

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 955 664**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.05.2016 PCT/US2016/034211**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17048334**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2016 E 16846988 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2023 EP 3350240**

54 Título: **Premezclas de polioles que tienen vida en anaquel mejorada**

30 Prioridad:

18.09.2015 US 201562220329 P

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

05.12.2023

73 Titular/es:

**ARKEMA, INC. (100.0%)
900 First Avenue
King of Prussia, PA 19406, US**

72 Inventor/es:

**CHEN, BENJAMIN BIN;
COSTA, JOSEPH S.;
SESHADRI, SRI R. y
ABBAS, LAURENT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 955 664 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

Premezclas de polioles que tienen vida en anaquel mejorada

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para mejorar la vida en anaquel de premezclas de polioles que contienen agentes de expansión de hidroolefinas halogenadas, incluidos agentes de expansión de hidroc fluoroolefinas tales como HCFO-1233zd.

Antecedentes de la invención

10 El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono ordenó la eliminación progresiva del uso de clorofluorocarbonos (CFC). Materiales menos "dañinos" para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), p. ej., el HFC-134a, reemplazaron a los clorofluorocarbonos. Estos últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, que producen calentamiento global y están sujetos a una reducción que es coordinada por la Convención Marco de Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). Los materiales de reemplazo emergentes, los hidrofluoropropenos, se mostró que son ambientalmente aceptables ya que tienen un potencial de agotamiento de la capa de ozono (ODP) nulo y un potencial de calentamiento global (GWP) aceptablemente bajo.

15 Los agentes de expansión utilizados actualmente para espumas termoendurecibles incluyen HFC-134a, HFC-245fa, HFC-365mfc (que tienen un potencial de calentamiento global relativamente alto) e hidrocarburos tales como los isómeros de pentano (que son inflamables y tienen baja eficiencia energética). Por tanto, se están buscando nuevos agentes de expansión alternativos. Los materiales hidroolefínicos halogenados, tales como los hidrofluoropropenos y/o los hidroc fluoropropenos, han generado interés como sustitutos de los HFC. La inestabilidad química inherente de estos materiales en la atmósfera inferior proporciona un bajo potencial de calentamiento global y propiedades deseadas de agotamiento del ozono nulas o casi nulas.

20 Sin embargo, la preparación de espumas termoendurecibles satisfactorias utilizando tales materiales hidroolefínicos halogenados como agentes de expansión puede ser un desafío debido a ciertos problemas de vida útil. En la práctica comercial, los agentes de expansión normalmente se combinan con polioles y posiblemente otros componentes tales como tensioactivos y catalizadores para formar las llamadas premezclas del "lado B" que luego se almacenan durante varios días a varios meses antes de combinarse con un componente del "lado A" que contiene un reaccionante tal como isocianato que es capaz de reaccionar con el polioliol para formar una espuma termoendurecible. Idealmente, las características de la espuma termoendurecible así obtenida no deberían verse afectadas significativamente por el período de tiempo que la premezcla de polioles haya envejecido antes de dicho uso. Sin embargo, como se describe en el documento US 2009/0099272 A1, "Un inconveniente de los sistemas de dos componentes, especialmente aquellos que utilizan ciertas hidrohaleolefinas, incluidas HFO-1234ze y HCFO-1233zd, es la vida útil de la composición del lado B. Normalmente, cuando se produce una espuma juntando los componentes A y B, se obtiene una buena espuma. Sin embargo, si la composición de premezcla de polioliol se envejece, antes del tratamiento con el poliisocianato, la espuma es de menor calidad e incluso puede colapsar durante la formación de la espuma".

35 **Compendio de la invención**

Se descubrió inesperadamente que seleccionar y controlar el pH aparente de los polioles presentes en una premezcla que contiene un agente de expansión de hidroolefina halogenada para ser almacenada durante algún período de tiempo, antes de ser combinada con un isocianato u otro reaccionante para formar una espuma termoendurecible, mejora la vida en anaquel de la premezcla.

40 Una primera realización de la invención proporciona una premezcla de polioliol que comprende:

a) al menos un agente de expansión, que incluye al menos un agente de expansión de hidroolefina halogenada, incluye HCFO-1233zd; y

b) un componente polioliol compuesto de al menos un poliéter polioliol y al menos un poliéster polioliol;

en donde cada polioliol del componente polioliol tiene un pH aparente de al menos 4 pero no mayor que 9.

45 En otra realización, el componente polioliol está compuesto por uno o más polioles que tienen funcionalidades de 2 a 7.

El componente polioliol contiene de 10 a 90 partes en peso de poliéster polioliol por 100 partes en peso del componente polioliol total y de 90 a 10 partes en peso de polioliol poliéter por 100 partes en peso del componente polioliol total.

50 En otra realización, el componente polioliol contiene de 20 a 80 partes en peso de polioliol poliéster por 100 partes en peso del componente polioliol total y de 80 a 20 partes en peso de polioliol poliéter por 100 partes en peso del componente polioliol total.

En otra realización, el componente polioliol está compuesto por al menos un poliéter polioliol y al menos un poliéster polioliol aromático.

En otra realización, cada poliol del componente poliol tiene una viscosidad de 0,4 a 60 Pa.s (N.s.m⁻²) (400 a 60.000 cps) a 25°C.

En otra realización, cada poliol del componente poliol tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 6500 Daltons.

- 5 En otra realización, el al menos un agente de expansión de hidroolefina halogenada en la premezcla de poliol se selecciona del grupo que consiste en hidrofluoroolefinas, hidroclorofluoroolefinas y combinaciones de las mismas.

En otra realización, la premezcla de poliol está compuesta adicionalmente por al menos un tensioactivo.

En otra realización, la premezcla de poliol está compuesta adicionalmente por al menos un catalizador.

- 10 En otra realización, la premezcla de poliol está compuesta adicionalmente por al menos un tensioactivo y al menos un catalizador.

En otra realización, se proporciona una espuma de poliuretano o poliisocianurato que es el producto de reacción de la premezcla de poliol y al menos un poliisocianato orgánico.

En otra realización, se proporciona un método para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato que comprende hacer reaccionar la premezcla de poliol y al menos un poliisocianato orgánico.

- 15 En otra realización, el método se lleva a cabo de manera que la premezcla de poliol se prepara mezclando el al menos un agente de expansión y el componente poliol y envejeciendo la premezcla de poliol resultante durante al menos un mes a temperatura ambiente antes de hacer reaccionar la premezcla de poliol con al menos un poliisocianato orgánico.

- 20 En otra realización, se proporciona un método para preparar una premezcla de poliol que tiene una vida en anaquel mejorada, en donde el método comprende seleccionar polioles, medir el pH aparente de cada poliol, confirmar que el pH aparente medido de cada poliol está dentro del intervalo de 4 a 9, y combinar los polioles con al menos un agente de expansión, incluido al menos un agente de expansión de hidroolefina halogenada, para formar la premezcla de poliol.

En otra realización, el método comprende una etapa adicional de ajustar el pH aparente de al menos un poliol antes de combinar el poliol o la pluralidad de polioles con al menos un agente de expansión de hidroolefina halogenada.

- 25 En otra realización, el método se realiza de tal manera que el ajuste del pH aparente se lleva a cabo combinando el poliol con al menos un compuesto que contiene H⁺ tal como un ácido orgánico, un ácido inorgánico o una combinación de ácido orgánico y ácido inorgánico.

Descripción detallada de la invención

- 30 La presente invención se refiere a premezclas de polioles que tienen una vida en anaquel mejorada. Es decir, las premezclas, que contienen poliol y agente de expansión de hidroolefina halogenada, pueden almacenarse en condiciones ambientales durante períodos de tiempo prolongados sin cambios significativos en su rendimiento cuando se usan para preparar espumas termoendurecibles.

La premezcla de poliol comprende:

- a) al menos un agente de expansión que incluye HCFO-1233zd; y
- 35 b) un componente de poliol compuesto de al menos un poliéter poliol y al menos un poliéster poliol, en donde el componente poliol contiene de 10 a 90 partes en peso de poliéster poliol por 100 partes en peso del componente poliol total y de 90 a 10 partes en peso de poliéter poliol por 100 partes en peso del componente poliol total;
- en donde cada poliol del componente poliol tiene un pH aparente de al menos 4 pero no mayor que 9,
- en donde el pH aparente se mide a una concentración de 0,2 g/ml en un disolvente neutralizado que comprende
- 40 10 partes en volumen de isopropanol y 6 partes en volumen de agua a temperatura ambiente.

- El agente de expansión en las premezclas de la presente invención puede comprender una o más hidroolefinas halogenadas tales como hidrofluoroolefinas (HFO) y/o hidroclorofluoroolefinas (HCFO) distintas de HCFO-1233zd, opcionalmente en combinación con uno o más tipos diferentes de agentes de expansión tales como hidrofluorocarbonos (HFC), hidrofluoroéteres (HFE), hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres/diéteres o dióxido de carbono.
- 45

- Los agentes de expansión de hidrofluoroolefina (HFO) preferidos contienen 3, 4, 5 o 6 carbonos e incluyen, pero no se limitan a, pentafluoropropenos; tetrafluoropropenos tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234ze, isómeros E y Z), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234yf), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234ye); trifluoropropenos tales como 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf); tetrafluorobutenos tales como HFO 1345; isómeros de pentafluorobuteno tales como HFO1354; isómeros de hexafluorobuteno tales como HFO1336 (p. ej., z-1336mzz); isómeros de
- 50

5 heptafluorobuteno tales como HFO1327; isómeros de heptafluoropenteno tales como HFO1447; isómeros de octafluoropenteno tales como HFO1438; isómeros de nonafluoropenteno tales como HFO1429; HCFO tales como 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), HCFO1223, 1,2-dicloro-1,2-difluoroeteno (isómeros E y Z), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno, 2-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno-2 (isómeros E y Z), 2-cloro-1,1,1,3,4,4,4-heptafluorobuteno-2 (isómeros E y Z). Los agentes de expansión particularmente ventajosos en las premezclas de la presente invención comprenden hidroolefinas halogenadas insaturadas con puntos de ebullición normales inferiores a aproximadamente 60°C.

10 En una realización, el agente de expansión comprende, consiste esencialmente en, o consiste en 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, HCFO-1233zd E y/o Z. Una porción principal o predominante del HCFO-1233zd puede ser el isómero trans. Por ejemplo, en diversas realizaciones la relación en peso de isómeros trans y cis de HCFO-1233zd presentes en el agente de expansión usado es de 100:0 a 70:30; 100:0 a 90:10; o 100:0 a 97:3.

