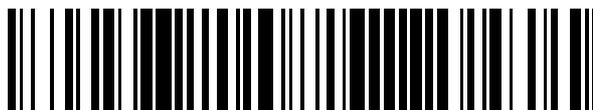


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 587 057**

51 Int. Cl.:

C08G 101/00 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

E04C 1/41 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2012 PCT/EP2012/066576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.03.2013 WO13030142**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2012 E 12750397 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2756021**

54 Título: **Procedimiento para producir bloques huecos con una espuma rígida de poliuretano**

30 Prioridad:

30.08.2011 EP 11179387

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.10.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

WINTERMANN, PETER

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 587 057 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir bloques huecos con una espuma rígida de poliuretano

La invención se refiere a bloques huecos que contienen un aislamiento térmico, así como a un procedimiento para su producción.

- 5 Se conoce el empleo de bloques huecos para un mejor aislamiento térmico de edificios cuyos espacios huecos se llenan con un material aislante. Como material aislante deben emplearse, por ejemplo, espumas plásticas.

10 En el documento DE 102006054457 se describe un procedimiento para el aislamiento posterior de mampostería cuyos espacios huecos se llenan con una espuma de poliuretano en forma de spray. Sin embargo, un procedimiento de este tipo es complicado y exige mucho tiempo. Es más ventajoso un aislamiento de los espacios huecos en los bloques huecos antes de usarse en la construcción.

De esta manera, el documento DE 34 18 0007 describe bloques huecos cuyas aberturas se llenan a presión con espumas de urea-formaldehído.

15 El documento DE 27 30 075 describe bloques huecos en cuyos espacios vacíos se introducen espumas de poliuretano. En este caso, los bloques se colocan en un sustrato móvil para introducir las materias primas para las espumas rígidas de poliuretano. Por debajo de los bloques se encuentra una capa granulada mediante la cual debe impedirse el ensuciamiento del sustrato móvil.

20 En el documento DE 35 04 104 se describe un procedimiento para producir bloques huecos con un relleno de espuma. En este caso, primero se produce un bloque hueco, éste se coloca sobre una banda transportadora que puede dosificar a los espacios huecos una mezcla líquida de plástico que contiene propelente, en los cuales esta mezcla se endurece para dar lugar a una espuma. En tal caso, las aberturas deben cubrirse durante el curado.

El documento EP 190565 A2 divulga bloques huecos, como los divulgados antes, en los cuales se introducen pequeñas cantidades de una mezcla de plástico que contiene propelente, la cual se convierte en espuma y rellena completamente la cámara.

El documento DE 102004051102 A1 describe un procedimiento para producir la espuma rígida de poliuretano.

25 Un problema en el aislamiento de bloques huecos con espuma de poliuretano es la presurización durante el espumado. Principalmente en caso de ladrillos cocidos puede ocurrir una destrucción de las paredes intermedias. Con el fin de impedir esto, se requieren paredes intermedias gruesas. De esta manera se incrementa el peso de los ladrillos y aumenta la conductividad térmica.

30 Un objetivo de la invención es proporcionar bloques huecos que cuentan con un aislamiento. En tal caso, la conductividad térmica de los bloques huecos debe ser muy baja. Además, el peso de los bloques huecos debe ser muy bajo. Los bloques huecos deben ser fáciles de producir.

El objetivo se logra de manera sorprendente mediante bloques huecos para cuyo aislamiento se emplea un sistema de poliuretano el cual se presuriza sólo muy poco durante la formación de espuma.

35 Un objeto de la invención es un procedimiento para producir bloques huecos que contienen material de aislamiento, los cuales contienen al menos una cámara en la cual se encuentra una espuma rígida de poliuretano con una densidad en el intervalo de 30 - 70 g/L, caracterizado porque la espuma rígida de poliuretano se produce por reacción de al menos un poliisocianato a) con un compuesto b) que tiene al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con los grupos isocianato, en presencia de al menos un catalizador d) y utilizando un propelente c), el cual contiene al menos un propelente ci), que despliega su efecto propelente solamente durante la reacción de a) con b) y un propelente cii) que tiene un punto de ebullición que se encuentra por debajo de la temperatura a la cual se mezclan los componentes a) y b), en cuyo caso la presurización durante la reacción de espumado del poliuretano permanece por debajo de 20 kPa.

