

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202192682** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2022.02.03

(22) Дата подачи заявки
2020.03.31

(51) Int. Cl. *C08G 18/18* (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/20 (2006.01)
C08G 18/16 (2006.01)
C08G 18/02 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/50 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/40 (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/09 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
B29C 44/02 (2006.01)
F16L 59/14 (2006.01)
C08J 9/00 (2006.01)

(54) ТРУБА В ИЗОЛЯЦИИ, СОДЕРЖАЩАЯ ПЕНОПОЛИУРЕТАН, ВСПЕНЕННЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫМ ПОРООБРАЗОВАТЕЛЕМ И ИМЕЮЩИЙ НИЗКУЮ СТЕПЕНЬ ХРУПКОСТИ

(31) **19166869.8**

(32) **2019.04.02**

(33) **EP**

(86) **PCT/EP2020/059178**

(87) **WO 2020/201312 2020.10.08**

(71) Заявитель:
БАСФ СЕ (DE)

(72) Изобретатель:

**Томази Джанпаоло, Лаубган Роман,
Попов Алекс, Эллерзик Карстен,
Гризер-Шмитц Кристоф (DE)**

(74) Представитель:

Беляева Е.Н. (BY)

(57) Изобретение касается способа изготовления трубы в пенополиуретановой изоляции, при котором смешивают (a) изоцианат, (b) полиолы, (c) порообразователь, содержащий по меньшей мере одно алифатическое, галогенированное углеводородное соединение (c1), состоящее из 2-5 атомов углерода, по меньшей мере одного атома водорода и по меньшей мере одного атома фтора и/или хлора, причем соединение (c1) содержит по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, (d) катализатор, содержащий N,N-диалкилбензиламин, при необходимости, (e) удлинитель цепи и/или сшивающий агент и, при необходимости, (f) вспомогательные вещества и добавки, для получения реакционной смеси, и реакционную смесь наносят на среднюю трубу и оставляют для отверждения пенополиуретана. Далее настоящее изобретение касается трубы в изоляции, полученной с помощью такого способа, и применения такой трубы в изоляции в качестве соединяющей обсадной трубы в изоляции для подземных сетей централизованного теплоснабжения или централизованного холодоснабжения.

A1

202192682

202192682

A1

Труба в изоляции, содержащая пенополиуретан, вспененный экологически чистым порообразователем и имеющий низкую степень хрупкости

Настоящее изобретение касается способа изготовления трубы в пенополиуретановой изоляции, при котором смешивают (a) изоцианат с (b) полиолами, (c) порообразователем, содержащим, по меньшей мере, одно алифатическое, галогенированное углеводородное соединение (c1), построенное из 2 - 5 атомов углерода, по меньшей мере, с одним атомом водорода и, по меньшей мере, одним атомом фтора и/или хлора, причем соединение (c1) содержит, по меньшей мере, одну двойную связь углерод-углерод, (d) катализатором, содержащим N,N-диалкилбензиламин, при необходимости, (e) с удлинителем цепи и/или сшивающим агентом и, при необходимости, (f) со вспомогательными веществами и добавками, для получения реакционной смеси, реакционную смесь наносят на среднюю трубу и оставляют для отверждения пенополиуретана. Далее настоящее изобретение касается трубы в изоляции, полученной с помощью такого способа, и применения такой трубы в изоляции в качестве соединяющей обсадной трубы в изоляции для подземных сетей централизованного теплоснабжения или централизованного холодоснабжения.

В современных технологиях также известны трубы в пенополиуретановой изоляции и описаны, например, в EP 1 141 613 B1, EP A 865 893, EP 1 777 051 B1, EP 1 595 904 A2, WO 00/39497, WO 01/18087 A1, EP 2 143 539 A1 и EP 1 428 848 B1. Система трубопроводов в изоляции состоит из отдельных сегментов труб. Для этого согласно стандарту используют трубы длиной 6 м, 12 м и 16 м. Необходимые нависающие края изготавливают специально или нарезают из готовых изделий. Отдельные сегменты трубы сваривают и дополнительно пропаривают с помощью технологии монтажа муфт в области сварного шва. Эти муфтовые соединения имеют повреждающий потенциал больше, чем сами трубы. Это отличие возникает из-за того, что длину труб получают в определенных, контролируемых условиях в производственных цехах. Муфтовые соединения часто получают при нехватке времени под воздействием ветра и погоды на месте установки. Температура, загрязнения и влажность часто влияют на качество муфтовых соединений. Далее

количество муфтовых соединений является большим фактором издержек при установке системы трубопроводов.

Большую часть отдельных труб получают с помощью прерывной техники производства "труба в трубе". В рамках этого способа средняя труба, выполненная в основном из стали, имеет звездообразные распорки, которые служат для центрирования внутренней трубы. Среднюю трубу задвигают во внешнюю обсадную трубу, выполненную в основном из полиэтилена, таким образом, что между двумя трубами образуется кольцевой зазор. Этот кольцевой зазор из-за его изолирующих свойств заполняют полиуретановой пеной. Для этого сдвоенную трубу с небольшим наклоном снабжают крышками, которые оборудованы вентиляционными отверстиями. Затем через кольцевой зазор с помощью машины, дозирующей полиуретан, заполняют жидкой реакционной смесью, которая попадает в зазор трубы до начала реакции. С этого момента начинается последующее распределение за счет потока пены, медленно увеличивающей свою вязкость, пока материал не вступит в реакцию. Такой способ, например, описан в WO 2013030203 и WO 2018219916.

