

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **046942**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- |   |   |
|---|---|
| <p>(45) Дата публикации и выдачи патента<br/><b>2024.05.15</b></p> <p>(21) Номер заявки<br/><b>202290218</b></p> <p>(22) Дата подачи заявки<br/><b>2017.07.11</b></p> | <p>(51) Int. Cl. <i>B32B 1/08</i> (2006.01)<br/><i>B32B 5/18</i> (2006.01)<br/><i>B32B 5/20</i> (2006.01)<br/><i>B32B 15/04</i> (2006.01)<br/><i>B32B 27/06</i> (2006.01)<br/><i>B32B 27/08</i> (2006.01)<br/><i>B32B 27/30</i> (2006.01)<br/><i>F16L 59/14</i> (2006.01)<br/><i>F16L 59/02</i> (2006.01)</p> |
|---|---|

---

(54) **ТЕПЛОИЗОЛИРОВАННЫЕ ВНУТРЕННИЕ ТРУБЫ С ЗАПОЛНЯЮЩИМ ЯЧЕЙКИ ГАЗОМ, СОДЕРЖАЩИМ ГИДРОФТОРОЛЕФИНЫ**

---

- |   |   |
|---|---|
| <p>(31) <b>00937/16</b></p> <p>(32) <b>2016.07.20</b></p> <p>(33) <b>СН</b></p> <p>(43) <b>2022.05.31</b></p> <p>(62) <b>201990079; 2017.07.11</b></p> <p>(71)(73) Заявитель и патентовладелец:<br/><b>БРУГГ РОР АГ ХОЛДИНГ (СН)</b></p> <p>(72) Изобретатель:<br/><b>Кресс Юрген, Дамбови Кристиан (СН)</b></p> <p>(74) Представитель:<br/><b>Фелицына С.Б. (RU)</b></p> | <p>(56) WO-A1-2015042300<br/>EP-A1-2340929<br/>EP-A1-0897788<br/>DE-A1-102010015462</p> |
|---|---|

- 
- (57) Изобретение относится к теплоизолированной трубе (1) трубопровода, выбранной из группы трубных систем с пластмассовой наружной оболочкой (KMR), содержащей, по меньшей мере, одну внутреннюю трубу (4), по меньшей мере, одну расположенную вокруг внутренней трубы теплоизоляцию (3) и, по меньшей мере, одну расположенную вокруг теплоизоляции наружную оболочку (2), отличающейся тем, что внутренняя труба (4) является жёсткой и прямолинейной секцией трубы, и наружная оболочка (2) является жёсткой и прямолинейной секцией трубы, и указанная теплоизоляция (3) содержит пенопласт, выбранный из группы, содержащей полиуретаны (PU), при этом заполняющий ячейки газ указанного пенопласта содержит 50-100 об.% гидрофторолефинов, при этом указанный гидрофторолефин выбран из группы, содержащей транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (R1233zd) и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (R1336mzz). Также изобретение относится к способу изготовления теплоизолированной трубы трубопровода в соответствии с изобретением, отличающемуся тем, что теплоизоляцию (3) получают вспениванием полимерной композиции, содержащей компоненты для образования пенопласта, выбранного из группы, содержащей полиуретаны (PU), и гидрофторолефин в качестве вспенивающего средства. Кроме того, изобретение относится к применению гидрофторолефинов в качестве заполняющего ячейки газа в пенопластовой изоляции теплоизолированных жестких трубных систем (KMR), при этом указанный заполняющий ячейки газ содержит 30-100 об.% гидрофторолефинов, при этом указанный гидрофторолефин выбран из группы, содержащей транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (R1233zd) и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (R1336mzz).

**B1****046942****046942****B1**

Изобретение относится к трубным системам с теплоизоляцией, в частности, к теплоизолированным внутренним трубам, а также к теплоизолированным защитным устройствам или муфтам для соединения труб трубопровода с улучшенной теплоизоляцией. Также изобретение относится к способам изготовления таких устройств и к применению вспененных полимеров, содержащих гидрофторолефины (НФО) в подобных устройствах и для их изготовления. Наконец изобретение относится к применению гидрофторолефинов в качестве заполняющего ячейки газа в теплоизоляции.

Трубные системы с теплоизоляцией, также известные как предварительно изолированные трубные системы или теплоизолированные трубные системы, сами по себе известны и положительно себя зарекомендовали. Такие трубные системы содержат гибкие или жёсткие внутренние трубы, окруженные теплоизоляцией, которая, в свою очередь, окружена оболочкой, или при необходимости муфты и/или защитные устройства. В зависимости от конструкции такие предварительно изолированные трубные системы называются трубной системой с пластиковой внутренней трубой (PMR) или трубной системой с пластиковой оболочкой (KMR). В первом случае используемые внутренние трубы обладают некоторой гибкостью, за счёт которой весь комплекс может наматываться на барабаны с определённым усилием. Поэтому говорят о гибких трубных системах. Во втором случае используемые внутренние трубы гибкими не являются, поэтому говорят применительно ко всему комплексу о жёстких трубных системах. Соответственно известны теплоизолированные внутренние трубы или трубы трубопровода с одним или несколькими теплоизоляционными слоями, а также их изготовление. Так из EP 0897788 и EP 2213440 известны способы непрерывного изготовления теплоизолированных внутренних труб. Из EP 2248648 известен способ изготовления отдельных жёстких секций труб.

У таких трубных систем в пенопласте (например, полиуретане), используемом в качестве теплоизоляции, с течением времени изменяется состав заполняющих ячейки газов. Это происходит вследствие диффузии азота и кислорода из окружающей среды внутрь пенопласта и вследствие диффузии первоначально находившихся в пенопласте вспенивающих или заполняющих ячейки газов, в частности, диоксида углерода и других вспенивающих средств, из пенопласта. Газы воздуха обладают заметно большей теплопроводностью по сравнению с первоначально содержащимся диоксидом углерода и другими обычно используемыми вспенивающими средствами.

С целью минимизации таких диффузионных процессов предложено встраивать так называемые барьерные слои в наружную оболочку.

В качестве барьерных слоев могут использоваться металлические слои. При использовании металлических слоев полностью прекращается не только газовый обмен, что является желательным, но также полностью предотвращается диффузия водяного пара. Это вызывает проблему, в частности, при использовании внутренних труб из пластика, поскольку по ним в качестве среды обычно протекает вода, вследствие чего через их стенки постоянно, даже если в незначительном количестве, мигрирует водяной пар. Этому водяному пару требуется возможностью проникнуть наружу или же прийти в равновесие с окружающей средой, так как в противном случае с течением времени вода будет накапливаться в теплоизоляции теплоизолированной трубы трубопровода, из-за чего теплопроводность заметно возрастёт и создастся опасность того, что тепловая изоляция со временем получит повреждение.

В качестве барьерных слоев могут использоваться слои из одного или нескольких полимерных материалов. Так в EP 1355103 описаны теплоизолированные трубы трубопровода, содержащие барьерный слой из сополимера этилена и винилового спирта (EVOH), полиамида (PA) или поливинилидендихлорида (PVDC). Кроме того, в EP 2340929 описана пластиковая внутренняя труба, наружная оболочка которой выполнена в виде многослойной трубы, внутри которой находится барьерный слой от проникновения газа (барьер). Раскрытые в этих источниках трубы трудно изготавливаемы и/или обладают недостаточной изоляционной способностью. Из CN 710709 (доопубликовано) и WO 2004/003423 известны трубы трубопровода с теплоизоляцией и полимерным барьерным слоем; эти полимеры содержат поликетоны или EVOH.

Для соединения теплоизолированных труб используют фасонные и соединительные элементы. В частности, в качестве фасонных элементов используются защитные оболочки, описанные в WO 2008/019791. Или в качестве соединительных элементов используются муфты, в частности, для соединения жёстких труб. При использовании таких фасонных и соединительных элементов также возникают упомянутые проблемы.

Задачей изобретения является создание теплоизолированной трубы трубопровода, а также фасонных и соединительных элементов, свободных от указанных недостатков.

Описанные выше задачи решаются в соответствии с независимыми пунктами формулы изобретения. В зависимых пунктах приведены оптимальные варианты осуществления. Другие оптимальные варианты осуществления представлены в описании и на фигурах. Приведённые в связи с настоящим изобретением общие, предпочтительные и особо предпочтительные варианты осуществления, сферы и пр. могут произвольно комбинироваться между собой. Также отдельные дефиниции, варианты осуществления и пр. могут не использоваться или не являться релевантными.

