

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 278**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2004 E 04796749 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 1682598**

54 Título: **Espuma rígida de poliuretano a base de polioles iniciados con toluendiamina**

30 Prioridad:

03.11.2003 US 517158 P

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

10.12.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674 , US**

72 Inventor/es:

**MOORE, STANLEY, E.;
MARTIN, CHARLES, A., II;
COSMAN, JAMES, P.;
DEAN, GEOFFREY, H. y
KIND, CHRIS, J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 433 278 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

Espuma rígida de poliuretano a base de polioles iniciados con toluendiamina

La presente invención se refiere a unas formulaciones y a unos métodos para espumas rígidas de poliuretano, particularmente espumas de colada *in situ* tales como las utilizadas como aislamiento térmico en aparatos y otras aplicaciones.

Las espumas rígidas de poliuretano se utilizan comúnmente como materiales de aislamiento térmico en aparatos tales como frigoríficos, congeladores o neveras, o como aislamiento para tejados y muros, y en otras aplicaciones. Una de las ventajas que poseen las espumas de poliuretano en estas aplicaciones es su capacidad para ser formadas *in situ* mediante hacer reaccionar una mezcla de reacción de poliuretano y formar espuma en el espacio donde se desea el aislamiento. La espuma rígida resultante presenta unas buenas propiedades de aislamiento térmico y a menudo también proporciona algunas ventajas estructurales.

Las formulaciones de espuma de poliuretano de colada *in situ* deben satisfacer varias demandas. La formulación reaccionante debe ser capaz de llenar completamente el espacio disponible antes de que se complete la reacción de polimerización, utilizando pequeñas cantidades de materias primas, y además proporcionar una espuma con unas buenas propiedades de aislamiento térmico. Es deseable, además, que la formulación se cure rápidamente para formar una espuma dimensionalmente estable. El curado rápido en un estado dimensionalmente estable permite que se reduzcan los tiempos de fabricación y los costes. Además, las propiedades de aislamiento térmico, comúnmente referidas como el factor k, tienen relación en alguna medida con una rápida reacción inicial (tiempo de gel) de la formulación de espuma.

Generalmente, las formulaciones de espuma de este tipo incluyen un componente de poliisocianato, un componente de polioliol que es reactivo con el poliisocianato, un agente de soplado, uno o más tensioactivos y normalmente un catalizador. Generalmente, el componente de polioliol es un material, o una mezcla de materiales, que tiene un índice de hidroxilo medio de 300-600 y una media de tres o más grupos hidroxilo/molécula. Ocasionalmente, un aminoalcohol que tenga grupos hidroxilo y grupos amino primarios o secundarios puede formar la totalidad o parte del componente de polioliol.

Para su utilización en estas aplicaciones de poliuretano se han estudiado los polioles iniciados con toluendiamina (TDA). A la toluendiamina se ha añadido óxido de propileno para formar un polioliol con un índice de hidroxilo de 300-600. Se ha encontrado que estos polioles son extremadamente viscosos, hasta el punto de que son muy difíciles de tratar de manera consistente y fiable en un equipo a escala comercial. Además, las altas presiones necesarias para tratar estos polioles en los equipos de formación de espuma reducen la vida útil del equipo y los costes de mantenimiento. Por consiguiente, ha habido varios intentos para producir un producto de una viscosidad menor haciendo reaccionar la TDA con mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. De esta manera, se han producido con éxito productos de polioliol iniciado con TDA que tienen una viscosidad por debajo de 5.000 mPa·s.

La patente de EE.UU. 5.677.359 se refiere a una composición reactiva con isocianato para preparar una espuma de poliuretano que comprende un polioliol de poliéter iniciado con toluendiamina que tiene 25% de óxido de etileno (OE) y la cantidad de polioliol de poliéter iniciado con toluendiamina sobre la cantidad total de polioliol es 47%.

La patente de EE.UU. 5.985.792 describe una espuma de poliuretano preparada a partir de una composición reactiva con isocianato que comprende un polioliol de poliéter iniciado con TDA que contiene 22% de OE y en donde el polioliol iniciado con TDA supone el 37,7% de la parte total de polioles.

La patente de EE.UU. 4.232.970 describe la fabricación de espumas de poliuretano utilizando una composición reactiva con isocianato que tiene un polioliol de poliéter preparado a partir de TDA alcoxilada, en donde el polioliol contiene 2% de OE y el polioliol de poliéter iniciado con TDA constituye el 68% de la mezcla de polioles.

En los últimos años, debido a que se ha intensificado la preocupación por la reducción de la capa de ozono, se han ido eliminado los agentes de soplado tradicionales de clorofluorocarbonos (CFC) e hidroc fluorocarbonos (HCFC) en favor de unos agentes de soplado alternativos que tienen menores potenciales de reducción de la capa de ozono y, en muchos casos, menores potenciales de calentamiento global. El dióxido de carbono (generado en la reacción del agua con un isocianato), varios hidrof luorocarbonos, varios hidrocarburos, y las mezclas de estos, son en la actualidad los agentes de soplado sustitutos preferidos. Sin embargo, estos no son unos aislantes térmicos tan eficaces como los materiales de CFC y HCFC. Por ejemplo, el CFC-11 y el HFC-141b tienen unas conductividades térmicas de 0,0078 y 0,0095 W/m·K (0,054 y 0,066 BTU/hr·in·°F) a 298K (77°F), respectivamente, mientras que la del HFC-134a es 0,0153 (0,106) y la del HFC-245fa es 0,0138 (0,096). A pesar de este hecho, los gobiernos y/o los estándares de la industria a menudo requieren que los aparatos que contengan estas espumas cumplan con las mismas normas de aislamiento térmico que existían antes. Esto significa que las formulaciones de espuma necesitan ser optimizadas para proporcionar el aislamiento térmico requerido a pesar de la utilización de agentes de soplado menos eficaces. El problema se complica aún más debido a que estos agentes de soplado alternativos rara vez son sustitutos idénticos de los CFC y HCFC. Debido a las variaciones en sus pesos moleculares, temperaturas de ebullición, solubilidades y otras propiedades, la sustitución por los nuevos agentes de soplado casi siempre requiere que se hagan otros ajustes en la formulación.

En consecuencia, es deseable proporcionar una formulación de espuma de poliuretano que se pueda tratar fácilmente para formar una espuma rígida de aislamiento térmico de alta calidad, y que utilice ciertos hidrofluorocarbonos y/o hidrocarburos como agentes de soplado.

