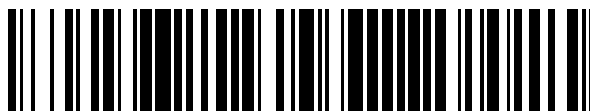


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 977**

51 Int. Cl.:  
**C08G 18/40** (2006.01)  
**C08G 18/50** (2006.01)  
**C08J 9/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07016421 .5**  
96 Fecha de presentación: **22.08.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1894955**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PRODUCCIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO RÍGIDAS CON BAJA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA.**

30 Prioridad:  
**31.08.2006 US 513767**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.02.2012**

73 Titular/es:  
**BAYER MATERIALSCIENCE LLC  
100 BAYER ROAD  
PITTSBURGH, PA 15205, US**

72 Inventor/es:  
**Mautino, Michael V.;  
Schilling, Steven L. y  
Ball, Edward E.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 374 977 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 de producción de espumas de poliuretano rígidas con baja conductividad térmica

Los procedimientos para la producción de espumas de poliuretano rígidas son conocidos. Véanse, por ejemplo, las Patentes de Estados Unidos N° 3.085.085; 3.153.002; 3.222.357; y 4.430.490.

5 Uno de los componentes clave usados para producir cualquier espuma es el agente de soplado. Aunque se conoce un número de agentes de soplado, el agente de soplado más habitualmente usado por los fabricantes de aparatos de Estados Unidos para producir espumas rígidas para aplicaciones de aislamiento hoy en día es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (denominado habitualmente HFC 245fa). Aunque el HFC 245fa hace posible producir espumas de poliuretano rígidas con propiedades físicas ventajosas, aún se están buscando mejoras adicionales en las propiedades, especialmente mejoras en el factor k o capacidad aislante, en vista del aumento de los costes energéticos y la posibilidad de reforzar adicionalmente los requisitos gubernamentales de eficacia energética.

10 Por lo tanto, sería ventajoso desarrollar un procedimiento para producir espumas de poliuretano rígidas con menores conductividades térmicas que la espuma soplada con HFC 245fa disponible actualmente, sin usar un agente o agentes de soplado adicionales, y usando materiales disponibles en el mercado, sin necesidad de controles adicionales del equipo o el procedimiento.

15 Un enfoque al desarrollo de dicho procedimiento que, hasta la fecha, no se ha explorado en una gran extensión, es el uso de espumas de mayor densidad sopladas con un agente de soplado de hidrofluorocarbono. Esto puede atribuirse al hecho de que las espumas aislantes de peso más ligero se han considerado altamente deseables para aplicaciones tales como aislamiento del frigorífico.

20 La Patente de Estados Unidos 5.461.084 desvela espumas de poliuretano con densidades de núcleo entre 0,034 y 0,038 g/cm<sup>3</sup>. Las densidades de espuma entre 0,034 y 0,038 g/cm<sup>3</sup>. Las espumas producidas en esta patente con un agente de soplado HFC y sin agua añadida, sin embargo, se fabricaron con cantidades relativamente grandes del agente de soplado HFC.

25 Un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano rígidas con factores k menores que los de las espumas que están disponibles actualmente.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano rígidas que sean útiles en la producción de unidades de refrigeración y otras aplicaciones en las que el aislamiento sea crítico.

30 También es un objeto de la presente invención proporcionar una espuma de poliuretano rígida que tenga buenas propiedades aislantes y una densidad de 0,032 a 0,064 g/cm<sup>3</sup>.

35 Estos y otros objetos que resultarán evidente para los expertos en la materia se consiguen haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico con un componente reactivo con isocianato que incluye tanto un polioliol de poliéster iniciado en amina como un polioliol de poliéster que tiene un bajo contenido de agua residual (es decir, un contenido de agua de menos del 0,3% en peso, basado en el peso del polioliol de poliéster), en presencia de un agente de soplado de HFC y un catalizador, en presencia de no más del 0,3% en peso, basado en el peso total de la mezcla de formación de espuma, de agua para formar una espuma que tiene una densidad de 0,032 a 0,065 g/cm<sup>3</sup>.