Ниже подробно описывается настоящее изобретение. Само собой разумеется, что разные раскрытые и описанные ниже варианты осуществления, преимущества и сферы могут произвольно комбиниро-

ваться между собой. Кроме того, в зависимости от варианта осуществления, могут не применяться отдельные дефиниции, преимущества и сферы. Кроме того, выражение "содержащий" охватывает "включающий" и "состоящий из".

Приводимые в описании данного изобретения понятия используются в общеупотребительном, понятном специалисту смысле. Если из непосредственного контекста не следует иное значение, то последующие понятия имеют, в частности, приведённое (приведённые) здесь значение/дефиниции.

Ниже настоящее изобретение дополнительно поясняется фигурами; наряду с приведённым ниже описанием на этих фигурах показаны дополнительные варианты осуществления изобретения.

Фиг. 1 - схематическое изображение конструкции выполненной согласно изобретению трубы (1) трубопровода в поперечном сечении. При этом наружная оболочка (2) обращена наружной стороной (6) в сторону окружающей среды, а внутренней стороной (5) - к теплоизоляции; (3) обозначает теплоизоляцию с указанным заполняющим ячейки газом; (4) - внутренняя труба;

фиг. 2 - схематическое изображение конструкции наружной оболочки (2) согласно предпочтительному варианту осуществления. При этом (7) означает наружный полимерный слой (в частности, термопласт); (8) - наружный адгезионный слой; (9) - барьерный слой; (10) - внутренний адгезионный слой и (11) - внутренний полимерный слой (в частности, термопласт);

фиг. 3 - графическое изображение зависимости показателя теплопроводности (по оси абсцисс в единицах мВт/(м·К)) выполненного из полиуретана после замера при 50°C в зависимости от состава заполняющего ячейки газа (по оси ординат в единицах объёмного процента). Квадратами показан циклопентан, кружочками - CO<sub>2</sub>, треугольниками - гидрофторолефины;

фиг. 4 - графическое изображение среднего размера ячейки (по оси абсцисс в единице мкм) вспененного полиуретана в зависимости от состава заполняющего ячейки газа (по оси ординат в единицах объёмного процента). Квадратами показаны циклопентан, кружочками - CO<sub>2</sub>, треугольниками - гидрофторолефины;

фиг. 5 - графическое изображение вязкости (по оси абсцисс в единицах: мПа·с) многоатомного спирта при разных содержаниях (по оси ординат в единицах: мас.%) циклопентана или гидрофторолефина 1233zd. Квадратами показан циклопентан, треугольниками - гидрофторолефины.

Следовательно, согласно первому аспекту изобретение относится к трубной системе, содержащей теплоизоляцию (называемой также предварительно изолированной трубной системой или теплоизолированной трубной системой), в которой упомянутая теплоизоляция содержит пенопласт, заполняющий ячейки газ которого содержит гидрофторолефин. Такие трубные системы, но без указанного заполняющего ячейки газа, сами по себе известны и содержат теплоизолированные трубы трубопровода, муфты и защитные устройства для соединения таких труб трубопровода.

Согласно первому варианту осуществления изобретение относится к теплоизолированной трубе (1) трубопровода, выбранной из группы трубных систем с пластмассовой наружной оболочкой (KMR), содержащей по меньшей мере одну внутреннюю трубу (4), по меньшей мере одну расположенную вокруг внутренней трубы теплоизоляцию (3) и по меньшей мере одну расположенную вокруг теплоизоляции наружную оболочку (2), отличающейся тем, что внутренняя труба (4) является жёсткой и прямолинейной секцией трубы, и наружная оболочка (2) является жёсткой и прямолинейной секцией трубы, и указанная теплоизоляция (3) содержит пенопласт, выбранный из группы, содержащей полиуретаны (PU), при этом заполняющий ячейки газ указанного пенопласта содержит 50-100 об.% гидрофторолефинов, при этом указанный гидрофторолефин выбран из группы, содержащей транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (R1233zd) и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (R1336mzz).

Ниже подробнее поясняется данный аспект изобретения.

Теплоизоляция (3): она частично или полностью, предпочтительно полностью, охватывает внутреннюю трубу. В качестве теплоизоляции пригодны, в частности, вспененные пластмассы (пенопласты), в ячейках которых содержится заполняющий ячейки газ. Теплоизоляция может быть однородной по своему поперечному сечению или состоять из нескольких слоев. Обычно в трубах трубопровода используется однородная теплоизоляция.

Заполняющие ячейки газы: заполняющими ячейки газами называются газы, присутствующие в теплоизоляции. Они являются следствием изготовления и состоят из химических и физических вспенивающих средств или продуктов их реакции. Обычно такие заполняющие ячейки газы добавляются в процессе вспенивания или же они образуются в процессе вспенивания.

Согласно настоящему изобретению газ, заполняющий ячейки пенопласта теплоизоляции, отличается тем, что он содержит гидрофторолефин (HFO). Заполняющий ячейки газ может состоять только из одного или нескольких гидрофторолефинов и при необходимости дополнительно содержать другие компоненты. Предпочтительно заполняющий ячейки газ содержит гидрофторолефины в количестве от 10 до 100 об.%, предпочтительно от 20 до 100 об.%, более предпочтительно от 30 до 100 об.%, особо предпочтительно от 40 до 100 об.%, совершенно особо предпочтительно от 50 до 100 об.%. Соответственно в заполняющем ячейки газе могут содержаться и другие компоненты.

Согласно варианту осуществления заполняющий ячейки газ содержит в себе от 0 до 50 об.%, пред-

почтительно от 0 до 45 об.%, более предпочтительно от 0 до 40 об.%, особо предпочтительно от 0 до 35 об.%, (цикло)-алканов. Предпочтительно соотношение между гидрофторолефинами и (цикло)-алканами составляет по меньшей мере 2,5:1, предпочтительно по меньшей мере 3:1.

Согласно другому варианту осуществления заполняющий ячейки газ дополнительно или в качестве альтернативы содержит до 50 об.%, предпочтительно от 0 до 40 об.%, особо предпочтительно от 0 до 30 об.%, CO<sub>2</sub>.

Согласно другому варианту осуществления заполняющий ячейки газ дополнительно или в качестве альтернативы содержит до 5 об.% азота (N<sub>2</sub>) и/или кислорода (O<sub>2</sub>). Эти дополнительные компоненты могут добавляться в вспенивающее средство, например, в указанные (цикло)-алканы; они могут образовываться во время изготовления пенопласта, как, например, CO<sub>2</sub>; они могут проникать в пенопласт в процессе изготовления, как, например, воздух, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Неожиданно было установлено, что уже при столь незначительном содержании гидрофторолефинов как, например, 10 об.%, в заполняющем ячейки газе свойства трубных систем, в частности, теплоизолированных труб трубопровода, улучшаются по целому ряду признаков. Особенно было найдено, что описанные здесь трубы трубопровода обладают неожиданно улучшенными изоляционными свойствами. Не желая быть связанными теорией, можно сказать, что улучшенные изоляционные свойства обусловлены не только материальными свойствами гидрофторолефинов (теплопроводностью), но также улучшенным вспениванием за счёт изменившейся вязкости.

В случае использования полиуретановых (PU) пенопластов и пенопластов из полиизоциануратов (PIR) добавка гидрофторолефинов приводит к образованию одного из двух компонентов (изоцианата или многоатомного спирта) или же во время непосредственного смешивания в смесительной головке происходит заметное снижение вязкости. Не желая быть связанным теорией, следует отметить, что при пониженной вязкости улучшается перемешивание обоих указанных компонентов и в результате это содействует образованию относительно малых ячеек.