En un aspecto, esta invención es un método de fabricación de una espuma de poliuretano, que comprende

- 5 (1) formar una mezcla de reacción mezclando, bajo las condiciones de reacción:
- (a) un componente reactivo con isocianato que contiene un poliol, o una mezcla de los mismos, que tiene un índice de hidroxilo medio de 300 a 600 y una media de al menos 3 grupos hidroxilo/molécula, con
- 10 (b) un componente de isocianato que contiene un poliisocianato que es reactivo con el poliol, o la mezcla de los mismos, en presencia de una cantidad eficaz de un agente de soplado físico seleccionado entre el grupo que consiste en los hidrofluorocarbonos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, los alcanos que tienen 3-6 átomos de carbono y los cicloalcanos que tienen 5-6 átomos de carbono, o una mezcla de dos o más cualquiera de los agentes de soplado físicos anteriores; y de 0,1 a 4 partes en peso de agua por 100 partes en peso del poliol o la mezcla de
- 15 los mismos, y
- (2) someter la mezcla de reacción a unas condiciones tales que reaccione, se expanda y se cure dentro de un espacio cerrado para formar una espuma rígida de poliuretano dentro de dicho espacio cerrado, en donde al menos 10 por ciento en peso de dicho poliol, o la mezcla de los mismos, es uno o más poliéteres iniciados con toluendiamina que contienen grupos hidroxilo, en donde el(los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina tiene(n) un índice de hidroxilo medio de 300 a 600, y además en donde los grupos oxietileno (-CH₂-CH₂-O-) constituyen 2 a 25 por ciento, preferiblemente 2 a 20 por ciento del peso total del(de los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina.
- 20

En un segundo aspecto, esta invención es una composición reactiva con isocianato que comprende:

- 25 (a) un componente reactivo con isocianato que contiene un poliol, o una mezcla de los mismos, que tiene un índice de hidroxilo medio de 300 a 600 y una media de al menos 3 grupos hidroxilo/molécula,
- (b) una cantidad eficaz de un agente de soplado físico seleccionado entre el grupo que consiste en hidrofluorocarbonos que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, alcanos que tienen 3-6 átomos de carbono y cicloalcanos que tienen 5-6 átomos de carbono, o una mezcla de dos o más cualquiera de los agentes de soplado físicos anteriores, y
- 30 (c) de 0,1 a 4 partes en peso de agua por 100 partes en peso del poliol o la mezcla de los mismos,
- en donde al menos 10 por ciento en peso de dicho poliol, o la mezcla de los mismos, es uno o más poliéteres iniciados con toluendiamina que contienen grupos hidroxilo, el(los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina tiene(n) un índice de hidroxilo medio de 300 a 600, y los grupos oxietileno constituyen 2 a 25 por ciento, preferiblemente de 2 a 20 por ciento, del peso total del(de los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina.

- 35 El componente reactivo con isocianato incluye uno o más polioles que, considerados en conjunto, tiene un índice de hidroxilo medio de 300 a 600, preferiblemente de 400 a 600. El(los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina (TDA) puede(n) constituir solo una parte menor (10-49 por ciento) del peso total de los polioles. Sin embargo, las ventajas de esta invención se observan más claramente cuando el(los) poliéter(es) iniciado(s) con TDA constituye(n) al menos 50 por ciento del peso total de los polioles. Preferiblemente, el(los) poliéter(es) iniciado(s) con TDA constituye(n) al menos 70 por ciento, más preferiblemente al menos 75 por ciento, incluso más preferiblemente al menos 80 por ciento del peso total de los polioles. El(los) poliéter(es) iniciado(s) con TDA puede(n) constituir tanto como 90 por ciento, 95 por ciento, 98 por ciento o 100 por ciento del peso total de los polioles.

- 45 El(los) poliéter(es) iniciado(s) con TDA contiene(n) grupos oxietileno, que constituyen de 2, preferiblemente de 3, más preferiblemente de 5, incluso más preferiblemente de 6, a 25, preferiblemente a 20, más preferiblemente a 17, aún más preferiblemente a 15, y en algunas aplicaciones 12 por ciento del peso total de los poliéteres iniciados con TDA.

- 50 Cuando los grupos oxietileno aparecen al final de la cadena del poliéter, forman grupos hidroxilo primarios. En estas aplicaciones, se prefiere que los grupos hidroxilo terminales sean principalmente grupos hidroxilo secundarios. Los grupos hidroxilo secundarios se pueden formar mediante el "rematado" del poliéter con un óxido de un 1,2-alkileno superior tal como el óxido de propileno o el óxido de butileno. De este modo, los poliéteres iniciados con TDA utilizados en esta memoria son preferiblemente los poliéteres que tienen bloques internos de poli(oxietileno), o bloques internos copolimerizados al azar de OE/OP (óxido de etileno/óxido de propileno), que se rematan con un bloque únicamente de OP para proporcionar principalmente grupos hidroxilo secundarios terminales. Se prefiere que sean secundarios al menos 50 por ciento, más preferiblemente al menos 80 por ciento, incluso más preferiblemente
- 55 al menos 90 por ciento, especialmente al menos 95 por ciento de los grupos hidroxilo. Las relaciones de óxido de

etileno y óxido de propileno son tales que el contenido de oxietileno y el índice de hidroxilo están dentro de los intervalos antes mencionados.

El poliéter iniciado con TDA (o la mezcla de los mismos) ventajosamente tiene una viscosidad de menos de 10.000 cP a 50°C, preferiblemente menos de 5.000 cP a 50°C y, especialmente, menos de 3.000 cP a 50°C.

5 Está dentro del alcance de la invención la utilización de una mezcla de poliéteres iniciados con TDA, en la que el contenido de grupos oxietileno de uno o más componentes individuales queda fuera del contenido antes mencionado, a condición de que el contenido medio de óxido de etileno polimerizado de la mezcla esté dentro del contenido de oxietileno anterior y el índice de hidroxilo varíe según lo mencionado anteriormente. Por ejemplo, es posible utilizar una mezcla de un aducto de TDA únicamente de OP con otro poliol iniciado con TDA que tiene grupos oxietileno, a condición de que el contenido de oxietileno y el índice de hidroxilo de la mezcla estén dentro de los intervalos indicados antes. En tales casos, uno de los poliéteres iniciados con TDA de la mezcla puede contener una proporción algo mayor de grupos oxietileno que la indicada anteriormente, a condición de nuevo de que el contenido medio de oxietileno y el índice de hidroxilo de la mezcla se encuentren dentro de los intervalos indicados. Por ejemplo, un aducto de TDA únicamente de OP se puede mezclar con un poliol iniciado con TDA que tiene 21-50 por ciento, preferiblemente 30-40 por ciento en peso de grupos oxietileno, a condición de que las relaciones de los componentes sean tales que el contenido total de grupos oxietileno esté entre 2 y 25 por ciento, preferiblemente entre 2 y 20 por ciento en peso de la mezcla. Generalmente, en tales tipos de mezclas se prefiere no utilizar ningún poliol iniciado con TDA individual con un contenido de oxietileno mayor que 50 por ciento, especialmente mayor que 40 por ciento, ya que esto tiende a introducir una proporción importante de grupos hidroxilo primarios.

