

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 937 402**

51 Int. Cl.:

C08G 18/42 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08L 75/06 (2006.01)
B63B 35/00 (2010.01)
C08J 5/08 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01)
F17C 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2020 PCT/EP2020/050922**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2020 WO20148339**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2020 E 20700502 (6)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2022 EP 3911689**

54 Título: **Procedimiento para preparar un bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato de una masa térmica de aislamiento de un tanque**

30 Prioridad:

16.01.2019 FR 1900395

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.03.2023

73 Titular/es:

**GAZTRANSPORT ET TECHNIGAZ (100.0%)
1 Route de Versailles
78470 Saint-Rémy-lès-Chevreuse, FR**

72 Inventor/es:

**DE COMBARIEU, GUILLAUME;
KITZMANN, PATRICK y
DEWOLF, LAETITIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 937 402 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar un bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato de una masa térmica de aislamiento de un tanque

5
Campo técnico

10 La invención tiene como objeto un procedimiento para la preparación de bloques de espumas de poliuretano (PUR) y/o poliisocianurato (PIR) con fibras (que contienen fibras largas a continuas) a partir de al menos un poliisocianato y al menos un polioliol, estando dichos bloques de espuma utilizado dentro de un tanque, integrado en una estructura portante o autoportante de tipo B o C, que sirve para recibir fluidos extremadamente fríos, llamados criogénicos, tales como, en particular, Gas Natural Licuado (GNL) o Gas de Petróleo Licuado (GPL).

15 La presente invención también se refiere a bloques de espumas de PUR y/o PIR con fibras, que deben tener, dadas sus aplicaciones específicas, unas características mecánicas y térmicas muy particulares, siendo al mismo tiempo lo más económico posible de producir.

20 La presente invención se refiere finalmente más particularmente a los tanques estancos y termoaislantes que utilizan tales espumas obtenidas mediante este procedimiento de preparación, así como a los buques equipados con tales tanques.

Técnica anterior

25 Estado de la técnica

30 La espuma de poliuretano PUR es un aislante alveolar, compuesto por finas celdas que almacenan un gas que puede tener una baja conductividad térmica. La espuma de PUR se utiliza en muchas aplicaciones, tales como la industria automotriz como espuma de PUR flexible o en el aislamiento térmico como espuma de PUR rígida. La formación de espumas de tipo poliuretano es bien conocida por el experto en la materia. Su formación implica una reacción multicomponente entre un polioliol (compuesto portador de al menos dos grupos hidroxilo), un poliisocianato (compuesto portador de al menos dos funciones isocianato-NCO) y un agente de expansión, también denominado por la expresión "agente de expansión". Esta reacción de condensación está catalizada en particular por compuestos con características básicas y/o nucleofílicas tales como aminas terciarias, o los complejos de coordinación metal-carboxilato tales como las sales de estaño o de bismuto. Los polioliol habitualmente utilizados en la fabricación de espumas PUR son polioliol de poliéter o polioliol de poliéster. Así, se necesita una gran cantidad de compuestos para la formación de espuma de PUR.

40 Las espumas de poliisocianurato (PIR) y de poliuretano/poliisocianurato (PUR-PIR) también se utilizan en la edificación (construcción/renovación) y tienen la ventaja de proporcionar mejores propiedades ignífugas, así como una mayor resistencia a la compresión que los PUR. El procedimiento para formar estas espumas es similar al procedimiento para formar espumas PUR. En efecto, la obtención de espumas PUR, PIR y PUR-PIR depende de la relación isocianato/polioliol.

45 Se conocen del estado de la técnica los documentos FR 2882755 y KR 20000010021 que describen espumas PUR o PIR con fibras, y sus preparaciones. En estos dos documentos, las espumas PUR o PIR tienen una densidad elevada.

50 La obtención de espumas PUR, PIR y PUR-PIR es bien conocida por el experto en la materia, sin embargo, la adición de fibras conlleva problemas técnicos específicos, en particular si se desea obtener una espuma de PUR, PIR o PUR-PIR con fibras en la que las fibras largas a continuas, es decir, de al menos cinco centímetros, se dispersan homogéneamente en el volumen de espuma.

55 En particular, cuando se desea obtener espumas PUR, PIR y PUR-PIR con fibras de baja densidad, es decir que tienen una densidad inferior a 50 kg.m⁻³, la incorporación de fibras es muy difícil y conduce generalmente a una espuma en la que la fibra no se distribuye de manera homogénea. En efecto, para obtener tales espumas con fibras de baja densidad, es necesario realizar simultáneamente una impregnación rápida y homogénea de las fibras usando al mismo tiempo una elevada proporción de agente de expansión. Esto tiene como consecuencia que el agente de expansión ya no se disuelve completamente en el polioliol y forma entonces una emulsión de agente de expansión en el polioliol saturado, que es necesario estabilizar y mezclar eficazmente con el isocianato. En este contexto de esta corrida (bajo la acción de la simple gravedad) de la mezcla de prepolímeros sobre las fibras, una solución a este problema consiste en aumentar la cantidad de gas de nucleación durante el mezclamiento de polioliol/isocianato, lo que aumenta la viscosidad y la hace difícil o incluso imposible obtener una buena penetración de la espuma de poliuretano/poliisocianurato en las fibras y por lo tanto un bloque de espuma con fibra homogénea, estando las partes superiores del bloque libres, o casi libres, de fibras.

65 Así, el aumento del agente de expansión conduce a una espuma de estructura o de densidad (en fibras) no homogénea, siendo la espuma con fibra así obtenida térmicamente ineficaz, y que tiene malas cualidades mecánicas.

Por otro lado, el aumento de la cantidad de agente de expansión requiere el uso de componentes químicos más reactivos para compensar el fenómeno endotérmico relacionado con la importante vaporización del agente de expansión físico, lo que reduce el tiempo de crema y no permite una buena impregnación de las fibras en vista a su expansión controlada.

Un problema adicional reside en la producción de un bloque de espuma económico, es decir en el que no es necesario llevar a cabo cortes para obtener un bloque de espuma con fibra homogéneo, representando clásicamente las pérdidas de materias relacionadas con estos cortes del orden de 15%, o incluso más de 20%, lo que es absolutamente insatisfactorio en un procedimiento industrial.

Así, no existe actualmente ningún procedimiento para preparar un bloque de espuma de poliuretano y/o poliisocianurato con fibra de baja densidad (inferior a 50 kg.m-3) que permite obtener un bloque que tiene muy buenas propiedades mecánicas, debido en particular a una heterogeneidad del porcentaje de fibra en el bloque.

Resumen

Es en este contexto que la solicitante ha logrado desarrollar un procedimiento para producir espumas de poliuretano (PUR) y/o poliisocianurato (PIR) que contienen fibras, largas a continuas, en una cantidad significativa, que permite obtener al mismo tiempo una espuma con fibra, ligera y fácil de manipular, que tienen excelentes propiedades mecánicas, manteniendo o incluso mejorando sus excelentes rendimientos de aislante térmico. De manera ventajosa, también es posible, según una realización preferida, reducir muy significativamente el coste de producción de tal espuma con fibra debido a una perfecta homogeneidad de esta última (la pérdida de materia del bloque de espuma es por lo tanto mínima, incluso insignificante).

El término "bloque" según la invención es un término no limitativo. El "bloque" puede tener cualquier forma y no es obligatorio que sea cortado.

La presente invención pretende así paliar las deficiencias del estado de la técnica proponiendo una solución particularmente eficaz, de sencilla realización, para obtener industrialmente una espuma de PUR/PIR con fibra de baja densidad y cuyas propiedades mecánicas sean óptimas.

Se ha descubierto por la solicitante, después de varios estudios y análisis, una preparación de un bloque de espuma de poliuretano (PUR) y/o poliisocianurato (PIR) con fibra, con fibras largas a continuas, capaz de resolver en primer lugar los problemas técnicos de las preparaciones actuales, con respecto a los objetivos específicos relacionados a la aplicación final de tal bloque de espuma de baja densidad.

Así, la presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra de una masa térmica de aislamiento de un tanque estanco y termoaislante, estando compuesto el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra por celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, y que tienen una densidad inferior a 50 kg.m-3 con un porcentaje de fibras Tf que representa al menos 4% en masa del bloque de espuma con fibra, comprendiendo el procedimiento de preparación las siguientes etapas:

a) una etapa de mezcla de los componentes químicos necesarios para obtener una espuma de poliuretano/poliisocianurato, comprendiendo dichos componentes reactivos para la obtención de poliuretano/poliisocianurato, eventualmente al menos un catalizador de reacción, eventualmente al menos un emulsionante, y al menos un agente de expansión,

b) una etapa de impregnación, por flujo gravitatorio de dicha mezcla de componentes químicos, de una pluralidad de refuerzos de fibras, siendo dichas fibras largas a continuas, dispuestas en capas superpuestas, en las que los refuerzos de fibras se extienden esencialmente según una dirección perpendicular a la dirección de dicho flujo gravitatorio, teniendo estos refuerzos de fibras una permeabilidad K_c a dicha mezcla de componentes químicos, expresada en m^2 , igual a:

$$K_c = (r_f^2 \times p^3) / (k \times \tau^2 \times 4 \times V_f^2) ,$$

con

r_f = radio de las fibras, expresado en metros (m)

p = porosidad de las fibras (sin dimensión), valor comprendido entre 0 y 1

k = factor de forma (sin dimensión), en función de la naturaleza de las fibras

τ = tortuosidad (sin dimensión), en función de la disposición de las fibras

V_F = fracción en volumen de las fibras (proporción de fibras en un volumen del refuerzo), valor comprendido entre 0 y 1

5

c) una etapa de formación y expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.

caracterizándose el procedimiento según la invención por que dicha mezcla de componentes químicos tiene una viscosidad dinámica η , durante la etapa b) de impregnación, tal que un tiempo de impregnación de fibras t_i es menor que el tiempo de crema t_c de la espuma de poliuretano/poliisocianurato, siendo el tiempo de impregnación de la fibra t_i igual a:

10

$$t_i = (\eta \times e_m^2) / (K_c \times \Delta P) ,$$

$$\Delta P = (M_{SM} \times g_T \times k_p) ,$$

15

con

η = la viscosidad dinámica, expresada en Pascal por segundos (Pa.s),

20

e_m = suma de los grosores medios de los refuerzos de fibras, expresada en metros (m),

ΔP = gradiente o diferencial de presión hidráulica, expresado en Pascal (Pa)

25

M_{SM} = masa de superficie de dicha mezcla de componentes químicos, expresada en masa por unidad de superficie ($kg.m^{-2}$)

g_T = Fuerza gravitacional terrestre, aquí considerada igual a $9,8 N.kg^{-1}$

30

k_p = factor de presión hidráulica promedio, constante igual a 0,5.