Для снижения вязкости при обеспечении аналогичного порядка величин с использованием циклопентана в качестве вспенивающего средства в качестве альтернативы можно было бы повысить его содержание, например, в 1,86 раза. Это был бы тот коэффициент, на который различаются молекулярные массы гидрофторолефина 1233zd (130,5 г/моль) и циклопентана (70,2 г/моль), однако это повлекло бы за собой некоторые отрицательные последствия:

а) во-первых, в процессе вспенивания увеличилось бы вдвое количество вспенивающих газов, что привело бы к неконтролируемым изменениям в структуре пенопласта. Существующие полиуретановые пенопласты и производственное оборудование оптимизированы в расчёте на малые количества циклопентана, и значительные количественные изменения расширяющегося вспенивающего средства имели бы своим следствием необходимость новых обширных разработок;

б) циклопентан действует как пластификатор в отношении полиуретанового пенопласта. Увеличение количества циклопентана в 1,86 раза ведёт к заметному размягчению пенопласта. А это не желательно, поскольку пенопласт выполняет несущую функцию, т.е. является необходимым для обеспечения механической прочности всего комплекса. Кроме того, это не желательно, поскольку возрастающая мягкость пенопласта в процессе изготовления приводит к тому, что весь трубный комплекс во всё большей степени отходит от идеально круглой геометрии сечения. Таким образом, было установлено, что полная или частичная замена циклопентана гидрофторолефинами улучшает механические свойства пенопласта. Обычно циклопентан добавляется в исходный материал для снижения его вязкости; однако максимальное количество ограничивается с учётом того, что произведённый пенопласт должен обладать достаточной механической прочностью. В результате замены циклопентана гидрофторолефинами возможно достижение этих противоречивых целей. Использование сопоставимого количества гидрофторолефина позволяет получить исходные материалы с низкой вязкостью при сохранении одинаковой механической прочности целевого пенопласта. Таким образом, при сохраняющемся одинаковом качестве продукта может быть повышена технологичность.

Также было установлено, что добавка гидрофторолефина к одному из исходных компонентов или непосредственное введение в оба исходных компонента в смесительной головке снижает их горючесть. Этот эффект даёт большое преимущество, так как в результате снижаются требования по технике безопасности, предъявляемые к такому производственному оборудованию, за счёт этого заметно упрощается конструирование соответствующей производственной установки и, следовательно, могут быть сокращены затраты, которые в противном случае возникли бы при использовании горючих вспенивающих средств.

Таким образом, в заключение можно отметить, что за счёт частичной или полной замены циклопентана (Ср) гидрофторолефинами можно изящно решить известные проблемы. С одной стороны, может быть добавлено больше вспенивающего средства, что приведёт к желательному снижению вязкости. Однако одновременно по существу неизменным сохраняется расширяющее действие и не требуется проводить основополагающих согласований в отношении рецептуры и производственной установки. В конечном итоге вследствие замены горючего циклопентана негорючим гидрофторолефином улучшается охрана труда и снижаются капитальные затраты по такой производственной установке.

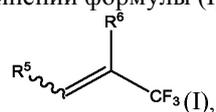
Также было установлено, что высокие содержания (цикло)-алканов, в частности, циклопентана, оказывают неблагоприятное воздействие на качество продукта. Судя по опыту, слишком высокое содержание циклопентана в многоатомном спирте ведёт к образованию крупных пузырей в пенопласте, которые возникают вследствие того, что вспенивающее средство (в частности, циклопентан) улетучивается из пенопласта при температуре формирования полиуретанового пенопласта.

При непрерывном производственном процессе наружная оболочка наносится обычно путём экструзии и из-за высокой температуры, лежащей обычно в диапазоне от 80 до 250°C, находится в этот момент в состоянии, в котором она легко деформируется. Тогда пузыри могут наблюдаться на наружной стороне изолированной трубы, поскольку выходящее вспенивающее средство вспучивает наружную оболочку. Это в одинаковой мере действительно и для изолированных труб с гофрированной, гладкой и складчатой наружной оболочкой. Выходу наружу вспенивающего средства способствует температура нанесённой экструзией наружной оболочки. Трубы с такими дефектами следует считать браком и они не могут более использоваться по своему целевому назначению.

Образованию пузырей можно воспрепятствовать, если содержание циклопентана в составе заполняющего ячейки газа в получаемом изоляционном пенопласте составит от 0 до 50 об.%, предпочтительно от 0 до 45 об.%, особо предпочтительно от 0 до 40 об.%, наиболее предпочтительно от 0 до 35 об.%.

Неожиданно было обнаружено, что в случае использования гидрофторолефина в качестве вспенивающего средства, упомянутого образования пузырей не происходит. Это действительно, в частности, в том случае, когда содержание гидрофторолефина в составе заполняющего ячейки газа в полученном изоляционном пенопласте находится в приведённых выше пределах. Описанные свойства тем удивительнее, что точка кипения в случае с гидрофторолефином 1233zd составляет 19°C или в случае с гидрофторолефином 1336mzz - 33°C. Это по сравнению с циклопентаном, точка кипения которого составляет 49°C. На основе этих точек кипения строится ожидание того, что образование пузырей при использовании низкокипящего гидрофторолефина в качестве вспенивающего средства будет более выраженным, чем при использовании более высококипящих (цикло)-алканов, например, циклопентана (Ср.). Однако наблюдалось противоположное явление.

Гидрофторолефины (HFO) известны и коммерчески доступны или могут быть получены известными методами. Они пригодны в качестве вспенивающих средств, в частности, благодаря своему низкому парниковому потенциалу (GWP = Global Warming Potential) и своей безвредности к озоновому слою атмосферы (ODP = Ozone Depleting Potential). Понятие включает в себя как соединения, содержащие только углерод, водород и фтор, так и соединения, дополнительно содержащие хлор (обозначаемые также, как HFCO) и соответственно по меньшей мере одну не насыщенную связь в молекуле. Гидрофторолефины могут существовать в виде смеси разных компонентов или в виде чистых компонентов. Также гидрофторолефины могут существовать в виде изомерных смесей, в частности, E и Z изомеров, или в виде изомерно чистых соединений. В рамках настоящего изобретения наиболее пригодные гидрофторолефины выбраны из группы, состоящей из соединений формулы (I):



где R<sup>5</sup> означает H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, предпочтительно Cl, CF<sub>3</sub>; R<sup>6</sup> означает H, F, Cl, CF<sub>3</sub>, предпочтительно H.

Особо пригодными гидрофторолефинами являются R1233zd (например, Solstice LBA фирмы Honeywell) и R1336mzz (например, Formacel 1100 фирмы DuPont).

Неожиданно было обнаружено, что описанные здесь трубы трубопровода обладают улучшенной теплоизоляцией в том случае, когда заполняющие ячейки газы в изоляции содержат гидрофторолефин в количестве по меньшей мере 10 об.%, предпочтительно по меньшей мере 30 об.%, особо предпочтительно по меньшей мере 50 об.%. Также было установлено, что добавка указанных гидрофторолефинов в исходные материалы для пенопластовой изоляции способствует повышению технологичности.

(Цикло)-алканы известны как заполняющий ячейки газ в изоляции теплоизолированных труб. Предпочтительно указанный алкан или циклоалкан выбран из группы, содержащей пропан, бутаны, пентаны, циклопентан, гексаны, циклогексан. Путём комбинации (цикло)-алкана с гидрофторолефином могут точно задаваться свойства продукта и/или сокращаться затраты при приемлемом снижении качества. Упомянутые (цикло)-алканы могут присутствовать в виде чистых соединений или смесей; алифатические алканы могут присутствовать в виде изомерно чистых соединений или в виде смесей изомеров. Особо пригодным (цикло)-алканом является циклопентан.

Диоксид углерода: при производстве пенопласта из полиуретана или полиизоцианурата обычно в некотором количестве образуется CO<sub>2</sub>, так как в исходном материале "многоатомный спирт технического качества" обычно в небольшом количестве содержится вода. Тогда она вступает в реакцию с изоцианатом с образованием карбаминовой кислоты, самопроизвольно отщепляющей CO=. Следовательно содержание CO<sub>2</sub> в заполняющем ячейки газе связано со степенью чистоты исходных материалов и составляет обычно менее 50 об.%. В том случае, когда исходные материалы являются безводными, например,

при вспенивании полиолефинов, содержание CO<sub>2</sub> в заполняющем ячейки газе составляет 0 об.%. Таким образом, содержание CO<sub>2</sub> в заполняющем ячейки газе может регулироваться путём выбора исходных материалов (или степени их чистоты).