El(los) poliol(es) iniciado(s) con TDA se prepara(n) convenientemente de la manera conocida, mediante la adición a la toluendiamina de óxido de etileno y otro óxido de alquileo (preferiblemente óxido de propileno) bajo las condiciones de polimerización. En la patente DE-4232970 A1, la patente de EE.UU. N° 4.562.290 y la patente de EE.UU. N° 4.209.609 se describen unos métodos de polimerización adecuados. En general, el poliéter iniciado con TDA se prepara haciendo primeramente reaccionar la TDA con óxido de etileno o una mezcla de OE/OP, seguido de una reacción posterior con OP adicional. Si se desea, estas polimerizaciones se pueden catalizar, pero normalmente es innecesario catalizar las polimerizaciones con OE o las copolimerizaciones con OE/OP. Las temperaturas de polimerización adecuadas son 70-150°C. Los catalizadores de polimerización adecuados incluyen los hidróxidos de metales alcalinos, los hidróxidos alcalinotérreos, los llamados catalizadores de cianuro de metal doble, y las aminas terciarias. Para producir un poliéter iniciado con TDA que tiene 2-20 por ciento de OE polimerizado internamente y un índice de hidroxilo de 300-600, se polimerizan 0,18-3,4 moles de OE y de 3,1 a 8,1 moles de OP, por mol de TDA.

La TDA puede ser la 2,3-TDA, 2,4-TDA, otros isómeros, o las mezclas de tales isómeros. Preferiblemente la TDA es la 2,3-TDA o una mezcla que contiene al menos 50, preferiblemente al menos 80 por ciento, más preferiblemente al menos 90 por ciento, incluso más preferiblemente al menos 95 por ciento en peso de 2,3-TDA, siendo el resto otros isómeros de TDA, tales como los isómeros 2,6 y 2,4-TDA, y/o impurezas.

Los polioles iniciados con TDA se pueden mezclar con otros polioles, a condición de que la mezcla de polioles tenga un índice de hidroxilo medio de 300 a 600 y la mezcla de polioles tenga una media de 3 o más grupos hidroxilo por molécula. Tales polioles adecuados incluyen los polioles de poliéter que tienen 3-8 grupos hidroxilo/molécula, y los polioles de poliéster. Los polioles de poliéter pueden estar iniciados con aminas, tales como los iniciados con etilendiamina, o pueden estar iniciados con compuestos poli(hidroxilicos), tales como los azúcares (por ejemplo, la sacarosa), la glicerina y el trimetilpropano. Son de particular interés los polioles de poliéter iniciados con sacarosa/glicerina. Típicamente, los polioles de poliéster son difuncionales; en sí mismos, preferiblemente, no constituyen más de 25 por ciento, especialmente 15 por ciento del peso total de todos los polioles.

El componente de poliisocianato incluye un compuesto de poliisocianato, o una mezcla de los mismos, que tiene una media de dos o más, preferiblemente una media de 2,5-4,0 grupos isocianato/molécula. El compuesto de poliisocianato puede ser aromático, alifático o cicloalifático. Los ejemplos de poliisocianatos adecuados son el 2,4-toluen-diisocianato, 2,6-toluen-diisocianato, hexamtilen-1,6-diisocianato, tetramtilen-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolilen-diisocianato (todos los isómeros), naftilen-1,5-diisocianato, 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, difenilmetano-4,4'-diisocianato, difenilmetano-2,4'-diisocianato, 4,4'-bifenilendiisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-difenil-diisocianato, 3,3'-dimetildifenilpropano-4,4'-diisocianato, polimetilen y polifenilisocianatos (comúnmente conocidos como polímeros de MDI). Los polímeros de MDI son particularmente adecuados debido a su alta funcionalidad, fácil disponibilidad, bajo contenido de sustancias volátiles y bajo coste. Además de los poliisocianatos anteriores, son útiles los prepolímeros y cuasi(o semi) prepolímeros de los mismos.

Para fabricar la espuma se utiliza una combinación de agua y un agente de soplado físico. El agua produce dióxido de carbono por reacción con el compuesto de poliisocianato; por esa razón se debe proporcionar suficiente compuesto de poliisocianato para reaccionar con el agua. Se proporcionan de 0,1 a 4 partes de agua por cada 100 partes en peso de la mezcla de polioles. Una cantidad preferida de agua es de 1,0 a 3,25 partes. Una cantidad de agua más preferida es 1,5 a 5 partes. Una cantidad especialmente preferida es 1,4 a 2,25 partes.

El agente de soplado físico es uno o más hidrofluorocarbonos (HFC) que tienen de 2 a 4 átomos de carbono, alcanos que tienen 3-6 átomos de carbono y/o cicloalcanos que tienen 5-6 átomos de carbono. Se puede utilizar las mezclas de estos. De este modo, cuando el agente de soplado principal es un HFC o una mezcla de HFC, el HFC puede contener uno o más hidrocarburos. A la inversa, cuando el agente de soplado principal es un hidrocarburo o una mezcla de hidrocarburos, el hidrocarburo puede contener uno o más HFC. Entre los agentes de soplado de hidrofluorocarbonos (HFC) adecuados están el HFC-125 (1,1,1,2,2-pentafluoroetano), HFC-134a (1,1,1,2-tetrafluoroetano, HFC-143 (1,1,2-trifluoroetano), HFC-143A (1,1,1-trifluoroetano), HFC-152 (1,1-difluoroetano), HFC-227ea (1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano), HFC-236ca (1,1,2,2,3,3-hexafluoropropano), HFS-236fa (1,1,1,3,3,3-hexafluoroetano), HFS-245ca (1,1,2,2,3-pentafluoropentano), HFS-356mff (1,1,1,4,4,4-hexafluorobutano) y HFC-365mfc (1,1,1,3,3-pentafluorobutano). Entre los hidrofluorocarbonos son de particular interés el HFS-134a, HFS-245fa, HFS-365mfc, y las mezclas de los mismos. Los agentes de soplado útiles de alcanos y cicloalcanos incluyen el n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, isohexano, ciclopentano, y ciclohexano. Entre los agentes de soplado de hidrocarburos se prefieren el ciclopentano, el n-pentano y el isopentano.

El agente de soplado físico se utiliza en una cantidad tal que se forme una espuma de una densidad deseable en combinación con el dióxido de carbono producido en la reacción de agua-isocianato. En el caso habitual, la densidad deseada de la espuma estará en el intervalo de 20,02 a 96,11 kg/m³ (1,25 a 6 pounds/cubic feet), preferiblemente de 24,03 a 64,08 kg/m³ (1,5 a 4 pounds/cubic feet), especialmente 25,63 a 36,84 kg/m³ (1,6 a 2,3 pounds/cubic feet). Además, la cantidad de agente de soplado físico se selecciona preferiblemente de modo que el agente de soplado físico constituya 40-90 moles por ciento, preferiblemente 50-80 moles por ciento, especialmente 60-80 moles por ciento del número combinado de moles de agua y agente de soplado físico proporcionados en la formulación de espuma. Generalmente, para cumplir con estos parámetros se proporcionan de 15 a 40, más típicamente de 20 a 35 partes en peso de agente de soplado físico por 100 partes de la mezcla de poliéoles.

