventajosa de realización del procedimiento, el aislamiento térmico (3) se forma mediante espumado de una composición de material sintético, que contiene componentes poliméricos para la formación de espuma y HFO como agente propulsor. Según la invención, el HFO se puede dosificar a uno de los componentes y elaborar a continuación, o bien los componentes de partida y el HFO se combinan simultáneamente en un dispositivo de dosificación (a modo de ejemplo el cabezal de mezclado).

10 En otra forma ventajosa de realización del procedimiento, la composición de material sintético comprende dos componentes líquidos, conteniendo el primer componente un polioliol y HFO y conteniendo el segundo componente isocianato. En el caso del componente de isocianato se trata preferentemente de aquellos a base de diisocianato de metileno. No obstante, también se pueden emplear otros isocianatos, como por ejemplo aquellos a base de 2,4-diisocianato de tolueno o isocianatos alifáticos.

15 En otra forma ventajosa de realización del procedimiento, la composición de material sintético comprende dos componentes líquidos, conteniendo el primer componente un polioliol y conteniendo el segundo componente isocianato y HFO. En especial son preferentes aquellos componentes de HFO que presentan una buena miscibilidad con ambos componentes líquidos y cuyo punto de ebullición no es demasiado reducido (en especial no por debajo de 10°C). De este modo se reduce el gasto en instalaciones en la producción; las instalaciones de refrigeración se deben poner a disposición solo en medida reducida.

En otra forma ventajosa de realización del procedimiento, la composición de material sintético está constituida por un componente fundido y esta fusión se combina con HFO bajo presión.

20 Variante 1: en tanto el tubo aislado térmicamente de esta invención comprenda uno o varios tubo(s) de transporte flexible(s) y la camisa externa (13) presente una barrera de material sintético, es ventajosa una variante de procedimiento en la que

- 25
- (a) se alimenta el tubo de transporte, al menos uno, y se envuelve con una lámina de material sintético moldeada en forma de manguito,
 - (b) en el espacio entre tubo de transporte y manguito se introduce una composición de material sintético espumable como capa de aislamiento térmico,
 - (c) el tubo de transporte y el manguito se introducen en una herramienta formada a partir de piezas moldeadas giratorias, y dejan esta herramienta en su extremo, y después
 - (d) se extrusiona la camisa externa en la superficie del manguito,

30 conteniendo la composición de material sintético espumable el (los) componente(s) polimérico(s) para la formación de espuma y HFO como agente propulsor. En esta variante de procedimiento se puede

- 35
- introducir la barrera entre la capa de aislamiento térmico espumada y el lado interno de la camisa externa, formándose el manguito a partir del polímero; o
 - aplicar la barrera mediante coextrusión junto con la camisa externa; o
 - aplicar la barrera directamente sobre el manguito; o
 - aplicar en primer lugar una capa de la camisa externa; seguida de las barreras y seguida de al menos una segunda capa de la camisa externa.

En esta variante de procedimiento, en el paso a, el tubo interno se puede además

- extraer continuamente de una reserva; o
- producir continuamente mediante extrusión.

40 Variante 3: en tanto el tubo aislado térmicamente de esta invención contenga un aislamiento térmico constituido por una espuma termoplástica, es decir, a modo de ejemplo de PET, PE o PP, es ventajosa una variante de procedimiento en la que el HFO se prensa directamente en la matriz polimérica fundida y a continuación conduce al espumado del termoplástico empleado mediante expansión. Esto se puede efectuar, a modo de ejemplo, fundiéndose una mezcla de polímeros en la extrusora y alimentándose HFO a esta fusión bajo presión. Al abandonar la herramienta, el agente propulsor presente conduce al espumado.

45

En un tercer aspecto, la invención se refiere a nuevos empleos de HFOs.

Este aspecto de la invención se explicará más detalladamente a continuación.