Другие заполняющие ячейки газы: связанные с производством компонентов могут проникать в заполняющий ячейки газ из атмосферы/окружающей среды. Ими являются по существу N<sub>2</sub> и/или O<sub>2</sub>, например, воздух. Содержание таких заполняющих ячейки газов обычно составляет менее 5 об.%. Если производственная установка разработана особым образом, то контакт с атмосферой/окружающей средой может быть исключён и тогда содержание других заполняющих ячейки газов равно 0 об.%.  
 Пенопласт: указанная теплоизоляция (3) содержит (т.е. включает в себя или состоит из) пенопласт. Такие пенопласты сами по себе известны, особо пригодными являются пенопласты, в которых соблюдены стандарты DIN EN 253:2015-12 (в частности, для трубных систем с пластмассовой оболочкой) и EN 15632-1:2009/A1:2014, EN 15632-2:2010/A1:2014, EN 15632-3:2010/A1:2014 (в частности, для трубных систем с пластмассовой внутренней трубой). Понятие охватывает жёсткие и мягкие пенопласты. Пенопласты могут быть с закрытыми ячейками и с открытыми ячейками, предпочтительно с закрытыми ячейками, в частности, как это определено стандартом DIN EN 2532015-12. Пенопласты предпочтительно выбраны из группы, содержащей полиуретаны, полиизоцианураты, термопластичные сложные полиэфиры (в частности, полиэтилентерефталат), термопластичные полиолефины (в частности, полиэтилен и полипропилен).

Было установлено, что особо предпочтительны следующие комбинации из пенопласта и заполняющего ячейки газа:

- полиуретан с содержанием 50-100 об.% R1233zd и 0-50 об.% Cp;
- полиуретан с содержанием 50-100 об.% R1336mzz и 0-50 об.% Cp;
- полиизоцианурат с содержанием 50-100 об.% R1233zd и 0-50 об.% Cp;
- полиизоцианурат с содержанием 50-100 об.% R1336mzz и 0-50 об.% Cp;
- полиэтилентерефталат с содержанием 50-100 об.% R1233zd и 0-50 об.% Cp;
- полиэтилентерефталат с содержанием 50-100 об.% R1336mzz и 0-50 об.% Cp;
- полиэтилен с содержанием 50-100 об.% R1233zd и 0-50 об.% Cp;
- полиэтилен с содержанием 50-100 об.% R1336mzz и 0-50 об.% Cp.

Согласно варианту осуществления указанные заполняющие ячейки газы дополняют друг друга до 100 об.%. Согласно другому варианту осуществления указанные заполняющие ячейки газы дополняют друг друга вместе с CO<sub>2</sub> и воздухом до 100%. Согласно следующему варианту осуществления соотношение между гидрофторолефином и Cp составляет по меньшей мере 2,5:1.

Также было установлено, что особо оптимальными являются следующие комбинации из пенопласта и заполняющего ячейки газа:

- полиуретан с содержанием 50-100 об.% R1233zd, 0-50 об.% Cp и 0-50 об.% CO<sub>2</sub>;
- полиуретан с содержанием 50-100 об.% R1336mzz, 0-50 об.% Cp и 0-50 об.% CO<sub>2</sub>;
- полиизоцианурат с содержанием 50-100 об.% R1233zd, 0-50 об.% Cp и 0-50 об.% CO<sub>2</sub>;
- полиизоцианурат с содержанием 50-100 об.% R1336mzz, 0-50 об.% Cp и 0-50 об.% CO<sub>2</sub>;
- полиуретан с содержанием 50-100 об.% R1233zd, 0-45 об.% Cp и 0-40 об.% CO<sub>2</sub>;
- полиуретан с содержанием 50-100 об.% R1336mzz, 0-45 об.% Cp и 10-40 об.% CO<sub>2</sub>;
- полиизоцианурат с содержанием 50-100 об.% R1233zd, 0-45 об.% Cp и 10-40 об.% CO<sub>2</sub>;
- полиизоцианурат с содержанием 50-100 об.% R1336mzz, 0-45 об.% Cp и 10-40 об.% CO<sub>2</sub>.

Согласно варианту осуществления указанные заполняющие ячейки газы дополняют друг друга до 100 об.%. Согласно другому варианту осуществления указанные заполняющие ячейки газы дополняют друг друга вместе с воздухом до 100%. Согласно следующему варианту осуществления соотношение между гидрофторолефином и Cp составляет по меньшей мере 3:1.

Согласно другому варианту осуществления теплоизоляция выполнена из указанных пенопластов и указанных заполняющих ячейки газов.

Барьер (9): в сфере труб трубопроводов / трубных систем диффузионные барьеры сами по себе известны. Если используется барьер, то он выполняется в виде слоя. Предпочтительно, чтобы по меньшей мере один барьер (9) использовался, как описано ниже. Особо предпочтительно, чтобы барьер (9) использовался, как описано ниже.

Такой слой (9) обеспечивает возможность снижения диффузии заполняющих ячейки газов из теплоизоляции, а также газов из трубы трубопровода внутрь теплоизоляции. Это свойство важно для длительного надёжного обеспечения изоляционной способности трубы трубопровода / трубной системы.

Кроме того согласно предпочтительному варианту осуществления такой слой делает возможным обеспечение диффузии воды из теплоизоляции. Это свойство важно, в частности, для труб трубопровода / трубных систем, внутренняя труба (4) которых выполнена из пластмассы. Если по таким трубам трубопровода / трубным системам будет транспортироваться водная среда, то вода из этой среды может проникнуть через трубу трубопровода в теплоизоляцию, снизить при этом изоляционную способность и повредить изоляционный материал.

Согласно предпочтительному варианту осуществления такой слой кроме того обеспечивает некото-

рую проницаемость для  $\text{CO}_2$ . Особо подходящий показатель проницаемости  $\text{CO}_2$  лежит в диапазоне 0,5-100  $\text{см}^3/\text{м}^2\cdot\text{сутки}\cdot\text{бар}$ .

Поэтому предпочтительным является барьер, обладающий избирательными свойствами, в частности: (i) проницаемостью для воды и водяного пара, (ii) непроницаемостью для заполняющих ячейки газов, характеризующихся низкой теплопроводностью, (iii) проницаемостью для заполняющих ячейки газов, обусловленных производством, но обладающих относительно высокой собственной теплопроводностью (например,  $\text{CO}_2$ ), (iv) непроницаемостью для газов из окружающей среды, в частности, азота, кислорода и воздуха.

Было установлено, что труба трубопровода указанного выше типа, у которой барьер содержит один или несколько указанных ниже полимеров, очень хорошо удовлетворяет указанным требованиям. Согласно изобретению барьер может присутствовать в одном слое или в нескольких отдельных слоях. Кроме того барьер может быть прикреплен к изоляционному материалу или к наружной оболочке или в наружной оболочке посредством дополнительного слоя (адгезионный слой (8), (10)).

Барьер (9) может быть расположен в виде слоя в наружной оболочке (2); это предпочтительно, в частности, предпочтителен вариант осуществления с двумя адгезионными слоями (8, 10), смежными с барьером (9), как показано на фиг. 2.

Кроме того барьер может располагаться в виде слоя на наружной и/или внутренней стороне наружной оболочки.

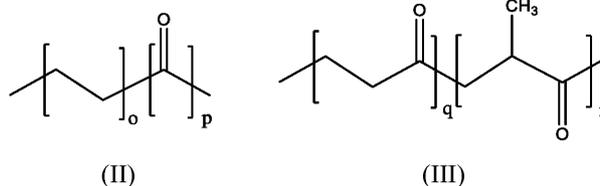
Также барьер может быть образован наружной оболочкой.

Кроме того барьер (9) может располагаться в виде слоя между теплоизоляцией (3) и наружной оболочкой (2). При таком варианте осуществления адгезионный слой обычно не используется.

Предпочтительно барьерный слой (9) имеет толщину от 0,05 до 0,5 мм, предпочтительно от 0,1 до 0,3 мм. Если барьер образует наружную оболочку, то его толщина предпочтительно составляет от 0,5 до 5 мм. Если они присутствуют, то адгезионные слои (8, 10) независимо друг от друга предпочтительно имеют толщину от 0,02 до 0,2 мм.

Предпочтительно барьер содержит сополимер этилена с монооксидом углерода или виниловым спиртом.