La formulación de espuma también puede contener aditivos auxiliares que fomenten la formación de una espuma estable y de buena calidad. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, catalizadores, tensioactivos y pigmentos. Los catalizadores adecuados incluyen los catalizadores de poliuretano bien conocidos, tales como los que se describen en la columna 6 de la patente de EE.UU. N° 5.817.860, que se incorpora en esta memoria como referencia. Generalmente, se prefiere utilizar una mezcla de al menos un catalizador que fomente la reacción del agua con el poliisocianato, y al menos otro catalizador que fomente la reacción del(de los) poliol(es) con el poliisocianato. También se puede utilizar un catalizador que fomente la reacción de trimerización de los isocianatos para formar grupos isocianurato, y esto se prefiere cuando el índice de isocianato es mayor que 1,2.

Tales catalizadores incluyen las sales y los quelatos de estaño, cinc, bismuto, hierro y mercurio, así como los compuestos de amina terciaria. Los catalizadores metálicos preferidos son los catalizadores orgánicos de estaño, tales como el octoato estannoso, oleato estannoso, cloruro estánnico, dilaurato de dimetilestaño y dilaurato de dibutilestaño. Los catalizadores de amina terciaria adecuados incluyen la trietilendiamina (que está disponible comercialmente como una solución al 33 por ciento en peso), trimetilamina, trietilamina, N-etilmorfolina, N-etilmorfolina, N-coco-morfolina, 1-metil-4-dimetilaminoetil-piperazina, 3-metoxi-N-dimetilpropilamina, N,N-dimetil-N',N'-metilisopropil-propilendiamina, N,N'-dietilaminopropilamina, N,N-dimetilbencilamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetilpiperazina, 1,4-diazobicyclo[2,2,2]octano, éter de bis(dimetilaminoetilo), éter de bis(2-dimetilaminoetilo), morfolina, N,N-dimorfolina dietiléter, N,N-dimetil-ciclohexilamina, 4,4'-(oxidi-2,1-etanodil)bis, y pentametildiamina. Convenientemente, el catalizador está disuelto o disperso en el componente reactivo con isocianato o en el componente de isocianato.

La cantidad de catalizador se selecciona para proporcionar la velocidad de reacción deseada. En la mayoría de las aplicaciones es deseable que el catalizador sea suficiente para proporcionar un tiempo de gel (por el ensayo descrito más adelante) de 15-50 segundos, preferiblemente 25-40 segundos, más preferiblemente 28-35 segundos.

En la mayoría de los casos la formulación de espuma incluye un tensioactivo. Los tensioactivos adecuados incluyen los tensioactivos de silicona bien conocidos, así como los tensioactivos de poliéter iniónicos. Los tensioactivos de silicona incluyen los copolímeros de polisiloxano/poliéter disponibles comercialmente, tales como los tensioactivos Tegostab (marca registrada de Goldschmidt Chemical Corp.) B-8462 y B-8404, Nix (marca comercial de GE Silicones) L-6900 y L-6910, y los tensioactivos DC-198 y DC-5043 disponibles en Dow Corning. El tensioactivo se utiliza para estabilizar la estructura celular de la mezcla de reacción de formación de espuma hasta que se haya endurecido. Los tensioactivos de poliéter iniónicos incluyen los copolímeros de bloque de óxido de etileno/óxido de propileno y óxido de etileno/óxido de butileno. Es menos preferido utilizar tensioactivos aniónicos o catiónicos. Típicamente, el tensioactivo se utiliza en niveles de 0,5 a 4 partes, especialmente de 1,5 a 3 partes, por 100 partes en peso de la mezcla de poliéoles. Como sucede con el catalizador, el tensioactivo se puede incorporar tanto en el componente reactivo con isocianato como en el componente de isocianato, o en ambos, pero lo más típicamente se incorpora en el componente reactivo con isocianato.

Otros componentes opcionales de la formulación de espuma incluyen materiales de carga, tales como talcos, arcillas, sílices, carbonatos de calcio, grafitos, vidrio, negro de carbón y polvos de plástico, tales como el ABS; fibras, tales como de vidrio u otros materiales cerámicos, carbono, metales o polímeros tales como la poliamida (a saber, Kevlar), propileno; colorantes; biocidas y conservantes.

Convenientemente, la espuma de la invención se fabrica mezclando el componente de polioliol y el componente de isocianato, en presencia de los agentes de soplado, bajo unas condiciones tales que los polioliol y el(los) poliisocianato(s) reaccionen y se curen y, simultáneamente, los agentes de soplado generen gases para expandir la mezcla reaccionante. Con el fin de obtener una buena reacción y un buen curado, no suele ser necesario precalentar los componentes o aplicar calor a la mezcla de reacción. Sin embargo, se puede utilizar calentamiento si se desea.

Las relaciones de los componentes se seleccionan ventajosamente a fin de proporcionar un índice de isocianato (relación entre los grupos NCO y los grupos reactivos con isocianato en los polioliol y el agua) de 0,7, preferiblemente 0,9, más preferiblemente 0,98, a 3,0, preferiblemente a 1,5, más preferiblemente a 1,25, especialmente a 1,1.

Como una aplicación importante de estas espumas es en aplicaciones de aislamiento térmico, en el procedimiento habitual de fabricación de la espuma la formulación de espuma se mezcla y se coloca dentro del espacio cerrado donde se necesita el aislamiento térmico. Luego, la formulación reacciona y se expande para formar *in situ* la espuma. Si se desea, se pueden calentar las paredes que forman el espacio cerrado para fomentar el curado y/o la adherencia de la espuma a las paredes. Normalmente, las paredes que definen el espacio cerrado se mantienen en su lugar mecánicamente, utilizando un posicionador u otro aparato, hasta que la formulación de espuma haya reaccionado suficientemente para que sea dimensionalmente estable y se pueda desmoldear.

En la mayoría de aplicaciones de aislamiento térmico, se desea emplear una formulación de espuma suficiente para formar una espuma de celda cerrada de buena calidad que se cura en un corto tiempo para volverse dimensionalmente estable. A menudo, esto se consigue mediante determinar la cantidad mínima de formulación de espuma que se necesita para llenar exactamente el espacio cerrado, y utilizar una cantidad de formulación de espuma ligeramente mayor, tal como 5-20 por ciento, especialmente 7-15 por ciento de más, para llenar la pieza y fabricar la espuma. Este "sobrellenado" ayuda a asegurar que el espacio cerrado se llene por completo y reduce el tiempo que la formulación necesita para curarse y producir una espuma que sea lo suficiente dimensionalmente estable para que se pueda "desmoldear" liberando las paredes de cerramiento de sus restricciones mecánicas.