En una primera configuración, la invención se refiere al empleo de hidrofluorolefinas como gas celular de aislamiento de espuma en sistemas de tubos de transporte de material sintético (PMR).

Ventajosamente se pueden emplear HFOs como gas celular en aislamientos de espuma de tubos de conducción como se describe en este caso (primer aspecto).

- 5 La invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos; éstos no deben limitar la invención de ningún modo.

Ejemplo 1: producción de un tubo de conducción según la invención

De un tambor de reserva se desenrollan continuamente tubos de transporte con un diámetro externo de 63 mm y un grosor de pared de 5,8 mm constituidos por Pexa. Poco antes de la estación de espumado se rodeó este tubo de transporte con una lámina de PE, que se desenrolló por su parte desde un depósito y se alimentó a través de un talón de moldeo. En la lámina tubular aún abierta en el lado superior se añadió la cantidad correspondiente de una mezcla de un isocianato polimérico a base de diisocianato de difenilmetileno (MDI) con un contenido en NCO de 31 % y un polioliol con un índice de OH de 410 mg de KOH/g (determinado según la norma ASTM D4274D) y con un contenido en agua de 0,8 (%). En este caso, el componente de isocianato se empleó en ligera proporción sobreestequiométrica respecto a los grupos OH reactivos. Ambos componentes se entremezclaron intensivamente antes de la dosificación en un cabezal de mezclado de alta presión con una presión de 150 bar. En el componente de polioliol por su parte se introdujo con agitación previamente la cantidad correspondiente de HFO/ciclopentano. Inmediatamente tras la adición de la mezcla de dos componentes se soldó la lámina tubular en el extremo superior. La espuma de PU producida inmediatamente a continuación se forzó a una geometría cilíndrica mediante mandíbulas de moldeo, y se extrusionó continuamente una camisa de PE tras el endurecimiento.

Los tubos obtenidos se analizaron respecto a los gases celulares contenidos en la espuma. Con este fin se cortaron muestras pequeñas de aproximadamente 3 cm³ de tamaño a partir de la espuma, y éstas se destruyeron mecánicamente en un sistema cerrado, de modo que los gases celulares podían llegar a la instalación de medición. Los gases presentes se determinaron cualitativamente y cuantitativamente en un cromatógrafo de gases.

- 25 Además, en piezas tubulares de 3 m de longitud se midió el valor de conductividad térmica a 50° según las normas DIN EN 253:2015-12 y EN ISO 8497:1996 (valor λ₅₀). Además se determinó la composición del gas celular (según el procedimiento de Chalmers; descrito en Råmnas et al, J. Cellular Plastics, 31, 375-388, 1995); este método se empleó también en los siguientes ejemplos. El resumen de los resultados se encuentra en la siguiente tabla, la Figura 3 contiene una representación gráfica:

Gas celular	Unidad	No1.1	No1.2	No1.3	No1.4	No1.5
CO ₂ *	[% en volumen]	100	51	34	31	32
Cp	[% en volumen]	0	46	14	9	0
HFO 1233zd	[% en volumen]	0	0	49	59	65
O ₂ + N ₂	[% en volumen]	0	3	3	1	3
Valor λ ₅₀	[mW/m*K]	25,8	23,1	21,7	20,2	19,6

* CO₂ se forma forzosamente como producto secundario a partir de los componentes de partida y no se añade con dosificación (agente propulsor químico).

- 30 Los datos demuestran claramente la influencia positiva de HFO sobre la conductividad térmica.

Ejemplo 2: ensayo con modelo para mezclas espumables

En un vaso de precipitados se dispuso respectivamente una cantidad de 380 - 420 g de polioliol y se introdujo con agitación la cantidad indicada en la tabla. La viscosidad de la disolución se determinó en un viscosímetro de rotación de tipo viscosímetro DV I-Prime de la firma Brookfield. Se tomó el valor medio de tres medidas.

Los resultados se reúnen en la tabla y se representan gráficamente en la Fig. 5.