15 Los agentes de expansión de hidroolefinas halogenadas en la premezcla de la presente invención se pueden usar solos o en combinación con otros agentes de expansión que incluyen, pero no se limitan a: (a) hidrofluorocarbonos, que incluyen, pero no se limitan a, difluorometano (HFC-32); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC-125); 1,1,1-trifluoroetano (HFC143a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a); 1,1-difluoroetano (HFC-152a); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC-4310mee); (b) hidrocarburos que incluyen, pero no se limitan a, isómeros de pentano (isopentano, n-pentano, ciclopentano) e isómeros de butano; (c) hidrofluoroéteres (HFE) tales como, C₄F₉OCH₃ (HFE-7100), C₄F₉OC₂H₅ (HFE-7200), CF₃CF₂OCH₃ (HFE-245cb2), 20 CF₃CH₂CHF₂ (HFE-245fa), CF₃CH₂OCF₃ (HFE-236fa), C₃F₇OCH₃ (HFE-7000), 2-trifluorometil-3-etoxidodecofluorohexano (HFE-7500), 1,1,1,2,3-hexafluoro-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-pentano (HFE-7600), 1,1,1,2,2,3,5,5,5-decafluoro-3-metoxi-4-(trifluorometil)pentano (HFE-7300), etil nonafluoroisobutil éter/etil nonafluorobutil éter (HFE-8200), CHF₂OCHF₂, CHF₂OCH₂F, CH₂FOCH₂F, CH₂FOCH₃, ciclo-CF₂CH₂CF₂O, ciclo-CF₂CF₂CH₂O, CHF₂CF₂CHF₂, CF₃CF₂OCH₂F, CHF₂OCHF₂CF₃, CHF₂OCF₂CHF₂, CH₂FOCF₂CHF₂, CF₃OCF₂CH₃, CHF₂CHFOCHF₂, CF₃OCHFCH₂F, CF₃CHFOCH₂F, CF₃OCH₂CHF₂, CHF₂OCH₂CF₃, CH₂FCF₂OCH₂F, CHF₂OCF₂CH₃, CHF₂CF₂OCH₃ (HFE254 pc), CH₂FOCHFCH₂F, CHF₂CHFOCH₂F, CF₃OCHFCH₃, CF₃CHFOCH₃, CHF₂OCH₂CHF₂, CF₃OCH₂CH₂F, CF₃CH₂OCH₂F, CF₂HCF₂CF₂OCH₃, CF₃CHFCF₂OCH₃, CHF₂CF₂CF₂OCH₃, CHF₂CF₂CH₂OCHF₂, CF₃CF₂CH₂OCH₃, CHF₂CF₂OCH₂CH₃, (CF₃)₂CFOCH₃, (CF₃)₂CHOCHF₂, (CF₃)₂CHOCH₃ y mezclas de los mismos; (d) alcoholes C1 a C5, aldehídos C1 a C4, cetonas C1 a C4, éteres y diéteres C1 a C4, hidrocarburos C1 a C6, p. ej. iso-, normal-, ciclo-pentano; (e) agua, (f) dióxido de carbono; (g) trans-1,2-dicloroetileno; 30 y (h) formiato de metilo, acetato de metilo, formiato de etilo y dimetoximetano.

35 Se ha descubierto que la estabilidad en anaquel de una premezcla que contiene agente de expansión de hidroolefina halogenada puede verse afectada significativamente por el pH aparente del poliol o polioles que comprenden el componente poliol de la premezcla. En particular, una premezcla de poliol puede presentar aumentos indeseablemente grandes en el tiempo de gel y/o tiempo libre de pegajosidad después almacenamiento durante un período de tiempo, si no se controla el pH aparente del o de los polioles. Para la consistencia y reproducibilidad en una operación de fabricación de espuma, será ventajoso si el tiempo de gel y/o el tiempo libre de pegajosidad presentado por una premezcla de poliol cuando se combina con un poliisocianato orgánico u otro componente reactivo con hidroxilo para formar una espuma aumenta menos de 40%, menos de 25%, menos de 15% o incluso menos de 10% después de 40 que la premezcla de poliol se haya almacenado durante seis meses a temperatura ambiente (p. ej., 23°C). Como se usa en el presente documento, "tiempo de gel" significa el tiempo desde el comienzo del mezclado hasta el punto en donde se forma la primera cadena usando un depresor de lengua estándar para tirar hacia arriba o se siente la resistencia a la formación de espuma desde debajo de la superficie de la espuma. Normalmente, será deseable que el tiempo de gel de dichos sistemas sea relativamente breve, p. ej., de 1 a 300 segundos. Como se usa en el presente documento, "tiempo libre de pegajosidad" significa el tiempo desde el comienzo del mezclado hasta el punto en 45 que la piel exterior de la espuma pierde su pegajosidad.

Como se usa en el presente documento, la expresión "pH aparente" significa el pH de un poliol medido según el siguiente método de ensayo:

Reactivos

50 Isopropanol-agua (10/6 v/v): mezcla de 10 partes de IPA (calidad reactivo ACS, frasco reciente) y 6 partes de agua destilada

Ácido clorhídrico, ~0,001 N, acuoso

Hidróxido de sodio, ~0,001 N, acuoso

Soluciones tampón, pH 7,0 y 4.0

55 Aparato

Medidor de pH de escala expandida o equivalente

Electrodo de vidrio, Corning n.º 476022 o equivalente

Electrodo de calomelanos, tipo manga, Corning n.º 476162 o equivalente

Vaso de precipitados, graduado de 100 ml

Agitador magnético con barra agitadora.

5 Dispensador automático, 50 ml

Procedimiento

1. Calibrar el medidor de pH con tampones de pH 4,0 y 7,0 utilizando el procedimiento recomendado por el fabricante del instrumento.
2. Dispensar 50 ml de IPA-agua en un vaso de precipitados de 100 ml.
- 10 3. Sumergir las puntas de los electrodos en el disolvente a una profundidad que no exceda 6,4 mm (un cuarto de pulgada) por encima de la manga del electrodo de referencia.
4. Añadir una barra agitadora y agitar a ~ 200 rpm.
5. Ajustar el pH del disolvente a $7,00 \pm 0,01$ con hidróxido de sodio diluido o ácido clorhídrico diluido añadido gota a gota. Ajustar en una sola dirección. No ajustar hacia atrás.
- 15 6. Retirar los electrodos y pesar $10,0 \pm 0,1$ g de muestra en el disolvente neutralizado.
7. Agitar hasta que la muestra se disuelva.
8. Sumergir las puntas de los electrodos en la solución como en el paso 3. Ajustar la agitación como en el paso 4.
9. Dejar que el medidor se estabilice. Esto puede tardar varios minutos.
- 20 10. Leer el pH a la unidad de pH de 0,01 más cercana.

Este método de ensayo también se describe en Carey et al., Apparent pH of Polyether Polyols - A Comparison of Methods, Polyurethanes 90, actas de la 33.ª conferencia técnica y de marketing anual de SPI, págs. 289-296 (bajo el título de la sección "Método estándar de IPA-Agua").

25 Para mejorar la estabilidad en anaquel de una premezcla que contiene al menos un agente de expansión de olefina halogenada, cada poliol presente en la premezcla debe tener un pH aparente de al menos 4 pero no mayor que 9. En realizaciones de la invención en las que la premezcla de poliol contiene más de un poliol, el pH aparente de los polioles mezclados es ventajosamente al menos 3 pero no superior a 11,4. La mezcla de polioles en la premezcla puede tener, por ejemplo, un pH aparente de al menos 4 y/o un pH aparente no mayor que 11, no mayor que 10 o no mayor que 9.

30 Aunque, en términos generales, se puede utilizar cualquier tipo de poliol o combinación de diferentes tipos de polioles en las premezclas de la presente invención (con la condición de que se cumplan las limitaciones de pH aparentes expuestas en el presente documento), en diversas realizaciones de la invención el poliol o polioles se selecciona o seleccionan del grupo que consiste en poliéter polioles, poliéster polioles, poliéter/éster polioles y combinaciones de los mismos.

35 Los procedimientos usados para preparar cada poliol se pueden variar o seleccionar para proporcionar así directamente un poliol que tenga las características de pH aparente deseadas. Por ejemplo, el(los) catalizador(es), iniciador(es) y/o reaccionante(s)/monómero(s) empleado(s) y también las condiciones bajo las cuales se prepara y purifica un poliol se pueden elegir de manera que el poliol resultante tenga un pH aparente dentro de ciertos parámetros, según las diversas realizaciones de la invención. Por ejemplo, si se utiliza un catalizador altamente básico para preparar un poliol, el producto de poliol se puede tratar con un adsorbente o agente neutralizante para así eliminar o neutralizar el catalizador básico residual, disminuyendo así el pH aparente del poliol. Alternativa o adicionalmente, el pH aparente de un poliol ya preparado se puede ajustar mediante la adición de una cantidad apropiada de ácido y/o base.

45 Los poliéter polioles son bien conocidos en la técnica y se pueden preparar, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto iniciador que contiene hidrógeno activo (o una mezcla de dichos compuestos) con uno o más óxidos de alquileo tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno. Normalmente, se emplea catálisis básica para tal fin, eliminándose o neutralizándose posteriormente la base antes de usar el poliéter poliol. Los compuestos iniciadores adecuados pueden contener dos o más hidrógenos activos por molécula, tal como los que pueden proporcionar los grupos hidroxilo (-OH) o grupos amino primario o secundario (-NH₂ o -NHR). El(los) óxido(s) de alquileo reacciona(n) con el compuesto iniciador para así añadir grupos oxialquileo en los grupos hidroxilo o amino, reaccionando luego el
50 óxido de alquileo adicional con el compuesto iniciador alcoxilado para formar cadenas de poliéter que se originan en

lo que originalmente había sido la posición del(de los) grupo(s) funcional(es) que contiene(n) hidrógeno activo. Los compuestos iniciadores adecuados pueden, en diversas realizaciones de la invención, contener de dos a ocho, de dos a siete o de dos a seis hidrógenos activos por molécula, lo que generalmente producirá poliéter polioles que tienen funcionalidades que corresponden aproximadamente al número de hidrógenos activos en el compuesto iniciador.

5 Como se usa en el presente documento, el término "funcionalidad" (p. ej., como se usa para referirse a un poliéter poliol que tiene una funcionalidad de 3) significa el número promedio de grupos funcionales reactivos con isocianato (p. ej., grupos hidroxilo) por molécula. En ciertas realizaciones de la invención, el componente poliol está compuesto por al menos un poliol que tiene una funcionalidad mayor que 2 o al menos un poliol que tiene una funcionalidad de 3 o más. Los ejemplos de compuestos iniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, glicerina, trimetilolpropano, aminoalcoholes tales como etanolamina, dietanolamina y trietanolamina, pentaeritritol, dipentaeritritol, α -metilglucósido, xilitol, azúcares (tales como sacarosa), alcoholes de azúcar (tales como sorbitol), monoglicoles y oligoméricos tales como etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, poliaminas (tales como etilendiamina, toluenodiamina, dietilentriamina, diaminodifenilmetano y polimetileno-polifenilendiamina), aminas aromáticas, bases de Mannich, Novolacs (resinas de fenol-formaldehído), y combinaciones de los mismos (tales como una mezcla de sacarosa y glicerina o una mezcla de sorbitol y glicerina).