Luego se determina el tiempo de desmoldeo mediante el tiempo necesario para que la espuma sea lo suficiente dimensionalmente estable, y deseablemente es de 1 minuto a menos de 5 minutos, preferiblemente 2-3,5 minutos, especialmente 2-3 minutos.

Un método estándar de evaluación de la capacidad de una formulación de espuma para curarse en un estado dimensionalmente estable es medir la cuantía de la expansión que presenta la espuma cuando se desmoldea en un tiempo fijo. Un ensayo típico es moldear una espuma en un molde estándar, comúnmente referido como un molde Brett, permitir que se cure durante tres minutos (u otro tiempo predeterminado) y, luego, liberar las restricciones del molde de modo que cualquier expansión adicional de la espuma provoque que se abra el molde. La cantidad mediante la que se abre el molde es una medida de la expansión después del desmoldeo de la espuma. En este ensayo, la expansión después del desmoldeo es deseablemente menos de 0,254 cm (0,1 inch), preferiblemente menos de 0,127 cm (0,05 inch), incluso más preferiblemente 0,076 cm (0,03 inch) o menos.

Preferiblemente, la espuma curada presenta un factor k menor que 0,0216 W/m·K (0,150 BTU·in/ft²·hr·°F), más preferiblemente menor que 0,0202 (0,140), incluso más preferiblemente 0,0195 (0,135) o menos, especialmente 0,0190 (0,132) o menos. En algunos casos, por medio de optimización, se pueden obtener factores k tan bajos como 0,602 W/m·K (0,125 BTU·in/ft²·hr·°F), más típicamente tan bajos como 0,616 (0,128). El factor k de la espuma depende de varios factores, incluidos la selección del(de los) agente(s) de soplado, el tamaño de la celda y la reactividad de la formulación (expresada como el tiempo de gel).

Los ejemplos de aplicaciones específicas para la formulación de espuma de la invención incluyen aplicaciones de aislamiento térmico, tales como en neveras, congeladores, frigoríficos, tejados, muros y cubiertas. La formulación de espuma se puede utilizar para crear paneles de aislamiento térmico que pueden contener, o no, láminas de revestimiento.

La formulación de espuma de la invención también se puede utilizar en aplicaciones de expansión libre.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar la invención, pero no pretenden limitar el alcance de la misma. Todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique otra cosa.

En los ejemplos y ejemplos comparativos siguientes se han utilizado los siguientes polioliol:

Polioliol A: Un polioliol iniciado con TDA fabricado haciendo primeramente reaccionar 54 partes de o-TDA con una mezcla de 17,5 partes de OE y 79,6 partes de OP a 125°C durante 4 horas. Luego se añade dimetiletilamina (2,66 partes), y se alimenta 65,7 partes de OP a 125°C. Después de que la presión del reactor se vuelve constante a 3,7 bar, se añaden 1,33 partes de dimetiletilamina adicionales y se hace digerir la mezcla durante la noche a 125°C. El OP residual se elimina por medio de una purga con nitrógeno. El polioliol resultante contiene 8 por ciento de grupos oxietileno y tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 456.

Poliol B: Un polioli iniciado con TDA fabricado de la manera general como se ha descrito para el Polioli A, excepto que se cambiaron las relaciones de OE/OP para producir un polioli que contiene 17 por ciento de grupos oxietileno y que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 430.

5 Polioli C: Un polioli iniciado con TDA que contiene 35 por ciento de grupos oxietileno y que tiene un índice de hidroxilo de aproximadamente 390.

Polioli D: Un polioli de poli(óxido de propileno) iniciado con TDA que no tiene grupos oxietileno y que tiene un índice de hidroxilo de 430.

Polioli E: Un polioli de poli(óxido de propileno) con un índice de OH de 360 iniciado con una mezcla de sacarosa/glicerina.

10 Polioli F: Un polioli de poliéster aromático difuncional que tiene un índice de OH de ~300.

Polioli G: Un polioli de poli(óxido de propileno) trifuncional que tiene un índice de OH de 170.

Polioli H: Un polioli de poli(óxido de propileno) cuatrfuncional iniciado con etilendiamina, que tiene un índice de OH de 640.

Ejemplos 1-3 y Ejemplos Comparativos C1 y C2

15 La espuma rígida de poliuretano de los Ejemplos 1-3 y los Ejemplos Comparativos C1 y C2 se preparó a partir de las formulaciones de espuma que se indican en la Tabla 1.

TABLA 1

<u>Componente reactivo con isocianato (partes en peso)</u>	Ej. 1	Ej.2	Ej. 3	C1	C2
Polioli A	100	80	80	0	0
Polioli C	0	0	0	0	100
Polioli D	0	10	0	100	0
Polioli E	0	10	10		
Polioli F	0	0	10		
Mezcla de catalizadores ¹	2,00	2,30	2,40	2,55	2,55
Tensioactivo ²	2,5	2,5	2,5	2,0	2,0
Agua	1,95	2,88	1,27	2,46	2,47
HFC-245fa	33,85	32,90	37,20	27,47	27,58
Relación molar, HFC-245fa/agua	70/30	70,2/29,8	80/20	60/40	60/40
<u>Componente de isocianato</u>					
Polímero de MDI ³	142,44	134,54	132,09	167,97	155,33
Índice de Isocianato	1,05	1,10	1,10	1,20	1,20
Relación ⁴	1,015	0,96	0,917	1,249	1,154

20 ¹Mezcla de pentametilendiamina (Polycat™ 5, de Air Products and Chemicals), dimetilciclohexilamina (Polycat™ 8 de Air Products and Chemicals y dimetilciclohexilamina), sal de potasio en dietilenglicol (Polycat™ 46, de Air Products and Chemicals);

²Niax™ tensioactivo de silicona L-6900, de GE Silicones;

³Polímero de MDI con una funcionalidad de aproximadamente 2,7 y un peso equivalente de isocianato de 134;

25 ⁴Relación en peso ente el componente de isocianato y el componente reactivo con isocianato.