Известно, что в пенополиуретановой промышленности используют химические и/или физические порообразователи для вспенивания одновременно образующегося полимера. Химические порообразователи являются такими веществами, которые реагируют с изоцианатным компонентом с образованием газов, в то время как физические порообразователи имеют низкую температуру кипения, которую достигают при повышении температуры экзотермически реагирующей реакционной смеси и таким образом переходят в газообразное состояние.

Раньше в качестве физического порообразователя в основном использовали фторхлоруглероды. Однако в настоящее время они запрещены в большей части мира из-за разрушающего воздействия на озоновый слой. В настоящее время в качестве физических пропеллентов используют первичные фторированные углеводороды HFCs и углеводороды с низкой температурой кипения, такие как пентаны.

Одной из проблем при использовании алканов в качестве порообразователя является их горючая воспламеняемость. Из-за своей воспламеняемости

полиольные компоненты, содержащие алкан, легко воспламеняются даже при незначительном содержании щелочей, что влечет за собой особые требования к условиям работы. Кроме того, часть пентана может высвободиться во время процесса вспенивания. Возникающий в результате этого риск взрыва требует больших вложений в устройства безопасности.

Фторированные углеводороды (HFCs) применяют тогда, когда вложения в эти устройства безопасности для использования углеводородов в качестве физического порообразователя, слишком высоки или явно неэффективны. Кроме того, другим преимуществом HFC по сравнению с углеводородами является то, что они могут привести к образованию пенопластов с более высоким изоляционным эффектом. Тем не менее, HFC критикуют с экологической точки зрения из-за их влияния на глобальное потепление, то есть их высокого "потенциала глобального потепления", и поэтому также необходимо прекратить их использование к концу 2022 года.

Таким образом, предпочтительные физические порообразователи имеют низкий потенциал глобального потепления. Это является преимуществом галогенированных олефинов, так называемых HFO. Но использование этих порообразователей приводит к образованию пен с высокой хрупкостью при производстве труб, особенно на концах труб. Это приводит к повышенной чувствительности пены, что даже при небольших нагрузках может привести к разрушению пены, например, к появлению трещин в пене. При этом особенно подвержены хрупкости концы труб, особенно на крышках, также при снятии крышек труб может произойти отрывание деталей пены и их прилипание к крышкам труб.

CN 104497251 описывает изолирование труб полиизоциануратным пенопластом, который вспенивается в виде блока, а затем вырезается в соответствии с трубами. В качестве порообразователя можно применять галогенированные олефины и в качестве катализатора предпочтительными являются комбинации, содержащие N,N-диметилбензиламин. Полиизоциануратный пенопласт является очень хрупким из-за дополнительного отверждения изоциануратных групп и обладает плохими свойствами текучести. Поэтому он не подходит для вспенивания напрямую обсадной трубы с экономически предпочтительной низкой общей объемной плотностью.

Поэтому задачей данного изобретения является создание трубы в пенополиуретановой изоляции, причем в качестве порообразователя применяют, в частности, экологически чистые галогенированные олефины, и полученный пенополиуретан имеет низкую хрупкость.

Задачу согласно изобретению решают с помощью трубы в пенополиуретановой изоляции, полученной способом, при котором смешивают (a) изоцианат с (b) полиолами, (c) порообразователем, содержащим, по меньшей мере, одно алифатическое, галогенированное углеводородное соединение (c1), состоящее из 2 - 5 атомов углерода, по меньшей мере, с одним атомом водорода и, по меньшей мере, одним атомом фтора и/или хлора, причем соединение (c1) содержит, по меньшей мере, одну двойную связь углерод-углерод, (d) катализатором, содержащим N,N-диалкилбензиламин, при необходимости, (e) с удлинителем цепи и/или сшивающим агентом и, при необходимости, (f) со вспомогательными веществами и добавками, для получения реакционной смеси, реакционную смесь наносят на среднюю трубу и оставляют для отверждения пенополиуретана.

Предпочтительно трубы согласно изобретению получают при изготовлении (A) средней и обсадной трубы, причем средняя труба расположена внутри обсадной трубы и между средней и обсадной трубой образуется кольцевой зазор, (B) реакционную полиуретановую смесь согласно изобретению подают в кольцевой зазор и (C) полиуретановую реакционную смесь вспенивают в кольцевом зазоре для образования пенополиуретана и оставляют для отверждения. Заполнение кольцевого зазора между средней и обсадной трубой согласно изобретению реакционной полиуретановой смесью происходит, например, с помощью известной специалисту машины для дозирования полиуретана.

Средняя трубу, диаметр которой меньше, чем у обсадной трубы, расположена внутри обсадной трубы таким образом, что между средней и обсадной трубой образуется кольцевой зазор. Этот кольцевой зазор на этапе (B) согласно изобретению заполняют полиуретановой реакционной смесью.

Применяемая согласно изобретению средняя труба в общем означает стальную трубу с внешним диаметром, например, 1 - 120 см, предпочтительно 4 - 110 см. Длина средней трубы составляет, например, 1 - 24 м, предпочтительно 6 -

16 м. В предпочтительном варианте осуществления согласно изобретению способ в качестве обсадной трубы используют жечь, пригодную для фальцевания "намоткой".