El óxido de etileno se puede utilizar junto con el óxido de propileno para producir una variedad de estructuras de poliol copolímero: como extremo-tapa (o punta), o como un bloque en la cadena polimérica, o como un "copolímero aleatorio" formado polimerizando óxido de etileno y óxido de propileno juntos, así como una combinación de dos o más de estos tipos de estructuras. En ciertas realizaciones de la invención, se pueden usar poliéter polioles que son homopolímeros de óxido de etileno, homopolímeros de óxido de propileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno (p. ej., copolímeros de bloques, en gradiente, aleatorios u otros tipos de copolímeros) en donde la relación en peso de EO:PO puede ser de 1:99 a 99:1.

Por ejemplo, en diversas realizaciones de la invención, se usa un poliéter poliol que es un copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno que contiene dos o más cadenas de poliéter terminadas en hidroxilo que se extienden desde un resto de un compuesto iniciador, en donde cada una de las cadenas de poliéter contiene un bloque interior y un bloque exterior, en donde el bloque interior de cada una de dichas cadenas de poliéter tiene un peso molecular de aproximadamente 150 a 350 y contiene de 10 a 35% en peso de unidades de oxipropileno y de 65 a 90% en peso de unidades de oxietileno, y el bloque exterior de cada una de dichas cadenas de poliéter contiene de 95 a 100% en peso de unidades de oxipropileno y de 0 a 5% en peso de unidades de oxietileno, y además en donde el copolímero de óxido de propileno/óxido de etileno tiene un peso equivalente de hidroxilo de 800 a 2000 y un contenido total de oxietileno de 5 a 18% en peso. Tales poliéter polioles se describen, por ejemplo, en la patente de EE. UU. N.º 9.156.936.

El peso molecular promedio en número del(de los) poliéter poliol(es) puede estar, en diversas realizaciones deseables de la invención, en el intervalo de 250 a 6500 Daltons. Se pueden utilizar una pluralidad de poliéter polioles que tienen diferentes pesos moleculares promedio en número. Ventajosamente, la viscosidad de cada poliéter poliol puede estar en el intervalo de 0,4 a 21 Pa.s (N.s.m⁻²) (400 a 21.000 cps) a 25°C.

El índice de hidroxilo del(de los) poliéter poliol(es) útil en la presente invención puede variar significativamente y puede seleccionarse según las propiedades deseadas del compuesto termoendurecible obtenido haciendo reaccionar los polioles con poliisocianato orgánico. Los poliéter polioles pueden tener, por ejemplo, índices de hidroxilo de 200 a 850 mg de KOH/g. Se pueden utilizar mezclas de poliéter polioles con diferentes índices de hidroxilo.

Ejemplos de poliéter polioles adecuados para usar en la presente invención incluyen, sin limitación (con la condición de que cumplan los requisitos de pH aparentes de la presente invención discutidos previamente):

Poliéter polioles iniciados con sacarosa/glicerina que tienen índices de hidroxilo de 300 a 600 mg de KOH/g y funcionalidades de 4 a 7.

45 Poliéter polioles iniciados con bases de Mannich que tienen índices de hidroxilo de 400 a 500 mg de KOH/g y funcionalidades de 3,1 a 3,8.

Poliéter polioles iniciados con aminas alifáticas que tienen índices de hidroxilo de 500 a 850 mg de KOH/g y funcionalidades de 3 a 4.

50 Poliéter polioles iniciados con sacarosa/dietilenglicol que tienen índices de hidroxilo de 390 a 490 mg de KOH/g y funcionalidades de 4 a 4,7.

Poliéter polioles iniciados con sorbitol que tienen índices de hidroxilo de 440 a 540 mg de KOH/g y funcionalidades de 4,4 a 5,8.

Poliéter polioles iniciados con sacarosa/amina que tienen índices de hidroxilo de 440 a 550 mg de KOH/g y funcionalidades de 4 a 7.

55 Poliéter polioles iniciados con aminas aromáticas que tienen índices de hidroxilo de 275 a 550 mg de KOH/g y funcionalidades de 3,2 a 4,0. La orto-toluenodiamina (TDA) y la difenilmetanodiamina (MDA) son ejemplos de aminas

aromáticas.

Ejemplos de poliéster polioles disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, productos vendidos con los siguientes nombres comerciales: Jeffol SG-360 (vendido por Huntsman), Voranol 490 (vendido por Dow Chemical), Jeffol R-470X (vendido por Huntsman), Jeffol R-425X (vendido por Huntsman), Jeffol AD-310 (vendido por Huntsman), Jeffol AD-500 (vendido por Huntsman), Jeffol SD-441 (vendido por Huntsman), Jeffol S-490 (vendido por Huntsman), Jeffol SA-499 (vendido por Huntsman), Pluracol 1578 (vendido por BASF) y Carpol EDAP 800 (vendido por Carpenter Chemicals).

Sin embargo, antes del uso según la presente invención, el pH aparente de cualquier poliéster polioliol obtenido comercialmente debe comprobarse usando el método analítico descrito en el presente documento para confirmar que el poliéster polioliol tiene un pH aparente dentro del intervalo deseado. Es aconsejable realizar dicha comprobación en cada grupo o lote de poliéster polioliol, ya que se puede observar cierta variabilidad en el pH aparente de un grupo a otro o de un lote a otro o a medida que un grupo o lote particular de poliéster polioliol envejece. Si se encuentra que el pH aparente está fuera del intervalo deseado, se puede ajustar combinando el poliéster polioliol con una cantidad de uno o más agentes de ajuste del pH (p. ej., ácidos, bases) que sea eficaz para llevar el pH aparente dentro de dicho intervalo deseado, como se describe en otra parte del presente documento.

Los poliéster polioles se caracterizan por tener cadenas que contienen poliéster y grupos terminales hidroxilo. Normalmente se producen por policondensación de un poliácido (p. ej., un diácido) con un exceso de polialcohol (p. ej., diol). La policondensación se puede llevar a cabo en presencia de un catalizador, tal como un catalizador que contiene metal. Para producir poliéster polioles con estructuras ramificadas y/o funcionalidades superiores a 2, se puede emplear alguna cantidad de poliácido que contenga más de dos grupos ácido por molécula y/o polialcohol que contenga más de dos grupos hidroxilo por molécula. Aunque en la presente invención se puede utilizar cualquier tipo de poliéster polioliol, el uso de poliéster polioles aromáticos puede ser especialmente ventajoso. Los poliéster polioles aromáticos se pueden preparar, por ejemplo, utilizando poliácidos aromáticos como reactivos (p. ej., ácidos ftálicos). En determinadas realizaciones de la invención, se emplean uno o más poliéster polioles aromáticos que tienen índices de hidroxilo de 200 a 450 mg de KOH/g y funcionalidades de 2 a 3. Además de tener valores de pH aparentes según el requisito discutido previamente, generalmente será ventajoso seleccionar poliéster polioles que tengan niveles relativamente bajos de ciertos catalizadores ácidos de Lewis (p. ej., catalizadores que contienen Sb, Ti y Mn), que a veces se emplean en la fabricación de tales polioles pero que tienden a disminuir la estabilidad de la premezcla. En particular, el(los) poliéster polioliol(es) empleado(s) debería(n) contener deseablemente menos de 60 ppm de Sb, más preferiblemente menos de 40 ppm de Sb y lo más preferiblemente menos de 20 ppm de Sb, menos de 150 ppm de Ti, más preferiblemente menos de 120 ppm de Ti y lo más preferiblemente menos de 75 ppm de Ti y menos de 6000 ppm de Mn, más preferiblemente menos de 4000 ppm de Mn y lo más preferiblemente menos de 2000 ppm de Mn.

Los ejemplos de poliéster polioles disponibles comercialmente incluyen, pero no se limitan a, productos vendidos con los siguientes nombres comerciales: Terate 3510 (vendido por Invista), Terate HT 5100 (vendido por Invista), Terate 2031 (vendido por Invista), Terol XO 12009 (vendido por Huntsman), Terol 305 (vendido por Huntsman), Stepanpol PS 2520 (vendido por Stepan Company), Stepanpol PS 3021 (vendido por Stepan Company), Stepanpol PS 3422 (vendido por Stepan Company), Stepanpol PS 3524 (vendido por Stepan Company) y Stepanpol PS 2352 (vendido por Stepan Company).

Sin embargo, antes del uso según la presente invención, el pH aparente de cualquier poliéster polioliol obtenido comercialmente debe comprobarse usando el método analítico descrito en el presente documento para confirmar que el poliéster polioliol tiene un pH aparente dentro del intervalo deseado. Es aconsejable realizar dicha comprobación en cada grupo o lote de poliéster polioliol, ya que se puede observar cierta variabilidad en el pH aparente de un grupo a otro o de un lote a otro, o a medida que un grupo o lote particular de poliéster polioliol envejece. Si se encuentra que el pH aparente está fuera del intervalo deseado, se puede ajustar combinando el poliéster polioliol con una cantidad de uno o más agentes de ajuste del pH (p. ej., ácidos, bases) que sea eficaz para llevar el pH aparente dentro de dicho intervalo deseado, como se describe en otra parte del presente documento.

Los poliéster/éster polioles son polioles que contienen unidades que se repiten que contienen tanto oxalquileno como éster. Los poliéster/éster polioles de ejemplo adecuados incluyen poliéster/éster polioles aromáticos que tienen índices de hidroxilo de 275 a 575 mg de KOH/g y funcionalidades de 2,8 a 3,5.

Al preparar espuma rígida, se prefiere que la cantidad de poliéster polioliol esté en el intervalo de 0 a 100 partes por 100 partes de polioles totales (pphp) y la cantidad de poliéster polioliol esté en el intervalo de 100 a 0 pphp; es más preferible que la cantidad de poliéster polioliol esté en el intervalo de 10 a 90 pphp y la cantidad de poliéster polioliol esté en el intervalo de 90 a 10 pphp; Aún más preferiblemente, la cantidad de poliéster polioliol está en el intervalo de 20 a 80 pphp y la cantidad de poliéster polioliol está en el intervalo de 80 a 20 pphp. Se puede utilizar un único poliéster polioliol o una mezcla de dos o más poliéster polioles diferentes, como se describió previamente. Asimismo, se puede emplear un único poliéster polioliol o una mezcla de dos o más poliéster polioles diferentes. El componente polioliol puede ser una combinación de uno, dos o más poliéster polioles y uno, dos o más poliéster polioles.