Se entiende por la expresión "celdas que almacenan un gas" el hecho de que la espuma de poliuretano/poliisocianurato tiene celdas cerradas que encierran un gas, que tiene preferentemente baja conductividad térmica, procedente de un gas inyectado durante una etapa de nucleación de la mezcla de reacción o procedente, directa o indirectamente, del agente de expansión químico o físico.

35

Se entiende por la expresión "refuerzo de fibras" el hecho de que las fibras pueden presentarse en dos formas distintas:

- en forma de al menos un tejido de fibras, en el que las fibras están perfectamente alineadas según al menos una dirección, es decir las fibras tienen al menos una dirección privilegiada de fibras. La expresión "tejido de fibra" se refiere per se a una definición técnica que clara y conocida por el experto en la materia,
- o bien en forma de al menos una masa de fibras, en la que las fibras no tienen una orientación definida, es decir, estas fibras están orientadas de manera isotrópica esencialmente según el plano principal de la capa de la masa. De nuevo, la expresión "masa de fibra" se refiere per se a una definición técnica que es clara y conocida por el experto en la materia.

45

Según una realización, se entiende por la expresión "gas (ventajosamente) de baja conductividad térmica" el gas que procedente del agente de expansión, ya sea por reacción química de este último cuando este agente es "químico", convencionalmente dióxido de carbono (CO_2) cuando el agente de expansión químico consiste en agua, o bien por un agente de expansión físico tal como, por ejemplo, dinitrógeno (N_2), dióxígeno (O_2), dióxido de carbono, hidrocarburos, clorofluorocarbonos, hidroclicorocarbonos, hidrofluorocarbonos, hidroclorofluorocarbonos, y sus mezclas. Los agentes de expansión físicos tales como el nitrógeno molecular N_2 , el dióxígeno O_2 o el CO_2 , se encuentran en forma de gas. Estos gases se dispersan en la masa líquida de copolímero, por ejemplo a alta presión con la ayuda de un mezclador estático. Al despresurizar el sistema, la nucleación y el crecimiento de las burbujas genera una estructura celular.

50

55

Se entiende por la expresión "los refuerzos de fibras se extienden esencialmente según una dirección perpendicular a la dirección del flujo gravitatorio de la mezcla de componentes químicos" que estos refuerzos de fibras se presentan en forma de una capa de poco grosor que se extiende, durante la etapa b) de impregnación, según un plano perpendicular a la dirección de flujo de dicha mezcla de componentes. Así, como se puede ver en la Figura 1, la pluralidad de refuerzos de fibras, que tienen un ancho L y dispuestas en capas superpuestas, es arrastrada en una dirección longitudinal l mientras que la mezcla de componentes químicos se deposita sobre los refuerzos de fibras desde un distribuidor que autoriza/permite el flujo gravitacional de la mezcla de componentes químicos. En otras palabras, la mezcla de componentes químicos, que sale eventualmente a presión del distribuidor, cae por efecto de al

60

menos su propio peso sobre las masas de fibra apiladas, impregnando así estos refuerzos de fibras desde la capa superior hasta la capa inferior.

Se entiende por el término “ r_f ” que se refiere al radio de las fibras, expresado en metros (m), el radio de una fibra en el refuerzo o más convencionalmente el radio, o el cuasi-radio, considerado por la aglomeración de un conjunto de fibras que forman localmente una fibra aglomerada que tiene un radio promedio, que equivalente entonces a r_f . Este dato relativo a este radio de fibra r_f se define por el refuerzo de fibras, como una de sus características fisicoquímicas esenciales y puede opcionalmente caracterizarse por una masa lineal (g/km) o TEX, medida de la titulación (masa lineal) de hilos e hilados, bien conocida por el experto en la materia, dada a partir de la cual se obtiene el radio de las fibras r_f , eventualmente el radio medio r_f cuando se trata de una aglomeración de fibras.

En otras palabras, el radio de las fibras r_f es igual al radio de la fibra en el refuerzo si la fibra no es parte de la fibra aglomerada o al radio de la fibra aglomerada si varias fibras están aglomeradas.

Se entiende por la expresión “siendo las fibras largas a continuas” (o “fibras largas a continuas”) el hecho de que las fibras, o en su caso una fibra aglomerada (fibras pegadas o fijadas entre sí), tienen todas - al menos un 90% de las fibras, consideradas solas o aglomeradas formando el equivalente de una única fibra, en masa total de dichas fibras - una longitud de por lo menos cinco (5) centímetros (cm).

De la misma manera, la porosidad de las fibras p así como la tortuosidad τ son magnitudes características del refuerzo de fibras considerado, es decir que los valores de estas magnitudes se conocen como definiendo el refuerzo de fibras. Así, estos valores se dan clásicamente para definir el refuerzo de fibras, pero, por supuesto, pueden medirse mediante técnicas convencionales, tales como la medición de un flujo estacionario no turbulento, unidireccional o radial, de un fluido calibrado (por ejemplo: aire, aceite de silicona) a través de un apilamiento definido de refuerzo de vidrio, aplicando la ley de Darcy.

Para medir la porosidad de las fibras utilizadas en el contexto de la presente invención, presentándose estas últimas en forma de tejido de fibra o de masa de fibras, se podrá, por ejemplo, utilizar un calibrador, idealmente digital, que mide el grosor de una muestra de apilamiento - por ejemplo una decena - de tejidos o de masas de fibras utilizadas. Con las dimensiones en ancho/largo de la muestra de tejido/masa de fibras y conociendo la densidad (del vidrio, del basalto, del carbono, del cáñamo, etc.) de las fibras consideradas, se lleva a cabo la medida del grosor (o altura) en varios sitios/ubicaciones del apilamiento de tejido de fibras o masa de fibras, que constituyen los extremos de grosor, de manera a determinar el grosor promedio del refuerzo (tejido o masa) de fibras considerado y así conocer el volumen ocupado por las fibras en este tejido de fibras o masa de fibras (siendo considerada aquí la masa en volumen del aire como nula). Como se dijo anteriormente, esta porosidad es sin dimensión, comprendida entre 0 y 1, es decir, representa el porcentaje o la fracción de vacío en un refuerzo (tejido o masa) de fibras considerado, en otras palabras, la “porosidad de las fibras”.

Cabe señalar que la densidad de las fibras es una propiedad conocida como tal o accesible para el experto en la materia. De manera general, se entiende que el objeto de la presente invención utiliza materiales/productos accesibles o disponibles en el mercado de manera que sus propiedades, en particular las relativas a sus densidades o viscosidades (dinámica), están disponibles en las especificaciones relativas a los materiales/productos considerados.

La tortuosidad τ de un refuerzo de fibras corresponde a la tortuosidad promedio de las fibras que constituyen el refuerzo de fibras, siendo la tortuosidad de una fibra igual a la relación entre L_e/L con:

- L_e : la longitud de la trayectoria efectiva, es decir, la longitud de la curva formada por la fibra;
- L : la distancia superficial en la que se deforma la fibra, es decir, la distancia entre los dos extremos de la fibra.

El método para determinar la tortuosidad de una fibra o de una aglomeración de fibras (anteriormente denominada como “fibra aglomerada”) se describe en particular en la tesis de R. Pomeroy, (2009) “Permeability characterisation of continuous filament mats for resin transfer moulding”, disponible en particular en la base de datos Sémantic Scholar.

Asimismo, el factor de forma k es una constante definida por la naturaleza del refuerzo de fibras considerado. Así, como se ha visto anteriormente, en el contexto de la presente invención, el refuerzo de fibras puede consistir en un tejido de fibras o en una masa de fibras, dándose un valor de este factor de forma k en cada uno de estos dos casos:

$k = 1$ para un tejido de fibras, por ejemplo fibras de carbono,

$k = 6$ para una masa de fibras, por ejemplo una masa de fibras continuas de vidrio.

Con respecto a la fracción V_f , ésta representa la fracción en volumen de las fibras (proporción en volumen del material que constituye las fibras en el volumen aparente del refuerzo), es decir, un valor comprendido entre 0 y 1, dicho de otra manera, un porcentaje de fibras (en volumen) en el refuerzo (cuyos bordes/extremos definen un volumen cerrado). Este valor V_f se conoce como una característica intrínseca del refuerzo de fibras considerado y el valor V_f se puede

medir, por ejemplo, midiendo la masa de superficie (g/m^2), bien conocida por el experto en la materia, a partir de la cual se puede obtener la fracción en volumen de las fibras V_f . Se podrá usar eventualmente la norma internacional ISO 14127:2008 para medir esta fracción en volumen de las fibras V_f .

5 El término e_m representa la suma de los grosores promedios de los refuerzos de fibras, expresada en metros (m), es decir, se mide el grosor promedio de cada refuerzo de fibras y se obtiene el valor de este término e_m sumando los grosores promedios de cada uno de los refuerzos de fibras. Se entiende por la expresión "grosor promedio" el promedio de las distancias entre dos extremos locales del refuerzo, es decir, las distancias entre dos puntos del refuerzo más alejado, situados sensiblemente opuestos entre sí con respecto a un plano de extensión del refuerzo de fibras, estando la medida de esta distancia entre estos dos puntos en una pluralidad de zonas del refuerzo a fin de determinar un grosor promedio del refuerzo de fibras lo más preciso posible. En otras palabras, el grosor promedio de un refuerzo de fibras corresponde al promedio de las distancias entre una pluralidad de pares de extremos locales de dicho refuerzo de fibras separados entre sí según una dirección del grosor de dicho refuerzo de fibras.

15 El término ΔP expresa el gradiente de presión hidráulica, expresado en Pascal (Pa), es decir, un diferencial de presión que actúa entre la o las capas superiores de refuerzos de fibras, impregnadas por la mezcla de componentes químicos, y la o las capas inferiores de refuerzos de fibras que aún no están impregnadas con la mezcla de componentes químicos, y por lo tanto a una presión sustancialmente igual a la presión atmosférica. Como se puede ver con la tercera ecuación, este término ΔP es función de la masa de superficie M_{SM} de dicha mezcla de componentes químicos, o bien
20 una cantidad de materia formada por dicha mezcla por unidad de superficie (aquí expresada en kg.m^{-2}).

Así, todos los términos y sus respectivos valores utilizados para definir el procedimiento de preparación según la invención, más particularmente el tiempo de impregnación t_i , son datos conocidos en sí o son determinables/medibles gracias a técnicas conocidas por el experto en la materia.