40 Se ha descubierto que las propiedades aislantes de las espumas de poliuretano rígidas mejoran significativamente cuando se usa un HFC y, opcionalmente, una cantidad minoritaria de agua como el agente de espumación en cantidades tales que el producto de espuma tenga una densidad de 0,032 a 0,065 g/cm<sup>3</sup>, en un sistema constituido por componentes de reacción formadores de poliuretano disponibles en el mercado. Estas espumas usan un HFC como el agente de soplado primario o, preferentemente, único. Una cantidad minoritaria de agua, preferentemente el agua presente como agua residual en el polioliol o polioliolos del componente reactivo con isocianato y poco o nada de agua añadida se incluyen en el componente reactivo con isocianato.

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de espumas de poliuretano rígidas con un HFC como el agente de soplado primario o único, y a las espumas producidas mediante este procedimiento. En el procedimiento de la presente invención, (a) un isocianato orgánico se hace reaccionar con (b) un componente reactivo con isocianato, que incluye (1) un polioliol de poliéster basado en amina que, preferentemente, tiene un peso molecular promedio de al menos aproximadamente 150, más preferentemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 1000 y, preferentemente, un contenido de epóxido de aproximadamente el 60 a aproximadamente el 95%, más preferentemente de aproximadamente el 65 a aproximadamente el 85% en peso basado en el peso del iniciador de amina más el epóxido, y (2) un polioliol de poliéster que, preferentemente, tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 280 a aproximadamente 640, más preferentemente de aproximadamente 350 a aproximadamente 580, en presencia de (c) un agente de soplado de HFC, preferentemente un polifluorohidrocarburo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>, más preferentemente 1,1,1,3,3-pentafluoro-propano ("HFC-245fa") y (d) un catalizador y, opcionalmente, (e) un tensioactivo, a un índice de isocianato de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, preferentemente de aproximadamente 1,1 a aproximadamente 2,0. Las espumas de producto tienen una densidad mayor de 0,032,

preferentemente de 0,032 a 0,064 g/cm<sup>3</sup>, más preferentemente de 0,035 a 0,061 g/cm<sup>3</sup>, y factores k de menos de 0,161 cal/h cm °C a 24 °C, preferentemente menor de 0,159 cal/h cm °C a 24 °C, lo más preferentemente menor de o igual a 0,156 cal/h cm °C a 24 °C.

5 Cualquiera de los isocianatos orgánicos conocidos, isocianatos modificados o prepolímeros terminados en isocianatos fabricados a partir de cualquier isocianato orgánico conocido pueden usarse en la práctica de la presente invención. Los isocianatos adecuados incluyen poliisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos, y combinaciones de los mismos. Los isocianatos útiles incluyen: diisocianatos tales como diisocianato de m-fenileno diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 2,4-tolueno, diisocianato de 2,6-tolueno, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 1,4-hexametileno, diisocianato de 1,3-ciclohexano, diisocianato de 1,4-ciclohexano, isómeros de diisocianato de hexahidro-tolueno, diisocianato de isoforona, diisocianato de dicitlo-hexilmetano, diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato de 2,4'-difenilmetano, diisocianato de 4,4'-bifenileno, diisocianato de 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenileno y 3,3'-dimetil-difenilpropan-4,4'-diisocianato; triisocianatos tales como trisisocianato de 2,4,6-tolueno; y poliisocianatos tales como 4,4'-dimetil-difenilmetan-2,2',5,5'-tetraisisocianato y los poliisocianatos de polimetilén polifenilo.