45 La determinación de presión se efectúa por medio de un aparato de medición "Foamat®" de la compañía Format-Messtechnik GmbH. Las mediciones se realizan tal como se describe en los documentos del fabricante de "Foamat® tipo 281 con programa SCHAUM versión 3.x". Con el instrumento de medición Foamat se registra la presurización para el sistema reactante. La medición de presión se efectúa en el área del fondo del recipiente de muestra formado a partir de un tubo abierto y un disco. El disco del fondo está unido a un sensor de medición de presión.

50 La presurización durante la reacción de espumado es preferiblemente de menos de 15 kPa, particularmente preferible de menos de 10 kPa y principalmente de menos de 5 kPa.

- Los bloques huecos, en cuyas cámaras se introduce poliuretano, se producen primero de acuerdo con procedimientos habituales y conocidos. Pueden producirse de manera conocida a partir de hormigón, hormigón poroso, ladrillos silico-calcáreos o arcilla. Los bloques huecos producidos a partir de arcilla se denominan también ladrillos huecos o ladrillos perforados, en cuyo caso el término ladrillo perforado se utiliza en una fracción de perforación de 15 a 45% y el término ladrillo hueco en una fracción de perforación de más de 45%. En lo sucesivo, para ambas modalidades se utiliza el término ladrillo hueco.
- 5 Los bloques huecos tienen preferiblemente forma de paralelepípedo, su longitud de arista es preferiblemente de 200-500 (longitud) x 200-500 (anchura) x 200-300 (altura) mm.
- 10 Para la producción de los bloques huecos según la invención preferiblemente se usan ladrillos huecos ya que estos reaccionan de manera particularmente sensible a la presión durante el espumado y pueden destruirse en caso de una presión demasiado alta durante el espumado.
- La producción se efectúa de acuerdo con procedimientos conocidos, habitualmente mediante moldeado, por ejemplo extrusión, de la mezcla de arcilla y después procesando y cociendo las piezas brutas obtenida de esta manera.
- 15 Los espacios vacíos pueden ser angulares o redondos, preferiblemente rectangulares. En teoría, los bloques huecos pueden contener sólo un espacio vacío. Para mejorar la estabilidad de los bloques huecos, éstos contienen preferiblemente varios espacios vacíos. La cantidad exacta de los espacios vacíos depende casi siempre de la geometría de los espacios vacíos y de la estabilidad de los ladrillos.
- Preferiblemente, los bloques huecos contienen hasta 40, preferiblemente 2 - 40, particularmente preferible 3 - 30, principalmente 4 - 20 espacios vacíos.
- 20 A los espacios vacíos de los bloques se introducen después los compuestos líquidos de partida del poliuretano, en lo sucesivo también denominados como sistema de poliuretano. Más adelante se describirá con mayor detalle la composición del sistema de poliuretano.
- Esto ocurre introduciendo la cantidad requerida del sistema de poliuretano a los espacios vacíos por medio de un dispositivo de dosificación, por ejemplo un cabezal de mezclador; en los espacios vacíos este sistema se endurece para dar lugar a una espuma. En el caso más sencillo, la dosificación puede efectuarse manualmente, aunque preferiblemente de manera automática, por ejemplo utilizando una banda transportadora y un dispositivo automático de dosificación, tal como se describe en DE 35 04 104.
- 25 La cantidad de componentes ha de medirse preferiblemente de tal manera que se llenen completamente los espacios vacíos. Teóricamente, también puede operarse con un ligero sobre-llenado preferiblemente de hasta 10%. La espuma no debe sobresalir de los bordes del bloque hueco.
- 30 Las espumas rígidas de poliuretano empleadas para llenar los espacios vacíos tienen preferiblemente las celdas cerradas. Celdas cerradas significan en este caso que la fracción de celdas cerradas de la espuma, determinada según DIN ISO 4590, es de al menos 90 %.
- 35 Tal como se ha descrito, la reacción se efectúa en presencia de un propelente c) que es una mezcla de un componente ci) y un componente cii).
- El propelente ci) puede ser un propelente químico. En calidad de propelente químico ci) preferiblemente se utiliza agua. En esta modalidad el agua se utiliza preferiblemente en una cantidad de más de 0% en peso, particularmente preferible de más de 0,5 % en peso, y hasta 3 % en peso, respecto del componente b).
- 40 El propelente ci) también puede ser un propelente físico, principalmente un hidrocarburo opcionalmente halogenado. Si se utiliza un propelente físico en calidad de propelente ci), éste se selecciona preferiblemente del grupo que contiene hidrocarburos e hidrocarburos halogenados. Se prefieren hidrocarburos saturados, en lo sucesivo también denominados alcanos, e hidrocarburos olefínicamente insaturados, en lo sucesivo también denominados alquenos.
- Por razones de seguridad se utilizan preferiblemente alcanos halogenados, en cuyo caso, por razones ecológicas, se prefieren aquellos que contienen además al menos un átomo de hidrógeno en la molécula.
- 45 Propelentes de este tipo son conocidos en términos generales y se describen con frecuencia. Ejemplos de estos son 1,1,1,3,3,-pentafluoropropano (HFC-245fa), $\text{HCl}_2\text{C}-\text{CF}_2$ (HFCKW 123), $\text{Cl}_2\text{FC}-\text{CH}_3$ (HFCKW 141b).
- Además, también pueden utilizarse mezclas de 365fa y HFC 227 (1,1,1,3,3-pentafluorobutano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano). Estas mezclas se ofrecen, por ejemplo, por la compañía Solvay como Solkane® 365/227. Las proporciones de mezcla se encuentran de 365 a 227 preferiblemente en el intervalo entre 87 : 13 y 93 : 7.