25 Se entiende por la expresión "tiempo de crema" el tiempo necesario, desde la mezcla de los componentes químicos, para que éstos comiencen las reacciones de polimerización y para que la mezcla de componentes inicie la etapa c) de expansión y de reticulación (= formación de la espuma de PUR/PIR con fibra). Este tiempo de crema es un dato bien conocido por el experto en la materia. En otras palabras, el tiempo de crema es el tiempo transcurrido hasta que la mezcla se blanquea bajo la acción de la nucleación de las burbujas (celdas que almacenan un gas) y de la expansión de la espuma después de mezclar los componentes químicos a temperatura ambiente. El tiempo de crema se puede determinar visualmente o con la ayuda de un sensor de ultrasonido que detecta una variación en el grosor que traduce la formación de espuma.

35 Gracias a las elecciones específicas de las características de refuerzos de fibras y de la viscosidad de la mezcla de componentes químicos, se obtiene un bloque de espuma de PUR/PIR con fibra de baja densidad que tiene una perfecta homogeneidad a nivel de las fibras, es decir, el porcentaje de fibras T_f es el mismo, a +/- 35%, incluso ventajosamente a +/- 20%, en todas las partes del bloque de espuma. Esta característica esencial permite obtener un bloque de espuma con fibra ligero y fácilmente dimensionable, en dimensiones y formas, que tiene excelentes propiedades mecánicas, tales como se demuestra a continuación mediante ensayos llevados a cabo por la solicitante.

40 Así, el bloque de espuma con fibra obtenido según la invención se caracteriza por su estructura controlada y uniforme y sus propiedades mecánicas, en particular su resistencia a la fatiga, su resistencia a la tracción en el plano normal a la expansión (medida según la norma ISO 1926) y su bajo coeficiente de contracción térmica en este mismo plano (medido según la norma ASTM E 228), compatibles con un uso en tanques integrados en una estructura portante pero también ventajosamente en tanques de tipo B o C según la reglamentación (IMO) IGC, es decir como aislamiento exterior asociado a tanques autoportantes para el almacenamiento y/o el transporte de líquidos muy fríos tales como GNL o GLP.

50 Finalmente, las propiedades térmicas del bloque de espuma con fibra son al menos iguales a las de los bloques de espuma de baja densidad sin fibra del estado de la técnica, más precisamente el bloque de espuma tiene, en el grosor E, una conductividad térmica más baja a 30 mW/m.K (milivatios por metro por Kelvin), es decir, $0,03 \text{ W/m.K}$, preferiblemente menos de 25 mW/m.K , incluso más preferiblemente menos de 23 mW/m.K , medida a 20°C .

55 El uso, en la composición según la invención, de un agente de expansión químico, puede combinarse con el de un agente de expansión físico. En este caso, el agente de expansión físico se mezcla preferiblemente en forma líquida o supercrítica con la composición de (co)polímero espumable y después se convierte en la fase gaseosa durante la etapa de expansión de la espuma de PUR/PIR.

60 Los agentes de expansión químicos y físicos son bien conocidos por el experto en la materia que escoge unos u otros, en las cantidades adecuadas, en función de la espuma de PUR/PIR que desea obtener.

Por polioles se entienden cualquier estructura de carbono que tiene al menos dos grupos OH.

Ya que la obtención de espumas PUR, PIR y PUR-PIR depende de la relación isocianato/poliol, se obtendrá una espuma de PUR, PIR o PUR-PIR según esta relación. Cuando la relación entre un componente de poliol y un componente de isocianato está:

- 5 - comprendida entre 1:1 y 1:1,3 se obtendrá una espuma de poliuretano PUR,
- comprendida entre 1:1,3 y 1:1,8 se obtendrá una espuma de poliuretano PUR-PIR,
- 10 - comprendida entre 1:1,8 y 1:2,8 se obtendrá una espuma de poliuretano PIR.

Los poliisocianatos apropiados para la formación de espuma de PUR, PIR y PUR-PIR son conocidos por el experto en la materia e incluyen, por ejemplo, poliisocianatos aromáticos, alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos, y sus mezclas, ventajosamente los poliisocianatos aromáticos.

- 15 Ejemplos de poliisocianatos apropiados en el ámbito de la presente invención incluyen isocianatos aromáticos tales como los isómeros 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- del diisocianato de difenilmetano (MDI), cualquier compuesto resultante de la polimerización de estos isómeros, el 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno (TDI), el diisocianato de m- y p-fenileno, el naftalen-1,5-diisocianato; los isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, arilalifáticos tales como diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano (H12MDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CHDI), bis(isocianatometil)ciclo-hexano (H6XDI,DDI) y diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI). También es posible usar cualquier mezcla de estos diisocianatos. De manera ventajosa, los poliisocianatos son los isómeros 4,4'-, 2,4'- y 2,2'- del diisocianato de difenilmetano (MDI).

- 25 De manera general, se conoce añadir, durante la formación de espumas PUR, PIR o PUR-PIR, a la mezcla que comprende el poliol, el poliisocianato y el agente de expansión, un catalizador de reacción que puede escogerse, por ejemplo, entre las aminas terciarias, tales como como N,N-dimetilciclohexilamina o N,N-dimetilbencilamina, o de entre los compuestos organometálicos a base de bismuto, potasio o estaño.

Otras características ventajosas de la invención se dan brevemente a continuación:

- 30 - ventajosamente, el tiempo de impregnación t_i respeta la siguiente fórmula con respecto al tiempo de crema t_c de la espuma de poliuretano/poliisocianurato:

$$t_i + 0,1 t_i < t_c < 2 t_i ;$$

- 35 - según una realización preferida de la invención, la expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra está físicamente limitada por las paredes de un laminador de doble banda (DBL) que forma un túnel, ventajosamente de sección rectangular con una distancia entre las paredes dispuestas lateralmente igual a L y una distancia entre las paredes dispuestas horizontalmente igual a E, encerrando así la espuma con fibra en expansión de manera a obtener dicho bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.

45 Así, en esta realización con un DBL, gracias al procedimiento según la invención, se llevan a cabo ahorros muy sustanciales, siendo el bloque de espuma con fibra homogéneo y presentando intrínsecamente las excelentes propiedades mecánicas buscadas, en particular según los planos normales al eje de grosor E y siguiendo esta misma dirección, no es necesario realizar un corte posterior de este bloque a fin de eliminar los extremos en los que no estarían presentes las fibras y/o las celdas, de forma ovoide, no orientadas según el eje E. Así, la cantidad de pérdida de materia en el procedimiento de preparación según la invención se establece entre 0 y 10%, más generalmente es inferior a 5%.

- 50 - todavía según esta realización preferida de la invención, ventajosamente, el posicionamiento de las paredes del túnel del laminador de doble banda se define de tal manera que la tensión en la expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra conduce a un volumen de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, a la salida del laminador de doble banda, que represente entre 85 y 99%, preferentemente entre 90% y 99%, del volumen de expansión de esta misma espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra en el caso de expansión libre, sin la tensión de las paredes de tal laminador de doble banda. En este caso, se obtiene una espuma cuyas celdas, de forma ovoide, están preferentemente orientadas según el eje E, lo que conduce a ventajosas propiedades de resistencia al aplastamiento según esta dirección E (medida según la norma ISO 844), acumuladas a las propiedades ya descritas en el plano normal a este eje E. Ensayos y experimentos se llevaron a cabo por la solicitante para determinar los campos amplios y preferidos mencionados anteriormente, pero no se dan aquí en aras de la claridad y de la concisión.

65 Gracias a dicha parametrización específica de la tensión de expansión de la espuma de PUR/PIR con fibra en un DBL, se obtiene por un lado un bloque de espuma de PUR/PIR con fibra de baja densidad en el que al menos 60%, generalmente más de 80% o incluso más de 90%, celdas que almacenan un gas de baja conductividad térmica se extienden longitudinalmente según un eje paralelo al eje del grosor E del bloque de espuma y se contribuye, además de las elecciones específicas relacionadas a las características de los refuerzos de fibras y la viscosidad de la mezcla

de componentes químicos, a una perfecta homogeneidad del bloque de espuma con fibra. Estas dos características (orientación de las celdas y homogeneidad del porcentaje Tf de las fibras en el bloque) permiten obtener un bloque de espuma con fibra que tiene excelentes propiedades mecánicas según el grosor E (resistencia a la compresión) y en un plano normal a la dirección del grosor (resistencia a la tracción y bajo coeficiente de contracción térmica).

- 5 - según otro modo de realización propuesto por la invención, la expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra es libre, es decir, sin la tensión ejercida por un volumen de sección cerrada.

10 Aquí, a diferencia de la realización de la preparación según la invención utilizando un DBL, la preparación de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra se denomina por "expansión libre" en la medida en la que la expansión de la espuma con fibra no está limitada en al menos un lado o en al menos una cara de expansión de modo que la expansión de la espuma de fibra es libre en este lado o esta cara, a la inversa de un molde que define un volumen terminado. Clásicamente, una expansión libre se logra omitiendo la cubierta (superior) mientras que las paredes laterales impiden un desbordamiento de la espuma hacia los lados y la espuma se expande naturalmente hacia arriba, eventualmente más allá de los extremos superiores de estas paredes laterales.

- 15 - ventajosamente, después de la etapa de libre expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, se lleva a cabo un corte de dicha espuma con fibra para obtener dicho bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.

- 20 - según una posibilidad que ofrece la invención, no mostrada en las figuras adjuntas, justo después de la etapa de impregnación de los refuerzos de fibras, se aplica sobre la mezcla de componentes y de al menos el agente de expansión que impregna las fibras un sistema de aplicación de presión (que puede ser, por ejemplo, un sistema de rodillos, del tipo denominado "nip roll" en inglés) destinado a aplicar una presión sobre la cara superior del conjunto constituido por dicha mezcla y fibras. Este sistema de presión permite, por un lado, planificar la cara superior de este conjunto y, por la presión ejercida sobre el conjunto, contribuye a favorecer la impregnación de las fibras en dicha mezcla. Este sistema de presión puede consistir en un rodillo simple o doble, cuyas posiciones relativas, por encima del conjunto líquido, y eventualmente debajo del soporte de espuma, se ajustan de tal manera que el conjunto líquido se ve obligado a distribuirse de manera perfectamente uniforme. Así, de esa manera, se obtiene, en cualquier punto de la sección definida por la separación entre los dos rodillos o del rodillo superior y de la cinta transportadora, una cantidad equivalente del conjunto líquido. En otras palabras, este sistema de presión tiene como objeto principal completar el dispositivo dispensador de líquido en el sentido de que contribuye a uniformizar, en el grosor/ancho, el conjunto de líquido antes de la mayor parte de su expansión.

- 25 - preferentemente, la viscosidad dinámica η de dicha mezcla de componentes está comprendida entre 30 mPa.s y 3000 mPa.s (o 0,03 Pa.s y 3 Pa.s), preferentemente entre 50 mPa.s y 1500 mPa.s (o 0,05 Pa.s y 1,5 Pa.s) en las condiciones estándar de temperatura y presión (CSTP), que corresponden a una temperatura de 25°C y a una presión de 1015 mPa.