Se prepararon y ensayaron unas espumas de la siguiente manera. Se determinaron la densidad de expansión libre y el tiempo de gel mediante mezclar 600-800 gramos de la formulación de espuma, verterla en una bolsa de plástico y permitir que la espuma se expanda sin restricciones. El tiempo de gel se determinó a partir del tiempo en que se mezclan el componente reactivo con isocianato y el componente de isocianato hasta que la mezcla forma ristras cuando un depresor de lengüeta de madera toca en la mezcla y se aparta. En una muestra del núcleo se midió la densidad de expansión libre de acuerdo con la norma ASTM-D-1622, y se midieron el factor k, la densidad mínima de llenado, la resistencia a la compresión y la expansión después del desmoldeo de una espuma fabricada en un molde Brett estándar de dos piezas, con bisagras, de 5×20×200 cm. Las bisagras estaban a lo largo de uno de los lados de 200 cm. Se midió la densidad mínima de llenado mediante la formación de espuma de la formulación de espuma dentro del molde suficiente para llenar aproximadamente el 95 por ciento del volumen del molde. Como densidad mínima de llenado se tomó el peso de la formulación de espuma, dividido por el volumen de la espuma. Se

5 obtuvieron unas muestras de la espuma fabricada en el molde Brett con 10 por ciento de sobrellenado, y se midieron el factor k, la resistencia a la compresión y la expansión después del desmoldeo, según las normas ASTM C-518 y D-1621, respectivamente. Se midió la expansión después del desmoldeo mediante liberar la presión de un molde Brett con 10 por ciento de sobrellenado, 3 minutos después de que se mezclaran el componente reactivo con isocianato y el componente de isocianato, y medir la cantidad con la que se abre el molde por el lado de 200 cm opuesto al de las bisagras.

En la Tabla 2 se indican los resultados.

TABLA 2

Propiedad, unidades	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	C1	C2
Tiempo de gel, segundos	38	32	30	33	35
Factor k, 10 por ciento de sobrellenado, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (BTU·in/ft ² ·hr·°F)	0,0190 (0,132)	0,0189 (0,131)	0,0187 (0,130)	0,0189 (0,131)	0,0200 (0,139)
Densidad de expansión libre, kg/m ³ (pcf)	22,75 (1,42)	21,30 (1,33)	21,95 (1,37)	23,87 (1,49)	18,58 (1,16)
Densidad mínima de llenado, kg/m ³ (pcf)	29,95 (1,87)	28,03 (1,75)	29,95 (1,87)	30,27 (1,89)	28,99 (1,81)
Resistencia a la compresión, kPa (psi)	111,82 (16,22)	118,18 (17,14)	124,59 (18,07)	123,42 (17,90)	123,42 (17,90)
Expansión después del desmoldeo, 3 min. a 10 por ciento de sobrellenado, cm (inches)	0,041 (0,016)	0,028 (0,011)	0,124 (0,049)	0,008 (0,003)	0,229 (0,090)

10 La Muestra Comparativa C1 es ilustrativa de la espuma de buena calidad que se puede obtener utilizando un polioli iniciado con TDA únicamente de OP. La espuma tiene un excelente factor k de 0,131 y presenta una expansión después del desmoldeo en gran medida mínima. Generalmente, el factor k tiende a mejorar con la reducción del tiempo de gel (siendo iguales los demás factores) a una tasa de mejora de 0,001 unidades por cada 3 segundos de reducción del tiempo de gel. Al aumentar ligeramente los niveles de catalizador, para reducir el tiempo de gel en el
15 Ejemplo C1, se puede esperar un factor k de 0,130, con un efecto mínimo sobre otras propiedades. Sin embargo, como es bien conocido, los polioli iniciados con TDA únicamente de OP son demasiado viscosos para ser tratados consistente y fiablemente en la mayoría de los equipos comerciales de formación de espuma.

La Muestra Comparativa C2 ilustra cómo las propiedades de la espuma, en particular el factor k y la expansión después del desmoldeo, empeoran cuando un polioli iniciado con TDA únicamente de OP se sustituye por un polioli
20 iniciado con TDA que tiene un alto contenido de oxietileno. El factor k se ve afectado significativamente, incluso cuando se tiene en cuenta el aumento del tiempo de gel. La expansión después del desmoldeo aumenta sustancialmente.

El Ejemplo 1 ilustra cómo la utilización de un polioli iniciado con TDA, con 8 por ciento de OE, produce una espuma que tiene un factor k comparable al de la Muestra Comparativa C1, con un mínimo aumento de la expansión después del desmoldeo y comercialmente aceptable. Al igual que con la Muestra Comparativa C1, se espera que la optimización del relleno de catalizador, para rebajar el tiempo de gel a 30 segundos, reduzca el factor k a 0,129 ó
25 0,130. Sin embargo, contrariamente al polioli iniciado con TDA únicamente de OP, utilizado en la Muestra Comparativa C1, esta formulación tiene una viscosidad baja y se trata fácil y reproduciblemente.

En los Ejemplos 1-3, la proporción de agente de soplado HFC-245 es mayor que en cualquiera de los Ejemplos Comparativos. Se espera que el cambio del 60 al 70 por ciento, en la relación molar de HFC-245, aumente el factor k en aproximadamente 0,0013 unidades. Se espera que el cambio del 60 al 80 por ciento, en la relación molar de HFC-245, aumente el factor k en aproximadamente 0,0026 unidades.

Los Ejemplos 2 y 3 ilustran que se pueden conseguir los bajos factores k y las bajas expansiones después del desmoldeo proporcionados por la invención, cuando una parte del polioli iniciado con TDA se sustituye por otros polioli no aromáticos que no contienen aminas. El Ejemplo 3 ilustra que esto sucede incluso cuando hasta el 10 por ciento en peso de la mezcla de polioli es un polioli difuncional. En el Ejemplo 3 se observa algún empeoramiento de la expansión después del desmoldeo, pero generalmente este valor es aceptable, y es mucho menor que el de la Muestra Comparativa C2.

Ejemplos 4-7

40 Los ejemplos 4-7 de espuma rígida de poliuretano se prepararon y evaluaron como se ha descrito con respecto a los Ejemplos 1-3, utilizando las formulaciones de espuma que se indican en la Tabla 3.

TABLA 3

<u>Componente reactivo con isocianato</u>	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Poliol B	100	100	100	0
Poliol C	0	0	0	50
Poliol D	0	0	0	50
Mezcla de catalizadores ¹	2,55	2,35	2,85	2,55
Tensioactivo ²	2,0	2,0	2,0	2,0
Agua	2,50	3,0	1,5	2,47
HFC-245fa	27,8	23,0	33,0	27,58
Relación molar, HFC-245fa/agua	59,9/40,1	50,7/49,3	74,7/26,3	60/40
<u>Componente de isocianato</u>				
Polímero de MDI ³	161,66	165,79	144,5	161,74
Índice de Isocianato	1,15	1,12	1,15	1,20
Relación ⁴	1,20	1,27	1,037	1,107

¹⁻⁴Véase las notas 1-4, Tabla 1.