В общем используемая согласно изобретению обсадная труба может содержать любой материал, который кажется подходящим специалисту, например, термопластичную пластмассу, предпочтительно полиэтилены.

Поэтому настоящее изобретение предпочтительно касается способа согласно изобретению, причем в качестве обсадной трубы применяют трубу на основе термопластичных пластмасс.

Обсадная трубу в общем имеет толщину 1 - 30 мм. Внутренний диаметр обсадной трубы в общем составляет 6 - 140 см, предпочтительно 10 - 120 см. Длина обсадной трубы составляет, например, 1 - 24 м, предпочтительно 6 - 16 м.

При необходимости, обсадная труба может состоять из нескольких слоев, которые во время процесса экструзии могут привести к получению обсадной трубы. Примером здесь является вставка многослойных пленок между пенополиуретаном и оболочкой трубы, при этом пленка содержит, по меньшей мере, один металлический слой для улучшения блокировки. Подходящие обсадные трубы этого типа описаны в EP-A-960 723. Этот дополнительный слой, при необходимости, предпочтительно наносят вместе с пленкой уже на этапе (А). Например, в качестве диффузионного барьера можно использовать согласно изобретению многослойные пленки с алюминием.

Согласно изобретению в общем подходят все термопластичные пластмассы, которые имеют соответствующие предпочтительные свойства для труб в изоляции. Примеры применяемых согласно изобретению термопластичных пластмасс выбраны из группы, состоящей из полиэтилена, полипропилена и их смесей, предпочтительно используют полиэтилен.

Для заполнения согласно этапу (В) способа согласно изобретению в общем можно использовать все известные специалисту устройства, например, имеющиеся в продаже измерительные приборы высокого или низкого давления, например, фирм Hennecke GmbH, Cannon Deutschland GmbH или Krauss Maffei Kunststofftechnik GmbH.

Двойную трубу из средней и обсадной трубы предпочтительно устанавливают согласно изобретению на наклонном пенопластовом столе, поэтому ее можно наклонять под углом $0^\circ - 20^\circ$, предпочтительно $0^\circ - 15^\circ$, особенно предпочтительно $0^\circ - 10^\circ$. Концы двойной трубы предпочтительно снабжены крышками, которые имеют вентиляционные отверстия. Согласно изобретению, заполнение полиуретановой системы на одном конце трубы можно осуществлять через колпачки, или в центре, или в любом месте между одним концом и центром, соответственно, через кольцевой зазор между средней и обсадную трубой, например, через отверстие. Поэтому настоящее изобретение предпочтительно касается способа согласно изобретению, причем заполнение полиуретановой системы согласно этапу (В) происходит на конце трубы или в её середине, или в любом месте между концом и серединой трубы.

В предпочтительном варианте осуществления способа согласно изобретению полиуретановую реакционную смесь подают на этапе (В) в центр двойной трубы из средней и обсадной трубы, которую получают на этапе (А). Таким образом, двойную трубу выравнивают на этапе (А), например, горизонтально.

Согласно изобретению под серединой трубы понимается диапазон, который составляет около 35 - 70%, предпочтительно 40 - 60%, особенно предпочтительно 45 - 55% длины обсадной трубы.

Жидкая реакционная смесь, то есть полиуретановая система согласно изобретению, во время и после заполнения течет вниз по зазору в жидкой форме до тех пор, пока не начнется реакция полимеризации с пенообразованием. С этого момента начинается последующее распределение за счет потока пены, медленно увеличивающей свою вязкость, пока материал не вступит в реакцию.

В качестве изоцианатов (а) применяют обычные алифатические, циклоалифатические и особенно предпочтительно ароматические ди- и/или полиизоцианаты. Предпочтительно используют дифенилметандиизоцианат (MDI) и, в частности, смеси дифенилметандиизоцианата и его высокоядерных гомологов (неочищенный MDI). Изоцианаты также могут быть модифицированы, например, при встраивании уретдионовых, карбаматных, изоциануратовых, карбодиимидных, аллофанатных и, в частности, уретановых групп.

Изоцианатный компонент (а) также можно использовать в виде преполимеров полиизоцианата. Эти преполимеры известны в современных технологиях. Получение происходит известным способом, при котором превращают ранее описанные полиизоцианаты (а), например, при температуре около 80 °С, с помощью соединений с реактивными по отношению к изоцианату атомами водорода, предпочтительно с помощью полиолов, в преполимеры полиизоцианата. Соотношение полиолов-полиизоцианата в общем выбирают таким образом, что содержание NCO преполимера составляет 8 - 25 мас.%, предпочтительно 10 - 22 мас.%, особенно предпочтительными 13 - 20 мас.%.

Согласно изобретению особенно предпочтительно в качестве изоцианатного компонента используют смеси из мономерного дифенилметандиизоцианата и его высокоядерных гомологов, так называемый MDI полимер. Такие изоцианаты имеются в продаже, например, фирмы BASF SE под торговым названием Lupranat® M20 и Lupranat® M50.

В предпочтительном варианте осуществления изоцианатный компонент (а) выбирают таким образом, что он имеет вязкость менее 800 мПа, предпочтительно 100 - 650, особенно предпочтительно 120 - 400, весьма предпочтительно 180 - 350 мПа согласно DIN 53019 при 20 °С.