15 Puede usarse un poliisocianato no destilado o en bruto en la fabricación de los poliuretanos mediante el procedimiento de la presente invención. El diisocianato de tolueno bruto obtenido fosgenando una mezcla de diaminas de tolueno y el diisocianato de difenilmetano en bruto obtenido fosgenando difenilmetanodiamina bruta (MDI polimérico) son ejemplos de poliisocianatos en bruto adecuados. Los poliisocianatos no destilados o en bruto adecuados se analizan en la Patente de Estados Unidos 3.215.652.

20 Los isocianatos modificados se obtienen por reacción química de diisocianatos y/o poliisocianatos. Los isocianatos modificados útiles en la práctica de la presente invención incluyen diisocianatos que contienen grupos éster, grupos urea, grupos biuret, grupos alofanato, grupos carbodiimida, grupos isocianurato, grupos uretdiona y/o grupos uretano. Los ejemplos preferidos del isocianato modificado incluyen prepolímeros que contienen grupos NCO y que tienen un contenido de NCO de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 35% en peso, preferentemente de aproximadamente el 28 a aproximadamente el 32% en peso, particularmente aquellos basados en polioles de poliéter o polioles de poliéster y diisocianato de difenilmetano. Los procedimientos para la producción de estos polímeros se conocen en la técnica.

30 Los poliisocianatos más preferidos para la producción de espumas de poliuretano rígidas de acuerdo con la presente invención son poliisocianatos de polifenilo enlazados por puente de metileno y prepolímeros de poliisocianatos de polifenilo enlazados por puente de metileno que tienen una funcionalidad media de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3,5 (preferentemente de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 3,1) restos isocianato por molécula y un contenido de NCO de aproximadamente el 25 a aproximadamente el 35%, debido a su capacidad de reticular el poliuretano.

35 El poliisocianato generalmente se usa en una cantidad tal que el índice de isocianato (es decir, la proporción de equivalentes de grupos isocianato a equivalentes de grupos reactivos con isocianato) es de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, preferentemente de aproximadamente 1,10 a aproximadamente 2,0.

Los polioles empleados en el procedimiento de la presente invención son polioles de poliéter iniciados con amina y polioles de poliéster que tienen un contenido de agua residual no mayor del 0,3% en peso, preferentemente menor del 0,2% en peso, más preferentemente menor de o igual al 0,1% en peso.

40 Los polioles de poliéter iniciados en amina generalmente tienen funcionalidades de aproximadamente 3 a aproximadamente 5, y pesos moleculares de al menos aproximadamente 150, preferentemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 1000, más preferentemente de aproximadamente 300 a aproximadamente 800. Estos polioles basados en amina se preparan haciendo reaccionar una amina, poliamina o aminoalcohol y, opcionalmente, otros iniciadores (con o sin agua) con óxido de propileno y, opcionalmente, óxido de etileno, y también opcionalmente en presencia de un catalizador alcalino. Si se utiliza un catalizador alcalino, la retirada o neutralización del catalizador puede conseguirse mediante el tratamiento del producto con un ácido, tal como para neutralizar el catalizador alcalino, extracción del catalizador o el uso de resinas de intercambio de iones. Dichos procedimientos se describen en la Patente de Estados Unidos N° 5.962.749. Las Patentes de Estados Unidos N° 2.697.118 y 6.004.482 desvelan un procedimiento adecuado para la producción de dichos polioles iniciados con amina.

45 Los ejemplos de iniciadores de amina adecuados incluyen: amoniaco, aminoalcoholes, etilendiamina, dietilentriamina, hexametilendiamina y aminas aromáticas, tales como tolueno diamina. El iniciador preferido es una mezcla de uno o más isómeros de toluenodiamina, siendo los más preferidos orto-toluenodiamina (una mezcla de 2,3-toluenodiamina y 3,4-toluenodiamina).

55 Se prefiere que el iniciador de amina reaccione con óxido de propileno u óxido de etileno, seguido de óxido de propileno. Si se usa, el óxido de etileno puede usarse en una cantidad de hasta el 60% en peso del óxido de alquileño total usado. El óxido de propileno generalmente se usa en una cantidad de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 100% en peso del óxido de alquileño total empleado, preferentemente de aproximadamente el

60 a aproximadamente 100% en peso. La cantidad total de óxido de alquileo usado se selecciona de manera que el producto de polioliol tenga un peso molecular promedio en peso de al menos aproximadamente 150, preferentemente de aproximadamente 250 a aproximadamente 1000.