- 5 Las espumas resultantes se fabricaron y evaluaron como se ha descrito en el Ejemplo 1, siendo los resultados los que se indican en la Tabla 4:

TABLA 4

<u>Propiedad, unidades</u>	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7
Tiempo de gel, segundos	29	30	34	33
Factor k, 10 por ciento de sobrellenado, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (BTU·in/ft ² ·hr·°F)	0,0195 (0,135)	0,0195 (0,135)	0,0189 (0,131)	0,0195 (0,135)
Densidad de expansión libre, kg/m ³ (pcf)	20,50 (1,28)	19,38 (1,21)	20,66 (1,29)	20,66 (1,29)
Densidad mínima de llenado, kg/m ³ (pcf)	28,67 (1,79)	27,87 (1,74)	28,83 (1,80)	27,87 (1,74)
Resistencia a la compresión, kPa (psi)	118,59 (17,2)	123,21 (17,87)	111,07 (16,11)	107,08 (15,53)
Expansión después del desmoldeo, 3 min. a 10 por ciento de sobrellenado, cm (inches)	0,028 (0,011)	0,036 (0,014)	0,043 (0,017)	0,020 (0,008)

- 10 Los Ejemplos 4-7 muestran que un polioliol iniciado con TDA que contiene un nivel algo más alto de grupos oxietileno todavía proporciona una combinación deseable de un bajo factor k y una baja expansión después del desmoldeo, particularmente en comparación con el Ejemplo C2. La comparación entre los ejemplos 4 y 7 es interesante. En el Ejemplo 7 se utiliza una mezcla de dos polioliols iniciados con TDA, uno que contiene 35 por ciento de grupos oxietileno y otro que no contiene grupos oxietileno. La mezcla contiene aproximadamente 17 por ciento de grupos oxietileno, similar a la del polioliol utilizado en el Ejemplo 4. A excepción de alguna pérdida en la resistencia a la compresión, la mezcla de polioliols iniciados con TDA se comporta muy similarmente al polioliol iniciado con TDA único
15 utilizado en el Ejemplo 4. Sin embargo, el polioliol D es viscoso, y se debe mezclar con el polioliol C antes de que se pueda utilizar fácilmente en equipos comerciales de espuma. La etapa adicional de mezcladura añade costes y hace que esta propuesta sea algo menos preferida.

Ejemplos 8 y 9 y Muestras Comparativas C3 y C4

- 20 Las espumas rígidas de poliuretano de los Ejemplos 8 y 9 y las Muestras Comparativas C3 y C4 se prepararon y evaluaron como se ha descrito con respecto a los Ejemplos 1-3, utilizando las formulaciones de espuma que se indican en la Tabla 5.

TABLA 5

<u>Componente reactivo con isocianato</u>	Ej. 8	Ej. 9	C3	C4
Poliol A	0	80	0	0
Poliol B	80	0	0	0
Poliol E	10	10	100	100
Poliol F	10	10	0	0
Mezcla de catalizadores ¹	2,40	2,40	4,00	4,40
Tensioactivo ²	2,5	2,5	2,15	2,5
Agua	1,95	1,95	2,58	2,4
HFC-134a	20,5	5,2	23,28	6,85
HFC-245fa	0	27,0	0	10
Relación molar, HFC-134a/HFC-245fa/agua	65/0/35	14,1/55,9/30	61,4/0/38,6	20,1/40,1/39,8
<u>Componente de isocianato</u>				
Polímero de MDI ³	140,35	143,24	137	146,24
Índice de Isocianato	1,10	1,20	1,10	1,20
Relación ⁴	1,10	1,03	1,037	1,090

¹⁻⁴Véase las notas 1-4, Tabla 1.

5 Las espumas resultantes se fabricaron y evaluaron como se ha descrito en el Ejemplo 1, siendo los resultados los que se indican en la Tabla 6:

TABLA 6

<u>Propiedad, unidades</u>	Ej. 8	Ej. 9	C3	C4
Tiempo de gel, segundos	30	28	44	38
Factor k, 10 por ciento de sobrellenado, W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (BTU·in/ft ² ·hr·°F)	0,0205 (0,142)	0,0190 (0,132)	0,0216 (0,150)	0,0203 (0,141)
Densidad de expansión libre, kg/m ³ (pcf)	22,91 (1,43)	21,79 (1,36)	24,35 (1,52)	24,51 (1,53)
Densidad mínima de llenado, kg/m ³ (pcf)	36,68 (2,29)	29,63 (1,85)	32,52 (2,03)	29,79 (1,86)
Resistencia a la compresión, kPa (psi)	160,65 (23,3)	119,28 (17,3)	124,80 (18,1)	116,80 (16,94)
Expansión después del desmoldeo, 3 min. a 10 por ciento de sobrellenado, cm (inches)	0,361 (0,142)	0,335 (0,132)	0,165 (0,065)	0,089 (0,035)

10 Los ejemplos 8 y 9 muestran la utilización del polioli iniciado con TDA con rellenos de agente de soplado que incluyen el HFC-134a. Estos representan unos sistemas no optimizados. Se espera que la optimización reduzca la densidad mínima de llenado y los valores de la expansión después del desmoldeo del Ejemplo 8 y el valor de la expansión después del desmoldeo del Ejemplo 9. A pesar de la no optimización de la formulación, se obtienen unos factores k muy bajos. Las Muestras Comparativas tienen unos factores k significativamente mayores, incluso después del ajuste por las diferencias en la composición del agente de soplado y en los tiempos de gel.

Ejemplo 10 y Muestra Comparativa C5

15 Las espumas rígidas de poliuretano del Ejemplo 10 y la Muestra Comparativa C5 se prepararon y evaluaron como se ha descrito con respecto a los Ejemplos 1-3, utilizando las formulaciones de espuma que se indican en la Tabla 7.

TABLA 7

<u>Componente reactivo con isocianato</u>	Ej. 10	C5
Poliol B	15	0
Poliol C	0	13
Poliol E	60	40
Poliol F	10	20
Poliol G	10	20
Poliol H	5	7
Mezcla de catalizadores ¹	4,5	2,82
Tensioactivo ²	2,5	2,0
Ciclopentano	16,5	16,0
Relación molar, ciclopentano/agua	66,89/33,11	66,21/33,79
<u>Componente de isocianato</u>		
Polímero de MDI ³	161,5	141,69
Índice de Isocianato	1,15	1,15
Relación ⁴	1,286	1,152

¹⁻⁴Véase las notas 1-4, Tabla 1.

