



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 908**

51 Int. Cl.:
C08G 18/48 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02792436 .4**
96 Fecha de presentación : **18.12.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1458781**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Composiciones de espuma rígida y métodos que emplean alcanatoatos de alquilo como un agente de soplado.**

30 Prioridad: **18.12.2001 US 26306**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.05.2011

73 Titular/es: **FOAM SUPPLIES, Inc.**
4387 North Rider Trail
Earth City, Missouri 63045, US

72 Inventor/es: **Kalinowski, Timothy, T.;**
Keske, David, G.;
Matimba, Victor;
Modray, David, L. y
Schulte, Mark

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 359 908 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

Composiciones de espuma rígida y métodos que emplean alcanosatos de alquilo como un agente de soplado.

La presente invención se refiere a espumas rígidas de poliuretano, y más particularmente a la preparación de dichas espumas con formiato de metilo como el agente de soplado principal.

5 Descripción de la Técnica Anterior

10 Las espumas rígidas de poliuretano son útiles en un amplio intervalo de aplicaciones, incluyendo aplicaciones para el aislamiento en sistemas de refrigeración, aplicaciones estructurales y aplicaciones de flotación, como en botes, boyas, muelles y otros dispositivos de flotación. En dichas aplicaciones, no solo la densidad y contenido de celdas cerradas de la espuma, sino también la capacidad de la espuma para retener su estabilidad dimensional en condiciones adversas, son críticas. De hecho, en aplicaciones de flotación, el gobierno de los Estados Unidos ha especificado rigurosos métodos y patrones de ensayo para dichas características de las espumas en aplicaciones relevantes asociadas con los Guardacostas de los Estados Unidos. Véase, por ejemplo, 33 CFR § 183.114 y los métodos de ensayo expuestos en la norma ASTM D2126.

15 De manera convencional, los procedimientos que emplean dos componentes o tres componentes se han usado para preparar espumas rígidas. Un componente, generalmente denominado como componente A (o lado A), comprende isocianato. Frecuentemente, el componente A comprende además un tensioactivo y un agente de soplado. El segundo componente, conocido generalmente como componente B (o lado B), comprende cualquiera de diversos polioles, particularmente polioles de poliéter y/o poliéster. El componente B puede comprender además un tensioactivo, un paquete catalizador y un agente de soplado, cualquiera de ellos o todos pudiendo estar solos en el componente B. De forma alternativa, cualquiera o todos de dichos ingredientes, pueden introducirse a la mezcla de reacción en una tercera corriente o tanto en el componente B como en la tercera corriente. Si se emplea un exceso de isocianato, pueden formarse espumas modificadas de poli-isocianurato. Las espumas producidas por estos métodos estándar tienen comúnmente una densidad en el intervalo de 16,018 kg/m³ (1 lb/ft³) a 64,0739 kg/m³ (4 lb/ft³), tienen un contenido de celdas cerradas del orden de 85% y tienen bajas características de friabilidad.

25 Normalmente, los polioles son poli-funcionales; eso es, la molécula de polioliol tiene dos o más ramificaciones, que proporcionan sitios de unión para la polimerización reticulada. Históricamente, el agente de soplado es o al menos incluye uno o más clorofluorocarbonos (CFC), a menudo en combinación con agua. Sin embargo, los CFCs han sido el sujeto de asuntos medioambientales en vista de los efectos dañinos que se han presentado que tienen en la capa de ozono de la tierra. Por lo tanto, es deseable evitar el uso de CFCs y la industria ha estado buscando durante muchos años agentes de soplado alternativos viables adecuados para la preparación de espuma rígida de poliuretano.

30 Se han presentado ciertos procedimientos que emplean HCFCs en lugar de CFCs. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. 5.032.623, 5.194.175 y 5.274.007, describen un procedimiento por el cual un HCFC, el monoclorodifluorometano (CHClF₂), puede reemplazar a los CFCs tradicionales en la preparación de espumas rígidas. Sin embargo, incluso los HCFCs, aunque marcadamente mejores que los CFCs en términos de efectos nocivos medioambientales, aún se asocian con riesgos medioambientales y por eso es óptimo si incluso su uso se evita.