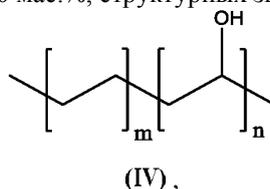
Согласно предпочтительному варианту осуществления барьер содержит полимер, содержащий поликетоны или состоящий из них. Соответственно полимерный слой содержит поликетоны и смеси из поликетонов, а также слоистые материалы, содержащие поликетоны. Поликетоны являются известными материалами и характеризуются наличием кетонной группы ( $\text{C}=\text{O}$ ) в полимерной цепи. Согласно этому варианту осуществления полимер предпочтительно содержит от 50 до 100 мас. %, предпочтительно от 80 до 100 мас.%, структурных звеньев формулы (II) или формулы (III):



где o означает 1 или 2, предпочтительно 1,  
r означает 1 или 2, предпочтительно 1,  
q означает 1-20,  
г означает 1-20.

Поликетоны получают каталитическим взаимодействием оксида углерода с соответствующими алкенами, такими, как пропен и/или этен. Такие кетоны также называются алифатическими кетонами. Эти полимеры коммерчески доступны, например, в виде поликетоновых сополимеров (формула II) или поликетоновых тройных сополимеров (формула III) фирмы Hyosung. Такие поликетоны также коммерчески доступны под торговой маркой Akrotek® PK. Подходящие для использования полимеры имеют температуру плавления свыше  $200^\circ\text{C}$  (измерена с помощью DSC 10 К/мин, согласно стандарту ISO 11357-1/3) и/или обладают низкой способностью к поглощению воды, составляющей менее 3%, измеренной в соответствии со стандартом DIN EN ISO 62 (насыщение водой при  $23^\circ\text{C}$ ).

Согласно предпочтительному варианту осуществления барьер содержит полимер, содержащий этилвиниловый спирт или состоящий из него. В этом варианте осуществления полимер содержит от 50 до 100 мас.%, предпочтительно от 80 до 100 мас.%, структурных звеньев формулы (IV).



где  $m$  означает 1-10,

$n$  означает 2-20.

Подходящими для использования этилвиниловыми спиртами являются, в частности, статистические сополимеры, у которых соотношение  $m/n$  составляет 30/100 - 50/100. Эти полимеры коммерчески доступны, например, в виде серии EVAL FP или серии EP фирмы Kuraray. Они характеризуются хорошей перерабатываемостью, в частности, очень хорошо перерабатываются вместе с обычно используемым материалом оболочки полиэтиленом путём соэкструзии, так как их вязкость при плавлении и температура плавления лежат в аналогичном диапазоне.

Комбинация заполняющих ячейки газов из группы гидрофторолефинов и барьерных слоев в соответствии с описанными здесь формулами (II), (III), (IV) обеспечивает особо хорошие, сверхаддитивные изоляционные свойства теплоизолированных труб трубопровода. Такое положительное взаимодействие данных компонентов является неожиданным. Не желая быть связанным теорией, такой сверхаддитивный эффект можно объяснить барьерными свойствами материалов, соответствующих формулам (II), (III), (IV).

Внутренняя труба (4): в принципе могут применяться любые внутренние трубы, способные быть теплоизолированными. Соответственно внутренняя труба может быть выполнена гофрированной, гладкой или в виде трубы со складчатой наружной поверхностью; она может быть жёсткой и прямолинейной секцией трубы, жёсткой и изогнутой секцией трубы или гибкой секцией трубы.

Внутренняя труба может состоять из полимерных или металлических материалов, предпочтительно из полимерных. Такие материалы сами по себе известны, коммерчески доступны или могут быть получены известными способами. Материалы выбираются специалистом с учётом назначения, при необходимости, с проведением обычных испытаний.

Согласно варианту осуществления упомянутая внутренняя труба (4) представляет собой гибкую пластмассовую трубу, при этом пластмасса выбрана из группы, содержащей акрилонитрил-бутадиенстирол (ABS), сшитый полиэтилен (PEXa, PEXb, PEXc), полиэтилен (PE), полибутен (PB), высокотемпературный полиэтилен (PE-RT) и поликетон (PK).

Согласно другому варианту осуществления упомянутая внутренняя труба (4) представляет собой гибкую пластмассовую трубу с наружным металлическим покрытием, при этом пластмасса выбрана из группы, содержащей ABS, PEXa, PEXb, PEXc, PE, PB, PE-RT и PK, металл выбран из группы, содержащей алюминий и его сплавы. Такие внутренние трубы известны также как композитные трубы.

Согласно другому варианту осуществления упомянутая внутренняя труба (4) представляет собой пластмассовую трубу, при этом пластмасса выбрана из группы, содержащей ABS, PEXa, PEXb, PEXc, PE, PB, PE-RT и PK.

Согласно ещё одному варианту осуществления упомянутая внутренняя труба (4) представляет собой гибкую металлическую трубу, при этом металл выбран из группы, содержащей медь и её сплавы, железо и его сплавы (например, нержавеющие стали), алюминий и его сплавы.

Согласно другому варианту осуществления упомянутая внутренняя труба (4) представляет собой жёсткую металлическую трубу, при этом металл выбран из группы, содержащей медь и её сплавы, железо и его сплавы (например, нержавеющие стали), алюминий и его сплавы.

Согласно другому варианту осуществления внутренней трубы (4) уже упоминавшийся барьер из пластмассы может располагаться на наружной стороне внутренней трубы или же он может быть образован самой внутренней трубой. Барьер на внутренней трубе или образованный самой внутренней трубой снижает диффузию пара из внутренней трубы в теплоизоляцию. Согласно изобретению такой ("второй") барьер комбинируется с другим ("первым") барьером, расположенным поверх теплоизоляции.

Наружная оболочка (2): в принципе могут использоваться любые наружные оболочки, которые пригодны для теплоизолированных труб. Соответственно наружная оболочка может быть выполнена в виде гофрированной или гладкой трубы или в виде трубы со складчатой наружной поверхностью. Она может быть жёсткой и прямолинейной секцией трубы, жёсткой изогнутой секцией трубы или гибкой секцией трубы.

Наружная оболочка может быть выполнена из полимерных или металлических материалов, предпочтительно из полимерных. Такие материалы сами по себе известны и коммерчески доступны или могут быть получены известными способами. Материалы выбираются специалистом с учётом назначения, при необходимости с проведением обычных испытаний. Предпочтительно используются термопластичные полимеры, например, коммерческие типы полиэтилена. Пригодны к использованию полиэтилен высокой плотности (HDPE), полиэтилен низкой плотности (LDPE), линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE). Толщина слоя наружной оболочки (2) может варьироваться в широком диапазоне, однако обычно составляет от 0,5 до 20 мм, включая возможно присутствующие барьер и изоляционные слои.

Согласно варианту осуществления изобретения наружная оболочка содержит описанный выше барьер. Этот вариант осуществления является предпочтительным, так как посредством соэкструзии могут одновременно создаваться оболочка и барьер.

Согласно альтернативному варианту осуществления изобретения наружная оболочка содержит барьер, но не такой, как описанный выше. При этом варианте осуществления барьер имеет вид отдельного

слоя. Такой вариант осуществления является оптимальным, поскольку оболочка и барьер могут выполняться раздельно и следовательно гибко.

Согласно предпочтительному варианту осуществления изобретение относится к трубе трубопровода, как описано выше, в которой указанная наружная оболочка (2) выполнена в виде гофрированной трубы; упомянутая внутренняя труба выполнена в виде гибкой секции трубы и, в частности, содержит по меньшей мере одну внутреннюю трубу на основе полиэтиленов, а также теплоизоляцию на основе полиуретана и наружную оболочку на основе полиэтиленов.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретение относится к трубе трубопровода, как описано выше, причем эта труба представляет собой жёсткую прямолинейную секцию трубы и, в частности, относится к по меньшей мере одной внутренней трубе на основе полиэтиленов или стали, к теплоизоляционному материалу на основе полиуретана и наружной оболочке на основе полиэтиленов.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления изобретение относится к трубе трубопровода, как описано выше, в которой указанная наружная оболочка (2) выполнена в виде складчатой трубы. Предпочтительно такие трубы трубопровода сочетают с внутренней трубой в виде гибкой секции трубы, содержащей, в частности по меньшей мере одну внутреннюю трубу на основе полиэтилена или сшитого полиэтилена. Предпочтительно такие трубы трубопровода снабжены теплоизоляцией (3), содержащей пенопласт, в котором заполняющий ячейки газ имеет приведённый выше состав (при этом такой газ особо предпочтительно содержит (цикло)-алканы в количестве не более 35%).

Согласно второму аспекту изобретение относится к способам изготовления теплоизолированных труб трубопровода, как описано. Соответственно в основу изобретения положена задача создания усовершенствованных способов изготовления трубы трубопровода, которые могут осуществляться как непрерывно, так и периодически.