Agente propulsor	Contenido en agente propulsor añadido	Temperatura	Viscosidad
	[mol/100 g de polioliol]	[K]	[mPa*s]
Polioliol	Polioliol puro, sin agente propulsor	292,8	2005
Cp	0,043	293,2	1245
	0,071	293,1	946
HFO 1233zd	0,041	293,0	1151
	0,071	293,1	815

Los datos demuestran claramente la influencia positiva de HFO sobre la viscosidad.

Ejemplo 3: tamaño de poro en espumas de PU

- 5 Según la norma DIN EN 253:2015-12 se determinó el tamaño de poro medio de espumas de PU que contenían diferentes gases celulares. Se formó un promedio a partir de tres medidas.

Los resultados se reúnen en la tabla y se representan gráficamente en la Figura 4:

Gas celular	Unidad	No3.1	No3.2	No3.3
CO ₂	[% en volumen]	100	51	32
Cp	[% en volumen]	0	46	0
HFO 1233zd	[% en volumen]	0	0	65
O ₂ + N ₂	[% en volumen]	0	3	3
Tamaño de poro	[µm]	151,0	138,1	130,6

Los datos demuestran claramente la influencia positiva de HFO sobre el tamaño de la célula.

Ejemplo 4: determinación de los puntos de inflamación del material de partida

- 10 Según el método conforme a Pensky-Martens (DIN EN ISO 2719:2003-9) se determinaron los puntos de inflamación de la muestra No 1 y No 3. La muestra No2 se midió según el método conforme a Abel-Pensky (DIN 51755). Se empleó respectivamente el mismo polioliol que en el Ejemplo 1. Los resultados se reúnen en la tabla.

Componente	Unidad	No4.1	No4.2	No4.3
Polioliol	[g/100 g de polioliol]	100	100	100
Cp	[g/100 g de polioliol]	0	4,8	0
HFO 1233zd	[g/100 g de polioliol]	0	0	8,9
Punto de inflamación normalizado a 1013 mbar	[°C]	102,8	< - 21	> 56

- 15 La muestra No 3 tiene un punto de inflamación que es claramente más elevado que la muestra comparativa No 2, que contiene un peso molar equivalente de ciclopentano. En especial, la muestra No 3 no se puede clasificar como inflamable según la prescripción EG 440/2008.

Ejemplo 5: formación de burbujas en dependencia del agente propulsor

General: correspondientemente al Ejemplo 1 se produjeron tubos de conducción aislados térmicamente con diferentes composiciones de gas celular.

- 20 Ejemplo 5.1 (ensayo comparativo): se añadió con dosificación una cantidad de ciclopentano (Cp) al componente de polioliol con ayuda de un mezclador estático, de modo que resultó un contenido de 7 % en peso respecto a la cantidad de polioliol. En las superficies del tubo producido de este modo se contaron doce burbujas en una longitud de 30 cm, que presentaban un diámetro mayor que 10 mm y también se podían identificar fácilmente sin otros adyuvantes.

ES 2 751 007 T3

Ejemplo 5.2: se añadió con dosificación una cantidad de 2 % en peso de ciclopentano y 11 % en peso de HFO 1233zd al poliol. En la superficie del tubo producido de este modo no se verificaron burbujas en una longitud producida de 400 m.

5 Ejemplo 5.3: se añadió con dosificación una cantidad de 15 % en peso de HFO 1233zd al poliol. En la superficie del tubo producido de este modo no se verificaron burbujas en una longitud producida de 350 m.

Resultados de los Ejemplos 5.1-5.3: la composición de gases celulares obtenida de este modo se determinó por medio de GC como en el Ejemplo 1, se controló visualmente el tubo obtenido.