35 Se han presentado intentos en el uso de alcanosatos de alquilo, que incluyen formiato de metilo, como un agente de soplado alternativo, aunque esos intentos no han tenido éxito ya que las espumas que se han producido con formiato de metilo como el agente de soplado principal o único (distinto que, quizás, agua) son insatisfactorios. En particular, se ha encontrado que dichas espumas tienen una contracción de la espuma de más que el 10% y demuestran así una pobre estabilidad dimensional. Véase, por ejemplo, la patente de EE.UU. 5.283.003 de Chen. Así, se ha presentado el uso de formiato de metilo como un agente de soplado para producir una espuma dimensionalmente estable solo cuando se usa en combinación con una cantidad sustancial de uno o más agentes de soplado adicional tal como tipos de agentes de soplado orgánicos o incluso hidrocarbonados o CFC o HFC tradicionales. Según la patente de EE.UU. 5.283.003 de Chen, los agentes de soplado de cloruro de metileno y/o hidrocarburos de cinco carbonos (por ejemplo, n-pentano, isopentano, y/o ciclopentano) deben constituir al menos aproximadamente el 20% en peso de la combinación total de agente de soplado. La patente de EE.UU. 5.883.146 de Tucker describe el uso de ácido fórmico (o una sal del mismo) como un agente de soplado, aunque solo en combinación con un hidrofluorocarbono C₁ a C₄. Aunque la patente de Tucker no define las proporciones relativas necesarias del ácido fórmico (o la sal del mismo) y el hidrofluorocarbono, la ejemplificación muestra que el hidrofluorocarbono debe constituir al menos aproximadamente la mitad de la combinación del agente de soplado en peso.

40 Por consiguiente, la industria de la espuma rígida aún está buscando métodos y composiciones que permitan al formiato de metilo o un compuesto relacionado usarse como un agente de soplado que pueda producir una espuma rígida que cumpla los estándares para dichas espumas, aunque sin la necesidad de otros agentes de soplado orgánicos. Dichos estándares incluyen no solo aquellos relacionados con la densidad y el contenido de celdas cerradas, sino también aquellos relacionados con la estabilidad dimensional (resistencia a la contracción) además.

55

RESUMEN DE LA INVENCION

Brevemente, por lo tanto, la presente invención está dirigida a un nuevo método para producir una espuma rígida de poliuretano de celdas cerradas que tiene una densidad de incremento libre de 20,824 kg/m³ (1,3 lbs/ft³) a 64,0739 kg/m³ (4 lbs/ft³) y que muestra una contracción de menos que el 10%, que comprende la etapa de mezclar juntos:

5 (a) un isocianato,

(b) al menos un poliol que tiene un número de hidroxilos de 150 a 800 y que se selecciona del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster, y en donde todos los polioles en la mezcla de reacción que tienen un número de hidroxilos de 150 a 800 y que se seleccionan del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster, juntos constituyen del 50% en peso al 100% en peso de todos los polioles en la mezcla de reacción, y

10 (c) formiato de metilo como agente de soplado,

y agua como un segundo agente de soplado, en donde el formiato de metilo y el agua son los únicos agentes de soplado en la mezcla de reacción,

en donde un componente A se mezcla con un componente B,

15 comprendiendo dicho componente A dicho isocianato, opcionalmente de 2 a 10% en peso de formiato de metilo, y opcionalmente constituyendo menos del 2% en peso de tensioactivo, y

comprendiendo dicho componente B el total de todos los polioles que constituyen del 65 al 92% en peso, en donde al menos uno de los polioles tiene un número de hidroxilos de 150 a 800 y se selecciona del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliésteres, de 0,5 a 4% en peso de agua y de 2 a 15% en peso de formiato de metilo,

20 para formar una mezcla de reacción curable para producir la espuma, y la etapa de reacción del isocianato y el al menos un poliol en la mezcla de reacción para producir la espuma.

La presente invención se dirige además a una nueva mezcla de reacción como se define en la reivindicación 3, que puede reaccionar para formar una espuma rígida de poliuretano de celda cerrada que tiene una densidad de incremento libre de aproximadamente 1,3 lbs/ft³ a aproximadamente 4 lbs/ft³, y que muestra una contracción de menos que 10%.