В качестве полиолов (компонент (b)) в общем принимают во внимание соединения с, по меньшей мере, двумя реактивными по отношению к изоцианату группами, т.е., с, по меньшей мере, двумя активными атомами водорода с изоцианатными группами. Примерами этого являются соединения с ОН-группами, SH-группами и/или NH-группами, предпочтительно ОН-группами. В качестве полиолов (b) предпочтительно используют полиэстерол и/или полиэферол. Средняя функциональность полиэстерола и/или полиэферола в общем составляет 1,9 - 8, предпочтительно 2,4 - 7, особенно предпочтительно 2,6 - 6. При этом для расчета средней функциональности полиэферола исходят из функциональности молекул-стартеров. Полиолы (b) в общем имеют гидроксильное число больше 20 мг КОН/г, предпочтительно больше 30 мг КОН/г, особенно предпочтительно больше 40 мг КОН/г. Верхней границей гидроксильного числа является 700 мг КОН/г, предпочтительно 600 мг КОН/г, особенно предпочтительно 500 мг КОН/г и весьма предпочтительно 400 КОН/г. Вышеуказанное количество ОН относится ко всем полиолам (b), что не исключает того, что отдельные компоненты смеси

имеют более высокое или более низкое значение. При этом средняя молекулярная масса полиолов (b1) предпочтительно больше 400 г/моль.

Предпочтительно компонент (b) содержит полиэфирполиолы В) и С), которые можно изготавливать с помощью известных способов, например, с помощью анионной полимеризации с гидроксидами щелочных металлов, как например, гидроксид натрия или калия, или алкоголятами щелочных металлов, как например, метилат натрия или калия или изопропилат калия, в качестве катализаторов с использованием, по меньшей мере, одной молекулы стартера, которая содержит 2 - 8, предпочтительно 3 - 8 соединенных реактивных атома водорода, или с помощью катионной полимеризации с кислотами Льюиса, как антимонпентахлорид, борфторид-эфират и др., или отбеливающая глина, в качестве катализаторов из одного или нескольких алкиленоксидов с 2 - 4 атомами углерода в алкильном остатке.

Подходящими алкиленоксидами являются, например, тетрагидрофуран, 1,3-пропиленоксид, 1,2-или 2,3-бутиленоксид, стирилоксид и предпочтительно этиленоксид и 1,2-пропиленоксид. Алкиленоксиды можно применять отдельно, чередуя друг с другом или в смесях. В качестве молекулы стартера принимают во внимание, например, глицерин, триметилпропан (TMP), пентаэритрит, соединения сахара, как например, сахароза, сорбит, а также амины, как например, метиламин, этиламин, изопропиламин, бутил, бензил, анилин, толуидин, толуол (TDA), нафтил, этилендиамин (EDA), диэтилентриамин, 4,4''-метилендианилин, 1,3-пропан, 1,6-гександиамин, этаноламин, диэтанолламин, триэтанолламин и т.п.

Далее в качестве молекул-стартеров можно применять продукты конденсации из формальдегида, фенола и диэтанолламина или этаноламина, формальдегида, алкилфенолов и диэтанолламина или этаноламина, формальдегида, бисфенола А и диэтанолламина или этаноламина, формальдегида, анилина и диэтанолламина или этаноламина, формальдегида, крезолла и диэтанолламина или этаноламина, формальдегида, толуидина и диэтанолламина или этаноламина, а также формальдегида, толуоламина (TDA) и диэтанолламина или этаноламина и т.п.

Предпочтительно в качестве молекул-стартеров применяют глицерин, сахарозы, сорбит и TDA.

Согласно изобретению применяют, по меньшей мере, один порообразователь (с). Он содержит, по меньшей мере, одно алифатическое, галогенированное углеводородное соединоного атома фтора и/или хлора, причем соединение (с1) содержит, по меньшей мере, одну двойную связь углерод-углерод, Подходящие соединения (с1) содержат трифторпропены и тетрафторпропены, как (HFO-1234), пентафторпропены, как (HFO-1225), хлортрифторпропены, как (HFO-1233), хлордифторпропен и хлоротетрафторпропены, а также смесей одного или нескольких этих компонентов. Особенно предпочтительными являются тетрафторпропены, пентафторпропены и хлортрифторпропены, причем ненасыщенный, концевой атом углерода несет более одного заместителя хлора или фтора. Примерами являются 1,3,3,3-тетрафторпропен (HFO-1234ze); 1, 1,3,3-тетрафторпропен; 1,2,3,3,3-пентафторпропен (HFO-1225ye); 1, 1, 1-трифторпропен; 1,1, 1,3,3-пентафторпропен (HFO-1225zc); 1, 1,1,3,3,3-гексафторбут-2-ен, 1.1.2.3.3-пентафторпропен (HFO-1225yc); 1, 1, 1,2,3-пентафторпропен (HFO-1225yez); 1-хлор- 3.3.3-трифторпропен (HCFO-1233zd); 1,1,1,4,4,4-гексафторбут-2-ен или смеси одного или более этих компонентов.

Особенно предпочтительными соединениями (с1) являются гидроолефины, выбранные из группы, состоящей из транс-1-хлор-3,3,3-трифтор-пропена (HCFO-1233zd(E)), цис-1-хлор-3,3,3-трифторпропена (HCFO-1233zd(Z)), транс-1, 1,1,4,4,4-гексафторбут-2-ена (HFO-1336 zz(E)), цис-1,1, 1,4,4,4-гексафторбут-2-ена (HFO-1336 zz(Z)), транс-1,3,3,3-тетрафторпроп-1-ена (HFO-1234ze(E)), цис-1,3,3,3-тетрафторпроп-1-ена (HFO-1234ze(Z)) или смесей одного или более этих компонентов.