Ниже данный аспект изобретения поясняется подробнее.

В принципе описанные здесь теплоизолированные устройства (см. первый аспект изобретения) могут быть изготовлены по аналогии с известными способами. При этом известные вспенивающие средства (например, циклопентан,  $\text{CO}_2$ ) могут быть частично или полностью заменены описанными здесь гидрофторолефинами. Соответственно могут использоваться известные сами по себе производственные установки, при необходимости после приведения в соответствие с новыми параметрами, как это делает специалист в своей повседневной практике. Способы, раскрытые в приведённых выше источниках: EP 0897788, EP 2213440, EP 2248648, WO 2008/019791, EP 1355103 и EP 2340929 включены в описание с ссылкой.

Согласно предпочтительному варианту осуществления способа теплоизоляцию (3) образуют вспениванием полимерной композиции, содержащей компоненты для образования пенопласта, выбранного из группы, содержащей полиуретаны (PU), и гидрофторолефины в качестве вспенивающего средства. Согласно изобретению гидрофторолефин может быть либо добавлен в один из компонентов и затем перерабатываться, либо исходные компоненты и гидрофторолефин одновременно объединяют в дозаторе (например, смесительной головке).

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления способа полимерная композиция содержит два жидких компонента, причём первый компонент содержит многоатомный спирт и гидрофторолефин, второй компонент - изоцианат. В качестве изоцианата может использоваться компонент на основе метилendiизоцианата. Однако могут использоваться и другие изоцианаты, например, изоцианаты на основе толуол-2,4-диизоцианата или алифатических изоцианатов.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления способа полимерная композиция содержит два жидких компонента, при этом первый компонент содержит многоатомный спирт, второй компонент содержит изоцианат и гидрофторолефин. В частности, предпочтительны такие компоненты, содержащие гидрофторолефины, которые обладают хорошей способностью смешиваться с обоими жидкими компонентами, точка кипения которых не является слишком низкой (в частности, не ниже  $10^\circ\text{C}$ ). В результате стоимость производственного оборудования является низкой; холодильное оборудование приходится использовать лишь в незначительной мере.

Согласно другому предпочтительному варианту осуществления способа полимерная композиция состоит из расплавленного компонента, и этот расплав объединяют с гидрофторолефином под давлением.

Вариант 1: если теплоизолированная труба согласно настоящему изобретению содержит одну или несколько гибких внутренних труб и наружная оболочка (13) имеет барьер из пластмассы, то оптимальным является вариант осуществления способа, в котором:

- а) по меньшей мере одна внутренняя труба подаётся непрерывно и охватывается сформированной в рукав полимерной плёнкой,
- б) в пространство между внутренней трубой и рукавом подаётся вспениваемая полимерная композиция для образования теплоизоляционного слоя,
- в) внутренняя труба и рукав поступают в образованный вращающимися элементами формы инструмент и выходят из него на его конце, после этого

d) производится экструзионное нанесение наружной оболочки на поверхность рукава, при этом во вспениваемой полимерной композиции содержится (содержатся) полимерный компонент (полимерные компоненты) для образования пенопласта и гидрофторолефин в качестве вспенивающего средства. В этом варианте способа:

между вспененным теплоизоляционным слоем и внутренней стороной наружной оболочки может быть помещён барьер, при этом рукав формируется из полимера, или барьер наносится путём соэкструзии вместе с наружной оболочкой, или барьер наносится непосредственно на рукав, или сначала наносится слой наружной оболочки, затем барьер и после этого по меньшей мере один второй слой наружной оболочки.

Кроме того, в этом варианте способа на стадии а) внутренняя труба может: непрерывно подаваться из запаса или непрерывно изготавливаться путём экструзии.

Вариант 2: если теплоизолированная труба согласно настоящему изобретению содержит одну или несколько жёстких внутренних труб и наружная оболочка (2) имеет барьер из пластмассы, то оптимальным является вариант осуществления способа, в котором:

а) внутренняя труба центрируется внутри наружной оболочки и

б) в пространство между внутренней и наружной трубами подаётся вспениваемая полимерная композиция для образования теплоизоляционного слоя, отличающегося тем, что вспениваемая полимерная композиция содержит полимерные компоненты для формирования пенопласта и гидрофторолефин в качестве вспенивающего средства. Как уже упоминалось, указанный гидрофторолефин может смешиваться в смесительной головке с обоими жидкими компонентами или этот гидрофторолефин сначала смешивается с одним из двух указанных компонентов и затем подаётся в смесительную головку. В этом варианте способа:

барьер может подаваться в виде рукава между вспененным теплоизоляционным слоем и наружной стороной наружной оболочки или

барьер может наноситься на внутреннюю сторону наружной трубы или

барьер может быть предусмотрен в наружной трубе или

барьер наносится на наружную сторону наружной трубы.

Вариант 3: если теплоизолированная труба согласно данному изобретению имеет теплоизоляцию из термопластичного пенопласта, т.е., например, из полиэтилентерефталата, полиэтилена или полипропилена, то оптимальным является вариант способа, в котором гидрофторолефин вводится непосредственно в расплавленную матрицу полимера и затем в результате расширения вызывает вспенивание использованного термопласта. Это может происходить, например, в результате того, что смесь полимеров расплавляется в экструдере и в этот расплав под давлением добавляют гидрофторолефин. При выходе из инструмента присутствующее вспенивающее средство вызывает вспенивание.

Согласно третьему аспекту изобретение относится к новым видам применения гидрофторолефинов. Ниже подробнее поясняется этот аспект изобретения.

Согласно первому варианту осуществления изобретение относится к применению гидрофторолефинов в качестве заполняющего ячейки газа в пенопластовой изоляции теплоизолированных жестких трубных систем (KMR), при этом указанный заполняющий ячейки газ содержит 30-100 об.% гидрофторолефинов, при этом указанный гидрофторолефин выбран из группы, содержащей транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (R1233zd) и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (R1336mzz).

Предпочтительно гидрофторолефины могут применяться в качестве заполняющего ячейки газа в пенопластовой изоляции труб трубопроводов, защитных устройств и муфт, в частности, описанных здесь труб трубопроводов, защитных устройств и муфт (первый аспект).

Подробнее изобретение поясняется приводимыми ниже примерами, которые ни в коей мере не ограничивают изобретение.

Пример 1. Изготовление трубы трубопровода согласно изобретению.

С подающего барабана непрерывно сматываются внутренние трубы с наружным диаметром 63 мм и толщиной стенки 5,8 мм, изготовленные из сшитого полиэтилена (PEХа). Вблизи от секции вспенивания эта внутренняя труба обёртывается полиэтиленовой плёнкой, в свою очередь, сматываемой с подающего барабана и подаваемой через формирующий воротник. В открытый на верхней стороне плёночный рукав поступает соответствующее количество смеси из полимерного изоцианата на основе дифенилметилendiоцианата (MDI) с содержанием NCO 31% и полиола с гидросильным числом 410 мг гидроксида калия / г (определено в соответствии с ASTM D 4274D) и при содержании воды 0,8%. При этом компонент изоцианат легко используется сверхстехиометрически относительно реакционных ОН-групп. Оба компонента, перед дозировкой, интенсивно перемешиваются в высоконапорной смесительной головке при давлении 150 бар. Предварительно в компонент многоатомный спирт было добавлено соответствующее количество гидрофторолефина / циклопентана. Сразу после добавки двухкомпонентной смеси плёночный рукав был заварен на верхнем конце. Образующемуся непосредственно после этого полиуретановому пенопласту формовочным спеканием была придана цилиндрическая геометрия и после отверждения

непрерывно проводилось экструзионное нанесение оболочки из полиуретана.

Полученные трубы анализировали в отношении заполняющих ячейки газов в пенопласте. С этой целью произвели высечкой отбор небольших проб размером около 3 см<sup>3</sup>, которые подвергли механическому разрушению в замкнутой системе, в результате чего заполняющие ячейки газы поступили в измерительную аппаратуру. Присутствующие газы подвергли качественному и количественному определению в газовом хроматографе.