40 La viscosidad dinámica de la mezcla de componentes se puede determinar con la ayuda de un viscosímetro, por ejemplo del tipo Brookfield, o de un reómetro, por ejemplo gracias a la norma ISO 2555.

- 45 - ventajosamente, al menos 60% de dichas celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, tienen una forma alargada o estirada según un eje paralelo al eje de un grosor E del bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra;

- 50 - de manera aún más ventajosa, al menos 80%, preferentemente al menos 90%, de dichas celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, tienen una forma alargada o estirada según un eje paralelo al eje de un grosor E del bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra;

La forma alargada o estirada puede definirse por una forma extendida en longitud, es decir que tiene una dimensión: su longitud, mayor que sus otras dimensiones (ancho y grosor).

55 Se entiende aquí que esta característica relacionada con la forma alargada de las celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, y su porcentaje/proporción en el bloque según la invención está dirigida más particularmente en el marco de la realización del procedimiento de preparación con un DBL, pero no se limita en absoluto a este caso de figura. En efecto, en el caso de expansión libre, más específicamente cuando no existe pared/tapa superior que limite la expansión de la espuma con fibra, se obtiene también tal orientación preferencial de las celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica.

- 60 - según una realización de la invención, las fibras, largas a continuas, consisten en fibra de vidrio, fibra de carbono, o cualquier otra materia orgánica o inorgánica, preferentemente fibra de vidrio, típicamente de naturaleza polimérica, metálica, cerámica, inorgánica vítrea u orgánica tales como las fibras naturales tales como cáñamo o lino, preferentemente fibra de vidrio;

65

- preferentemente, los refuerzos de fibras están dispuestos en todo un ancho L, y la etapa b) de impregnación de las fibras con la mezcla de componentes, para obtener una espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, y de un agente de expansión, se lleva a cabo a través de un distribuidor de líquido controlado, simultáneamente en todo el ancho L;

Se entiende por el término “simultáneamente” el hecho de que la mezcla líquida (reactivos y al menos el agente de expansión) llega a las fibras, en una sección de ancho L, al mismo tiempo a lo largo de esta sección de manera que la impregnación de los diferentes refuerzos de fibras empiece o se produce, según el grosor (o la altura) del bloque de espuma y para una misma sección de ancho, al mismo tiempo o a la misma velocidad.

- ventajosamente, el agente de expansión consiste en un agente de expansión físico y/o químico, preferiblemente una combinación de los dos tipos.

- preferentemente, el agente de expansión físico se escoge entre alcanos y cicloalcanos que tienen al menos 4 átomos de carbono, dialquiléteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos, fluoro-olefinas que tienen entre 1 y 8 átomos de carbono, y tetraalquilsilanos que tienen entre 1 y 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular el tetrametilsilano, o una mezcla de los mismos.

En este caso, a título de ejemplo de compuestos, podrá tratarse de propano, n-butano, isobutano, ciclobutano, n-pentano, isopentano, ciclopentano, ciclohexano, dimetil éter, metil etil éter, metil butil éter, formiato de metilo, acetona y fluoroalcanos; escogiéndose los fluoroalcanos de los que no degradan la capa de ozono, por ejemplo trifluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y heptafluoropropano. Ejemplos de fluoroolefinas incluyen 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno (por ejemplo, HFO FEA1100 comercializado por la compañía Dupont).

Según una realización preferida de la invención, el agente de expansión físico escogido es el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, o HFC-245fa, (comercializado por la compañía Honeywell, el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, o 365mfc, (por ejemplo, solkane® 365mfc comercializado por la compañía Solvay), el 2,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno, el 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (también designado internacionalmente como HFC-227ea, por ejemplo comercializado por la compañía Dupont), el 1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno (por ejemplo HFO FEA1100 comercializado por la compañía Dupont), el trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (solstice LBA – compañía Honeywell) o una mezcla de los mismos.

- ventajosamente, el agente de expansión químico consiste en agua.

- ventajosamente, durante la etapa a) de mezcla de componentes químicos, se incorpora gas de nucleación en al menos un compuesto de polioli, preferiblemente con la ayuda de un mezclador estático/dinámico bajo una presión de entre 20 y 250 bares, representando el gas de nucleación entre 0 y 50% en volumen de polioli, preferentemente entre 0,05 y 20% en volumen del volumen de polioli;

preferentemente, durante la etapa a) de mezcla de los componentes químicos, la temperatura de cada uno de los reactivos para la obtención del poliuretano/poliisocianurato está comprendida entre 10°C y 40°C, preferentemente entre 15°C y 30°C;

Preferiblemente, según una realización preferida de la invención, la mezcla final de los flujos de polioles, isocianato y/o agente de expansión tiene lugar en una cabeza de mezcla a baja presión (< 20 bares) o alta presión (> 50 bares) con la ayuda de un mezclador dinámico o estático.

según una posibilidad que ofrece la invención, se añade además a la mezcla, en la etapa a), un retardante de llama organofosforado, ventajosamente el fosfato de trietilo (TEP), el fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (TCPP), el fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo) (TDCP), el fosfato de tris(2-cloroetil) o el fosfato de tris(2,3-dibromopropil), o una de sus mezclas, o un retardante de llama inorgánico, ventajosamente fósforo rojo, grafito expandible, hidrato de óxido de aluminio, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio, sulfato de calcio, o derivados de ácidos cianúrico, una mezcla de los mismos.

También se puede considerar que el retardante de llama utilice fosfonato de dietilo (DEEP), fosfato de trietilo (TEP), propil fosfonato de dimetilo (DMPP) o fosfato de cresildifenilo (DPC).

Este retardante de llama, cuando está presente en la composición según la invención, se encuentra en una cantidad comprendida entre 0,01% y 25% en peso de la espuma de PUR/PIR.

Preferentemente, el porcentaje de fibras Tf representa entre 7% y 15% en masa del bloque de espuma con fibra. Preferiblemente, el porcentaje de fibras Tf representa como máximo 30% en masa del bloque de espuma con fibra.

La invención también se refiere a un bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra de una masa térmica de aislamiento de un Tanque estanco y termoaislante, obtenido directamente gracias al procedimiento tal como se ha

presentado brevemente anteriormente, estando compuesto el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra por celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, y que tienen una densidad inferior a 50 kg.m⁻³ con un porcentaje de fibras Tf que representa al menos 4% en masa del bloque de espuma con fibra.

5 Este bloque de espuma se caracteriza por que las fibras se distribuyen uniformemente en el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, de tal forma que el porcentaje Tf oscila solamente de +/- 35% en todas las zonas o porciones de dicho bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, o incluso preferentemente en un intervalo aún más restringido, es decir, del orden de +/- 20%.

10 Así, a modo de ejemplo, cuando el porcentaje de fibras Tf en el bloque es igual a 4%, es decir en promedio en el bloque, esto significa que el porcentaje de fibras puede oscilar, en función de la zona del bloque, entre 2,8% y 5,2% (y preferentemente entre 3,2% y 4,8%) y si este porcentaje promedio de fibra Tf se sitúa en un valor de 15%, entonces el porcentaje de fibra puede oscilar, en función de la zona del bloque, entre 10,5% y 19,5% (y preferentemente entre 12% y 18%).

15 Tal bloque de espuma tiene intrínsecamente características diferenciadoras con respecto a los preparados según las técnicas de preparación anteriores. Cabe señalar que las características relativas a la naturaleza o a la cantidad de los diversos elementos presentados anteriormente en relación con el procedimiento para preparar el bloque de espuma con fibra pueden definir, si es necesario, más precisamente el bloque de espuma de PUR/PIR con fibra según la invención.

20 Ventajosamente, la masa en volumen (densidad) de dicho bloque de espuma está comprendida entre 20 y 50 kg/m³, preferentemente está comprendida entre 30 y 45 kg/m³.

25 La invención se refiere también a un tanque estanco y termoaislante integrado en una estructura portante, consistiendo dicho tanque en:

- 30 - un tanque integrado en una estructura portante que comprende un tanque estanco y termoaislante que comprende al menos una membrana metálica estanca compuesta por una pluralidad de láminas metálicas o placas metálicas que pueden comprender ondulaciones y una masa termoaislante que comprende al menos una barrera termoaislante adyacente a dicha membrana, o
- 35 - un tanque de tipo B o C según la definición dada por el código IGC que comprende al menos una masa termoaislante,

El tanque según la invención se caracteriza por que la masa termoaislante comprende el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra descrito brevemente anteriormente.

40 Se entiende por la expresión "código IGC" el "compendio internacional de reglas relativas a la construcción y equipamiento de buques que transporten gases licuados a granel", bien conocido por el experto en la materia, tales como los tipos B y C de tanques mencionados, o en inglés "International Code for the Construction and Equipment of Ships Carrying Liquefied Gases in Bulk".

45 Cabe señalar que se puede usar, en particular en el código IGC, la expresión "tanque (o cisterna) de membrana" en lugar de la expresión "tanque integrado" para designar una misma categoría de tanques, que equipan en particular buques-cisternas que transportan y/o que almacenan gas al menos parcialmente licuado. Los "tanques de membrana" están integrados en una estructura portante, mientras que los tanques tipo B o C se denominan autoportantes.

50 Este tanque comprende una pluralidad de bloques de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra obtenidos directamente por el procedimiento de preparación mencionado anteriormente.

Finalmente, la invención también se refiere a un buque para el transporte de un producto líquido frío, comprendiendo el buque al menos un casco y un tanque estanco y termoaislante tal como se ha descrito brevemente anteriormente, colocado en el casco.

55 Ventajosamente, en el caso en el que el tanque consiste en un tanque integrado en una estructura portante (tanque de membrana), tal buque comprende al menos un tanque estanco y aislante tal como el descrito anteriormente, comprendiendo dicho tanque dos barreras de estanqueidad sucesivas, una primaria en contacto con un producto contenido en el tanque y la otra secundaria dispuesta entre la barrera primaria y una estructura portante, preferentemente constituida por al menos una parte de las paredes del buque, estando estas dos barreras de estanqueidad alternadas con dos barreras termoaislantes o una única barrera termoaislante dispuesta entre la barrera primaria y la estructura portante.

Tales tanques se designan convencionalmente como tanques integrados según el código de la Organización Marítima Internacional (OMI), tales como, por ejemplo, tanques de tipo NO, de los cuales los tipos NO 96[®], NO 96L03[®], NO 96L03+[®] o NO 96 MAX[®], o MARK III[®], preferiblemente tanques de tipo NO.

- 5 Preferentemente, el tanque, denominado del tipo a membrana o del tipo B o C, contiene un Gas Natural Licuado (GNL) o un Gas Licuado (GL).