Порообразователи (с1) предпочтительно применяют количестве 1 - 30 мас.%, особенно предпочтительно 2 - 25 мас.% и более предпочтительно 3 - 20 мас.% из расчета на общую массу компонентов (b).

Наряду с порообразователями (с1) можно применять другие химические и/или физические порообразователи (с2). Химическими порообразователями (с2) являются соединения, которые реагируют с изоцианатными группами с отщеплением газов, в частности, диоксида углерода или диоксида углерода и монооксида углерода. Чаще всего речь идет о воде и/или муравьиной кислоте, предпочтительно воде.

Вместо или в комбинации с химическими порообразователями также можно применять так называемые физические порообразователи (с2). При этом речь идет об инертных по отношению к применяемым компонентам соединениях, которые чаще всего при комнатной температуре являются жидкими и испаряются при условиях уретановой реакции, за исключением порообразователя (с1). Предпочтительно температура кипения этих соединений составляет меньше 50°C. К физическим порообразователям (с2) также относят соединения, которые являются газообразными при комнатной температуре и вводятся в применяемые компоненты под давлением или растворяются в них, например, углекислый газ, низкокипящие алканы и фторалканы.

Порообразователи (с2) чаще всего выбирают из группы, содержащей воду, муравьиную кислоту, алканы и/или циклоалканы с, по меньшей мере, 4 атомами углерода, диалкиловые эфиры, сложные эфиры, кетоны, ацетали, фторалканы с 1 - 8 атомами углерода, и тетраалкилсиланы с 1 - 3 атомами углеродов в алкильной цепи, в частности, тетраметилсилан.

В особенно предпочтительном варианте осуществления наряду с порообразователями (с1) предпочтительно применяют только химические порообразователи (с2) и не применяют другие физические порообразователи (с2). Особенно предпочтительно в качестве порообразователя (с2) применяют воду, предпочтительно в количестве до 8 мас.%, особенно предпочтительно до 4 мас.% и более предпочтительно до 2,5 мас.%. При этом также можно не добавлять порообразователь (с2). Однако в этом случае применяемые компоненты обычно содержат небольшое количество воды из-за их гигроскопичности.

Применяемые катализаторы (d) содержат N,N-диалкилбензиламин, причем в качестве алкильных групп предпочтительно содержатся алкильные группы с 1 - 6 атомами углерода, особенно предпочтительно метиловые и/или этиловые группы. Особенно предпочтительно в качестве N,N-диалкилбензиламина применяют N,N-диметилбензиламин (№ CAS 103-83-3). При этом количество N,N-диалкилбензиламина предпочтительно составляет 0,05 - 3 мас.%, особенно предпочтительно 0,1 - 2 мас.%, весьма предпочтительно 0,2 - 1 мас.% соответственно из расчета на общую массу компонентов (b), (d) и, при необходимости, (e).

Кроме N,N-диалкилбензиламина катализаторы (d) предпочтительно содержат другие соединения, которые очень ускоряют реакцию реактивных атомов водорода, особенно гидроксильных групп, содержащих соединения компонентов (b) с полиизоцианатами (a).

Целесообразно использовать основные полиуретановые катализаторы, например, третичные амины, такие как триэтиламин, трибутиламин, диметилбензиламин, дициклогексилметиламин, ди-метилциклогексиламин, N,N,N',N'-тетраметилдиаминодиэтиловый эфир, бис-(диметиламинопропил)мочевина, N-метил- или N-этилморфолин, N-циклогексилморфолин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N,N,N-тетраметилбутандиамин, N,N,N,N-тетраметилгександиамин-1,6, петнаметилдиэтилентриамин, бис(2-диметиламиноэтил)эфир, диметилпиперазин, N-диметил-аминоэтилпиперидин, 1,2-диметилимидазол, 1-азабицикло-(2,2,0)-октан, 1,4-диазабицикло-(2,2,2)-октан(Dabco) и алканоламиносоединения, такие как триэтанолламин, триизопропанолламин, N-метил- и N-этилдиэтанолламин, диметиламиноэтанол, 2-(N,N-диметиламиноэтокси)-этанол, N,N',N''-трис-(диалкиламиноалкил)гексагидротриазин, например, N,N',N''-трис-(диметиламинопропил)-s-гексагидротриазин, и триэтилендиамин. Далее в качестве катализаторов принимают во внимание: амидины, такие как 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин, тетраалкиламмонийгидроксид, как тетраметилметиламмонийгидроксид, гидроксиды щелочных металлов, как гидроксид натрия, и алкоголяты щелочных металлов, как метилат натрия и изопропилат калия, карбоксилаты щелочных металлов, а также соли щелочных металлов с жирными кислотами с длиной цепи 10 - 20 C-атомов и, при необходимости, боковыми ОН-группами.