La presente invención proporciona una espuma rígida de poliuretano de celda cerrada, que tiene una densidad de incremento libre de aproximadamente 1,3 lbs/ft³ a aproximadamente 4 lbs/ft³ y que muestra una contracción de menos que 10%, comprendiendo celdas que contienen gas, siendo al menos el 90% en peso del gas una combinación de formiato de metilo y dióxido de carbono.

Entre las diversas ventajas encontradas para alcanzarse por la presente invención, por lo tanto, puede anotarse la provisión de un método para la preparación de espuma rígida de alta estabilidad dimensional en que los agentes de soplado de CFC, HCFC, HFC estándar y de hidrocarburo no se necesitan; la provisión de dicho método en que ningún agente de soplado orgánico estándar distinto de un alcanato de alquilo se necesita; la provisión de una mezcla de reacción que no incluye agentes de soplado CFC, HCFC, HFC o de hidrocarburo, pero aún puede producir dichas espumas; la provisión de dichas espumas libres de CFC, HCFC y HFC por si mismas; y la provisión de dichas espumas adecuadas para usar como una espuma de flotación en embarcaciones, como una espuma estructural o como una espuma aislante.

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

40 De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que puede usarse el formiato de metilo como un agente de soplado sin la necesidad de cualquier otro agente de soplado orgánico para producir una espuma rígida de poliuretano de celda cerrada que tiene una densidad de incremento libre de 20,824 Kg/m³ (1,3 lbs/ft³) a 64,0739 kg/m³ (4 lbs/ft³) y muestra una contracción de menos que 10% si la combinación de polioles con los que se mezcla el isocianato para producir la espuma comprende una mezcla de polioles en que al menos el 50% en peso está constituido por al menos un poliol de amina polialcoxilada, poliol de éter polialcoxilado o poliol de poliéster que tiene un número de hidroxilos de 150 a 800. Se ha encontrado que las espumas así producidas son sorprendentemente estables dimensionalmente y pueden usarse esencialmente en cualquier industria en que se empleen las espumas rígidas, incluyendo usos como aislante en sistemas de refrigeración, como componentes estructurales y para flotación. Este método puede usarse para producir todos los tipos de espumas rígidas derivadas del isocianato, incluyendo espumas rígidas de poliuretano, poliisocianurato y poliisocianurato modificado, denominándose dichas espumas en este documento genéricamente como espumas de poliuretano.

Según un método de dos componentes de esta invención en que un componente A se mezcla con un componente B, el componente A comprende un isocianato (dicho término incluye mezclas y combinaciones de isocianatos discretos como se conoce en la técnica) y, preferiblemente además un tensioactivo. El isocianato puede ser cualquiera de

los isocianatos usados convencionalmente en la producción de espumas rígidas. Así, cualquiera de los isocianatos polifuncionales, tal como difenil-metano-4,4-diisocianato, diisocianatos de xilileno, polimetilenopolifenilisocianato, 3,3-difenildimetil-metano-4,4-diisocianato, dímero de 2,4-tolulendiisocianato, m-fenilendiisocianato, diisocianatos de toluleno, difenil-metano-2,4-diisocianato, o mezclas de los mismos, pueden usarse. De forma similar, cualquier tensioactivo convencional de lado A puede incorporarse en el componente A, si se desea. Ejemplos de dichos tensioactivos incluyen siliconas, tal como B8407 vendida por Goldschmidt Chemical Corp. o polímeros no reactivos se han encontrado que son particularmente adecuados. Otras composiciones, tal como un retardante de llama, que incluyen aquellos que contienen bromo, cloro o fósforo, pueden incluirse también en el componente A.

Además, el componente A, puede contener, aunque no lo necesita, un agente de soplado para emplearse en el procedimiento de espumado. El agente de soplado usado es formiato de metilo.

Se entenderá por parte de los expertos en la técnica que pueden ser necesarias variaciones conocidas de las formulaciones y enseñanzas descritas en este documento para alcanzar las características deseadas de la espuma acabada dependiendo del alcanato de alquilo, derivado y/o precursor específico, o combinación de los mismos, seleccionado como el agente de soplado. Estas variaciones se incluyen de forma específica en el alcance de la invención como se reivindica.