Кроме того на трёхметровых секциях труб произвели замер величины теплопроводности при 50°C в соответствии со стандартами DIN EN 253:2015-12 и EN ISO 8497:1996 (показатель  $\lambda_{50}$ ). Дополнительно определили состав заполняющего ячейки газа (методом Чалмерса, описанного в Ramnas и др., J. Cellular Plastics, 31, стр. 375-388, 1995 г.); данный метод использовался и в последующих примерах. Результаты обобщены в нижеследующей таблице, графическое изображение приведено на фиг. 3.

Заполняющий ячейки газ	Единица измерения	№ 1.1	№ 1.2	№ 1.3	№ 1.4	№ 1.5
CO <sub>2</sub> *	об. %	100	51	34	31	32
Ср	об. %	0	46	14	9	0
Гидрофторолефин 1233zd	об. %	0	0	49	59	65
O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	об. %	0	3	3	1	3
Показатель $\lambda_{50}$	мВт/м.К	25,8	23,1	21,7	20,2	19,6

CO<sub>2</sub> неизбежно образуется в качестве побочного продукта из исходных компонентов и не добавляется (хим. Вспенивающее средство).

Эти данные отчётливо подтверждают положительное влияние гидрофторолефина на теплопроводность.

Пример 2. Модельное испытание вспениваемых смесей.

В химический стакан поместили 380-420 г многоатомного спирта и примешали к нему вспенивающее средство в указанном в таблице количестве. Определяли вязкость раствора ротационным вискозиметром типа Viscometer DV I-Prime фирмы Brookfield. По трём замерам вывели средний показатель.

Результаты обобщены в таблице и графически представлены на фиг. 5.

Вспенивающее средство	Содержание добавленного вспенивающего средства	Температура	Вязкость
	моль/100 г многоатомного спирта	К	мПа*с
Многоатомный спирт	Чистый многоатомный спирт без вспенивающего средства	292,8	2005
Ср	0,043	293,2	1245
	0,071	293,1	946
Гидрофторолефин 1233zd	0,041	293,0	1151
	0,071	293,1	815

Данные отчётливо свидетельствуют о положительном влиянии гидрофторолефина на вязкость.

Пример 3. Размер пор в полиуретановых пенопластах.

В соответствии со стандартом DIN EN 253:2015-12 определяли средний размер пор в полиуретановых пенопластах, у которых ячейки были заполнены разными газами. По трём измерениям вывели среднюю величину.

Результаты обобщены в таблице и графически представлены на фиг. 4.

Заполняющий ячейки газ	Единица измерения	№ 3.1	№ 3.2	№ 3.3
CO <sub>2</sub>	об. %	100	51	32
Ср	об. %	0	46	0
Гидрофторолефин 1233zd	об. %	0	0	65
O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	об. %	0	3	3
Размер ячейки	мкм	151,0	138,1	130,6

Данные отчётливо подтверждают положительное влияние гидрофторолефина на размер ячеек.

Пример 4. Определение температуры воспламенения исходного материала.

Методом Пенски-Мартенса (Pensky-Martens) (стандарт DIN EN ISO 2719:2003-9) определяли точки воспламенения образцов № 1 и № 3. Образец № 2 измеряли методом Абель-Пенски (Abel-Pensky) (стандарт DIN 51755). При этом использовался тот же многоатомный спирт, что и в примере 1. Результаты обобщены в таблице.

Компонент	Единица измерения	№ 4.1	№ 4.2	№ 4.3
Многоатомный спирт	г/100 г многоатомного спирта	100	100	100
Ср	г/100 г многоатомного спирта	0	4,8	0
Гидрофторолефин 1233zd	г/100 г многоатомного спирта	0	0	8,9
Точка воспламенения, оценённая при 1013 мбар	°C	102,8	< - 21	> 56

Проба № 3 имела точку воспламенения, которая заметно превышала ту же точку сравнительной пробы № 2, содержащей эквивалентное количество циклопентана. В частности, проба № 3 квалифицирована как не воспламеняющаяся в соответствии с Постановлением ЕС 440/2008.

Пример 5. Образование пузырей в зависимости от вспенивающего средства.

Общие сведения: в соответствии с примером 1 были изготовлены теплоизолированные трубы трубопровода с использованием разных составов заполняющих ячейки газов.

Пример 5.1 (сравнительное испытание):

В компонент многоатомный спирт посредством статического смесителя было введено некоторое количество циклопентана (Ср), в результате чего, при соотношении к количеству многоатомного спирта, содержание составило 7 мас.%. На поверхности произведённой при этом трубы на участке длиной 30 см насчитали двенадцать пузырей, диаметр которых составлял более 10 мм и которые можно было легко различить без каких-либо вспомогательных средств.

Пример 5.2:

В многоатомный спирт добавили 2 мас.% циклопентана и 11 мас.% гидрофторолефина 1233zd. На поверхности произведённой при этом трубы на участке длиной 400 м не было обнаружено никаких пузырей.

Пример 5.3:

В многоатомный спирт добавили 15 мас.% гидроксифторолефина 1233zd. На поверхности произведённой при этом трубы на участке длиной 350 м не было обнаружено никаких пузырей.

Результаты, полученные в примерах 5.1-5.3:

Полученный при этом состав заполняющих ячейки газов определяли подобно примеру 1 с помощью газового хроматографа, изготовленную трубу проверяли визуально.

Пример	Состав заполняющего ячейки газа	Контроль
5.1 (Сравнение)	69% Ср 29% CO <sub>2</sub> 0% гидрофторолефина 2 % H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	12 пузырей на участке длиной 0,3 м, к применению непригодно.
5.2	17% Ср 27% CO <sub>2</sub> 55% гидрофторолефина 1% H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	0 пузырей на участке длиной 400 м, отсутствие дефектов
5.3	0% Ср 27% CO <sub>2</sub> 71% гидрофторолефина 2% H <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	0 пузырей на участке длиной 350 м, отсутствие дефектов

Данные подтверждают, что циклопентан (Ср) в больших количествах приводит к образованию непригодных к использованию изолированных труб трубопровода, в то время как его частичная или полная замена гидрофторолефином обеспечивает бездефектность изолированных труб.

Поскольку в настоящем описании приведены предпочтительные варианты осуществления изобретения, то следует отметить, что изобретение ими не ограничено и может быть осуществлено также иным образом в объёме формулы изобретения.

## ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Теплоизолированная труба (1) трубопровода, выбранная из группы трубных систем с пластмассовой наружной оболочкой (KMR), содержащая, по меньшей мере, одну внутреннюю трубу (4), по меньшей мере, одну расположенную вокруг внутренней трубы теплоизоляцию (3) и, по меньшей мере, одну расположенную вокруг теплоизоляции наружную оболочку (2), отличающаяся тем, что внутренняя труба (4) является жёсткой и прямолинейной секцией трубы, и наружная оболочка (2) является жёсткой и прямолинейной секцией трубы, и указанная теплоизоляция (3) содержит пенопласт, выбранный из группы, содержащей полиуретаны (PU), при этом заполняющий ячейки газ указанного пенопласта содержит 50-100 об.% гидрофторолефинов, при этом указанный гидрофторолефин выбран из группы, содержащей транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (R1233zd) и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (R1336mzz).

2. Труба трубопровода по п.1, отличающаяся тем, что указанный заполняющий ячейки газ дополнительно содержит не более 50 об.% (цикло)-алканов и не более 50 об.% CO<sub>2</sub>, причем соотношение между гидрофторолефинами и (цикло)-алканами составляет по меньшей мере 2,5:1, при этом указанный алкан выбран из группы, содержащей пропан, бутаны, (цикло)-пентаны, (цикло)-гексаны.

3. Труба трубопровода по п.1 или 2, отличающаяся тем, что указанный гидрофторолефин представляет собой транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (R1233zd).

4. Труба трубопровода по любому из пп.1-3, отличающаяся тем, что указанный пенопласт выбран из:

полиуретана, содержащего 50-100 об.% R1233zd и 0-50 об.% циклопентана в качестве заполняющего ячейки газа;

полиуретана, содержащего 50-100 об.% R1336mzz и 0-50 об.% циклопентана в качестве заполняющего ячейки газа.

5. Труба трубопровода по любому из пп.1-4, отличающаяся тем, что указанная наружная оболочка (2) содержит барьер (9) из пластмассы, и барьер (9) выполнен в виде слоя, который снижает диффузию газов из теплоизоляции и в неё и обеспечивает диффузию воды из теплоизоляции наружу.

6. Труба трубопровода по п.5, отличающаяся тем, что барьер (9) расположен:

в виде слоя на теплоизоляции; и/или

в виде слоя на внутренней стороне наружной оболочки; и/или

в виде слоя в наружной оболочке.