Предпочтительно кроме N,N-диалкилбензиламина используют, по меньшей мере, щелочной полиуретановый катализатор, предпочтительно из группы третичных аминов. Особенно предпочтительно применяют диметилциклогексиламин, триэтиламин, тетраметилгександиамин, N,N',N''-трис-(диалкиламинопропил)-гексагидротриазины или 1,4-диазабицикло-(2,2,2)-октан. Особенно предпочтительно катализатор содержит диметилциклогексиламин. Кроме того, катализатор (d) может дополнительно содержать, по крайней мере, один катализатор из группы катализаторов тримеризации, предпочтительно соли ионов

амония или щелочных металлов, особенно предпочтительно карбоксилаты аммония или щелочных металлов.

Предпочтительно используют 0,001 - 10 мас. ч., особенно предпочтительно 0,01 - 7 мас. ч., более предпочтительно 0,1 - 5 мас. ч. катализатора или комбинации катализаторов от общего веса компонентов (b), (d) и, если таковые имеются, (e). При этом количество катализатора предпочтительно выбирают таким образом, что время отверждения пенопласта составляет 80 - 500 сек, особенно предпочтительно 100 - 400 и более предпочтительно 120 - 300 сек. Это время отверждение относится к температуре компонентов 25°C и смешанному давлению 150 бар.

В качестве удлинителей цепи и/или средств, образующих поперечные связи (e), например, для модификации механических свойств, например, твердости, можно использовать диолы и/или триолы, а также аминспирты с молекулярной массой менее 280 г/моль, предпочтительно 62 - 250 мг КОН/г, более предпочтительно 62 - 200 мг КОН/г, еще более предпочтительно 62 - 150 г/моль и весьма предпочтительно 60 - 130 г/моль. При этом удлинители цепей являются дифункциональными, средства, образующие поперечные связи, имеют функциональность 3 и более. Например, принимают во внимание алифатические, циклоалифатические и/или арилифатические диолы с 2-8, предпочтительно 2 - 6 атомами углерода, как например, этиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, о-, м-, р-дигидроксициклогексан, бис-(2-гидрокси-этил)-гидрохинон. Также принимают во внимание алифатические и циклоалифатические триолы, такие как глицерин, триметилпропан и 1,2,4- и 1,3,5-тригидроксициклогексан, а также N, N, IS, N'-тетракис (2-гидроксипропил) этилендиамины (Quadrol®).

Если для получения пенополиуретана согласно изобретению используют удлинители цепи, средства, образующие поперечные связи, или их смеси, то их целесообразно применять в количестве 0 - 15 мас.%, предпочтительно 0 - 5 мас.% из расчета на общую массу компонентов (b), (d) и (e). Предпочтительно эти компоненты содержат менее 2 мас.% и особенно предпочтительно менее 1 мас.% и наиболее предпочтительно не содержат удлинители цепи и/или средства, образующие поперечные связи (e).

Для получения согласно изобретению реакционной смеси можно, при необходимости, также применять вспомогательные вещества и добавки (f). Под вспомогательными веществами и добавками (f) следует понимать известные и обычные в современных технологиях вспомогательные вещества и добавки. Должны быть названы, например, ПАВы, стабилизаторы пены, регуляторы пористости, наполнители, неорганические и органические тиксотропные средства, красители, пигменты, огнезащитные средства, антистатики, противогидролизные средства и/или фунгистатически и бактериостатически действующие вещества.

Особенно предпочтительно настоящее изобретение касается способа согласно изобретению, причем в качестве вспомогательных веществ и добавок (f) применяют 1 - 25 мас.% огнезащитных средств, из расчета на общую массу компонентов (b), (d), (e) и (f).

Неорганические тиксотропные средства содержат силикаты органического слоя, гидрофобные или гидрофильные кремниевые кислоты, органические тиксотропные средства, содержащие полиэстер, толуилендиамид (TDA) и его производные, жидкие тиксотропные средства на основе уретанов мочевины, например, изофорондиамин (№ CAS 2855-13-2), 2,2'-диметил-4,4'-метиленбис(циклогексиламин) (№ CAS 6864-37-5), диэтилтолуолдиамин (№ CAS 68479-98-1), триэтиленгликольдиамин и полиоксипропилендиамин (№ CAS 9046-10-0). Такие тиксотропы названы, например, в EP 2874808.

Для получения полиуретанового жесткого пенопласта компоненты (a) - (d) и, если присутствуют (e) и (f), смешивают с реакционной смесью. Предпочтительно при этом можно работать в двухкомпонентном способе, при котором компоненты (b), (c), (d) и, при необходимости, (e) и (f) смешивают в полиольный компонент, а затем смешивают с полиизоцианатом (a). Этот двухкомпонентный способ на практике оказался наиболее предпочтительным. Также альтернативно при получении реакционной смеси можно добавлять порообразователь (c) полностью или только частично. При этом в рамках данного изобретения под реакционной смесью можно понимать смесь изоцианата (a) и реактивных по отношению к изоцианату соединений (b) при превращении реакции менее 90% относительно изоцианата.

При этом предпочтительно используемые вещества (b), (d) и, если таковые имеются, (e) и (f), а также химические пропелленты (c2) выбирают таким образом, чтобы смесь, состоящая из этих компонентов, имела вязкость в общем 200 - 10000 МПа, предпочтительно 500 - 9500 МПа, особенно предпочтительно 1000 - 9000 МПа, более предпочтительно 2500 - 8500 МПа, более предпочтительно 3100 - 8000 МПа, более предпочтительно 2500 - 8500 МПа, более предпочтительно 3100 - 8000 МПа МПа, измеренную, соответственно, согласно DIN 53019 при 20 °С.