5 El polioliol de poliéter basado en amina se incluye en el componente reactivo con isocianato en una cantidad del 20 al 75% en peso, preferentemente de aproximadamente el 40 al 60% en peso basado en el componente reactivo con isocianato total.

10 Cualquiera de los polioles de poliéster conocidos que tienen una funcionalidad de al menos 2, preferentemente de 2,0 a 2,5 y un peso molecular promedio en número de 280 a 640, preferentemente de 350 a 580 puede usarse en la práctica de la presente invención. El polioliol de poliéster generalmente se incluye en el componente reactivo con isocianato en una cantidad del 25 al 80% en peso, basado en el peso total del componente reactivo con isocianato, preferentemente de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 60% en peso.

15 Los polioles de poliéster adecuados incluyen los productos de reacción de alcoholes polihídricos (preferentemente alcoholes dihidricos a los que pueden añadirse algunos alcoholes trihidricos) y ácidos carboxílicos polibásicos (preferentemente dibásicos). Además de estos ácidos policarboxílicos, los anhídridos de ácido carboxílico o ésteres de ácido policarboxílico correspondientes de alcoholes inferiores, o mezclas de los mismos, pueden usarse también para preparar los polioles de poliéster útiles en la práctica de la presente invención. Los ácidos policarboxílicos pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos y/o heterocíclicos, y pueden estar sustituidos, por ejemplo con átomos de halógeno y/o insaturados. Los ejemplos de ácidos policarboxílicos adecuados incluyen: ácido succínico; ácido adípico; ácido subérico; ácido azelaico; ácido sebácico; ácido ftálico; ácido isoftálico; ácido maleico; ácido trimelítico; ácido fumárico; ácidos grasos diméricos y triméricos, tales como ácido oleico, que pueden estar mezclados con ácidos grasos monoméricos. Los ejemplos de anhídridos de ácido carboxílico adecuados incluyen anhídrido de ácido ftálico; anhídrido de ácido tetrahidrofáltico; anhídrido de ácido hexahidrofáltico; anhídrido de ácido tetraclorofáltico, anhídrido de ácido endometilen tetrahidrofáltico; anhídrido de ácido glutárico; y anhídrido de ácido maleico. Los ejemplos de ésteres de ácido carboxílico incluyen dimetil tereftalatos y bis-glicol tereftalato. Los alcoholes polihídricos adecuados incluyen: etilenglicol; 1,2- y 1,3-propilenglicol; 1,3- y 1,4-butilenglicol; 1,6-hexanodiol; 1,8-octanodiol; neopentilglicol; ciclohexanodimetanol; (1,4-bis(hidroxi metil)ciclohexano); 2-metil-1,3-propanodiol; 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol; trietilenglicol; tetraetilenglicol; polietilenglicol; dipropilenglicol; polipropilenglicol; dibutilenglicol y polibutilenglicol, glicerina y trimetilolpropano. Los poliésteres pueden contener también una parte de grupos terminales carboxilo. Los poliésteres de lactonas, por ejemplo caprolactona o ácidos hidroxil carboxílicos, tales como ácido  $\omega$ -hidroxicaproico, pueden usarse también.

20 Otros materiales reactivos con isocianato conocidos, tales como polioles (por ejemplo, polioles de poliéter que no están basados en una amina) y poliaminas, que se sabe que son útiles en la producción de espumas de poliuretano rígidas, opcionalmente, pueden usarse en combinación con el polioliol de poliéter basado en amina y el polioliol de poliéster requeridos. Cuando se usan, estos materiales reactivos con isocianato opcionales están presentes en una cantidad que no es mayor del 20%, preferentemente menor de aproximadamente el 10% de la cantidad total de componente reactivo con isocianato.