7. Труба трубопровода по п.5 или 6, отличающаяся тем, что барьер (9):

содержит сополимер из этилена и винилового спирта, или сополимер из этилена и монооксида углерода, или сополимер из этилена, монооксида углерода и пропилена; и

толщина слоя составляет от 0,05 до 0,5 мм.

8. Труба трубопровода по п.2, отличающаяся тем, что указанные заполняющие ячейки газы дополняют друг друга до 100 об.% или указанные заполняющие ячейки газы дополняют друг друга вместе с воздухом до 100%.

9. Труба трубопровода по любому из пп.1-8, отличающаяся тем, что указанная внутренняя труба (4) представляет собой:

жёсткую пластмассовую трубу, при этом пластмасса выбрана из группы, содержащей ABS, PEХа, PEХЬ, PEХс, PE, PB, PE-RT и PK, или

жёсткую металлическую трубу, при этом металл выбран из группы, содержащей медь и её сплавы, железо и его сплавы, алюминий и его сплавы.

10. Труба трубопровода по любому из пп.1-9, отличающаяся тем, что указанная наружная оболочка (2) выполнена в виде гофрированной трубы, в виде гладкой трубы или в виде складчатой трубы.

11. Способ изготовления теплоизолированной трубы трубопровода по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что теплоизоляцию (3) получают вспениванием полимерной композиции, содержащей компоненты для образования пенопласта, выбранного из группы, содержащей полиуретаны (PU), и гидрофторолефин в качестве вспенивающего средства.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что

полимерная композиция содержит два жидких компонента, при этом первый компонент содержит многоатомный спирт и гидрофторолефин, а второй компонент содержит изоцианат, или

полимерная композиция содержит два жидких компонента, при этом первый компонент содержит многоатомный спирт, а второй компонент содержит изоцианат и гидрофторолефин.

13. Способ по п.12, предназначенный для изготовления теплоизолированной трубы (1) трубопровода по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что

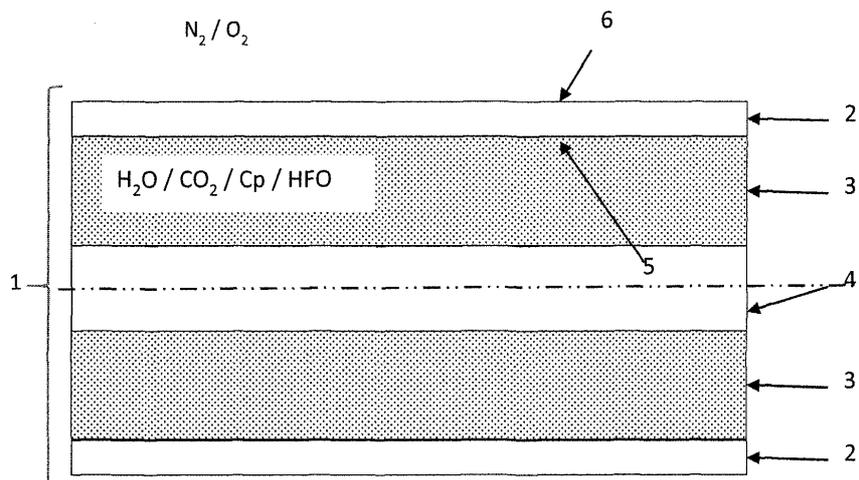
а) жесткую внутреннюю трубу центрируют в жесткой наружной трубе и

б) в пространство между жесткой внутренней и жесткой наружной трубами вводят вспениваемую полимерную композицию в качестве теплоизоляционного слоя,

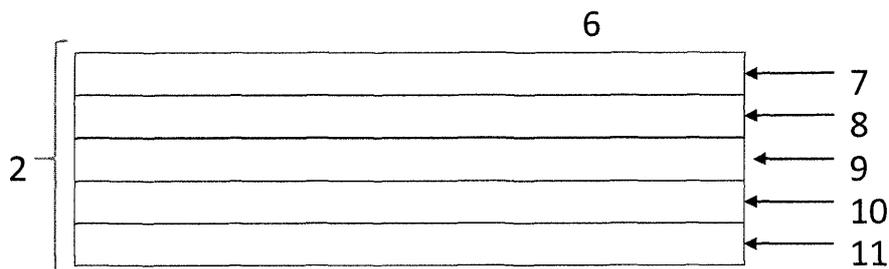
отличающийся тем, что вспениваемая полимерная композиция содержит компоненты для образования пенопласта и гидрофторолефин в качестве вспенивающего средства.

14. Применение гидрофторолефинов в качестве заполняющего ячейки газа в пенопластовой изоляции теплоизолированных жестких трубных систем (КМР), при этом указанный заполняющий ячейки газ содержит 30-100 об.% гидрофторолефинов, при этом указанный гидрофторолефин выбран из группы, содержащей транс-1-хлор-3,3,3-трифторпропен (R1233zd) и 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (R1336mzz).

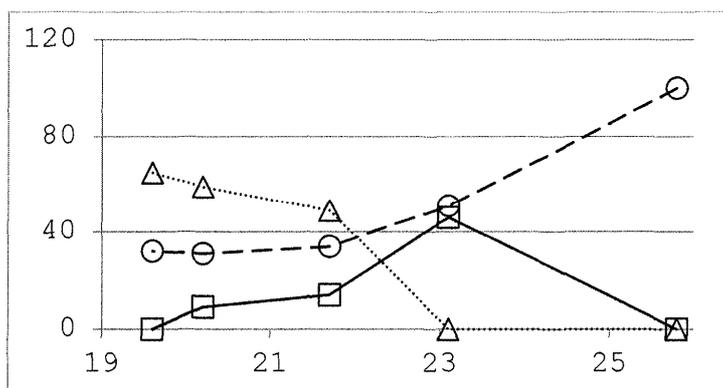
15. Применение по п.14, отличающееся тем, что указанный заполняющий ячейки газ дополнительно содержит не более 50 об.% (цикло)-алканов и не более 50 об.%  $\text{CO}_2$ , причем соотношение между гидрофторолефинами и (цикло)-алканами составляет по меньшей мере 2,5:1, при этом указанный алкан выбран из группы, содержащей пропан, бутаны, (цикло)-пентаны, (цикло)-гексаны.



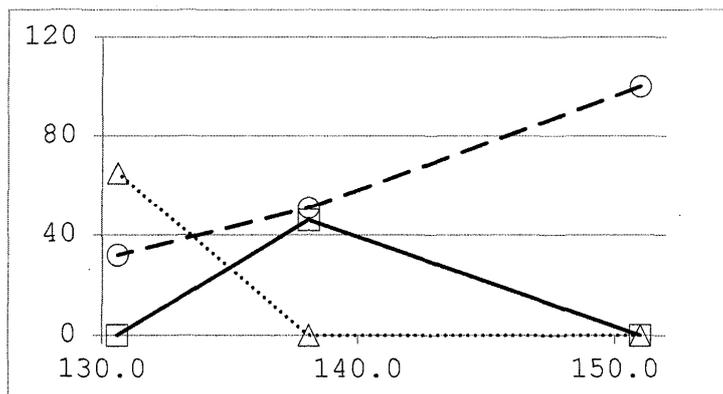
Фиг. 1



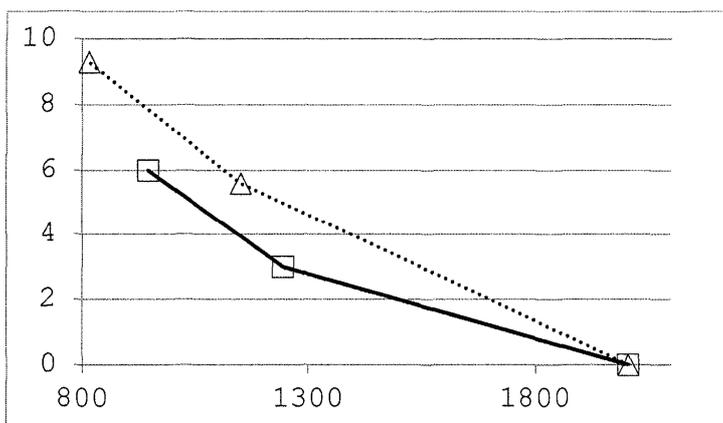
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5