В способе согласно изобретению превращают полиизоцианаты (a) и полиольные компоненты, содержащие компоненты: (b), (c), (d), (e) и, при необходимости, (f) в таких количествах, что изоцианатный индекс составляет 90 - 180, предпочтительно 95 - 180, особенно предпочтительно 100 - 180, более предпочтительно 100 - 175 и весьма предпочтительно 105 - 160. Изоцианатный индекс является молярным соотношением изоцианатных групп к группам, реактивным с группами изоцианата, умноженным на 100. Таким образом пенополиуретан согласно изобретению также содержит модифицированный пенополиуретан с изоциануратными группами.

В предпочтительном варианте осуществления компоненты (a) и (b) полиуретановой системы выбирают таким образом, что полученный пенопласт имеет предел прочности при сжатии (при объемной плотности 60 кг/м³) больше 0,2 N/мм², предпочтительно больше 0,25 N/мм², особенно предпочтительно больше 0,3 N/мм², соответственно согласно DIN 53421.

В общем в способе согласно изобретению общая насыпная объемная плотность составляет 20 - 200 кг/м³, предпочтительно 25 - 80 кг/м³, особенно предпочтительно 30 - 70 кг/м³, более предпочтительно 30 - 65 кг/м³ и наиболее предпочтительно 35 - 60 кг/м³. Под общей насыпной объемной плотностью в общем понимают общее количество заполненного жидкого полиуретанового материала относительно общего объема вспененного кольцевого зазора.

Способ согласно изобретению можно в общем осуществлять с помощью любого уплотнения, которое кажется подходящим специалисту. Под уплотнением понимают коэффициент общей плотности наполнения зазора трубы, разделенный на плотность вспененного сырья, определяемую на неуплотненных пенистых изделиях.

Предпочтительно настоящее изобретение касается способа согласно изобретению, причем превращение осуществляют при уплотнении меньше 4,0, предпочтительно меньше 3,5, особенно предпочтительно меньше 3,0 и весьма предпочтительно меньше 2,5.

Пенообразование и отверждени согласно изобретениое происходит в общем при температуре компонентов 18 - 40 °С, предпочтительно 18 - 35 °С, особенно предпочтительно 22 - 30 °С. Вспенивание и отверждение, как правило, осуществляют согласно изобретению при температуре поверхности 15 - 50 °С, предпочтительно 20 - 50 °С, особенно предпочтительно 25 - 45 °С.

Изолирующий слой в общем имеет толщину 1 - 20 см, предпочтительно 3 - 20 см, особенно предпочтительно 5 - 20 см. В другой предпочтительной форме изолирующий слой, содержащий пенополиуретан имеет теплопроводность менее 27 Вт/мК, предпочтительно менее 26 Вт/мК, особенно предпочтительно менее 25 Вт/мК, весьма предпочтительно менее 24 Вт/мК, более предпочтительно менее 23 Вт/мК, соответственно согласно EN ISO 8497 (при средней температуре 50 °С).

Способ согласно изобретению также может содержать и другие этапы. Например, полученную трубу в изоляции можно обрабатывать, например, обрезать трубу, полученную при непрерывном производстве, и таким образом делить бесконечную трубу в изоляции на желаемые длины, например, длиной 6, 12 или 16 м.

В особенно предпочтительном варианте осуществления согласно изобретению полученная труба в изоляции означает соединяющую обсадную трубу в изоляции для подземных систем централизованного теплоснабжения или централизованного холодоснабжения, которые указаны в пунктах заявки DIN EN 253:2015-12.

Трубы в пенополиуретановой изоляции согласно изобретению обладают чрезвычайно низкой теплопроводностью при выдающихся механических свойствах, в частности, при низкой хрупкости, даже на концах труб.

Далее изобретение подробно поясняется на основании примеров.

Примеры

Следующая Таблица 1 показывает детали изоляционной системы труб для непрерывной работы:

Таблица 1

Вещество	Вид	Гидроксильное число [мг КОН/г]	Массовая доля мас.-части
Полиэфир, иницированный сахарозой		403	17.6
Полиэфир, иницированный TDA		390	30.0
Полиэфир, иницированный сорбитом		490	12.0
Полиэфир, имеющий функциональность 2		210	30.0
Полиэфир, иницированный глицеролом		805	5.0
Вода		-	2.4
Силиконовый стабилизатор Niax Silicone L-6900		40	3.0
Транс-1-хлор-3,3,3-трифтор-пропен			22

В качестве изоцианата используют PMDI (Lupranat ® M 20S: содержание NCO: 31,5 %, функциональность: 2,7). Полиольный компонент смешивают с изоцианатом в массовом соотношении 100 к 150 с помощью ручного миксера при температуре компонентов соответственно 20 °С.

Индекс этого пенистого слоя составляет 152.

При этом использовали различные комбинации катализаторов пенополиуретана. Комбинации катализаторов представлены в Таблице 2, все данные указаны в массовых частях.