Los materiales del componente A pueden mezclarse de cualquier manera estándar. El orden de mezcla no es particularmente significativo. Sin embargo, un orden conveniente de mezcla es añadir tensioactivo al isocianato, y después añadir el inhibidor de ácido, si lo hubiera, y finalmente añadir el(los) agente(s) de soplado, si los hubiera.

Las proporciones relativas de ingredientes serían tales que si el componente A contiene uno o más agentes de soplado, la concentración del(de los) agente(s) de soplado en el componente A sería de 0,5% en peso a 12% en peso, preferiblemente de 2% en peso a 10% en peso. El formiato de metilo puede constituir tanto como el 10% en peso, tal como de 2% en peso a 10% en peso, de componente A. El tensioactivo puede constituir menos del 2% en peso, preferiblemente 0,75% en peso, del componente A. Si un inhibidor de ácido se desea, puede incluirse en una concentración de hasta 0,5% en peso, en base al peso del componente A. Típicamente, el equilibrio de componente A es el isocianato.

Como con el componente A, los ingredientes del componente B pueden mezclarse en cualquier orden. El componente B contiene al menos un poliol. El total de todos los polioles en el componente B constituye de 65% en peso a 92% en peso, preferiblemente de 86% en peso a 92% en peso del componente B. Al menos uno del(de los) poliol(es) en el componente B es una amina polialcoxilada, un éter polialcoxilado o un poliol de poliéster, y tiene un número de hidroxilos de 150 a 800. Preferiblemente, el número de hidroxilos es de 300 a 700, lo más preferiblemente de 300 a 500. Los polioles polialcoxilados preferiblemente están alcoxilados con grupos alcoxi de dos a aproximadamente cuatro átomos de carbono; esto es, están polietoxilados, polipropoxilados, polibutoxilados o alguna combinación de los mismos. Los expertos en la técnica de la preparación de espuma rígida reconocerán fácilmente polioles adecuados que corresponden a cada uno de los tipos de polioles descritos. Por medio de la ilustración y sin limitación, sin embargo, la amina polialcoxilada puede ser, por ejemplo, una amina alifática polialcoxilada o un poliol de Mannich, el éter polialcoxilado puede ser, por ejemplo, una sacarosa polialcoxilada o glicerina, y el poliol de poliéster puede ser una transesterificación de un tereftalato o aceite de ricino. Los polioles pueden estar hechos individualmente o como co-iniciadores.

El componente B puede comprender una o más de la amina polialcoxilada anotada, uno o más del éter polialcoxilado anotado, uno o más del poliol de poliéster anotado, una o más de la amina polialcoxilada anotada en combinación con uno o más del éter polialcoxilado anotado y/o uno o más del poliol de poliéster anotado, o uno o más del éter polialcoxilado anotado en combinación con uno o más del poliol de poliéster anotado. En otras palabras, puede emplearse uno o más de cualquiera de las tres clases anotadas de polioles, o cualquier combinación de polioles de cualquiera de dos o tres de las clases. El componente B puede comprender otros polioles además, especialmente aquellos tradicionalmente empleados en espumas rígidas, aunque preferiblemente, el total de todos los polioles presentes de las tres clases (esto es, el total de todos los polioles de cualquiera de las aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster anotados) constituyen más del 50% en peso de todos los polioles del componente B, y al menos el 50% en peso del componente B.

Se entenderá por los expertos en la técnica que la invención abarca formulaciones que tienen menores niveles de agente de soplado y mayores niveles de poliol de amina que los que se encuentran normalmente en espumas comparables que utilizan agentes de soplado HCFC. Por ejemplo, una fórmula preferida que muestra porcentajes aproximados en peso de los ingredientes para una realización de la presente invención es:

Componente A	Isocianato	96,7%
	Tensioactivo	1,3%
	Formiato de metilo	2,0%
Componente B	Éter polialcoxilado	4,5%
	Éter polialcoxilado	71,44%
	Amina polialcoxilada	10,0%
	Tensioactivo	1,5%
	Catalizador 1	0,5%
	Catalizador 2	0,16%
	Catalizador 3	0,10%
	Diluyente	5,0%
	Agua	2,8%
	Formiato de metilo	4,0%