Ej.	Composición de gas celular	Control
5.1 (comparación)	69 % de Cp	12 burbujas en 0,3 m de longitud inservibles
	29 % de CO ₂	
	0 % de HFO	
	2 % de H ₂ + N ₂	
5.2	17 % de Cp	0 burbujas en 400 m de longitud sin defectos
	27 % de CO ₂	
	55 % de HFO	
	1 % de H ₂ + N ₂	
5.3	0 % de Cp	0 burbujas en 350 m de longitud sin defectos
	27 % de CO ₂	
	71 % de HFO	
	2 % de H ₂ + N ₂	

10 Los datos demuestran que cantidades elevadas Cp conducen a tubos de conducción aislados inservibles, mientras que su sustitución parcial o completa por HFO conduce a tubos aislados sin defectos.

Mientras que en la presente descripción se describen realizaciones preferentes de la invención, se debe indicar que la invención no está limitada a éstas, y también se puede realizar de otro modo dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

15

REIVINDICACIONES

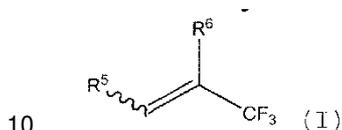
1.- Tubo de conducción aislado térmicamente (1), que comprende al menos un tubo de transporte (4), al menos un aislamiento térmico (3) dispuesto alrededor del tubo de transporte y al menos una camisa externa (2) dispuesta alrededor del aislamiento térmico, caracterizado por que

5 dicho tubo de transporte (4) está configurado como un tramo de tubo flexible, y

dicha camisa externa (2) comprende, en caso dado, una barrera (9) de material sintético, y

dicho aislamiento térmico (3) comprende una espuma, cuyo gas celular contiene 10-100 % en volumen de hidrofluorolefinas (HFOs) y 0-50 % en volumen de (ciclo)alcanos y 0-50 % en volumen de CO₂, y

seleccionándose dicho HFO a partir del grupo que comprende compuestos de la Fórmula (I)



15 donde R⁵ y R⁶ representan, independientemente entre sí, H, F, Cl, CF₃, y seleccionándose dicho alcano a partir del grupo que comprende propano, butanos, (ciclo)pentanos, ciclo(hexanos) y conteniendo dicho aislamiento térmico (3) una espuma, seleccionada a partir del grupo de poliuretanos (PU), que contiene poliisocianuratos (PIR), el poliéster termoplástico (PET) y poliolefinas termoplásticas.

2.- Tubo de conducción según la reivindicación 1, caracterizado por que dicha camisa externa (2) está configurada como tubo ondulado o como tubo corrugado, y dicho medio de transporte (4) está configurado como pieza tubular flexible.

20 3.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicho gas celular contiene 10-100 % en volumen de HFOs y 0-50 % en volumen de (ciclo)alcanos y 0-50 % en volumen de CO₂, y con la condición de que la proporción HFOs respecto a (ciclo)alcanos asciende al menos a 2.5:1.

4.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1, 2 o 3, caracterizado por que dicho HFO se selecciona a partir del grupo que comprende compuestos de la Fórmula (I), que representan R1233zd y/o R1336mzz.

25 5.- Tubo de conducción según la reivindicación 1, caracterizado por que dicho aislamiento térmico (3) contiene una espuma, seleccionada a partir del grupo de poliuretanos (PU).

6.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicha espuma se selecciona a partir de

- 30
- PU que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular;
 - PU que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular;
 - PIR que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular;
 - PIR que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular;
 - PET que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular;
 - PET que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular;
 - PE que contiene 50-100 % en volumen de R1233zd y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular;
 - 35 - PE que contiene 50-100 % en volumen de R1336mzz y 0-50 % en volumen de ciclopentano como gas celular.

7.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que se presenta una barrera (9) que está configurada como capa

- que reduce la difusión de gases desde el aislamiento térmico hacia el aislamiento térmico, y
- que posibilita la difusión de agua desde el aislamiento térmico.