Cualquiera de los agentes de soplado de HFC conocidos que contienen de 3 a 5 átomos de carbono puede emplearse en el procedimiento de la presente invención. Se prefieren los polifluoroalcanos y polifluoroalquenos C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>. Por supuesto, pueden usarse también las mezclas de dichos polifluoroalcanos.

40 Los ejemplos de polifluoroalcanos preferidos incluyen: 1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ca); 1,1,2,3,3-pentafluoropropano (HFC-245ea); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); pentafluoropropileno (HFC-2125a); 1,1,1,3-tetrafluoro-propano; tetrafluoropropileno (HFC-2134a); difluoropropileno (HFC-2152b); 1,1,1,3,3-pentafluoro-n-butano (HFC-365mfc); 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano; 2,2,4,4-tetrafluorobutano; 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-metilpropano; 1,1,1,3,3,4-hexafluorobutano; 1,1,1,4,4,4-hexafluoro-butano (HFC-356mffm) y mezclas de los mismos.

45 Los polifluoroalcanos más preferidos son los pentafluoropropanos y pentafluorobutanos. Puede usarse cualquiera de los isómeros conocidos de pentafluoropropano y pentafluorobutano en la presente invención como el agente de soplado, en solitario o en una mezcla. Los ejemplos de dichos isómeros de pentafluoropropano incluyen: 1,1,2,2,3-pentafluoropropano (HFC-245ca); 1,1,2,3,3-pentafluoropropano (HFC-245ea) y 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa). El isómero de pentafluoropropano más preferido es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano y el isómero de pentafluorobutano más preferido es 1,1,1,3,3-pentafluorobutano. Los pentafluoropropanos son particularmente preferidos porque producen espumas que tienen factores k particularmente ventajosos de 0,161 cal/h cm °C o menores a 24 °C.

55 El agente de soplado generalmente se incluye en la mezcla de formación de espuma en una cantidad de aproximadamente el 6 a aproximadamente el 17% en peso, basado en el peso total de la formulación de espuma, preferentemente de aproximadamente el 8 a aproximadamente el 15% en peso.

No se añade agua a las mezclas de reacción de formación de espuma de la presente invención. El contenido de agua de la mezcla de formación de espuma (incluyendo el agua residual presente en el polioliol o polioles no es mayor del 0,3% en peso, preferentemente no mayor del 0,2%, más preferentemente no mayor del 0,1% en peso basado en

el peso total de la mezcla de formación de espuma.

5 Cualquiera de los catalizadores que se sabe que son útiles en la producción de espumas de poliuretano rígidas pueden emplearse en el procedimiento de la presente invención. Los catalizadores de amina terciaria y catalizadores organometálicos son particularmente preferidos. Los ejemplos específicos de catalizadores de amina terciaria adecuados incluyen: pentametildietilentriamina, *N,N*-dimetilciclohexilamina, *N,N',N''*-dimetilamino-propilhexahidrotiazina, tetrametiletilendiamina, tetrametilbutilendiamina y dimetiletanolamina. Pentametildietilentriamina, *N,N',N''*-dimetilamino-propilhexahidrotiazina y *N,N*-dimetilciclohexilamina son catalizadores de amina terciaria particularmente preferidos. Los ejemplos específicos de catalizadores organometálicos incluyen dilaurato de dibutil estaño, diacetato de dibutil estaño, octoato estannoso, octoato potásico, acetato potásico y lactato potásico.

10 Los materiales que pueden incluirse opcionalmente en las mezclas de formación de espuma de la presente invención incluyen: prolongadores de cadena, agentes de reticulación, tensioactivos, pigmentos, colorantes, cargas, antioxidantes, retardantes de llama y estabilizadores. Los tensioactivos son un aditivo preferido.