En realizaciones de la invención en las que la premezcla está compuesta por dos o más polioles diferentes, el impacto del pH aparente de un polioliol individual en el tiempo de gel y la estabilidad de la premezcla puede verse afectado, en

términos generales, por el valor de pH aparente así como la cantidad relativa de ese poliol en la premezcla. Por ejemplo, cuando el pH aparente de un poliol es aproximadamente 10 y el pH aparente del(de los) otros(s) poliol(es) presentes en una premezcla es aproximadamente neutro (aprox. 7), el tiempo de gel y las características de estabilidad de la premezcla normalmente estarán cada vez más afectados de manera adversa a medida que la proporción del poliol de pH aparente alto aumenta con respecto a la cantidad del(de los) otros(s) poliol(es).

Para ilustrar más lo anterior, la siguiente tabla proporciona cantidades máximas preferidas y más preferidas de poliéter poliol o poliéter/éster poliol que tienen un valor de pH aparente dado que se pueden mezclar con un poliéster poliol (pH aparente = aprox. 4-5) para proporcionar una premezcla de poliol que contiene un agente de expansión de hidroolefina halogenada que tiene una estabilidad de almacenamiento aceptable.

pH aparente del poliéter o poliéter/éster poliol	Cantidad preferida de poliéter o poliéter/éster poliol, pbw por 100 pbw de poliol total en la premezcla	Cantidad más preferida de poliéter o poliéter/éster poliol, pbw por 100 pbw de poliol total en la premezcla
7 a 8	Hasta 100	No más de 70
Mayor que de 8 a 9	No más de 80	No más de 40
Mayor que de 9 a 10	No más de 60	No más de 30
Mayor que de 10 a 11,4	No más de 45	No más de 25

Si se mide el pH aparente de un poliol y se encuentra fuera del intervalo que se ha descubierto que es ventajoso para mantener la estabilidad de una premezcla según la presente invención, el pH aparente de ese poliol se puede ajustar mediante la adición de una cantidad de un ácido o base eficaz para llevar el pH aparente dentro del intervalo deseado. En particular, si se encuentra que el pH aparente de un poliol es demasiado básico (p. ej., superior a un valor de 11,4 o 11 o 10 o 9) de modo que la estabilidad en almacenamiento de la premezcla resultante se vea afectada negativamente en un grado significativo, se puede combinar suficiente ácido con el poliol para proporcionar un poliol que tenga un valor de pH objetivo. Se puede utilizar un compuesto que contiene H⁺ tal como un ácido orgánico, ácido inorgánico o una combinación de ácido orgánico y ácido inorgánico para reducir el pH aparente de un poliol al nivel deseado. Los ácidos orgánicos tales como un ácido carboxílico C1 a C15 o éster que contiene al menos un grupo funcional carboxilo (-COOH) son especialmente adecuados para este propósito, en particular ácidos orgánicos alifáticos tales como ácido octanoico, ácido malónico y ésteres carboxílicos tales como hidrógeno malonato de metilo e hidrógeno malonato de etilo. Se pueden usar juntos en combinación diferentes ácidos orgánicos y/o diferentes ácidos inorgánicos, si así se desea.

En otras realizaciones de la invención, las condiciones del procedimiento empleadas en la fabricación del poliol se seleccionan o controlan para proporcionar así directamente un poliol que tiene el valor de pH aparente deseado o que tiene un pH aparente que cae dentro de un intervalo deseado o preferido. Por ejemplo, el tipo de catalizador utilizado en la síntesis de un poliol puede afectar al pH aparente del poliol. El uso de un catalizador muy ácido o un catalizador muy básico (p. ej., KOH, CsOH) puede, por ejemplo, hacer que el pH aparente del poliol resultante esté fuera del intervalo de pH aparente considerado deseable con el fin de impartir una estabilidad de almacenamiento aceptable a una premezcla que contiene dicho poliol. Dicho poliol puede procesarse adicionalmente para eliminar dicho catalizador, reducir el contenido de dicho catalizador y/o neutralizar al menos parcialmente dicho catalizador, ajustando así el pH aparente a un valor favorable para lograr la estabilidad satisfactoria de la premezcla. Alternativamente, se puede utilizar un catalizador que no sea ni muy básico ni muy ácido para preparar el poliol; ejemplos de dicho catalizador pueden incluir catalizadores de cianuro de metal doble, que opcionalmente comprenden al menos un compuesto de superficie o interfase activo iónico seleccionado del grupo que consiste en sales de Zn(II), Fe(II), Ni(II), Mn(II), Co(II), Sn(II), Pb(II), Fe(III), Mo(IV), Mo(VI), Al(III), V(V), V(IV), Sr(II), W(IV), W(VI), Cu(II).

Las premezclas de la presente invención son capaces de formar espumas que tienen una estructura generalmente de celdas, en particular después de combinarse con componentes (tales como poliisocianatos orgánicos) reactivos con los grupos hidroxilo de los polioles para formar de ese modo una composición termoendurecible. Ejemplos de composiciones termoendurecible que pueden prepararse usando las premezclas de la presente invención incluyen composiciones de espuma de poliuretano y poliisocianurato, y también composiciones de espuma fenólica, preferiblemente espumas de baja densidad, flexibles o rígidas.

La invención también se refiere a espuma, y preferiblemente espuma de celdas cerradas, preparada a partir de una premezcla según la descripción proporcionada en el presente documento. El contenido de celdas cerradas que se mide según la norma ASTM D 2856, o ISO 4590, o un método equivalente a los dos métodos mencionados, es típicamente mayor que 80%, preferiblemente mayor que 90%. La conductividad térmica de la espuma, que se caracteriza como valor R por pulgada (por 25,4 mm), es típicamente superior a 5, preferiblemente superior a 5,5. En algunos casos de aplicación de espuma, el comportamiento ante el fuego es un factor de seguridad clave. El comportamiento ante el fuego se caracteriza por la propagación de la llama y el desarrollo de humo. Por lo general, cuanto menos se propague la llama o se desarrolle humo, mejor será el comportamiento ante el fuego de la espuma. Normalmente se requiere una propagación de la llama de 200 o menos, se prefiere una propagación de la llama de 75 o menos y es incluso más preferida una propagación de la llama de 25 o menos. Siempre se prefiere un valor de desarrollo de humo inferior a 450.

La invención también se refiere a espuma preparada a partir de una premezcla según la descripción proporcionada en el presente documento. El análisis del gas de las celdas de la espuma mostró que estaban presentes niveles más bajos de productos degradados en la celda después de hacer la espuma, en comparación con los niveles de dichos productos degradados presentes en espumas preparadas a partir de premezclas que contienen agente de expansión de hidroolefina halogenada que no es según la presente invención. Como se usa en el presente documento, "productos degradados" se refiere a los compuestos orgánicos presentes dentro de las celdas de la espuma distintos del(los) agente(s) de expansión y las impurezas que vienen con los constituyentes del(los) agente(s) de expansión que se usaron para preparar la espuma. Por consiguiente, los "productos degradados" son los subproductos volátiles generados. Los niveles de productos degradados tales como silanos, p. ej., dimetildifluorosilano y trimetilfluorosilano; los siloxanos, p. ej., hexametildisiloxano, son preferiblemente no más de 20.000 ppm, más preferiblemente no más de 10.000 ppm, e incluso más preferiblemente no más de 5.000 ppm, e incluso más preferiblemente no más de 2.000 ppm; e incluso más preferiblemente no más de 1.000 ppm; incluso más preferiblemente no más de 500 ppm; incluso más preferiblemente no más de 250 ppm; incluso más preferiblemente no más de 130 ppm, lo más preferiblemente no más de 65 ppm. Dichas concentraciones se basan en la cantidad total de compuestos orgánicos medida en el gas de la celda de una espuma (es decir, X partes en peso de productos degradados totales por millón de partes en peso de compuestos orgánicos totales). El análisis del gas de las celdas se realizó en una espuma según los procedimientos que se describen a continuación.

Se utiliza un método de cromatografía de gases (GC) para determinar la relación de porcentaje en peso de todos los componentes orgánicos que se pueden detectar utilizando un detector de ionización de llama (FID) en muestras de espuma utilizando un aparato de cromatografía de gases capilar, que se calibró según el procedimiento conocido por el experto en la técnica. La siguiente tabla describe el método utilizado:

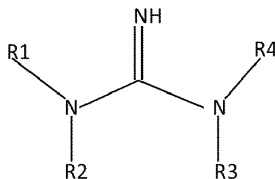
GC: Agilent 6890	
Tipo de columna: Restek RTX-1301	Tipo: Helio
Longitud de la columna: 105 metros DI de columna: 0,25 mm Espesor de la película: 1 µm	Presión de cabeza: 241 kilopascal (35 psi) (presión constante) Flujo de columna: 1,4 ml/min Velocidad de la columna: 20 cm/s
Programa de temperatura	Puerto de inyección
Temperatura inicial: 30°C Tiempo Inicial: 15 min Velocidad A: 10°C/min Temperatura A: 100°C Tiempo A: 1,0 min. Velocidad B: 30°C/min Temperatura B: 250°C Tiempo B: 15,0 minutos Tiempo total: 43 minutos	Tipo: división/sin división Temperatura: 200°C División: 25:1 Volumen de inyección: 0,5 cc
	Detector
	Tipo: FID Temperatura: 250°C

Se extrae el núcleo de la muestra de espuma utilizando un perforador de corcho n.º 5 y luego se empuja fuera del orificio con una varilla agitadora de vidrio a una jeringa. Se usa un trozo de espuma para llenar aproximadamente 0,5 cc de una jeringa hermética al gas de 10 cc. Se presiona rápidamente la espuma mientras la jeringa está en el puerto de inyección del GC y luego se inicia la GC.

En ciertas realizaciones de la invención, la premezcla de poliol del lado B puede incluir (además del(de los) agente(s) de expansión y poliol(es) descritos previamente) tensioactivos basados o no en silicona, catalizadores basados o no en amina, retardantes/supresores de llama, depuradores de ácidos, depuradores de radicales, cargas y otros estabilizadores/inhibidores necesarios o deseables, así como otros aditivos convencionales en la técnica de la espuma termoendurecible.