5 Dicha formulación da por resultado un enlace aumentado de urea que sorprendentemente da un aumento en la estabilidad dimensional de la espuma acabada a pesar del uso del agente de soplado de alcanato de alquilo. Debe entenderse que otros métodos para aumentar el enlace de urea u otro polioliol, como se conocen en la técnica, están específicamente incluidos en el alcance y enseñanzas de esta invención. Otras ventajas de la invención, ausentes de la técnica anterior, incluyen evitar o contrarrestar el efecto de plastificación de los alcanatos de alquilo en la estructura de celdas de la espuma, eliminando las fluctuaciones experimentadas en el perfil de reactividad debido a la inestabilidad del catalizador, y elevando el punto de inflamación de la mezcla de reacción a niveles aceptables.

10 Como se entenderá fácilmente por los expertos en la técnica de producción de espumas rígidas al leer esta memoria, los tipos y cantidades de cada polioliol se determinan por la relación de alcanato de alquilo a agua en la fórmula y las propiedades deseadas de la espuma acabada, y dichos expertos habituales reconocerían cantidades y relaciones preferidas de polioliol que se preferirían para una situación particular, y como ajustar las cantidades y relaciones para la coordinación y optimización para situaciones particulares sin experimentación indebida.

15 Además debería entenderse que los polioliol en la combinación no necesitan formar un paquete de composición separada para añadirse como un único ingrediente para formar el componente B. Así, no es necesario mezclar juntos los tres constituyentes de la mezcla para formar una premezcla y después formar el componente B mezclando la premezcla con los ingredientes restantes del componente B, aunque eso es una opción. Los ingredientes del componente B pueden mezclarse en cualquier orden, y los polioliol pueden añadirse separadamente uno del otro como ingredientes separados para formar el componente B.

20 El componente B comprende además de 0,5% en peso a 4% en peso, más preferiblemente de 1% en peso a 3% en peso, de agua. Se entiende que el agua puede servir no solo como un agente de soplado, sino también para añadir rigidez a la espuma resultante.

El componente B comprende además formiato de metilo como un agente de soplado. El formiato de metilo en si mismo constituye del 2% en peso al 15% en peso del componente B.

25 Por supuesto, el formiato de metilo puede introducirse mediante una corriente separada además o en lugar de aquella en que puede estar cualquiera o ambos componentes A y B. Las concentraciones de formiato de metilo en los componentes A y B y la cantidad introducida a la mezcla de reacción por medio de una corriente separada, se ajustan y coordinan de manera que la concentración resultante del formiato de metilo total llevada junta sobre la mezcla de componentes A y B y corrientes separadas, si hay alguna, en base al peso total de la mezcla resultante, sea de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 12%, preferiblemente de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 8%.

35 El componente B puede contener además otros ingredientes como se desee. Los expertos en la técnica reconocerán fácilmente diversos tipos de ingredientes conocidos para usar en formulaciones de espuma rígida y aquellos que pueden emplearse en la presente invención además. Por ejemplo, puede incorporarse en la mezcla un retardante de llama tal como aquellos que contienen bromo, cloro o fósforo para impartir resistencia al fuego. Otros aditivos comúnmente usados son composiciones que contienen hidroxilo tal como aceite de ricino, poliésteres aromáticos, glicoles y/o sorbitales alcoxilados, colectores de ácido (por ejemplo, alfa-metilestireno), inhibidores de formación de ácido, estabilizadores de catalizador o diluyentes.

El componente A y el componente B pueden mezclarse, tal como a través de una cámara de mezcla estática o cualquier otro dispositivo conocido comúnmente en la industria, mediante procedimientos estándar para producir una mezcla homogénea. Como con espumas convencionales, el isocianato y el(los) poli(ol(es) en la mezcla se dejan reaccionar juntos y expandirse para formar la espuma rígida. El método de esta invención puede usarse para producir espumas de baja densidad y densidad estándar además de espumas de alta densidad. El componente A y el componente B se mezclan en una proporción relativa de manera que la relación de los grupos ciano del componente A con los grupos hidroxilo del componente B, eso es, la relación o índice NCO/OH, es generalmente de 0,8:1 a 3:1. Con respecto a las espumas de poliuretano, la relación de pesos del componente A al componente B está generalmente en el intervalo de 150:100 a 100:150, preferiblemente a 100:80-100:120. Las espumas de poliisocianurato pueden producirse cuando la relación NCO/OH está en el intervalo de 2:1 a 3:1, tal como 2,5:1.