15 El isocianato y los materiales reactivos con isocianato se usan en cantidades tales que la proporción equivalente de grupos de isocianato a grupos reactivos con isocianato es de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, preferentemente de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 2,0.

Habiendo descrito de esta manera nuestra invención, los siguientes ejemplos se dan como ilustrativos de la misma. Todas las partes y porcentajes dados en estos ejemplos son partes en peso y porcentajes en peso, a menos que se indique lo contrario.

### Ejemplos

20 Los materiales usados en los siguientes ejemplos fueron los siguientes:

POLIOL A: un polioliol de poliéter iniciado en amina aromática, que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 388 mg KOH/g y una funcionalidad de 4, que está disponible en Bayer MaterialScience con la denominación Multranol 8114.

25 POLIOL B: un polioliol de poliéter preparado alcoxilando una sacarosa, propilenglicol y un iniciador de agua, que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 470 mg KOH/g, que está disponible en el mercado en Bayer MaterialScience con la denominación Multranol 9196.

30 POLIOL C: un polioliol de poliéster aromático mixto, que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 240 mg KOH/g y una funcionalidad de aproximadamente 2,0, que está disponible en el mercado en Stepan Company con la denominación Stepanpol PS 2502A.

35 POLIOL D: un anhídrido ftálico y polioliol y polioliol de poliéster de dietilenglicol, que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 240 mg KOH/g y una funcionalidad de aproximadamente 2,0, que está disponible en el mercado en Stepan Company con la denominación Stepanpol PS 2352.

POLIOL E: un anhídrido ftálico y polioliol de poliéster de dietilenglicol, que tiene un número de hidroxilo de aproximadamente 315 mg KOH/g y una funcionalidad de aproximadamente 2,0, que está disponible en el mercado en Stepan Company con la denominación Stepanpol PS 3152.

40 POLISOCIANATO (NCO): un MDI polimérico modificado, que tiene un contenido de NCO de aproximadamente el 30,5%, que está disponible en el mercado en Bayer MaterialScience LLC con el nombre Mondur 1515.

45 CATALIZADOR A (CAT. A): pentametildietilentriamina, un catalizador de amina terciaria que está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. con el nombre Polycat 5.

CATALIZADOR B (CAT. B): dimetilciclohexilamina, un catalizador de amina terciaria que está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. con el nombre Polycat 8.

CATALIZADOR C (CAT. C): un catalizador de amina terciaria que está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. con el nombre Polycat 41.

50 CATALIZADOR D (CAT. D): dilaurato de dibutil estaño, que está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. con el nombre Dabco T-12.

CATALIZADOR E (CAT. E): 2-etilhexoato potásico en dietilenglicol, que está disponible en el mercado en Air

Products and Chemicals, Inc. con el nombre Dabco K-15.

CATALIZADOR F (CAT. F): solución al 33% de 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano en dipropilenglicol, que está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. con el nombre Dabco 33LV.

5 TENSIOACTIVO (Tens.): Un tensioactivo de silicona que está disponible en el mercado en Air Products and Chemicals, Inc. con el nombre Dabco DC-5357.

HFC-245fa: 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, que está disponible en el mercado en Honeywell International Inc. con el nombre Enovate 3000.

**Ejemplos 1-18**

10 Todas las evaluaciones de espuma se realizaron usando el siguiente procedimiento general:

El lote madre (compuesto por polioliol, tensioactivo, catalizador, agua y HFC 245fa) se preparó por adelantado y, tanto ésta como el isocianato se enfriaron a 10°C antes de su uso. La cantidad deseada de mezcla madre e isocianato se pesó en un recipiente apropiado, y se mezclaron con un agitador de alta velocidad durante 5 segundos antes de verterlo en el recipiente o molde para espuma deseado.

15 Para determinar los tiempos de gelificación, un total de 250 g de material (mezcla madre más isocianato) se mezclaron y vertieron en una copa de cartulina que tenía un volumen de aproximadamente 2,5 litros. La espuma que crece se tocó repetidamente con un palo fino hasta que la espuma se adhirió al palo y se formó un cordón a medida que se extraía el palo. El tiempo transcurrido desde el inicio de la mezcla hasta que se observó el primer cordón se registró como tiempo de gelificación.