Los propelentes ci) físicos se emplean preferiblemente en una cantidad de más de 0 hasta 20% en peso, respecto del componente b).

5 En una modalidad del procedimiento según la invención, en calidad de propelente ci) se emplea una mezcla de al menos un propelente físico y al menos un propelente químico. Habitualmente ésta es la mezcla de agua y de al menos un hidrocarburo halogenado. En esta modalidad también se emplea el agua preferiblemente en una cantidad de más de 0 % en peso, particularmente preferible de más de 0,5 % en peso, y hasta 3 % en peso. Los propelentes físicos también se emplean en esta modalidad preferiblemente en una cantidad de más de 0 a 20% en peso respecto del componente b).

La cantidad exacta de los propelentes depende de la densidad pretendida de las espumas.

10 El propelente cii) es habitualmente una mezcla de propelentes físicos. Preferiblemente son hidrocarburos halogenados.

El propelente cii2) tiene preferiblemente un punto de ebullición por debajo de 20 °C, particularmente preferible de menos de 0°C.

15 El propelente cii2) se selecciona principalmente del grupo que contiene 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano (134a), la hidrofluoroolefina HFO-1234ze o mezclas de los mismos, en cuyo caso 1,1,1,2,3,3,3-heptafluorpropano y 1,1,1,2-tetrafluoroetano tienen la mayor importancia industrial.

20 El propelente cii) se adiciona a la mezcla de reacción preferiblemente de manera directa antes o, de preferencia, durante el mezclado de los componentes a) y b). Preferiblemente, se adiciona de un tanque separado de uno de los componentes de reacción, a) o b), de preferencia a), a la tubería de la planta de espumado, preferiblemente al tubo de suministro al cabezal de mezclado, por ejemplo por medio de un mezclador estático. También es posible dosificar el propelente cii) directamente al cabezal de mezclado. El propelente cii) se emplea preferiblemente al menos en una cantidad de más de 0, particularmente preferible de más de 0,5 % en peso. La cantidad máxima es de 12% en peso, preferiblemente de 10 % en peso, en cuyo caso el porcentaje en peso se refiere al componente b).

25 El propelente ci) se encuentra presente en al menos uno de los componentes a) o b) antes de la mezcla de los componentes a) y b). Casi siempre, el propelente ci) se adiciona al componente b). Esto se efectúa habitualmente durante el mezclado de los sistemas de poliuretano. Debido a que las temperaturas de ebullición de los propelentes ci) se encuentran por encima de la temperatura ambiente, las mezclas de los componentes y de los propelentes son estables durante el almacenamiento.

30 La mezcla líquida de reacción se introduce a las cámaras huecas de acuerdo con la tecnología de vertido de espuma, tal como se practica de manera conocida para aplicaciones en la construcción de edificios.

Por efecto del propelente cii), la mezcla de reacción que sale del dispositivo de reacción se infla fácilmente. De esta manera se incrementa la viscosidad de la mezcla saliente y se disminuye la presurización durante la operación de espumado frente a los sistemas estándar de espuma rígida de poliuretano.

35 Al hincharse por efecto del espumado se forma una espuma que llena una gran parte de los espacios huecos sin producir una presurización significativa. Mediante el propelente ci) se lleva la espuma a la densidad pretendida. Tampoco aquí se efectúa una presurización significativa. El curado se efectúa mediante la reacción de los componentes a) y b).

Sobre los componentes utilizados en la espuma rígida de poliuretano debe decirse particularmente lo siguiente.

40 Como poliisocianatos a) orgánicos se toman en consideración todos los di- y poliisocianatos orgánicos conocidos, preferiblemente los isocianatos aromáticos polifuncionales.