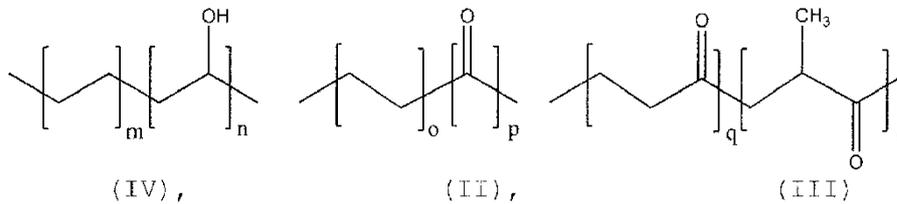
8.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la barrera (9) está dispuesta

- como capa sobre el aislamiento térmico; y/o
- como capa sobre el lado interno de la camisa externa; y/o
- como capa en la camisa externa.

5 9.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que la barrera (9) presenta

- un copolímero de etileno y alcohol vinílico o un copolímero de etileno y monóxido de carbono, o un copolímero de etileno y monóxido de carbono y propileno, y
- un grosor de capa de 0,05-0,5 mm.

10 10.- Tubo de conducción según la reivindicación 9, caracterizado por que el polímero contiene en 50-100 % en peso unidades estructurales de la Fórmula (II) o (III) o (IV),



donde

m representa 1-10,

15 n representa 2-20, [con m/n 30/100 bis 50/100]

o representa 1 o 2, preferentemente 1,

p representa 1 o 2, preferentemente 1,

q representa 1-20 y

r representa 1-20.

20 11.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicho tubo de transporte (4)

- es un tubo de material sintético flexible, el material sintético se selecciona a partir del grupo ABS, PEXa, PEXb, PEXc, PE, polibuteno (PB), Polyethylen Raised Temperature (PE-RT), y policetona (PK); o

25 - es un tubo de material sintético flexible con una capa metálica externa, el material sintético se selecciona a partir del grupo ABS, PEXa, PEXb, PEXc, PE, polibuteno (PB), Polyethylen Raised Temperature (PE-RT), y policetona (PK), el metal se selecciona a partir del grupo aluminio; o

- es un tubo metálico flexible, el metal se selecciona a partir del grupo de cobre, incluyendo sus aleaciones, hierro, incluyendo sus aleaciones, aluminio, incluyendo sus aleaciones.

30 12.- Tubo de conducción según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que dicho aislamiento térmico (3) comprende una espuma de células cerradas, cuyo gas celular está constituido

- en 10-100 % en volumen por hidrofluorolefinas (HFOs),
- en 0-50 % en volumen por (ciclo)alcanos,
- en 0-50 % en volumen por CO₂, y

5 • en 0-5 % en volumen por nitrógeno y/u oxígeno.

13.- Procedimiento para la producción de un tubo de conducción aislado térmicamente según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que el aislamiento térmico (3) se forma mediante espumado de una composición de material sintético, que contiene componentes poliméricos para la formación de espuma y HFO como agente propulsor.

10 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que

- la composición de material sintético comprende dos componentes líquidos, conteniendo el primer componente un polioliol y HFO y el segundo componente isocianato; o
- la composición de material sintético comprende dos componentes líquidos, conteniendo el primer componente un polioliol y el segundo componente isocianato y HFO; o

15 - la composición de material sintético está constituida por un componente fundido, y esta fusión se combina con HFO bajo presión.

15.- Procedimiento según la reivindicación 14 o 13 para la producción de un tubo de conducción aislado térmicamente (1) con al menos un tubo de transporte flexible (4), una capa de aislamiento térmico (3) y una camisa externa (2), en caso dado con barrera (9) de material sintético,

20 (e) alimentándose continuamente al menos un tubo de transporte, y envolviéndose con una lámina de material sintético formada para dar un manguito,

(f) introduciéndose en el espacio entre tubo de transporte y manguito una composición de material sintético espumable como capa aislante térmicamente,

25 (g) introduciéndose el tubo de transporte y el manguito en una herramienta formada a partir de piezas moldeadas giratorias, y dejando esta camisa en su extremo, y después,

(h) extrusionándose la camisa externa en la superficie del manguito,

caracterizado por que la composición de material sintético espumable contiene el (los) componente(s) polimérico(s) para la formación de espuma y HFO como agente propulsor.