20 Para preparar paneles para ensayo, se usó un molde de metal de 63,5 cm de alto, 33 cm de ancho y 5 cm de espesor, con una tapa separable. El molde se calentó a 50°C antes que la cantidad deseada de material se vertiera en el molde, y se dejó que subiera. El peso de llenado mínimo se determinó en primer lugar, dejando que la espuma subiera por encima de la parte superior del molde abierto. Después del curado, el exceso de material se recortó y la espuma restante se pesó. La densidad de llenado mínima se calculó entonces dividiendo este peso de espuma por el volumen del molde. Los paneles de ensayo se prepararon de una manera similar, excepto que la tapa del molde se fijó antes de que la espuma que subía alcanzara la parte superior. Se dejó la espuma en el molde durante 3,5 minutos antes de retirarla. Las muestras de espuma de núcleo se cortaron del panel para su ensayo.

30 Los factores K se midieron en la sección del núcleo central a temperaturas medias de 24°C en un medidor de flujo térmico Lasercomp FOX 200. Los contenidos de celda cerrada se determinaron usando un picnómetro de gas Micrometrics Accupyc 1300, de acuerdo con el procedimiento ASTM D-6226. Las densidades de espuma de núcleo se determinaron usando el procedimiento ASTM D-1622.

Las formulaciones usadas y las propiedades de las espumas producidas a partir de estas formulaciones se presentan en la Tabla.

Formulación	Ej. 1*	Ej. 2*	Ej. 3*	Ej. 4*	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
POLIOL A (pep)	38,51	40,65	39,77	59,16	44,58	43,80	29,54	29,87	28,48
POLIOL B (pep)	14,00	14,78	14,46						
POLIOL C (pep)	17,50	18,48	18,08						
POLIOL D (pep)				14,79	29,72	29,20	44,31	44,80	42,72
POLIOL E (pep)									
TENSI (pep)	2,83	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90	2,90
CATALIZADOR A (pep)	1,06								
CATALIZADOR B (pep)									
CATALIZADOR C (pep)	0,53								
CATALIZADOR D (pep)		0,60		0,35	0,35			0,35	
CATALIZADOR E (pep)		0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60	1,10
CATALIZADOR F (pep)			2,40			1,85	1,30		1,40
Agua (pep)	0,90								
HFC-245fa (pep)	24,67	22,00	21,80	22,20	21,85	21,65	21,35	21,48	23,40
TOTAL	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
NCO 1515	98,20	88,66	86,74	90,15	87,03	85,51	82,98	83,92	100,47

ES 2 374 977 T3

(continuación)

Formulación	Ej. 1*	Ej. 2*	Ej. 3*	Ej. 4*	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Tiempo de Gelif. (segundos)	50	31	32	31	32	31	30	30	31
Densidad llenado min (g/cm <sup>3</sup> )	0,0300	0,0408	0,0408	0,0405	0,0397	0,0404	0,0394	0,0388	0,0384
Densidad empaquetado (g/cm <sup>3</sup> )	0,0327	0,0431	0,0424	0,0423	0,0413	0,0420	0,0413	0,0412	0,0399
% de empaquetado	10,1	5,4	4,0	4,5	4,3	4,0	4,9	6,0	4,0
Densidad de núcleo (g/cm <sup>3</sup> )	0,0282	0,0372	0,0365	0,0364	0,0360	0,0356	0,0354	0,0352	0,0346
% de celdas cerradas	90,6	90,2	90,5	90,9	90,3	90,0	91,1	90,3	89,8
Factor k (24 °C), cal/h cm °C	0,164	0,164	0,161	0,166	0,156	0,156	0,155	0,156	0,156
* Ejemplo Comparativo pep = partes en peso									