45 En particular pueden mencionarse a manera de ejemplo diisocianato de 2,4- y 2,6-tolueno (TDI) y las mezclas isoméricas correspondientes, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano (MDI) y las mezclas isoméricas correspondientes, mezclas de diisocianatos de 4,4'- y 2,4'-difenilmetano, polifenil-polimetilen-poliisocianatos, mezclas de diisocianatos de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-difenilmetano y polifenil-polimetilen-poliisocianatos (MDI crudo) y mezclas de MDI crudo y diisocianatos de tolueno. Los di- y poliisocianatos orgánicos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas.

50 Con frecuencia también se utilizan los llamados isocianatos polifuncionales modificados, es decir productos que se obtienen mediante la reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. A manera de ejemplo pueden mencionarse di- y/o poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, carbamato, isocianurato, carbodiimida, alofanato y/o uretano. Los poliisocianatos modificados pueden mezclarse opcionalmente entre sí o con poliisocianatos orgánicos no modificados tales como, por ejemplo, diisocianato de 2,4'-, 4,4'-difenilmetano, MDI crudo, diisocianato de 2,4- y/o 2,6-tolueno.

Además, también pueden utilizarse productos de reacción de isocianatos polifuncionales con polioles polifuncionales, así como sus mezclas con otros di- y poliisocianatos.

Como poliisocianatos orgánico ha demostrado ser particularmente ventajoso el MDI crudo, principalmente con un contenido de NCO de 29 a 33% en peso y una viscosidad a 25 °C en el intervalo de 150 a 1000 mPas.

- 5 Como compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato se utilizan aquellos que contienen al menos dos grupos reactivos, preferiblemente grupos OH y principalmente poliéter-alcoholes y/o poliéster-alcoholes con índices OH en el intervalo de 25 a 2000 mg KOH/g.

10 Los poliéster-alcoholes utilizados se preparan la mayoría de las veces mediante condensación de alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono, con ácidos carboxílicos polibásicos con 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los ácidos naftalinodicarboxílicos isoméricos.

Los poliesteroles empleados tienen la mayoría de las veces una funcionalidad de 1,5 - 4.

- 15 Principalmente se consideran poliéterpolioles, que pueden obtenerse de acuerdo con procedimientos conocidos, por ejemplo mediante adición, catalizada de modo alcalino, o catalizada con aminas, de óxido de etileno y óxido de propileno a iniciadores H-funcionales. Como iniciadores sirven alcoholes o aminas de bajo peso molecular, con una funcionalidad de dos o más.

20 Como óxidos de alquileno se utilizan casi siempre óxido de etileno u óxido de propileno, pero también tetrahidrofurano, diferentes óxidos de butileno, óxido de estireno, preferiblemente óxido de 1,2- propileno puro. Los óxidos de alquileno pueden utilizarse individualmente, alternándose de manera sucesiva o como mezclas.

Como sustancias de inicio pueden utilizarse principalmente compuestos con al menos 2, preferiblemente 2 a 8 grupos hidroxilo o con al menos dos grupos amino primarios en la molécula.

- 25 Como sustancias de inicio con al menos 2, preferiblemente 2 a 8 grupos hidroxilo en la molécula se emplean preferiblemente trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, compuestos de azúcar, tales como, por ejemplo, glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polihídricos, resoles, tales como por ejemplo productos oligoméricos de condensación de fenol y formaldehído y condensados de Mannich de fenol, formaldehídos y dialcanolaminas, así como melamina.

30 Como sustancias de inicio con al menos dos grupos amino primarios en la molécula se emplean preferiblemente di- y/o poliaminas aromáticas, por ejemplo fenilendiaminas y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diamino-difenilmetano así como di- y poliaminas alifáticas tales como etilendiamina.

Los poliéter-polioles tienen una funcionalidad preferiblemente de 2 a 8 e índices de hidroxilo preferiblemente de 25 mg de KOH/g a 2000 mg de KOH/g y principalmente de 150 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

- 35 Los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente isocianato también incluyen los extensores de cadena y agentes de reticulación utilizados conjuntamente de manera opcional. Para modificar las propiedades mecánicas ha demostrado ser ventajosa la adición de agentes difuncionales de extensión de cadena, agentes de reticulación con una funcionalidad de tres o más, u opcionalmente también mezclas de los mismos. Como agentes de extensión de cadena y/o de reticulación se utilizan preferiblemente alcanolaminas y principalmente dioles y/o trioles con pesos moleculares de menos de 400, preferiblemente de 60 a 300.