16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que se presenta una barrera (9) y

30 - por que la barrera se introduce entre la capa de aislamiento térmico espumada y el lado interno de la camisa externa, formándose el manguito a partir del polímero; o

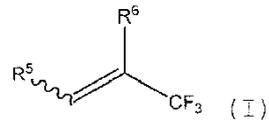
- por que la barrera se aplica mediante coextrusión junto con la camisa externa; o

- por que la barrera se aplica directamente sobre el manguito; o

35 - por que en primer lugar se aplica una capa de la camisa externa, seguida de la barrera y seguida de al menos una segunda capa de la camisa externa.

17.- Empleo de hidrofluorolefinas como gas celular para el aislamiento de espuma en sistemas de tubos de transporte de material sintético flexibles (PMR), conteniendo dicho gas celular 10-100 % en volumen de

hidrofluorolefinas (HFOs) y 0-50 % en volumen de (ciclo)alcanos y 0-50 % en volumen de CO₂, seleccionándose dicho HFO a partir del grupo que comprende compuestos de la Fórmula (I)



5 donde R⁵ y R⁶ representan, independientemente entre sí, H, F, Cl, CF₃, y seleccionándose dicho alcano a partir del grupo que comprende propano, butanos, (ciclo)pentanos, (ciclo)hexanos.

18.- Sistema de tubos de transporte de material sintético que contiene un aislamiento térmico, caracterizado por que dicho aislamiento térmico comprende una espuma, cuyo gas celular se define como en la reivindicación 17.