Sin embargo, la espuma todavía tiene un contenido de celdas cerradas de al menos 85%, y típicamente más en exceso de 85%.

Preferiblemente el gas en las celdas de espuma, por tanto, contiene más que 90% en peso de CO₂ y formiato de metilo, más preferiblemente más que 95% en peso, incluso más preferiblemente más que 98% en peso, y lo más preferiblemente más que 99% en peso o incluso 100% en peso. En particular, porque el método de esta invención no necesita ningún agente de soplado orgánico además del alcanato de alquilo, el nivel de otros agentes de soplado y gases en la espuma puede estar a cualquier nivel bajo deseado e incluso puede eliminarse totalmente. Aunque las espumas rígidas de densidad de incremento libre tan alto como 64,0739 kg/m³ (4 lb/ft³) puede ser aceptables en ciertos usos, las espumas de este método tienen densidades incluso inferiores, tal como 40,046 kg/m³ (2,5 lb/ft³) a 64,0739 kg/m³ (4 lb/ft³), preferiblemente 20,824 kg/m³ (1,3 lb/ft³) a 64,0739 kg/m³ (4 lb/ft³), especialmente 20,824 kg/m³ (1,3 lb/ft³) a 40,046 kg/m³ (2,5 lb/ft³).

Además, sorprendentemente, las espumas de la presente invención muestran excelente estabilidad dimensional, suficiente fácilmente para satisfacer los estándares que necesitan menos que el 10% de contracción por volumen según los métodos de ensayo de la norma ASTM-D2126. (Cuando se refiere a contracción en este documento, se refiere a la contracción volumétrica según esos estándares de ensayo). Así, las espumas de esta invención pueden usarse en aquellas aplicaciones que necesitan conformidad con 33 CFR § 183.114.

La estabilidad dimensional y otras características deseables de las espumas de la presente invención pueden mejorarse adicionalmente empaquetando la espuma. Durante el empaquetado, una cantidad dada de la mezcla de espumado, que tiene un volumen de incremento libre dado, se inyecta en un espacio cerrado o esencialmente cerrado de un volumen dado. La relación de porcentaje por el que el volumen de incremento libre de la espuma excede el volumen del espacio en el que se inyecta se denomina el factor de embalaje. Así, si 0,91 kg (2,0 libras) de espuma tiene un volumen de incremento libre de 0,03 metros cúbicos (1,0 pies cúbicos), y 1,04 kg (2,3 libras) de la espuma se inyecta en un espacio cerrado o esencialmente cerrado que tiene un volumen de 0,03 metros cúbicos (1,0 pies cúbicos), el factor de embalaje será 115%.

El empaquetamiento de las mezclas de espuma de la presente invención da por resultado una densificación o espesamiento de las paredes de la celda en la espuma acabada. El resultado es una celda, y por tanto, espuma acabada, incluso más resistente, más estable. Además, dicho empaquetamiento y espesamiento de las paredes de la celda puede ayudar a ralentizar la transferencia de gases entre las celdas, aumentando así la eficacia de energía térmica efectiva de la espuma acabada.

Un resultado particularmente sorprendente de mezclas de empaquetamiento de la presente invención es la uniformidad esencial del tamaño de celda y el gradiente de distribución de densidad. Sin estar unido a ninguna teoría particular, los solicitantes creen que estas características son el resultado de una combinación de parámetros físicos que incluyen el flujo mejorado de la mezcla y su mayor punto de ebullición.

Las relaciones de empaquetamiento de la presente invención son de 5% a 50%, preferiblemente de 5% a 25% y más preferiblemente de 10% a 20%.