40 Los agentes extensores de cadena, agentes de reticulación o mezclas de los mismos se emplean de manera conveniente en una cantidad de 1 a 20 % en peso, preferiblemente de 2 a 5 % en peso, respecto del componente de polioli.

45 Las espumas de poliuretano o de poliisocianurato contienen habitualmente agentes ignífugos. Preferiblemente se utilizan agentes ignífugos libres de bromo. Particularmente se prefieren agentes ignífugos que contienen átomos de fósforo, principalmente fosfato de tricloroisopropilo, fosfonato de dietiloetano, fosfato de trietilo y/o fosfato de difenilcrecilo.

50 Como catalizadores se utilizan principalmente compuestos que aceleran fuertemente la reacción de los grupos isocianato con los grupos que son reactivos con los grupos isocianato. Tales catalizadores son, por ejemplo, aminas básicas tales como aminas alifáticas secundarias y preferiblemente terciarias, imidazoles, amidinas, alcanolaminas, ácidos de Lewis o compuestos órgano-metálicos, principalmente aquellos a base de estaño. También pueden emplearse sistemas catalizadores compuestos de una mezcla de diferentes catalizadores.

Si a la espuma rígida deben incorporarse grupos isocianurato, se necesitan catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se utilizan habitualmente carboxilatos de metal, principalmente acetato de potasio y sus soluciones. Según la necesidad, los catalizadores pueden utilizarse solos o en mezclas cualesquiera entre sí.

5 Como adyuvantes y/o aditivos pueden emplearse para este propósito sustancias conocidas per se, por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma, reguladores de celda, materiales de carga, pigmentos, colorantes, antioxidantes, protectores de hidrólisis, antiestáticos, productos con acción fungiestática y bacteriostática.

10 Indicaciones más detalladas sobre las sustancias de inicio, propelentes, catalizadores así como adyuvantes y/o aditivos empleados para la realización del procedimiento de la invención se encuentran, por ejemplo, en Kunststoffhandbuch (Manual de plásticos), volumen 7, "Poliuretanos", editorial Carl-Hanser-Verlag, Múnich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

15 Para producir espumas rígidas a base de isocianato se hacen reaccionar los poliisocianatos y los compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a los grupos isocianato en tales cantidades que el índice de isocianato en el caso de las espumas de poliuretano se encuentre en un intervalo entre 100 y 220, preferiblemente entre 105 y 180. La mezcla se efectúa, como ya se ha indicado antes, habitualmente en un cabezal de mezclado.

20 Los bloques huecos según la invención son estables desde el punto de vista mecánico y se caracterizan por un buen aislamiento térmico. Debido a la baja presurización, pueden emplearse espuma rígida de poliuretano de celda cerrada para aislar los bloques huecos sin que se perjudique la estabilidad de los bloques huecos. Con esto puede reducirse la conductividad térmica de los bloques huecos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para producir bloques huecos que contienen material aislante, los cuales contienen al menos una cámara en la cual se encuentra una espuma rígida de poliuretano con una densidad en el intervalo de 30 – 70 g/L, caracterizado porque la espuma rígida de poliuretano se produce mediante reacción de al menos un poliisocianato a) con al menos un compuesto b) que tiene al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos con los grupos isocianato en presencia de al menos un catalizador d) y utilizando al menos un propelente c), el cual contiene al menos un propelente ci), el cual despliega su efecto propelente sólo durante la reacción de a) con b) y un propelente cii), que tiene un punto de ebullición que se encuentra por debajo de la temperatura a la cual se mezclan los componentes a) y b), en cuyo caso durante la reacción de espumado del poliuretano la presurización se mantiene por debajo de 20 kPa.
- 10 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la espuma rígida de poliuretano es de celda cerrada.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el propelente ci) es un propelente químico.
- 15 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el propelente ci) es un propelente físico.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque el propelente ci) se selecciona del grupo que contiene hidrocarburos e hidrocarburos halogenados.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 y 5, caracterizado porque el propelente cii) contiene al menos un alcano halogenado.
- 20 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el propelente ci) es una mezcla de al menos un propelente físico y al menos un propelente químico.
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el propelente cii) es una mezcla de propelentes físicos.
- 25 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el propelente cii) presenta un punto de ebullición de menos de 0 °C.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el bloque hueco que contiene al menos una cámara se produce mediante moldeado y cocido subsiguiente.
- 30 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la espuma rígida de poliuretano se obtiene introduciendo los componentes líquidos iniciales de una espuma rígida de poliuretano a la cámara y curando la espuma rígida de poliuretano.