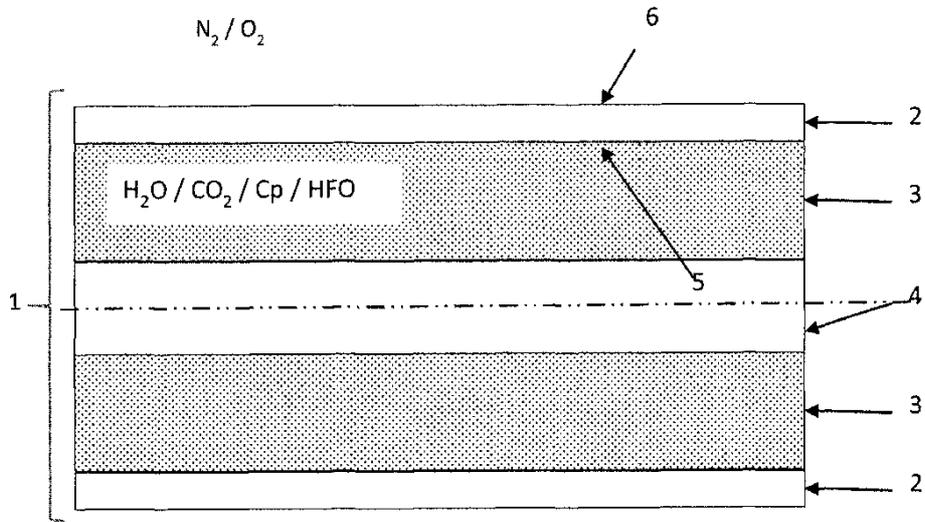


Fig. 1

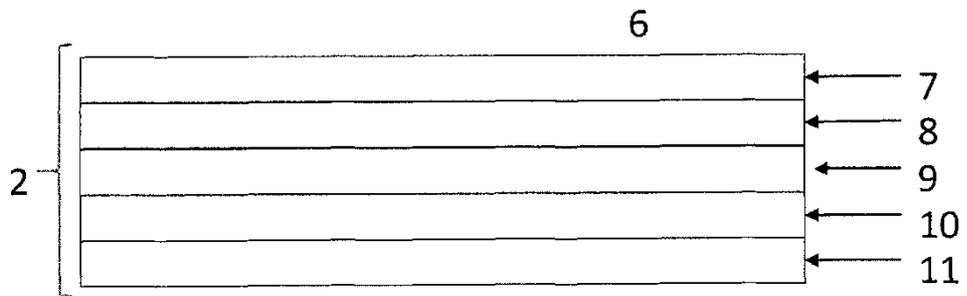


Fig. 2

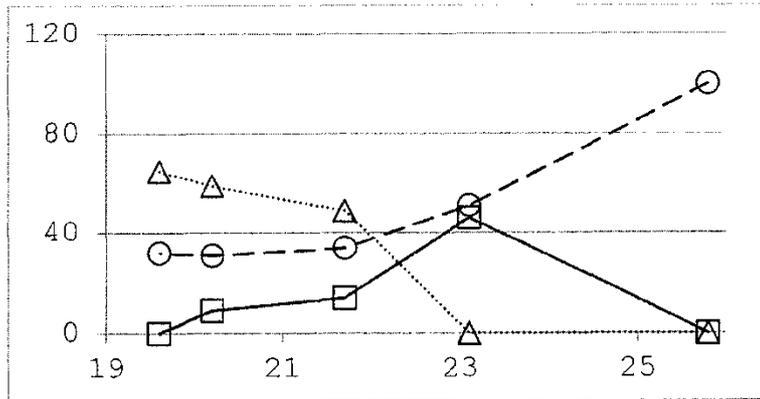


Fig. 3

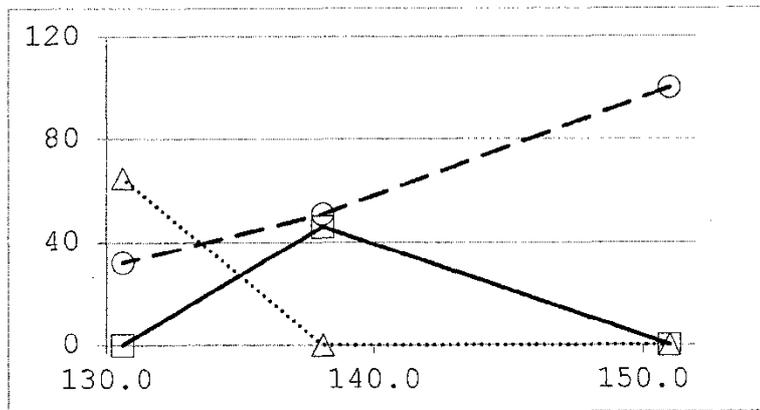


Fig. 4

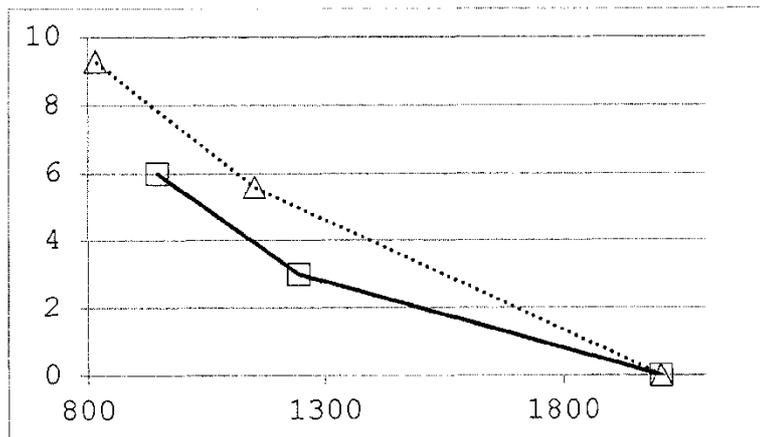


Fig. 5