Se pretende que la memoria se considere ejemplar solo, con el alcance y espíritu de la invención indicándose mediante las reivindicaciones que siguen. En vista de lo anterior, se verá que se alcanzan las diversas ventajas de la invención y otros resultados ventajosos se logran. Ya que podrían realizarse diversos cambios en los métodos y composiciones anteriores sin desviarse del alcance de la invención, se pretende que toda la materia contenida en la descripción anterior se interpretará como ilustrativa y no en un sentido limitante.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una espuma rígida de poliuretano de celda cerrada que tiene una densidad de incremento libre de 20,824 kg/m³ (1,3 lbs/ft³) a 64,0739 kg/m³ (4 lbs/ft³) y muestra una contracción de menos que 10%, que comprende la etapa de mezclar:
- 5 (a) un isocianato,
- (b) al menos un poliol que tiene un número de hidroxilos de 150 a 800 y que se selecciona del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster, y en donde todos los polioles en la mezcla de reacción que tienen un número de hidroxilos de 150 a 800 y que se seleccionan del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados, y polioles de poliéster, constituyen juntos del 50% en peso al 100% en peso de todos los polioles en la mezcla de reacción, y
- 10 (c) formiato de metilo como agente de soplado,
- y agua como un segundo agente de soplado, en donde el formiato de metilo y el agua son los únicos agentes de soplado en la mezcla de reacción,
- en donde un componente A se mezcla con un componente B,
- 15 comprendiendo dicho componente A dicho isocianato, opcionalmente de 2 a 10% en peso de formiato de metilo, y opcionalmente constituyen menos que el 2% en peso de tensioactivo, y
- comprendiendo dicho componente B el total de todos los polioles que constituyen del 65% al 92% en peso, en donde al menos uno de los polioles tiene un número de hidroxilos de 150 a 800 y se selecciona del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster, 0,5 a 4% en peso de agua y 2 a 15% en peso de formiato de metilo,
- 20 para formar una mezcla de reacción curable para producir la espuma, y la etapa de hacer reaccionar el isocianato y el al menos un poliol en la mezcla de reacción para producir la espuma.
2. El método como se expone en la reivindicación 1, en donde la espuma producida comprende celdas que contienen gas, siendo al menos el 90% en peso del gas formiato de metilo y dióxido de carbono.
- 25 3. Una mezcla de reacción curable para formar una espuma rígida de poliuretano de celda cerrada que tiene una densidad de incremento libre de 20,824 kg/m³ (1,3 lbs/ft³) a 64,0739 kg/m³ (4 lbs/ft³) y que muestra una contracción de menos que 10%, que comprende:
- (a) un isocianato,
- (b) al menos un poliol que tiene un número de hidroxilos de 150 a 800 y que se selecciona del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster, constituyendo el al menos un poliol del 50% en peso al 100% en peso de todos los polioles en la mezcla de reacción, y en donde todos los polioles en la mezcla de reacción que tienen un número de hidroxilos de 150 a 800 y están seleccionados del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster, juntos constituyen del 50% en peso al 100% en peso de todos los polioles en la mezcla de reacción, y
- 30 (c) formiato de metilo como agente de soplado, y agua como un segundo agente de soplado, en donde el formiato de metilo y el agua son los únicos agentes de soplado en la mezcla de reacción,
- estando dicha mezcla comprendida por un lado A y un lado B,
- comprendiendo dicho componente A un isocianato, opcionalmente de 2 a 10% en peso de formiato de metilo, y opcionalmente constituyen menos que 2% en peso del tensioactivo, y
- 40 comprendiendo dicho componente B el total de todos los polioles que constituyen del 65 al 92% en peso, en donde al menos uno de los polioles tiene un número de hidroxilos de 150 a 800 y se selecciona del grupo que consiste en aminas polialcoxiladas, éteres polialcoxilados y polioles de poliéster, 0,5 a 4% en peso de agua y de 2 a 15% en peso de formiato de metilo.

4. La mezcla de reacción según la reivindicación 3, en donde dicha mezcla comprende un lado A y un lado B que tiene esencialmente la siguiente formulación general en porcentajes aproximados en peso:

Componente A	Isocianato	96,7%
	Tensioactivo	1,3%
	Formiato de metilo	2,0%
Componente B	Éter polialcoxilado	4,5%
	Éter polialcoxilado	71,44%
	Amina polialcoxilada	10,0%
	Tensioactivo	1,5%
	Catalizador 1	0,5%
	Catalizador 2	0,16%
	Catalizador 3	0,10%
	Diluyente	5,0%
	Agua	2,8%
	Formiato de metilo	4,0%