Los catalizadores de ejemplo incluyen, pero no se limitan a: N,N-dimetiletanolamina (DMEA), N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), bis(N,N-dimetilaminoetil)éter (BDMAFE), N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina (PDMAFE), 1,4-diazadicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol (DMAFE), 2-((2-dimetilaminoetoxi)-etilmetil-amino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)-propil)amino-2-propanol, N,N',N"-tris(3-dimetilamino-propil)hexahidrotiazina, dimorfolinodietiléter (DMDEE), N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N',N"-pentametildipropilentriamina, N,N'-dietilpiperazina. En particular, son útiles aminas primarias, secundarias o terciarias con impedimento estérico, por ejemplo, dicitlohexilmetilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilisopropilamina, metilisopropilbencilamina, metilciclopentilbencilamina, isopropil-sec-butil-trifluoroetilamina, dietil-α-feniletil)amina, tri-n-propilamina, dicitlohexilamina, t-butilisopropilamina, di-t-butilamina, ciclohexil-t-butilamina, de-sec-butilamina, dicitlopentilamina, di-α-trifluorometil)amina, di-(α-feniletil)amina, trifenilmetilamina y 1,1,1-dietil-n-propilamina. Otras aminas con impedimento estérico incluyen morfolinas, imidazoles, compuestos que contienen éter tales como dimorfolinodietiléter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, bis(dimetilaminoetil)éter, imidazol, n-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, dimorfolinodimetiléter, N,N,N',N',N"-pentametildietilentriamina, N,N,N',N',N"-pentaetildietilentriamina, N,N,N',N',N"-pentametildipropilentriamina, bis(dietilaminoetil)éter, bis(dimetilaminopropil)éter, guanidinas que incluyen pentametilguanidina y guanidinas cíclicas, derivados/sales de

guanidina que incluyen cianoguanidina, sal de hidrocloreto de guanidina, sales de fosfato de guanidina, sales de sulfato de guanidina, 1-acetilguanidina, nitroguanidina, 1-(o-tolil)biguanidina, y mezclas de las mismas, así como tetraalquilguanidinas que tienen una fórmula como la siguiente:



5 donde R1, R2, R3 y R4 son independientemente grupos alquilo C1 - C10; tetraalquilguanidinas de ejemplo incluyen tetrametilguanidina, PolyCat 201, 204 (Air Products and Chemicals); y combinaciones de los mismos.

10 Los ejemplos de catalizadores no amina incluyen compuestos organometálicos que contienen bismuto, plomo, estaño, cadmio, cobalto, hierro, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, vanadio, cobre, circonio, magnesio, calcio, sodio, potasio, litio o una combinación de los mismos tales como octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño (DGTDL), mercaptida de dibutilestaño, propionato fenilmercúrico, octoato de plomo, acetato/octoato de potasio, acetato de magnesio, oxalato de titanilo, oxalato de titanilo y potasio, formiatos de amonio cuaternario, acetilacetato férrico y combinaciones de los mismos.

15 El nivel de uso de catalizador es típicamente en una cantidad de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 6,00% en peso de la premezcla de polioliol, por ejemplo, de aproximadamente 0,5 ppm a 5% en peso o de aproximadamente 1 ppm a 4% en peso.

20 Los tensioactivos de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, copolímeros de bloques de polisiloxano polioxilalquileno tales como B8404, B8407, B8409, B8462 y B8465 disponibles de Goldschmidt; DC-193, DC-197, DC-5582 y DC-5598 disponibles en Air Products; y L-5130, L5180, L-5340, L-5440, L-6100, L-6900, L-6980 y L6988 disponibles de Momentive. Los tensioactivos que no son de silicona de ejemplo incluyen sales de ácido sulfónico, sales de metales alcalinos de ácido graso, sales de amonio de ácido graso, ácido oleico, ácido esteárico, ácido dodecilmecanodisulfónico, ácido dinaftilmecanodisulfónico, ácido ricinoleico, un alquilfenol oxietilado, un alcohol graso oxietilado, un aceite de parafina, un éster de aceite de ricino, un éster de ácido ricinoleico, aceite rojo de Turquía, aceite de cacahuete, un alcohol graso de parafina o una combinación de los mismos. Típicamente, los niveles de uso de tensioactivos son de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6% en peso de la premezcla de polioliol, por ejemplo, de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 4,5% en peso o de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 3% en peso.

30 Los retardantes de llama de ejemplo incluyen fosfato de tricloropropilo (TCPP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de dietilo y etilo (DEEP), bis(2-hidroxietil)aminometilfosfonato de dietilo, éster basado en anhídrido bromado, dibromoneopentilglicol, poliéter polioliol bromado, melamina, polifosfato de amonio, trihidrato de aluminio (ATH), tris(1,3-dicloroisopropil)fosfato, tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloroisopropil)fosfato, cloroalquilfosfato/fosfonato oligomérico, cloroalquilfosfato oligomérico, retardante de llama bromado a base de éter de pentabromodifenilo, metilfosfonato de dimetilo, N,N-bis(2-hidroxietil)aminometilfosfonato de dietilo, fosfonato oligomérico y derivados de los mismos.

35 En determinadas realizaciones, en la premezcla se incluyen depuradores de ácidos, depuradores de radicales y/u otros tipos de estabilizantes/inhibidores. Los estabilizantes/inhibidores de ejemplo incluyen epóxidos tales como 1,2-epoxibutano, glicidil metil éter y óxido de dl-limoneno; terpenos cíclicos tales como dl-limoneno, 1-limoneno y d-limoneno; nitrometano; dietilhidroxilamina; alfa metilestireno; isopreno; p-metoxifenol; m-metoxifenol; hidrazinas; 2,6-di-t-butilfenol; hidroquinona; ácidos orgánicos tales como ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido hidroxámico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido isocaprótico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido cianoacético, ácido pirúvico, ácido benzoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico o ácido bencenosulfónico; ésteres, incluidos ésteres de los ácidos mencionados anteriormente, tales como formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, formiato de isopropilo, formiato de isobutilo, formiato de isoamilo, benzoato de metilo, formiato de bencilo o acetato de etilo; y combinaciones de los mismos. También se pueden incluir en la premezcla otros aditivos tales como promotores de adhesión, agentes antiestáticos, antioxidantes, cargas, agentes de hidrólisis, lubricantes, agentes antimicrobianos, pigmentos, modificadores de la viscosidad, agentes de resistencia a los rayos UV. Ejemplos de estos aditivos incluyen: fenoles con impedimento estérico; difenilaminas; derivados de benzofuranona; hidroxitolueno butilado (BHT); carbonato de calcio; sulfato de bario; fibras de vidrio; fibras de carbono; microesferas; sílices; melamina; negro carbón; ceras y jabones; derivados organometálicos de antimonio, cobre y arsénico; dióxido de titanio; óxido de cromo; óxido de hierro; éteres de glicol; ésteres de dimetilo de AGS; carbonato de propileno; y compuestos de benzofenona y benzotriazol.

La preparación de espumas de poliuretano o poliisocianurato utilizando las composiciones descritas en el presente documento puede seguir cualquiera de los métodos bien conocidos en la técnica, véase Saunders y Frisch, Volúmenes I y II, Polyurethanes Chemistry and technology, 1962, John Wiley and Sons, Nueva York, N.Y. o Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, Nueva York, N.Y. o Klempner y Sendjarevic, Polymeric Foams and

Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio. En general, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan combinando un isocianato, la composición de premezcla de polioliol y otros materiales tales como retardantes de llama, colorantes u otros aditivos opcionales. Estas espumas pueden ser rígidas, flexibles o semirrígidas y pueden tener una estructura de celdas cerradas, una estructura de celdas abiertas o una mezcla de celdas abiertas y cerradas.

En muchas aplicaciones es conveniente proporcionar los componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Lo más habitual es que la formulación de espuma se premezcle en dos componentes. El isocianato y opcionalmente otras materias primas compatibles con isocianato comprenden el primer componente, comúnmente denominado componente del lado "A". La composición de la mezcla de polioliol, que incluye polioliol, tensioactivo, catalizadores, agentes de expansión y otros ingredientes opcionales, comprende el segundo componente, comúnmente denominado componente del lado "B". En cualquier aplicación dada, el componente del lado "B" puede no contener todos los componentes enumerados anteriormente; por ejemplo, algunas formulaciones omiten el retardante de llama si esa característica no es una propiedad de la espuma requerida. Por consiguiente, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente juntando entre sí los componentes del lado A y B, ya sea mediante mezcla manual para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezcla mecánica para formar bloques, losas, laminados, paneles Pour-in-Place y otros artículos, espumas aplicadas en aerosol y espumados. Opcionalmente, se pueden añadir otros ingredientes tales como retardantes de llama, colorantes, agentes de expansión auxiliares, agua e incluso otros polioles como una corriente al cabezal de mezcla o al sitio de reacción. Sin embargo, lo más conveniente es que todos estén incorporados en un componente del lado B como se describe anteriormente. Opcionalmente, se pueden añadir al lado A uno o más componentes del lado B que no contienen agua. En algunas circunstancias, A y B se pueden formular y mezclar en un componente en donde se elimina el agua. Esto es típico, por ejemplo, para un bote de espuma en aerosol que contiene una mezcla de espuma de un componente para una fácil aplicación.

Se puede formar una composición espumable adecuada para formar una espuma de poliuretano o poliisocianurato haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico y la composición premezcla de polioliol descrita anteriormente. Se puede emplear cualquier poliisocianato orgánico en la síntesis de espuma de poliuretano o poliisocianurato, incluidos poliisocianatos alifáticos y aromáticos. Los poliisocianatos orgánicos adecuados incluyen isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos, aromáticos y heterocíclicos que son bien conocidos en el campo de la química del poliuretano.

Los poliisocianatos orgánicos representativos corresponden a la fórmula:



en donde R es un radical orgánico polivalente que es alifático, aralquilo, aromático o mezclas de los mismos, y z es un número entero que corresponde a la valencia de R y es al menos dos. Los ejemplos representativos de los poliisocianatos orgánicos contemplados en el presente documento incluyen, sin limitación, los diisocianatos aromáticos tales como 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, mezclas de 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de tolueno bruto, diisocianato de metilendifenilo (MDI), que puede existir como diferentes isómeros tales como 2,2'-MDI, 2,4'-MDI y 4,4'-MDI, siendo el isómero 4,4' el más utilizado; diisocianato de metilendifenilo bruto; los triisocianatos aromáticos tales como 4,4',4"-triisocianato de trifenilmetano, 2,4,6-triisocianatos de tolueno; los tetraisocianatos aromáticos tales como 2,2',5,5'-tetraisocianato de 4,4'-dimetildifenilmetano; poliisocianatos de arilalquilo tales como diisocianato de xilileno, poliisocianatos alifáticos tales como 1,6-diisocianato de hexametileno, éster metílico de diisocianato de lisina y mezclas de los mismos. Otros poliisocianatos orgánicos incluyen polimetilen-polifenil-isocianato de, metilen-difenil-isocianato hidrogenado, diisocianato de m-fenileno, 1,5-diisocianato de naftileno, 2,4-diisocianato de 1-metoxifenileno, 4,4'-diisocianato de bifenileno, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenildiisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildiisocianato y 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato; los poliisocianatos alifáticos típicos son diisocianatos de alquileno tales como diisocianato de trimetileno, diisocianato de tetrametileno y diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforeno, 4,4'-metilenbis(ciclohexil-isocianato); los poliisocianatos aromáticos típicos incluyen diisocianato de m- y p-fenileno, isocianato de polimetileno polifenilo, 2,4- y 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de dianisidina, isocianato de bitolileno, 1,4-diisocianato de naftileno, bis(4-isocianatofenil)metano, bis(2-metil-4-isocianatofenil)metano. En una realización particular de la invención, se emplean de polimetilen-polifenil-isocianatos, particularmente las mezclas que contienen de aproximadamente 30 a aproximadamente 85 por ciento en peso de metilenbis(fenil-isocianato), comprendiendo el resto de la mezcla polimetilen-polifenil-poliisocianatos de funcionalidad superior a 2. Estos poliisocianatos se preparan por métodos convencionales conocidos en la técnica. En la presente invención, el poliisocianato orgánico y el polioliol se pueden emplear en cantidades que producirán una relación estequiométrica NCO/OH en un intervalo de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 5,0. En la presente invención, la relación equivalente de NCO/OH puede ser aproximadamente 1,00 o más y aproximadamente 3,50 o menos, p. ej., de aproximadamente 1,05 a aproximadamente 3,00. Los poliisocianatos orgánicos especialmente adecuados incluyen polimetilen-polifenil-isocianato, metilenbis(fenil-isocianato), diisocianatos de tolueno o combinaciones de los mismos.