Breve descripción de los dibujos

- 10 Breve descripción de las figuras.

La siguiente descripción se da únicamente con fines ilustrativos y no limitativos, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

- 15 La Fig. 1 es una vista esquemática que ilustra las diferentes etapas del procedimiento de preparación según la invención

La Fig. 2 es una representación esquemática de una realización de un dispensador de líquido controlado según la invención

- 20 La Fig. 3 es una vista esquemática de dos conjuntos de paneles de aislamiento térmico, fijados uno sobre otro, formando respectivamente un espacio primario y un espacio secundario de aislamiento para un tanque, estando constituidos estos paneles por una pluralidad de bloques de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra según la invención

- 25 La Fig. 4 es una representación esquemática en corte de un tanque de buque metanero, en el que están instalados los dos conjuntos de paneles de aislamiento térmico del tipo de los que se muestran en la Figura 3, y de un terminal de carga/descarga de este tanque

Descripción de realizaciones

- 30 Preferentemente, la preparación del PUR/PIR con fibra según la invención se realiza en presencia de catalizadores que permitan favorecer la reacción isocianato-poliol. Tales compuestos se describen por ejemplo en el documento del estado de la técnica titulado "Kunststoffhandbuch, volumen 7, Polyurthane", Imprensa Carl Hanser, 3^a edición 1993, capítulo 3.4.1. Estos compuestos comprenden catalizadores a base de amina y catalizadores a base de compuestos orgánicos.

- 35 Preferiblemente, la preparación de PUR/PIR con fibra según la invención se lleva a cabo en presencia de uno o más estabilizantes destinados a promover la formación de estructuras celulares regulares durante la formación de la espuma. Estos compuestos son bien conocidos por el experto en la materia y, a modo de ejemplo, se pueden citar los estabilizantes de espuma que comprenden siliconas tales como los copolímeros de siloxano-oxialquileño y los otros organopolisiloxanos.

- 40 El experto en la materia conoce las cantidades de estabilizantes, entre 0,5% y 4% en peso de la espuma de PUR/PIR, a utilizar en función de los reactivos considerados.

- 45 Según una posibilidad que ofrece la invención, durante la etapa a), la mezcla de componentes químicos puede incluir plastificantes, por ejemplo ésteres polibásicos, preferentemente dibásicos, ácidos carboxílicos con alcoholes monohídricos, o consistir en plastificantes poliméricos tales como poliésteres de ácidos adípico, sebácico y/o ftálico. El experto en la materia, en función de los reactivos utilizados, sabe qué cantidad de plastificantes se contempla, convencionalmente de 0,05% a 7,5% en peso de la espuma de poliuretano/poliisocianurato.

- 50 Las cargas orgánicas y/o inorgánicas, en particular las cargas de refuerzo, también se pueden considerar en la mezcla de componentes químicos tales como minerales silíceos, óxidos metálicos (por ejemplo, caolín, óxido de titanio o de hierro) y/o sales metálicas. La cantidad de estas cargas, si están presentes en la mezcla, se encuentra convencionalmente entre 0,5% y 15% en peso de la espuma de PUR/PIR.

- 55 Cabe señalar que la presente invención no pretende aquí añadir una enseñanza técnica a la formación de una espuma de PUR/PIR, tanto a nivel de la naturaleza de los componentes químicos esenciales y los agentes funcionales opcionales como de sus respectivas cantidades. El experto en la materia sabe cómo obtener diferentes tipos de espuma de PUR/PIR con fibra, y la presente preparación se refiere, a partir de una elección específica de las características de permeabilidad de los refuerzos de fibras y de una elección igualmente específica de la viscosidad de la espuma durante su impregnación de dichos refuerzos, considerando por otro lado un porcentaje de fibras largas a continuas relativamente importante o importante, de tal manera que el tiempo de impregnación t_i está justo debajo, o casi justo debajo, al tiempo de crema t_c de la espuma de polímero considerada.

- 65

Así, la presente invención, tal y como aquí se presenta, no está dirigida en primer lugar a una nueva preparación química de espuma de PUR/PIR con fibra sino más bien a una nueva preparación de un bloque de espuma de PUR/PIR con fibra en la que estas características particulares de permeabilidad de los refuerzos de fibras y de viscosidad/tiempo de crema de la espuma de PUR/PIR se definen de tal manera que siguen la regla $t_i < t_c$, y preferiblemente

$$0.50 < t_i/t_c < 0.91$$

o en otras palabras $t_i + 0,1 t_i < t_c < 2 t_i$, siendo la impregnación de las fibras por la espuma llevada a cabo por colada.

Así, como se puede ver en la Figura 1, una pluralidad de refuerzos de fibras 10 se desenrollan y alinean paralelamente entre sí sobre o encima de una cinta de transporte 11 destinada a conducir estos refuerzos 10 y los componentes que forman la espuma de PUR/PIR. En efecto, la impregnación de los refuerzos de fibras 10 se lleva a cabo, en el ámbito de la presente invención, por gravedad, es decir que fluye desde un distribuidor de líquido situado encima de los refuerzos de fibras 10, la mezcla 12 de componentes químicos, de agente o agentes de expansión y de eventuales otros agentes funcionales utilizados para obtener la espuma de PUR/PIR, directamente sobre las fibras 10.

Así, dicha mezcla 12 debe impregnar la totalidad de los refuerzos de fibras 10, que se tratan para estos últimos de una o varias masas o de uno o varios tejidos, de forma muy homogénea, a lo largo del tiempo de crema t_c de modo que el inicio de la expansión de la espuma de PUR/PIR se produzca después o como muy pronto justo cuando los refuerzos de fibras 10 estén todos bien impregnados por la mezcla 12. De esa manera, gracias al respeto de las características para los refuerzos de fibras y la espuma de PUR/PIR definidas según la invención, la expansión de la espuma de PUR/PIR se lleva a cabo manteniendo una perfecta homogeneidad de las fibras 10 en el volumen del bloque de espuma de PUR/PIR.

En el ámbito de la invención, el tiempo de crema de los componentes de la mezcla 12 para formar la espuma de PUR/PIR es conocido por el experto en la materia y se escoge de tal manera que la cinta de transporte 11 lleva el conjunto formado a partir de la mezcla 12 de componentes, del agente de expansión y de las fibras 10 por ejemplo hasta un laminador de doble banda, no mostrado en las figuras adjuntas, mientras que la expansión de la espuma acaba de comenzar, dicho de otra manera, la expansión de la espuma de PUR/PIR se termina entonces en el laminador de doble banda.

En tal realización con un laminador de doble banda (DBL), se dispone eventualmente un sistema de presión, con la ayuda de uno o dos rodillos, antes del laminador de doble banda, es decir entre la zona de impregnación de la mezcla sobre las fibras y el laminador de doble banda. En el caso del uso de un DBL, la expansión del volumen de la espuma se lleva a cabo en el laminador cuando el volumen de expansión de esta espuma alcanza entre 30% y 60% del volumen de expansión de esta misma espuma cuando la expansión se deja libre, es decir, sin ninguna restricción. De esta forma, el laminador de doble banda podrá limitar la expansión de la espuma de PUR/PIR en su segunda fase de expansión, cuando ésta se encuentre cerca o relativamente cerca de su máxima expansión, es decir cuando su expansión lleva la espuma cerca de todas las paredes, formando un túnel de sección rectangular o cuadrada, del laminador de doble banda. Según una forma diferente de presentar las elecciones específicas de la preparación según la invención, el punto de gel de la mezcla de componentes, es decir el momento en que se alcanza al menos 60% de la polimerización de la mezcla de componentes, en otras palabras, entre 70% y 80% de la expansión máxima del volumen de la mezcla tiene lugar imperativamente en el laminador de doble banda, eventualmente en la segunda mitad de la longitud del laminador de doble banda (es decir, más cerca de la salida del laminador que de la entrada de este último).

En lo que se refiere a la función de distribución simultánea de la mezcla 12 de componentes químicos y del agente de expansión sobre todo el ancho L de los refuerzos de fibras 10, está asegurada aquí por un distribuidor de líquido controlado 15, visible en la Figura 2. Tal distribuidor 15 comprende un canal de alimentación 16 para el conjunto formado por la mezcla 12 de componentes químicos y al menos del agente de expansión desde el tanque que forma un mezclador de reactivos, no representado en las figuras adjuntas, en el que, por un lado, se mezclan todos los componentes químicos y el agente de expansión y, por otro lado, se lleva a cabo en particular la nucleación, o incluso el calentamiento, de tal mezcla. Este conjunto líquido formado por la mezcla 12 de componentes químicos y del agente de expansión se distribuye después, bajo presión, en dos canales 17 que se extienden transversalmente para conducir respectivamente a dos placas de distribución 18 idénticas, que se extienden según el ancho L (presentando cada una una longitud sustancialmente igual a L/2), que comprende una pluralidad de boquillas 19 para el flujo de dicha mezcla 12 sobre los refuerzos de fibras 10. Estas boquillas de flujo 19 consisten en orificios de sección calibrada que tienen una longitud determinada. La longitud de estas boquillas de flujo 19 se determina así de tal manera que el líquido salga con un caudal igual entre todas las boquillas 19 de manera que la impregnación de los refuerzos de fibras 10 se lleve a cabo al mismo tiempo, o simultáneamente, sorbe la sección de ancho L de los refuerzos de fibras 10, y que la masa de superficie de líquido depositada verticalmente con cada boquilla sea igual. De este modo, si se considera una sección de ancho L de las fibras 10, estas últimas se impregnan de manera conjunta de forma que la impregnación de las capas de fibras 10 por la mezcla 12 se realiza, en todos los puntos de esta sección, de manera idéntica, lo que

contribuye a obtener, a la salida del laminador de doble banda, un bloque de espuma con fibra perfectamente homogéneo.

5 El distribuidor de líquido controlado 15 representado en esta Figura 2 es un ejemplo de realización en el que se utilizan dos placas de distribución 18 idénticas, pero se podría considerar un concepto diferente, en la medida en que se alcance la función de distribución simultánea de líquido sobre el ancho de las fibras 10. Por supuesto, la principal característica técnica utilizada aquí se basa en las diferentes longitudes de las boquillas de flujo 19, más o menos largas según el recorrido, o trayecto, de la mezcla 12 líquida desde la tubería de alimentación 16 del distribuidor 15 hasta la boquilla de flujo 19 considerada.