Таблица 2

	Ссыл. прим.	Прим. 1	Прим. 2	Прим. 3
N,N -диметилциклогексиламин	0.3	0.3	0.3	0.3
Dabco TMR-31	0.4	0	0	0.4
Ацетат калия w = 50%	0	0	0.2	0
N,N -диметилбензаламин	0	0.4	0.4	0.4
S-триазин	0.2	0.2	0	0.2
Время начала [с]	32	29	37	
Время отверждения [с]	180	170	190	
Время подъема пены [с]	290	260	300	
Хрупкость	6	1	1	1

Примеры 1 - 3 показывают улучшенную хрупкость по сравнению с Ссылочным примером без N,N-диметилбензаламина при аналогичных скоростях отверждения.

Хрупкость полиуретанового жесткого пенопласта определяли субъективно сразу после вспенивания путем нажатия на пену (субъективное восприятие хрупкости) и оценивали в соответствии с системой оценивания 1 - 6. 1 означает, что пена нехрупкая, 6 означает, что пена имеет высокую хрупкость.

Трубы также вспенивали пенопластами согласно Ссылочному примеру и Примеру 3. Хрупкость была оценена при снятии торцевой крышки и не отличалась от свободно вспененных образцов.

Уточненная формула изобретения

1. Способ изготовления трубы в пенополиуретановой изоляции, при котором смешивают

- (a) изоцианат,
- (b) полиол,
- (c) порообразователь, содержащий, по меньшей мере, одно алифатическое, галогенированное углеводородное соединение (с1), состоящее из 2 - 5 атомов углерода, по меньшей мере, одного атома водорода и, по меньшей мере, одного атома фтора и/или хлора, причем соединение (с1) содержит, по меньшей мере, одну двойную связь углерод-углерод,
- (d) катализатор, содержащий N,N-диалкилбензиламин,
- (e) при необходимости, удлинитель цепи и/или сшивающий агент и
- (f) при необходимости, вспомогательные вещества и добавки

для получения реакционной смеси, причем индекс изоцианата составляет 90 - 180, реакционную смесь наносят на среднюю трубу и оставляют для отверждения пенополиуретана.

2. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что порообразователь (с1) выбирают из группы, состоящей из трифторпропенов и тетрафторпропенов, как (HFO-1234), пентафторпропенов, как (HFO-1225), хлортрифторпропенов, как (HFO-1233), хлордифторпропенов и хлортetraфторпропенов, а также смесей одного или более этих компонентов, особенно предпочтительно тетрафторпропенов, пентафторпропенов и хлортрифторпропенов, причем ненасыщенный, концевой атом углерода несет более одного заместителя хлора или фтора, примерами являются 1,3,3,3-тетрафторпропен (HFO-1234ze); 1,1,3,3-тетрафторпропен; 1,2,3,3,3-пентафторпропен (HFO-1225ye); 1,1,1-трифторпропен; 1,1,1,3,3-пентафторпропен (HFO-1225zc); 1,1,1,3,3,3-гексафторбут-2-ен, 1,1,2,3,3-пентафторпропен (HFO-1225yc); 1,1,1,2,3-пентафторпропен (HFO-1225yez); 1-хлор-3,3,3-трифторпропен (HCFO-1233zd); 1,1,1,4,4,4-гексафторбут-2-ен или смеси двух или более указанных компонентов.

3. Способ по п. 1, **отличающийся тем**, что порообразователь (с1) выбирают из группы, состоящей из транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропена (HCFO-

1233zd(E)), цис-1-хлор-3,3,3-трифторпропена (HCFO-1233zd(Z)), транс-1,1,1,4,4,4-гексафторбут-2-ена (HFO-1336mzz(E)), цис-1,1,1,4,4,4-гексафторбут-2-ена (HFO-1336mzz(Z)), транс-1,3,3,3-тетрафторпроп-1-ена (HFO-1234ze(E)), цис-1,3,3,3-тетрафторпроп-1-ена (HFO-1234ze(Z)) или смесей двух или более указанных компонентов.

4. Способ по одному из пп. 1 - 3, **отличающийся тем**, что плотность изоляции трубы составляет 30 - 200 кг/м³.

5. Способ по одному из пп. 1 - 4, **отличающийся тем**, что количество порообразователя (с1), из расчета на общую массу компонентов (b) и (d), составляет 10 - 30 мас. %.

6. Способ по одному из пп. 1 - 5, **отличающийся тем**, что количество N,N-диалкилбензиламина, из расчета на общую массу полиолов (b) и катализатора (e), составляет 0,05 - 3 мас. %.

7. Способ по одному из пп. 1 - 6, **отличающийся тем**, что в качестве N,N-диалкилбензиламина используют N,N-диметилбензиламин.

8. Способ по одному из пп. 1 - 7, **отличающийся тем**, что изготовление трубы в изоляции осуществляют при изоцианатном индексе 105 - 160.

9. Способ по одному из пп. 1 - 8, **отличающийся тем**, что осуществляют изготовление трубы в изоляции, при котором:

- (A) изготавливают среднюю трубу и обсадную трубу, причем средняя труба расположена внутри обсадной трубы, и между средней и обсадной трубой образуется кольцевой зазор,
- (B) реакционную полиуретановую смесь способа по п. 1 подают в кольцевой зазор, и
- (C) реакционную полиуретановую смесь оставляют в кольцевом зазоре для вспенивания в пенополиуретан и отверждения.

10. Труба в пенополиуретановой изоляции, которая может быть получена способом по пп. 1 - 9.

11. Применение трубы в пенополиуретановой изоляции по п. 10 в качестве соединяющей обсадной трубы в изоляции для подземных сетей централизованного теплоснабжения или централизованного холодоснабжения.