En la preparación de espumas de poliisocianurato se utilizan catalizadores de trimerización con el fin de convertir las mezclas junto con el exceso del componente A en espumas de poliisocianurato-poliuretano. Los catalizadores de trimerización empleados pueden ser cualquier catalizador conocido por un experto en la técnica, incluidos, pero no

limitados a, sales de glicina, catalizadores de trimerización de amina terciaria, carboxilatos de amonio cuaternario y sales de ácidos carboxílicos de metales alcalinos y mezclas de los diversos tipos de catalizadores. Las especies preferidas dentro de las clases son acetato de potasio, octoato de potasio y N-(2-hidroxi-5-nonilfenol)metil-N-metilglicinato de sodio.

- 5 Las espumas de poliuretano o poliisocianurato producidas usando las premezclas de la presente invención en combinación con uno o más poliisocianatos orgánicos pueden variar en densidad desde aproximadamente 8 kg/m³ a aproximadamente 961 kg/m³ (0,5 libras por pie cúbico a aproximadamente 60 libras por pie cúbico), preferiblemente de aproximadamente 16 a 320 kg/m³ (1,0 a 20,0 libras por pie cúbico), y lo más preferiblemente de aproximadamente 20,8 a 96 kg/m³ (1,3 a 6,0 libras por pie cúbico). La densidad obtenida es función de qué cantidad de agente de expansión de olefinas halogenadas o mezcla de agentes de expansión más la cantidad de agente de expansión
- 10 auxiliar, tal como agua u otros agentes de co-expansión, si los hay, está presente en los componentes A y/o B, o alternativamente añadido en el momento de preparar la espuma. Estas espumas pueden ser espumas rígidas, flexibles o semirrígidas, y pueden tener una estructura de celdas cerradas, una estructura de celdas abiertas o una mezcla de celdas abiertas y cerradas. Estas espumas se utilizan en una variedad de aplicaciones conocidas, que incluyen, pero no se limitan a, aislamiento térmico, amortiguación, flotación, empaquetamiento, adhesivos, relleno de huecos, artesanías y decoración, y absorción de impactos.
- 15

Dentro de esta memoria descriptiva, se han descrito realizaciones de una manera que permite escribir una memoria descriptiva clara y concisa, pero se pretende y se apreciará que las realizaciones se pueden combinar o separar de diversas formas sin apartarse de la invención. Por ejemplo, se apreciará que todas las características preferidas descritas en el presente documento son aplicables a todos los aspectos de la invención descrita en el presente documento.

20

En algunas realizaciones, la invención del presente documento puede interpretarse como que excluye cualquier elemento o etapa del procedimiento que no afecte materialmente a las características básicas y novedosas de la composición o procedimiento. Además, en algunas realizaciones, se puede interpretar que la invención excluye cualquier elemento o etapa del procedimiento no especificado en el presente documento.

25

Aunque la invención se ilustra y describe en el presente documento con referencia a realizaciones específicas, no se pretende que la invención se limite a los detalles mostrados.

Ejemplos

Ejemplo 1

30 Medición del pH

La medición del pH se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando un valorador Metrohm 751 GDP Titrimo y un Unitrode Pt1000 (número de pieza Metrohm: 6.0258.000, que equivale a Corning n.º 476022) equipado con la función de compensación de temperatura. Se utilizaron soluciones tampón de pH patrón de 4, 7 y 10 adquiridas en Sigma-Aldrich Co. La calibración se realizó diariamente utilizando las tres soluciones tampón patrón. La pendiente según las instrucciones del fabricante debe estar entre 0,95 y 1,05; la pendiente típica obtenida es de aproximadamente 0,99 o 1,00. Con el fin de medir el pH aparente de un poliol, se siguió el procedimiento del método de IPA-agua que se describió previamente. Se preparó una mezcla madre de isopropanol (calidad HPLC adquirido de Fischer Scientific) y solución de agua desionizada usando 10 partes en volumen de isopropanol y 6 partes en volumen de agua desionizada. Se dispensaron 50 ml de solución de IPA-agua con un dispensador automático de 50 ml y son aproximadamente 44,4 g. El pH de la solución de 50 ml de IPA-agua se midió primero antes de añadir un poliol, y si el pH no era aproximadamente 7,00, se añadió ácido clorhídrico 0,001 N o hidróxido de sodio para ajustar el pH a aproximadamente 7,00. Con un agitador magnético puesto en marcha y cuando el pH era estable aproximadamente a 7,00, se retiró el electrodo y se añadieron aproximadamente 10 g de un poliol a la solución y se agitó durante aproximadamente 30 minutos; el electrodo se volvió a colocar en la solución y se dejó estabilizar, y se leyó el pH tres veces con una precisión de 0,01 unidades de pH. Después de la medición, el electrodo se retiró de la solución y se limpió/mantuvo usando un procedimiento de limpieza típico.

35

40

45

Los valores de pH aparente de 9 poliéster polioles y 15 poliéter polioles se midieron según los procedimientos anteriores; los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1. pH aparente de varios polioles

	Poliol	Índice OH	Funcionalidad	Viscosidad Pa.s (N.s.m ²) (cps) a 25°C	pH aparente
1	Poliéster n.º 1	280-305	2,2-2,4	6- 10 (6000-10000)	4,74
2	Poliéster n.º 2	290-310	2,1-2,3	5 -6 (5000-6000)	4,90
3	Poliéster n.º 3	365-385	2,9-3,1	5,5-7,5 (5500-7500)	4,78
4	Poliéster n.º 4	290-310	2,1-2,3	5-6 (5000-6000)	4,76
5	Poliéster n.º 5	240-260	2,0-2,1	6-8 (6000-8000)	4,64

ES 2 955 664 T3

	Poliol	Índice OH	Funcionalidad	Viscosidad Pa.s (N.s.m ²) (cps) a 25°C	pH aparente
6	Poliéster n.º 6	290-310	2,0-2,2	6-8 (6000-8000)	4,52
7	Poliéster n.º 7	340-360	2,1-2,3	6,5-8,5 (6500-8500)	4,73
8	Poliéster n.º 8	340-360	2,3-2,5	7-9 (7000-9000)	4,41
9	Poliéster n.º 9	230-250	2,0-2,1	2,5-3,5 (2500-3500)	4,71
10 (Comparativo)	Poliéter n.º 1	460-480	3,2-3,4	8-8,4 (8000-8400)	10,21
11 (Comparativo)	Poliéter n.º 2	415-435	3,1-3,3	4,,4-4,6 (4400-4600)	10,55
12	Poliéter n.º 3	300-320	3,1-3,3	2,3-2,5 (2300-2500)	7,36
13	Poliéter n.º 4	490-510	3,1-3,3	17-19 (17000-19000)	7,26
14	Poliéter n.º 5	430-450	4,2-4,4	5-6 (5000-6000)	7,34
15	Poliéter n.º 6	480-500	4,6-4,8	8-10 (8000-10000)	7,30
16 (Comparativo)	Poliéter n.º 7	485-505	4,2-4,4	6-7 (6000-7000)	10,05
17	Poliéter n.º 8	350-370	4,6-4,8	3-4 (3000-4000)	8,59
18 (Comparativo)	Poliéter n.º 9	470-515	4,0-5,0	5-7,1 (5000-7100)	9,58
19 (Comparativo)	Poliéter n.º 10	375-415	4,0-4,2	17-20 (17000-20000)	10,23
20 (Comparativo)	Poliéter n.º 11	740-825	4,0-4,1	15-17 (15000-17000)	11,56
21 (Comparativo)	Poliéter n.º 12	610-655	3,0-3,2	0,45-0,49 (450-490)	10,68
22	Poliéter n.º 13	335-375	4,5-4,7	0,9-1,3 (900-1300)	6,00
23	Poliéter n.º 14	295-455	4,5-4,7	2,05-3,01 (2050-3010)	6,79
24	Poliéter n.º 15	295-355	3,0-3,3	4,4-4,6 (4400-4600)	7,39
25	Poliéter n.º 16	445-555	3,0-3,3	0,85-1,05 (850-1050)	7,47

Ejemplo 2

En los siguientes ejemplos, las espumas se prepararon mediante un método de mezcla manual conocido por los expertos en la técnica. Las mezclas del lado B se premezclaron y luego se cargaron en recipientes que eran adecuados para presiones de hasta 689,5 kPa (100 psig). Luego se añadieron agentes de expansión al recipiente del lado B y se mezclaron completamente. Luego, los recipientes del lado B se pusieron en un horno cuya temperatura se controló a aproximadamente 50°C (122°F). El lado A (MDI) y el lado B (mezcla de polioliol, tensioactivo, catalizadores, agente de expansión y aditivos) se mezclaron con una mezcladora manual y se dispensaron en un recipiente para formar una espuma de crecimiento libre después de almacenarla en un agitador en el que la temperatura se mantuvo a aproximadamente 15,6°C (60°F). Cada una de las formulaciones ensayadas (tenían todas un índice Iso de 110) contenía Rubinate[®] M, un diisocianato de metilendifenilo (MDI) polimérico disponible de Huntsman. Todos los polioliolos estaban disponibles comercialmente con las propiedades deseadas. Tegostab[®] B 8486 es un tensioactivo disponible en Evonik-Degussa. PolyCat[®] 204 y Dabco[®] T-120 son catalizadores de Air Products and Chemicals. TCPP es un retardante de llama de ICL-IP America Inc. El nivel total de agente de expansión era de 21,6 ml/g. La Tabla 2 resume las formulaciones utilizadas para el estudio.