10 Uno de los aspectos importantes para realizar una buena impregnación de los refuerzos de fibras 10 justo antes del tiempo de crema t_c de la espuma de PUR/PIR reside en la elección de una viscosidad específica del líquido (que consiste en la mezcla 12 de componentes químicos y del agente de expansión) que se une con las características específicas de los refuerzos de fibra. El campo de viscosidad escogido así como las características de permeabilidad de los refuerzos de fibras deben permitir una buena penetración del líquido en las primeras capas de fibras 10, para alcanzar las siguientes hasta la última capa (la capa inferior de fibras 10, es decir, aquella situada más abajo en el apilamiento de refuerzos de fibra), de manera que el tiempo de impregnación t_i de las fibras 10 se lleva a cabo en plazo de tiempo dado por los componentes químicos correspondientes sustancialmente (pero siempre inferior) al tiempo de crema t_c . Se escoge la viscosidad de la mezcla 12 de componentes, por ejemplo, por calentamiento, adición de plastificantes y/o por nucleación más o menos importante, de tal modo que la impregnación del conjunto de las fibras 10 por la mezcla 12 de químicos y el agente de expansión, sobre una sección de ancho L, se obtiene justo antes del tiempo de crema, es decir antes o justo antes del inicio de la expansión de la espuma de PUR/PIR.

25 El bloque de espuma con fibra está destinado a ser usado en un entorno muy particular y, por lo tanto, debe garantizar propiedades mecánicas y térmicas específicas. El bloque de espuma con fibra obtenido por la preparación según la presente invención es así convencionalmente parte de una masa de aislamiento térmico 30, en decir en el ejemplo utilizado en la Figura 3, en un panel superior o primario 31 y/o un panel inferior o secundario 32 de tal masa de aislamiento 30 de un tanque 71 destinado a recibir un líquido extremadamente frío, tal como un GNL o un GLP. Tal tanque 71 puede, por ejemplo, equipar un tanque en tierra, una barcaza flotante o similar (tal como un FSRU "Floating Storage Regasification Unit" o un FLNG "Floating Liquefied Natural Gas") o incluso un buque, tal como un buque metanero, que transporta este líquido energético entre dos puertos.

35 En referencia a la Figura 4, una vista en corte de un buque metanero 70 muestra un tanque estanco y aislante 71 de forma generalmente prismática montado en el doble casco 72 del buque. La pared del tanque 71 comprende una barrera estanca primaria destinada a estar en contacto con el GNL contenido en el tanque, una barrera estanca secundaria dispuesta entre la barrera estanca primaria y el doble casco 72 del buque, y dos barreras aislantes dispuestas respectivamente entre la barrera estanca primaria y la barrera estanca secundaria y entre la barrera estanca secundaria y el doble casco 72.

40 De manera en sí conocida, las tuberías de carga/descarga 73 dispuestas en la cubierta superior del buque pueden conectarse, mediante conectores apropiados, a una terminal marítima o portuaria para transferir una carga de GNL desde o hacia el tanque 71.

45 La Figura 4 representa un ejemplo de terminal marítima que comprende una estación de carga y descarga 75, una tubería submarina 76 y una instalación terrestre 77. La estación de carga y descarga 75 es una instalación fija off-shore que comprende un brazo móvil 74 y una torre 78 que soporta el brazo móvil 74. El brazo móvil 74 lleva un haz de tubos flexibles aislados 79 que se pueden conectar a las tuberías de carga/descarga 73. El brazo móvil 74 orientable se adapta a todos los tamaños de buques metaneros. Una tubería de conexión, no mostrada, se extiende en el interior de la torre 78. La estación de carga y descarga 75 permite la carga y descarga del buque metanero 70 desde o hacia la instalación en tierra 77. Esto comprende tanques de almacenamiento de gas licuado 80 y tuberías de conexión 81 conectadas por la tubería submarina 76 a la estación de carga o descarga 75. La tubería submarina 76 permite el trasvase del gas licuado entre la estación de carga o descarga 75 y la instalación en tierra 77 a una gran distancia, por ejemplo 5 km, lo que permite mantener el buque metanero 70 a una gran distancia de la costa durante las operaciones de carga y descarga.

55 Para generar la presión necesaria para el trasvase del gas licuado, se utilizan bombas a bordo del buque 70 y/o bombas que equipan la instalación en tierra 77 y/o bombas que equipan la estación de carga y descarga 75.

60 Como se ha dicho anteriormente, el uso o la aplicación del objeto de la presente invención, en este caso el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, no pretende reducirse a un tanque integrado en una estructura portante sino que también se prevé para tanques de tipo B y C del código IGC vigente en la fecha de presentación de esta solicitud, pero también para futuras versiones de este código, excepto que estas modificaciones muy sustanciales se aplican para estos tanques de tipo B y C, entendiéndose además que otros tipos de tanques podrían, en esta hipótesis de una modificación del código IGC, convertirse en posibles aplicaciones para el bloque de espuma de PUR/PIR con fibras según la presente invención.

A continuación, se presentan parte de los experimentos y ensayos realizados por la solicitante para que se pueda apreciar el objeto de la invención y su alcance, considerándose que se han realizado otros ensayos/experimentos y que serán susceptible de ser proporcionados más tarde, si es necesario/requerido.

5 Se usa una composición de espuma de poliuretano, que incorpora fibras en forma de masas para demostrar la invención, estas fibras se presentan siempre como largas a continuas, más precisamente, las longitudes de estas fibras son exactamente las mismas en las composiciones según la invención y aquellas según el estado de la técnica. La solicitante ha ensayado en particular el objeto de la invención con fibras que se presentan en forma de tejido y los resultados obtenidos son equivalentes o casi-similares a los obtenidos con una masa de fibras, tales como se presenta a continuación.

10 Para cada una de estas espumas de PUR, los refuerzos de fibras tienen características que son las definidas como que cumplen con la presente invención (visibles en negrita en la tabla de resultados que se presenta a continuación) o bien características que no cumplen con la definición de la invención, más específicamente en este último caso, el tiempo de impregnación de las fibras t_i es mayor que el tiempo de crema t_c de la espuma de PU. Cabe señalar aquí que se excluye el caso en el que el tiempo de impregnación de las fibras t_i es mucho menor que el tiempo de crema t_c , en otras palabras, el tiempo de crema t_c sería más del doble superior al tiempo de impregnación de las fibras t_i ($t_c > 2 t_i$) ya que, en este caso, el procedimiento de preparación no puede tener, evidentemente, ninguna realidad industrial.

15 Así, a fin de garantizar que sólo la combinación de características particulares de impermeabilidad de los refuerzos de fibras con la elección de una espuma de PUR que tiene un tiempo de crema particular, o adaptada a las características de dichos refuerzos de fibras, ningún otro parámetro de la preparación de un bloque de espuma de PUR es modificado o diferente entre las preparaciones según la invención y aquellas según el estado de la técnica. A modo de ejemplos no exhaustivos, se puede mencionar el hecho de que la nucleación, las cantidades de agentes de expansión, las temperaturas de reacción, la naturaleza y las cantidades de la mezcla de componentes químicos, el procedimiento de colada, la distancia entre la colada de la mezcla de los componentes químicos y el DBL o el dispositivo que permite la expansión libre, en su caso, son estrictamente idénticos en los casos según la invención y los casos según el estado de la técnica.

20 Por supuesto, se ha escogido aquí ilustrar la invención con la ayuda de una espuma de PIR en aras de la claridad y la concisión, pero se han obtenido resultados equivalentes o casi-similares con espumas de PUR así como con mezclas de PUR/PIR.

25 Del mismo modo, las preparaciones de espuma con fibra, cuyos resultados se presentan a continuación, utilizan la técnica de expansión libre, pero el solicitante ha mostrado que resultados equivalentes o casi-similares, con respecto a espumas con fibras según la invención y espumas con fibras según el estado de la técnica, se obtuvieron utilizando un DBL.

30 Se entiende por otro lado que todas las composiciones ensayadas a continuación se consideran en iso-densidad, entendiéndose que este parámetro de densidad interviene en la evaluación de los rendimientos de la resistencia a la compresión.

35 Para las composiciones según el estado de la técnica, las características de permeabilidad de los refuerzos de fibras y el tiempo de crema t_c de la espuma de PIR son:

45

Tipo de producto	Porcentaje (parte relativa de los diferentes componentes)	Descripción	Referencia comercial del producto
Poliol 1	60-70	190-230 mg KOH/g	poliol poliéster aromático
Poliol 2	15-25	295-335 mg KOH/g	poliol poliéster aromático
Retardante de llama	10-20		trietilfosfato
Isocianato	240-290	30-31,5% NCO	Isocianato polimérico de MDI de tipo Voracor CM 388
Agua (agente de expansión químico)	0,5-0,7		
Agente de expansión físico	20-24	Mezcla de isómeros de pentano: ciclo e isopentano	
Surfactante de silicona	0,5-1,5	silicona injertada PEO/PPO	
Catalizadores	1-1,6		Voracor CM639
		Voracor CM420	
Aditivos	1-2		Voratherm CN821

$$K_c = 5.2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$$

ES 2 937 402 T3

con $r_f = 16 \mu\text{m}$; $p = 0,978$, $k = 6$; $\tau = 2$; $V_f = 0,022$

t_i (tiempo de impregnación) = 41 s (segundo)

5 con $\eta = 0,45 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $e_m = 2,4 \text{ mm}$; $\Delta P = 5140 \text{ Pa}$; $M_{SM} = 4,2 \text{ kg/m}^2$ t_c (tiempo de crema) = 15 s

Para las composiciones según la invención, las características de permeabilidad de los refuerzos de fibras y de tiempo de crema t_c de la espuma de PIR son:

Tipo de producto	Porcentaje (parte relativa de los diferentes componentes)	Descripción	Referencia comercial del producto
Poliol 1	60-70	190-230 mg KOH/g	poliol poliéster aromático
Poliol 2	15-25	295-335 mg KOH/g	poliol poliéster aromático
Retardante de llama	10-20		trietilfosfato
Isocianato	240-290	30-31,5% NCO	Isocianato polimérico de MDI de tipo Voracor CM 388
Agua (agente de expansión químico)	0,5-0,7		
Agente de expansión físico	20-24	Mezcla de isómeros de pentano: ciclo e isopentano	
Surfactante de silicona	0,5-1,5	silicona injertada PEO/PPO	
Catalizadores	1-1,6		Voracor CM639
		Voracor CM420	
Aditivos	1-2		Voratherm CN821

10

$$K_c = 3 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$$

con $r_f = 106 \mu\text{m}$; $p = 0,94$; $k = 6$; $\tau = 2$; $V_f = 0,057$

15

$t_i = 11 \text{ s}$

con $\eta = 0,45 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; $e_m = 3 \text{ mm}$; $\Delta P = 4116 \text{ Pa}$; $M_{SM} = 4,2 \text{ kg/m}^2$

20

$t_c = 15 \text{ s}$

Cabe señalar que el tiempo de crema t_c para las espumas PIR utilizadas es lógicamente el mismo, ya que la espuma utilizada es idéntica, en cualquier caso, según el estado de la técnica y según la invención.