5 Las espumas resultantes se fabricaron y evaluaron como se ha descrito en el Ejemplo 1, siendo los resultados los que se indican en la Tabla 8:

TABLA 8

<u>Propiedad, unidades</u>	Ej. 10	C3
Tiempo de gel, segundos	35	40
Factor k, 10 por ciento de sobrellenado, W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (BTU·in/ft ² ·hr·°F)	0,0206 (0,143)	0,0213 (0,145)
Densidad de expansión libre, kg/m ³ (pcf)	23,55 (1,47)	21,62 (1,35)
Densidad mínima de llenado, kg/m ³ (pcf)	32,36 (2,02)	30,76 (1,92)
Resistencia a la compresión, kPa (psi)	115,76 (16,79)	122,93 (14,83)
Expansión después del desmoldeo, 3 min. a 10 por ciento de sobrellenado, cm (inches)	0,183 (0,072)	0,457 (0,180)

10 El ejemplo 10 ilustra la utilización de los polioles iniciados con TDA con una baja cantidad de OE como componente menor de la mezcla de polioles y en una formulación de co-soplado de ciclopentano/agua. Incluso cuando se utiliza como componente menor el poliéter iniciado con TDA de la invención, se observa una mejora significativa de la expansión después del desmoldeo.

Ejemplo 11

15 La espuma rígida de poliuretano del Ejemplo 11 se preparó y evaluó como se ha descrito con respecto a los Ejemplos 1-2, utilizando la formulación de espuma indicada en la Tabla 9. En este ejemplo se utilizó 35 por ciento en peso de un polirol de o-TDA con 8 por ciento de OE y una cantidad igual de un polirol de o-TDA con 35 por ciento en peso de OE, para producir una mezcla de polioles de o-TDA con 22 por ciento de OE que comprendía 70 por ciento del total de polioles presentes.

TABLA 9

<u>Componente reactivo con isocianato (partes en peso)</u>	Ej. 11
Poliol A	35
Poliol C	35
Poliol E	15
Poliol F	15
Mezcla de catalizadores ¹	3,00
Tensioactivo ²	2,5
Agua	1,35
HFC-245fa	33,30
Relación molar, HFC-245fa/agua	75/25
<u>Componente de isocianato</u>	
Polímero de MDI ³	136,38
Índice de Isocianato	1,20
Relación ⁴	1,025

¹⁻⁴Véase las notas 1-4, Tabla 1.

5 La espuma resultante se fabricó y evaluó como se ha descrito en el Ejemplo 1, siendo los resultados los que se indican en la Tabla 10.

TABLA 10

<u>Propiedad, unidades</u>	Ej. 11
Tiempo de gel, segundos	32
Factor k, 10 por ciento de sobrellenado, W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ (BTU·in/ft ² ·hr·°F)	0,0190 (0,132)
Densidad de expansión libre, kg/m ³ (pcf)	21,47 (1,34)
Densidad mínima de llenado, kg/m ³ (pcf)	30,92 (1,93)
Resistencia a la compresión, kPa (psi)	137,90 (20,0)
Expansión después del desmoldeo, 3 min. a 10 por ciento de sobrellenado, cm (inches)	0,190 (0,075)

El ejemplo 11 muestra que, con el uso de un polioliol con un contenido mayor de OE, la expansión después del desmoldeo es mayor que la que se observa en los Ejemplos 1-3 pero todavía está dentro de los límites comerciales.

REIVINDICACIONES

1.- Un método de fabricación de una espuma rígida de poliuretano, que comprende:

(1) formar una mezcla de reacción mezclando, bajo las condiciones de reacción:

5 (a) un componente reactivo con isocianato que contiene un polioliol, o una mezcla de los mismos, que tiene un índice de hidroxilo medio de 300 a 600 y una media de al menos 3 grupos hidroxilo/molécula, con

10 (b) un componente de isocianato que contiene un poliisocianato que es reactivo con el polioliol, o la mezcla de los mismos, en presencia de una cantidad eficaz de un agente de soplado físico seleccionado entre el grupo que consiste en los alcanos que tienen 3-6 átomos de carbono y los cicloalcanos que tienen 5-6 átomos de carbono; y de 0,1 a 4 partes en peso de agua por 100 partes en peso del polioliol o la mezcla de los mismos, y

(2) someter la mezcla de reacción a unas condiciones tales que reaccione, se expanda y se cure dentro de un espacio cerrado para formar una espuma rígida de poliuretano dentro de dicho espacio cerrado,

15 en donde al menos 10 por ciento en peso de dicho polioliol, o la mezcla de los mismos, es uno o más poliéteres iniciados con toluendiamina que contienen grupos hidroxilo, en donde el(los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina tiene(n) un índice de hidroxilo medio de 300 a 600, y además en donde los grupos oxietileno (-CH₂-CH₂-O-) constituyen 6 a 15 por ciento del peso total del(de los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina,

en donde el(los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina constituye(n) al menos 80 por ciento en peso del polioliol o la mezcla de los mismos, y

20 en donde al menos 50 por ciento en peso de la toluendiamina es el isómero 2-3.

2.- El método de la reivindicación 1, en donde el agente de soplado físico se selecciona entre los alcanos que tienen 3-6 átomos de carbono y los cicloalcanos que tienen 5-6 átomos de carbono, o una mezcla de dos o más de dichos agentes de soplado.

25 3.- El método de la reivindicación 1, en donde el componente reactivo con isocianato y el componente de isocianato se mezclan en presencia de un tensioactivo y un catalizador.

4.- El método de la reivindicación 1, en donde el espacio cerrado es la pared de una nevera, un frigorífico o un congelador.

5.- Una composición reactiva con isocianato, que comprende:

30 (a) un componente reactivo con isocianato que contiene un polioliol, o una mezcla de los mismos, que tiene un índice de hidroxilo medio de 300 a 600 y una media de al menos 3 grupos hidroxilo/molécula,

(b) una cantidad eficaz de un agente de soplado físico seleccionado entre los alcanos que tienen 3-6 átomos de carbono y los cicloalcanos que tienen 5-6 átomos de carbono, o una mezcla de dos o más cualquiera de dichos agentes de soplado, y

(c) de 0,1 a 4 partes en peso de agua por 100 partes en peso del polioliol, o la mezcla de los mismos,

35 en donde al menos 10 por ciento en peso de dicho polioliol, o la mezcla de los mismos, es uno o más poliéteres iniciados con toluendiamina que contienen grupos hidroxilo, en donde el(los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina tiene(n) un índice de hidroxilo medio de 300 a 600, y los grupos oxietileno constituyen 6 a 15 por ciento del peso total del(de los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina,

40 en donde el(los) poliéter(es) iniciado(s) con toluendiamina constituye(n) al menos 80 por ciento en peso del polioliol o la mezcla de los mismos, y

en donde al menos 50 por ciento en peso de la toluendiamina es el isómero 2-3.

6.- La composición de la reivindicación 5, en donde el agente de soplado físico se selecciona entre los alcanos que tienen 3-6 átomos de carbono y los cicloalcanos que tienen 5-6 átomos de carbono, o una mezcla de dos o más de dichos agentes de soplado.

45 7.- La composición de la reivindicación 5, en donde el componente reactivo con isocianato y el componente de isocianato se mezclan en presencia de un tensioactivo y un catalizador.