Formulación	Ej. 10	Ej. 11	Ej. 12*	Ej. 13*	Ej. 14*	Ej. 15	Ej. 16*	Ej. 17	Ej. 18*
POLIOL A (pep)	29,54	14,69		70,30	29,81	27,66	25,79	31,38	33,32
POLIOL B (pep)									
POLIOL C (pep)		58,75	72,95						
POLIOL D (pep)									
POLIOL E (pep)	44,31				44,72	41,49	38,68	47,06	49,98
TENSI (pep)	2,90	2,90	2,90	2,90	2,93	2,72	2,53	3,08	3,27
CATALIZADOR A (pep)									
CATALIZADOR B (pep)									
CATALIZADOR C (pep)									
CATALIZADOR D (pep)									
CATALIZADOR E (pep)	0,60	1,40	1,80	0,70	0,73	0,56	0,52	0,64	0,68
CATALIZADOR F (pep)	1,30	1,00	0,70	4,00	1,55	1,22	1,13	1,38	1,47
Agua (pep)					0,87				
HFC-245fa (pep)	21,35	21,26	21,65	22,10	19,40	26,35	31,35	16,46	11,28
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00	100,00	100,00
NCO (pep)	82,98	97,19	107,44	87,91	105,76	82,97	83,00	88,14	93,61
Tiempo de Gelif. (segundos)	34	29	30	30	31	37	38	24	23
Densidad llenado min (g/cm <sup>3</sup> )	0,0391	0,0394	0,0388	0,0408	0,0364	0,0325	0,0272	0,0484	0,0727
Densidad empaquetado (g/cm <sup>3</sup> )	0,0416	0,0420	0,0420	0,0428	0,0407	0,0352	0,0317	0,0537	0,0780
% de empaquetado	6,7	6,5	8,2	4,6	11,6	8,5	11,8	10,8	7,4
Densidad de núcleo (g/cm <sup>3</sup> )	0,0380	0,0364	0,0376	0,0378	0,0364	0,0320	0,0268	0,0485	0,0657
% de celdas cerradas	92,0	90,3	89,6	90,4	91,4	91,1	88,9	93,0	89,4
(%)Factor k (24 °C), cal/h cm °C	0,154	0,159	0,160	0,159	0,166	0,157	0,162	0,156	0,176
*Ejemplo Comparativo pep = partes en peso									

**REIVINDICACIONES**

1. Un procedimiento de producción de una espuma de poliuretano rígida, de celdas cerradas, que tiene una densidad de 0,032 a 0,064 g/cm<sup>3</sup> y factores k de menos de 0,161 cal/h cm °C a 24 °C, que comprende hacer reaccionar
- 5 a) un componente reactivo con isocianato que comprende:  
(1) un poliol de poliéter iniciado en amina y  
(2) un poliol de poliéster
- y que tiene un contenido de agua residual de menos de o igual al 0,3% en peso,
- con
- 10 b) un diisocianato o poliisocianato en presencia de  
c) un agente de soplado de hidrofluorocarbono,  
d) un catalizador, y  
e) un tensioactivo,
- 15 a un índice de diisocianato de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, y con lo que no se añade agua a la mezcla de reacción de formación de espuma.
2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que a)(1) es un poliol de poliéter iniciado en amina aromática.
3. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que del 20 al 75% en peso de a) es el poliol de poliéter iniciado en amina y del 25 al 80% en peso de a) es el poliol de poliéster.
- 20 4. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que a)(1) es un poliol de poliéter iniciado en orto-toluendiamina.
5. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el agente de soplado de hidrofluorocarbono es un hidrofluorocarbono C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>.
6. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el agente de soplado de hidrofluorocarbono es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano o 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.
- 25 7. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que c), d) y a) se combinan antes de mezclarlo con b).
8. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que el hidrofluorocarbono es 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, no hay agua añadida presente y a) consiste en un poliol de poliéster y un poliol de poliéter iniciado en orto-toluendiamina.