25

Después de la realización de los ensayos, se presentan algunos resultados, de manera simplificada, a continuación, para ilustrar los descubrimientos de la solicitante, en el caso en el que los refuerzos de fibras se presenten en forma de al menos una masa de fibras de vidrio.

Mezcla de componentes químicos y de agentes de expansión (isodensidad $< 50 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ de las composiciones ensayadas, con fibras) Aproximadamente 4% en masa de fibras de vidrio (estado de la técnica)	Caracterización de la repartición de las fibras en la espuma (mediante realización de un muestreo en la altura/grosor del bloque)	Rendimiento relativo a la tracción, en aplicación de la norma ISO 1926 (tracción en el plano de la o de las masas)	Coefficiente de tracción térmica, en aplicación de la norma ASTM E 228								
	3,6 +/- 0,6 (desviación estándar), es decir +/- 18% (% desviación estándar)	<table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th></th> <th>23°C</th> <th>-170 °C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Et (MPa)</td> <td>X: 7±1 Y: 11±3</td> <td>X: 12±1 Y: 17±4</td> </tr> <tr> <td>Rt (MPa)</td> <td>X: 0,18±0,01 Y: 0,24±0,04</td> <td>X: 0,14±0,02 Y: 0,21±0,05</td> </tr> </tbody> </table>		23°C	-170 °C	Et (MPa)	X: 7±1 Y: 11±3	X: 12±1 Y: 17±4	Rt (MPa)	X: 0,18±0,01 Y: 0,24±0,04	X: 0,14±0,02 Y: 0,21±0,05
	23°C	-170 °C									
Et (MPa)	X: 7±1 Y: 11±3	X: 12±1 Y: 17±4									
Rt (MPa)	X: 0,18±0,01 Y: 0,24±0,04	X: 0,14±0,02 Y: 0,21±0,05									
Aproximadamente 8% en masa de fibras d	8,9 +/- 9 (desviación estándar), es decir +/-	con Et: módulo de Young y Rt: límite de elasticidad No medible	No medible								

vidrio (estado de la técnica)	102% (% desviación estándar)	Heterogeneidad del material importante: separación de las fibras y de la espuma, poca impregnación y ninguna dispersión de las fibras										
Aproximadamente 8% en masa de fibras d vidrio	8,7 +/- 2 (desviación estándar), es decir +/- 26% (% desviación estándar)		27±6 10 ⁻⁶ K ⁻¹									
		<table border="1"> <tr> <td></td> <td>23°C</td> <td>-170 °C</td> </tr> <tr> <td>Et (MPa)</td> <td>X : 23±5 Y : 19±5</td> <td>X : 32±9 Y : 30±6</td> </tr> <tr> <td>Rt (MPa)</td> <td>X : 0,29±0,06 Y : 0,22±0,03</td> <td>X : 0,20±0,05 Y : 0,22±0,05</td> </tr> </table>		23°C	-170 °C	Et (MPa)	X : 23±5 Y : 19±5	X : 32±9 Y : 30±6	Rt (MPa)	X : 0,29±0,06 Y : 0,22±0,03	X : 0,20±0,05 Y : 0,22±0,05	
	23°C	-170 °C										
Et (MPa)	X : 23±5 Y : 19±5	X : 32±9 Y : 30±6										
Rt (MPa)	X : 0,29±0,06 Y : 0,22±0,03	X : 0,20±0,05 Y : 0,22±0,05										
Aproximadamente 14% en masa de fibras d vidrio	13,8 +/- 3,6 (desviación estándar), es decir +/- 31% (% desviación estándar)		25±6 10 ⁻⁶ K ⁻¹									
		<table border="1"> <tr> <td></td> <td>23°C</td> <td>-170 °C</td> </tr> <tr> <td>Et (MPa)</td> <td>X : na Y : 19±1</td> <td>X : 36 Y : 39±12</td> </tr> <tr> <td>Rt (MPa)</td> <td>X : na Y : 0,31±0,02</td> <td>X : 0,19 Y : 0,25±0,09</td> </tr> </table>		23°C	-170 °C	Et (MPa)	X : na Y : 19±1	X : 36 Y : 39±12	Rt (MPa)	X : na Y : 0,31±0,02	X : 0,19 Y : 0,25±0,09	
	23°C	-170 °C										
Et (MPa)	X : na Y : 19±1	X : 36 Y : 39±12										
Rt (MPa)	X : na Y : 0,31±0,02	X : 0,19 Y : 0,25±0,09										

Como se puede ver con los resultados presentados en la tabla anterior, sobre los tres criterios considerados para comparar las espumas con fibras obtenidas, aquellas según la invención presentan resultados muy significativamente mejores que los de las espumas con fibras según el estado de la técnica.

5 Por otro lado, cabe señalar que las espumas de PUR/PIR con fibras según la invención no presentan ninguna degradación significativa de su propiedad relativa a la (muy baja) conductividad térmica. Así, a modo de ejemplo, para la espuma con fibra con un 10% en masa de fibras según la invención, se obtienen los siguientes valores de conductividad térmica:

10

conductividad térmica (mW/m.K)		
a -160°C	a -120°C	a +20°C
10-14	11-16	23-27

A pesar de que la invención se haya descrito en relación con varias realizaciones particulares, es evidente que no se limita en modo alguno a las mismas y que incluye todos los equivalentes técnicos de los medios descritos, así como sus combinaciones si éstas entran en el alcance de la invención.

15 El uso del verbo “comprender”, “constituir” o “incluir” y de sus formas conjugadas no excluye la presencia de otros elementos u otras etapas que los establecidos en una reivindicación.

20 En las reivindicaciones, cualquier signo de referencia entre paréntesis no puede interpretarse como una limitación de la reivindicación.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar un bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra de una masa térmica de aislamiento de un tanque estanco y termoaislante, estando compuesto el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra por celdas que almacenan un gas, y que tienen una densidad de menos de 50 kg.m⁻³ con un porcentaje de fibras T_f que representa al menos 4% en peso del bloque de espuma con fibra, comprendiendo el procedimiento de preparación las siguientes etapas:

a) una etapa de mezclado (12) de componentes químicos necesarios para la obtención de una espuma de poliuretano/poliisocianurato, comprendiendo dichos componentes unos reactivos para la obtención de poliuretano/poliisocianurato, opcionalmente al menos un catalizador de reacción, opcionalmente al menos un emulsionante, y al menos un agente de expansión,

b) una etapa de impregnación, por flujo gravitatorio de dicha mezcla (12) de componentes químicos, de una pluralidad de refuerzos de fibras (10) escogidos entre los tejidos de fibras y las masas de fibras, teniendo dichas fibras una longitud de al menos cinco centímetros (cm), dispuestas en capas superpuestas, en las que los refuerzos de fibras (10) se extienden esencialmente según una dirección perpendicular a la dirección de dicho flujo gravitacional, teniendo estos refuerzos de fibras (10) una permeabilidad K_C a dicha mezcla (12) de componentes químicos, expresada en m², igual a:

$$K_C = (r_f^2 \times p^3) / (k \times \tau^2 \times 4 \times V_f^2) ,$$

con

r_f = radio de las fibras, expresado en metro (m),

p = porosidad de las fibras (10) (sin dimensión), valor comprendido entre 0 y 1,

k = factor de forma (sin dimensión), en función de la naturaleza del refuerzo de fibras (10), con k = 1 para un tejido de fibras, k = 6 para una masa de fibras,

τ = tortuosidad (sin dimensión), en función de la disposición de las fibras,

V_f = fracción en volumen de las fibras (proporción de fibras en un volumen del refuerzo), valor comprendido entre 0 y 1,

c) una etapa de formación y de expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra,

caracterizado por que dicha mezcla (12) de componentes químicos tiene una viscosidad dinámica η, durante la etapa b) de impregnación, de tal manera que un tiempo de impregnación de las fibras t_i es menor que el tiempo de crema t_c de la espuma de poliuretano/poliisocianurato, siendo el tiempo de impregnación de las fibras t_i igual a:

$$t_i = (\eta \times e_m^2) / (K_C \times \Delta P) ,$$

$$\Delta P = (M_{SM} \times g_T \times k_p)$$

con

η = la viscosidad dinámica, expresada en Pascal segundo (Pa.s),

e_m = suma de los grosores promedios de los refuerzos de fibras (10), expresada en metro (m), teniendo cada refuerzo de fibras un grosor promedio que corresponde al promedio de las distancias entre una pluralidad de pares de extremos locales de dicho refuerzo de fibras (10) espaciados entre sí según una dirección de grosor de dicho refuerzo de fibras,

ΔP = gradiente de presión, expresado en pascal por metro (Pa),

M_{SM} = masa de superficie de dicha mezcla (12) de componentes químicos, expresada en peso por unidad de superficie (kg.m⁻²),

g_T = fuerza gravitatoria terrestre, considerada aquí igual a 9,8 N.kg⁻¹,

k_p = factor de presión promedio, constante igual a 0,5.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tiempo de impregnación t_i respecta la siguiente fórmula con respecto al tiempo de crema t_c de la espuma de poliuretano/poliisocianurato:

$$0.50 < \frac{t_i}{t_c} < 0.91$$

- 5
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra está limitada físicamente por las paredes de un laminador de doble banda que forma un túnel, ventajosamente de sección rectangular con una distancia entre las paredes dispuesta lateralmente igual a L y una distancia entre las paredes dispuestas horizontalmente igual a E, encerrando así la espuma con fibra en expansión de manera a obtener dicho bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.
- 10
4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el posicionamiento de las paredes del túnel del laminador de doble banda se define de modo que la limitación sobre la expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra conduce un volumen de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, a la salida del laminador de doble banda, que represente entre 85% y 99%, preferentemente entre 90% y 99%, del volumen de expansión de esta misma espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra en el caso de expansión libre, sin la limitación de las paredes de tal laminador de banda doble.
- 15
5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra es libre, es decir, sin la limitación ejercida por un volumen de sección cerrada.
- 20
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que, después de la etapa de libre expansión de la espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, se lleva a cabo un corte de dicha espuma con fibra para obtener dicho bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.
- 25
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la viscosidad dinámica η de dicha mezcla (12) de componentes está comprendida entre 30 mPa.s y 3000 mPa.s, preferentemente entre 50 mPa.s y 1500 mPa.s, en condiciones estándar de temperatura y presión.
- 30
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos 60% de dichas celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, tienen una forma alargada o estirada según un eje paralelo al eje de un grosor E del bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.
- 35
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos 80%, preferentemente al menos 90%, de dichas celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, tienen una forma alargada o estirada según un eje paralelo a el eje de un grosor E del bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.
- 40
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las fibras, largas a continuas, consisten en fibra de vidrio, fibra de carbono, o cualquier otra materia orgánica o inorgánica, preferentemente fibra de vidrio.
- 45
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los refuerzos de fibras (10) están dispuestos en todo el ancho L, y la etapa b) de impregnación de las fibras por la mezcla (12) de componentes, para obtener una espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, y de un agente de expansión se realiza, a través de un dosificador de líquido controlado (15), simultáneamente en todo el ancho L.
- 50
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de expansión consiste en un agente de expansión físico y/o químico, preferiblemente una combinación de los dos tipos.
- 55
13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agente de expansión físico se escoge entre alcanos y cicloalcanos de al menos 4 átomos de carbono, éteres dialquílicos, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos, fluoroolefinas que tienen de 1 a 8 átomos de carbono y tetraalquilsilanos que tienen entre 1 y 3 átomos de carbono en la cadena de alquilo, en particular tetrametilsilano, o una mezcla de los mismos.
- 60
14. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agente de expansión químico consiste en agua.
15. Procedimiento según la reivindicación 13, en el que, durante la etapa a) de mezcla de (12) componentes químicos, se incorpora gas de nucleación en al menos un compuesto de polioliol, preferiblemente con la ayuda de un mezclador estático/dinámico a una presión de entre 20 y 250 bar, representando el gas de nucleación entre 0% y 50% en volumen de polioliol, preferentemente entre 0,05% y 20% en volumen del volumen de polioliol.

16. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, durante la etapa a) de mezclado (12) de los componentes químicos, la temperatura de cada uno de los reactivos para la obtención de poliuretano/poliisocianurato está comprendida entre 10°C y 40°C, preferiblemente entre 15°C y 30°C.
- 5 17. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se añade además a la mezcla, en la etapa a), un retardante de llama organofosforado, ventajosamente fosfato de trietilo (TEP), fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo) (TDCP), fosfato de tris(2-cloroetilo) o fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), o una mezcla de estos, o un retardante de llama inorgánico, ventajosamente fósforo rojo, grafito expandible, un hidrato de óxido de aluminio, un trióxido de antimonio, un óxido de arsénico, un polifosfato de amonio, un sulfato de calcio o derivados del ácido cianúrico, o una mezcla de estos.
- 10 18. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el porcentaje de fibras T_f representa entre 7% y 15% en masa del bloque de espuma con fibra.
- 15 19. Bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra de una masa térmica de aislamiento (30) de un tanque estanco y termoaislante, obtenido directamente gracias al procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, estando el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra compuesto de celdas que almacenan un gas, ventajosamente de baja conductividad térmica, y que presenta una densidad menor que 50 kg.m⁻³ con un porcentaje de fibras T_f que represente al menos el 4% en masa del bloque de espuma con fibra,
- 20 caracterizado por que las fibras se distribuyen uniformemente en el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra, de tal manera que el porcentaje T_f oscila únicamente de +/- 35%, preferentemente de +/- 20%, en todas las zonas o porciones de dicho bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra.
- 25 20. Tanque estanco y termoaislante, consistiendo dicho tanque en:
- un tanque integrado en una estructura portante que comprende un tanque estanco y termoaislante que comprende al menos una membrana metálica estanca compuesta por una pluralidad de láminas metálicas o placas metálicas que pueden comprender ondulaciones y una masa termoaislante (30) que comprende al menos una barrera termoaislante adyacente a dicha membrana, o
 - un tanque de tipo B o C según la definición dada por el código IGC que comprende al menos una masa térmica de aislamiento (30),
- 35 caracterizado por que la masa termoaislante (30) comprende el bloque de espuma de poliuretano/poliisocianurato con fibra según la reivindicación 19.
- 40 21. Buque (70) para el transporte de un producto líquido frío, comprendiendo el buque al menos un casco (72) y un tanque estanco y termoaislante (71) según la reivindicación 20, dispuesto en el casco.

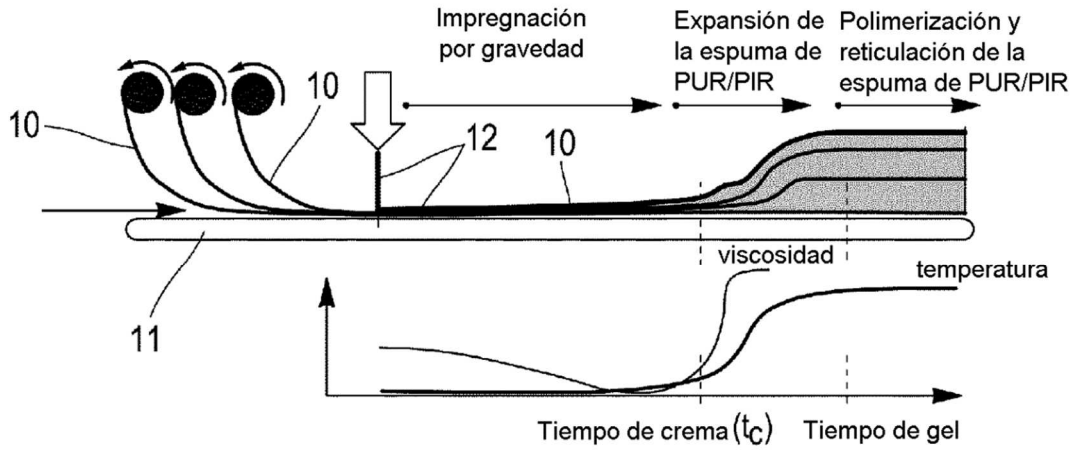


Fig. 1

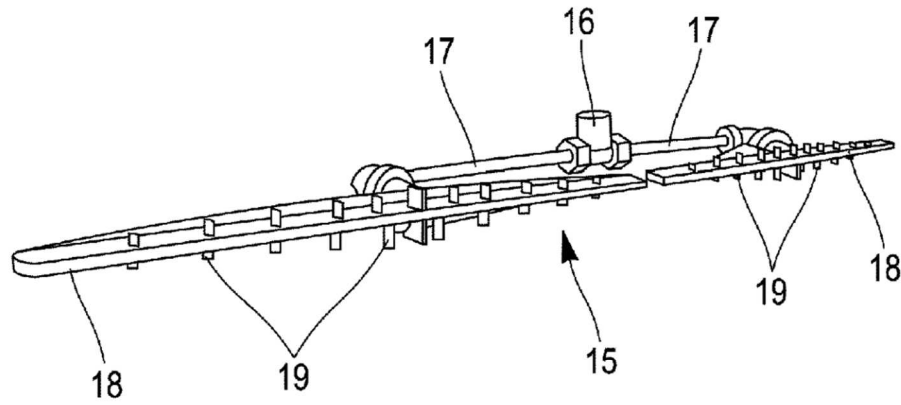


Fig. 2

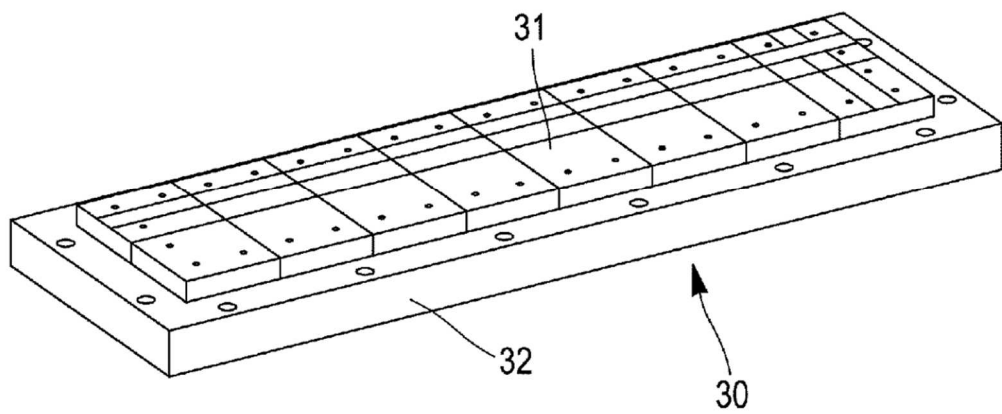


Fig. 3

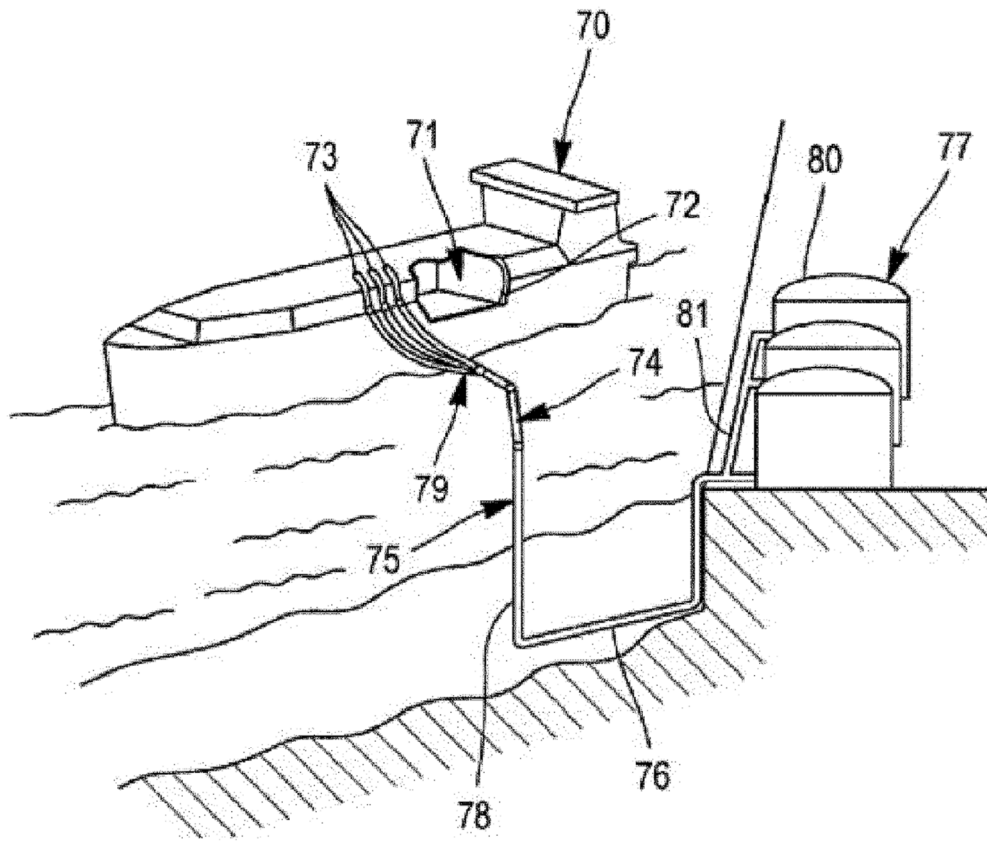


Fig. 4