Tabla 2. Formulación

Lado B	PPHP	% en peso lado B
Poliéter polioliol n.º 8	22,73	15,00
Poliéter polioliol n.º 1	22,73	15,00
Poliéster polioliol n.º 1	54,55	36,00
PolyCat [®] 204	4,55	3,00
Dabco [®] T-120	0,30	0,20
Tegostab [®] B 8486	1,52	1,00
TCPP	25,16	16,60
Agua añadida	2,12	1,40
1233zd	17,88	11,80
Total Lado B:	151,54	100,00
Índice ROH	110	
Isocianato	165,24	
B/A	0,92	
Expansión total, ml/g	21,6	

Ejemplo 3

5 Se midieron la reactividad, el tiempo de gel (segundos) y el tiempo libre de pegajosidad (segundos) en el momento inicial y luego 7 días y 14 días después del envejecimiento a 50°C. Las muestras envejecidas a 50°C se pesaron después de sacarlas del horno para confirmar que la pérdida de componente en el lado B era insignificante. Los lados A y B se mezclaron usando un mezclador accionado por aire a aproximadamente 4000 RPM durante 5 segundos para garantizar que la mezcla fuera completa y que la calidad de la espuma fuera consistentemente buena. Cada fórmula se repitió al menos una vez, y los tiempos de gel y libre de pegajosidad fueron el promedio de duplicados; la desviación estándar fue típicamente de aproximadamente 1 segundo. La reactividad de la fórmula de la Tabla 2 se resume en la Tabla 3-1.

10 Tabla 3. Composición de polioles y pH de cada componente.

Poliol	PPHP	pH aparente
Poliéter polioliol n.º 8	22,72	8,59
Poliéter polioliol n.º 1	22,72	10,21
Poliéster polioliol n.º 1	54,51	4,74

Tabla 3-1. Reactividad (tiempo de gel y libre de pegajosidad) inicial y de envejecimiento de 7 y 14 días a 50°C

Reactividad (segundos)	Inicial	7 días	14 días
Tiempo de gel	17	24	28
Tiempo libre de pegajosidad	21	32	38

15 La Tabla 3-1 muestra que la reactividad disminuyó a medida que aumentó el tiempo de envejecimiento, como lo indican los tiempos más largos de gel y libre de pegajosidad. Se desea que la reactividad, particularmente el tiempo de gel, cambie después de 7 días de envejecimiento a 50°C, sea inferior a 7 segundos, lo que equivale a aproximadamente 2 a 3 meses de estabilidad en condiciones ambientales. Es aún más deseable que el cambio de tiempo de gel después de 14 días de envejecimiento a 50°C sea inferior a 7 segundos, lo que equivale a 4 a 6 meses de estabilidad en condiciones ambientales. Normalmente, los productores de espuma industrial requieren de 2 a 6 meses de estabilidad en almacenamiento para el lado B completamente mezclado. Obviamente, la fórmula anterior tiene una estabilidad de aproximadamente 2 a 3 meses, que está muy por debajo de la estabilidad más deseable de 4 a 6 meses. El documento US 2014/0113984 A1, párrafo [0026], muestra que un catalizador tal como PolyCat® 204, producto de Air Products and Chemicals, puede tener un valor de pH inferior a 7. Sin embargo, PolyCat® 204 solo no es suficiente para dar a la premezcla la estabilidad que se requiere.

25 Ejemplo comparativo 3A: Estabilidad observada de 1233zd que sustituye a HFC245fa en una fórmula de tipo aerosol

Tabla 3A. Fórmula

	245fa	1233zd
Terate® 3510	16,80	16,75
Jeffol® R-470-X	7,35	7,32
Jeffol® SG-360	7,35	7,32
Etilenglicol	0,73	0,73
PMDETA (PolyCat®-5)	0,49	0,49
DMCHA (PolyCat®-8)	0,98	0,98
Dabco® T-120	0,10	0,10
Tegostab® B 8486	0,49	0,49
Saytex® RB-79	4,90	4,88
TCP	2,94	2,93
Agua añadida	0,98	0,98
245fa	5,88	-----
1233zd	-----	5,74
Total lado B:	48,99	48,71
Índice ROH	115	116
Isocianato	51,0	51,3
B/A	0,96	0,95
Expansión total, ml/g	22,0	22,0

La estabilidad de la mezcla del lado B se evaluó comparando las reactividades de mezclas recientes y envejecidas a 50°C durante dos semanas, como se muestra en la Tabla 3A-1.

Tabla 3A-1 Cambio de reactividad después del envejecimiento

Reactividad (segundos)	Inicial		14 días	
	245fa	1233zd	245fa	1233zd
Tiempo de crema	6	7	7	15
Tiempo libre de pegajosidad	15	14	19	48
Tiempo de crecimiento	23	22	28	64

5 El cambio de reactividad de la mezcla del lado B que contiene 245fa es aceptable; sin embargo, el cambio de reactividad de una mezcla similar después de reemplazar 245fa por 1233zd no es aceptable. Los expertos en la técnica saben que una mezcla de 245fa es estable, como muestra la Tabla 3A-1. El documento US 2002/0040070 A1, párrafo [0020], establece "En la presente invención se puede utilizar cualquier polioli adecuado, como resultará evidente para los expertos en la técnica". En otras palabras, la técnica anterior no enseña que el pH aparente de un polioli individual tenga un impacto en la estabilidad de una mezcla del lado B que contiene 1233zd.

Ejemplo 4. Sustitución del poliéster polioli n.º 1 por poliéster polioles con diferente pH aparente

10 El poliéster polioli n.º 1 y el poliéster polioli n.º 8, y todos los demás componentes de las mezclas del lado B se mantuvieron constantes; sólo se sustituyó el poliéster polioli n.º 1. La Tabla 4 resume el cambio del tiempo de gel.

Tabla 4. Cambio de reactividad después de sustituir el poliéster polioli n.º 1

Fórmula	Sustitución del poliéster polioli n.º 1		Cambio del tiempo de gel (s)	
	Polioli	pH aparente	7 días	14 días
1 (Comparativo)	Poliéster n.º 1 (control)	10,21	6	11
2 (Comparativo)	Poliéster n.º 11	11,56	10	16
3 (Comparativo)	Poliéster n.º 12	10,68	6	12
4 (Comparativo)	Poliéster n.º 10	10,23	3	9
5 (Comparativo)	Poliéster n.º 9	9,58	6	13
6 (Comparativo)	Poliéster n.º 2	10,55	6	11
7 (Comparativo)	Poliéster n.º 7	10,05	6	10
8	Poliéster n.º 3	7,36	3	7
9	Poliéster n.º 4	7,26	4	7
10	Poliéster n.º 5	7,34	5	10
11	Poliéster n.º 6	7,30	5	6
12	Poliéster n.º 15	7,39	2	4
13	Poliéster n.º 16	7,47	2	3
14	Poliéster n.º 13	6,00	3	5

15 Los datos experimentales expuestos en la Tabla 4 demuestran que si el componente polioli contiene un polioli que tiene un pH aparente superior a 11,4 (como es el caso de la Fórmula 2, que contenía un poliéster polioli que tenía un pH aparente de 11,56), el tiempo de gel aumenta significativamente después de que la premezcla que contiene el componente polioli y el agente de expansión de hidroolefina halogenada se haya almacenado durante 7 días o 14 días a 50°C. Por el contrario, se observaron aumentos más pequeños, comercialmente aceptables, en el tiempo de gel cuando cada polioli del componente polioli tenía un pH aparente inferior a 11,4 (como en las Fórmulas 1 y 3-14).

20 Ejemplos 5-9

En estos Ejemplos, se estudiaron los efectos de la relación en peso de poliéster polioli a poliéster polioli y el pH aparente de tales polioles sobre la estabilidad en almacenamiento de un componente polioli.

Ejemplo 5

25 En este ejemplo, se empleó un poliéster polioli que tenía un pH aparente de 7,30 ("Polioli A-5") como poliéster polioli en un componente polioli, ya sea como el único polioli o en combinación con cantidades variables de un poliéster polioli ("Polioli B").

El polioli A-5 era un poliéster polioli iniciado con sorbitol que tenía un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 4,7, un peso molecular promedio de 700 Daltons, un peso equivalente de hidroxilo de 115 Daltons y un pH aparente de 7,30.

30 El polioli B era un poliéster polioli aromático que tenía un índice de hidroxilo de 295 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,2 y un pH aparente de 4,74. La siguiente Tabla 5-A describe la fórmula de pulverización empleada, mientras que las Tablas 5-B y 5-C muestran los resultados de formación de espuma obtenidos al variar la proporción en peso de poliéster polioli a poliéster polioli.

Tabla 5-A.

Lado B	PHP	% peso B
Poliol A-5	X	X
Poliol B	100-X	66-X
PolyCat® 204	4,55	3,00
Dabco® T-120	0,30	0,20
Tegostab® B 8486	1,52	1,00
TCP	25,15	16,60
Agua añadida	2,12	1,40
1233zd	17,88	11,80
Total Lado B:	151,52	100,00
Índice ROH	110	
Isocianato	165,21	
B/A	0,92	
Expansión total, ml/g	21,6	

Tabla 5-B.

Inicial Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	Tiempo de reacción, 5 s: a 15,6°C (60°F)			Tiempo de crecimiento	Calidad de la espuma	Densidad sin crecimiento kg/m³ (lb/ft³)
	Tiempo de crema	Tiempo de gel	Tiempo libre de pegajosidad			
Ejemplo 5-1 (Control)	9	18	21	34	Bien	2,85 (1,78)
Ejemplo 5-2 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 100:0) (Comparativo)	9	16	19	34	Bien	2,77 (1,73)
Ejemplo 5-3 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 85:15)	9	17	20	37	Bien	2,78 (1,74)
Ejemplo 5-4 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 70:30)	9	18	22	39	Bien	2,82 (1,76)
Ejemplo 5-5 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 55:45)	9	21	27	45	Bien	2,93 (1,83)
Ejemplo 5-6 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 35:65)	9	24	33	48	Bien	2,98 (1,86)
Ejemplo 5-7 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 20:80)	9	31	41	60	Bien	3,01 (1,88)
Ejemplo 5-8 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 0:100) (Comparativo)	11	38	49	68	Bien	3,07 (1,92)

Tabla 5-C.

Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	% de cambio de GT (7 días)	% de cambio de GT (14 días)
Ejemplo 5-1 (Control)	17	50
Ejemplo 5-2 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 100:0) (Comparativo)	13	38
Ejemplo 5-3 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 85:15)	17	35
Ejemplo 5-4 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 70:30)	16	33
Ejemplo 5-5 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 55:45)	14	29
Ejemplo 5-6 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 35:65)	13	28

ES 2 955 664 T3

Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	% de cambio de GT (7 días)	% de cambio de GT (14 días)
Ejemplo 5-7 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 20:80)	13	25
Ejemplo 5-8 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 0:100) (Comparativo)	21	32

Ejemplo comparativo 6

5 En este ejemplo, se empleó un poliéter polioliol que tenía un pH aparente de 10,55 ("Polioliol A-6") como poliéter polioliol en un componente polioliol, ya sea como el único polioliol o en combinación con cantidades variables de un poliéster polioliol ("Polioliol B").

El polioliol A-6 era un poliéster polioliol iniciado con sacarosa/glicerina que tenía un pH aparente de 10,55, un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 4,3 y un peso molecular promedio de 460 Daltons.

El polioliol B era un poliéster polioliol aromático que tenía un índice de hidroxilo de 295 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,2 y un pH aparente de 4,74.

10 La siguiente Tabla 6-A describe la fórmula de pulverización empleada, mientras que las Tablas 6-B y 6-C muestran los resultados de formación de espuma obtenidos cuando se varió la proporción en peso de poliéster polioliol a poliéter polioliol.

Tabla 6-A.

Lado B	PHP	% peso B
Polioliol A-6	X	X
Polioliol B	100-X	66-X
PolyCat® 204	4,55	3,00
Dabco® T-120	0,30	0,20
Tegostab® B 8486	1,52	1,00
TCP	25,15	16,60
Agua añadida	2,12	1,40
1233zd	17,88	11,80
Total Lado B:	151,52	100,00
Índice ROH	110	
Isocianato	165,21	
B/A	0,92	
Expansión total, ml/g	21,6	

15 Tabla 6-B.

Inicial Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	Tiempo de reacción, 5 s: a 15,6°C (60°F)			Tiempo de crecimiento	Calidad de la espuma	Densidad sin crecimiento kg/m³ (lb/ft³)
	Tiempo de crema	Tiempo de gel	Tiempo libre de pegajosidad			
Ejemplo 6-1 (Control)	9	18	20	34	Bien	2,91 (1,82)
Ejemplo 6-2 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 100:0)	8	16	18	31	Bien	2,79 (1,74)
Ejemplo 6-3 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 85:15)	9	17	20	35	Bien	2,880 (1,75)
Ejemplo 6-4 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 70:30)	9	18	22	37	Bien	2,85 (1,78)
Ejemplo 6-5 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 55:45)	9	23	28	43	Bien	2,99 (1,86)
Ejemplo 6-6 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 35:65)	10	26	37	49	Bien	3,07 (1,92)

ES 2 955 664 T3

Inicial	Tiempo de reacción, 5 s: a 15,6°C (60°F)					
Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	Tiempo de crema	Tiempo de gel	Tiempo libre de pegajosidad	Tiempo de crecimiento	Calidad de la espuma	Densidad sin crecimiento kg/m³ (lb/ft³)
Ejemplo 6-7 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 20:80)	10	33	45	61	Bien	3,12 (1,95)
Ejemplo 6-8 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 0:100)	12	48	68	85	Bien	3,17 (1,98)

Tabla 6-C.

Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	% de cambio de GT (7 días)	% de cambio de GT (14 días)
Ejemplo 6-1 (Control)	27	61
Ejemplo 6-2 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 100:0)	25	31
Ejemplo 6-3 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 85:15)	24	47
Ejemplo 6-4 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 70:30)	33	55
Ejemplo 6-5 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 55:45)	26	48
Ejemplo 6-6 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 35:65)	38	La espuma colapsa
Ejemplo 6-7 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 20:80)	36	La espuma colapsa
Ejemplo 6-8 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 0:100)	22	La espuma colapsa

Ejemplo 7

- 5 En este ejemplo, se empleó un poliéter polioli que tenía un pH aparente de 7,26 ("Polioli A-7") como el poliéter polioli en un componente polioli, ya sea como el único polioli o en combinación con cantidades variables de un poliéster polioli ("Polioli B").

10 El polioli A-7 era un poliéter polioli iniciado con amina aromática/DEG que tenía un peso molecular promedio de 465 Daltons, un índice de hidroxilo de 530 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,9, un peso equivalente de hidroxilo de 112 Daltons y un pH aparente de 7,26.

El polioli B era un poliéster polioli aromático que tenía un índice de hidroxilo de 295 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,2 y un pH aparente de 4,74.

15 La siguiente Tabla 7-A describe la fórmula de pulverización empleada, mientras que las Tablas 7-B y 7-C muestran los resultados de formación de espuma obtenidos cuando se varió la proporción en peso de poliéster polioli a poliéter polioli.

Tabla 7-A.

Lado B	PHP	% peso B
Polioli A-7	X	X
Polioli B	100-X	66-X
PolyCat® 204	4,55	3,00
Dabco® T-120	0,30	0,20
Tegostab® B 8486	1,52	1,00
T CPP	25,15	16,60
Agua añadida	2,12	1,40
1233zd	17,88	11,80
Total Lado B:	151,52	100,00
Índice ROH	110	
Isocianato	165,21	
B/A	0,92	
Expansión total, ml/g	21,6	

ES 2 955 664 T3

Tabla 7-B.

Inicial	Tiempo de reacción, 5 s: a 15,6°C (60°F)					
Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	Tiempo de crema	Tiempo de gel	Tiempo libre de pegajosidad	Tiempo de crecimiento	Calidad de la espuma	Densidad sin crecimiento kg/m³ (lb/ft³)
Ejemplo 7-1 (Control)	9	18	21	38	Bien	2,83 (1,77)
Ejemplo 7-2 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 100:0) (Comparativo)	9	17	19	34	Bien	2,77 (1,73)
Ejemplo 7-3 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 85:15)	9	16	18	32	Bien	2,76 (1,72)
Ejemplo 7-4 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 70:30)	9	17	19	34	Bien	2,80 (1,75)
Ejemplo 7-5 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 55:45)	9	17	20	35	Bien	2,88 (1,80)
Ejemplo 7-6 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 35:65)	8	17	22	35	Bien	2,99 (1,86)
Ejemplo 7-7 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 20:80)	8	19	24	40	Bien	3,01 (1,88)
Ejemplo 7-8 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 0:100) (Comparativo)	8	20	27	42	Bien	3,12 (1,95)

Tabla 7-C.

Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	% de cambio de GT (7 días)	% de cambio de GT (14 días)
Ejemplo 7-1 (Control)	28	50
Ejemplo 7-2 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 100:0) (Comparativo)	18	29
Ejemplo 7-3 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 85:15)	13	31
Ejemplo 7-4 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 70:30)	6	12
Ejemplo 7-5 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 55:45)	6	12
Ejemplo 7-6 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 35:65)	18	24
Ejemplo 7-7 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 20:80)	11	21
Ejemplo 7-8 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 0:100) (Comparativo)	15	20

Ejemplo 8

- 5 En este ejemplo, se empleó un poliéter/éster polioliol aromático ("Polioliol A-8") como el poliéter polioliol en un componente de polioliol, ya sea como único polioliol o en combinación con cantidades variables de un poliéster polioliol ("Polioliol B").

El polioliol A-8 es un poliéter polioliol/éster aromático que tiene un índice de hidroxilo de 395 mg de KOH/g y un pH aparente de 7,47.

- 10 El polioliol B era un poliéster polioliol aromático que tenía un índice de hidroxilo de 295 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,2 y un pH aparente de 4,74.

La siguiente Tabla 8-A describe la fórmula de pulverización empleada, mientras que las Tablas 8-B y 8-C muestran los resultados de formación de espuma obtenidos cuando se varió la proporción en peso de poliéster polioliol a poliéter polioliol.

Tabla 8-A.

Lado B	PHP	% peso B
Polioliol A-8	X	X
Polioliol B	100-X	66-X

ES 2 955 664 T3

Lado B	PHP	% peso B
PolyCat® 204	4,55	3,00
Dabco® T-120	0,30	0,20
Tegostab® B 8486	1,52	1,00
T CPP	25,15	16,60
Agua añadida	2,12	1,40
1233zd	17,88	11,80
Total Lado B:	151,52	100,00
Índice ROH	110	
Isocianato	165,21	
B/A	0,92	
Expansión total, ml/g	21,6	

Tabla 8-B.

Inicial	Tiempo de reacción, 5 s: a 15,6°C (60°F)					
Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	Tiempo de crema	Tiempo de gel	Tiempo libre de pegajosidad	Tiempo de crecimiento	Calidad de la espuma	Densidad sin crecimiento kg/m³ (lb/ft³)
Ejemplo 8-1 (Control)	9	18	21	38	Bien	3,08 (1,92)
Ejemplo 8-2 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 100:0) (Comparativo)	9	17	19	35	Bien	3,08 (1,92)
Ejemplo 8-3 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 85:15)	9	16	18	32	Bien	2,95 (1,84)
Ejemplo 8-4 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 70:30)	8	14	15	29	Bien	2,92 (1,82)
Ejemplo 8-5 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 55:45)	8	13	14	28	Bien	2,88 (1,80)
Ejemplo 8-6 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 35:65)	8	14	15	28	Bien	3,06 (1,91)
Ejemplo 8-7 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 20:80)	8	15	16	31	Bien	2,69 (1,68)
Ejemplo 8-8 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 0:100) (Comparativo)	8	16	18	33	Bien	2,69 (1,68)

Tabla 8-C.

Ejemplo N.º (Tipo de fórmula)	% de cambio de GT (7 días)	% de cambio de GT (14 días)
Ejemplo 8-1 (Control)	22	44
Ejemplo 8-2 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 100:0) (Comparativo)	6	29
Ejemplo 8-3 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 85:15)	6	19
Ejemplo 8-4 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 70:30)	14	21
Ejemplo 8-5 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 55:45)	23	23
Ejemplo 8-6 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 35:65)	0	7
Ejemplo 8-7 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 20:80)	0	0
Ejemplo 8-8 (Poliéster polioliol: Poliéter polioliol = 0:100) (Comparativo)	0	0

ES 2 955 664 T3

Ejemplo 9

En este ejemplo, se empleó un poliéster polioli ("Poliol A-9") que tenía un pH aparente de 8,59 como el poliéster polioli en un componente de polioli, ya sea como el único polioli o en combinación con cantidades variables de un poliéster polioli ("Poliol B").

5 El polioli A-9 es un poliéster polioli iniciado con sacarosa/glicerina que tiene un índice de hidroxilo de 360 mg de KOH/g y un pH aparente de 8,59.

El polioli B era un poliéster polioli aromático que tenía un índice de hidroxilo de 295 mg de KOH/g, una funcionalidad promedio de 2,2 y un pH aparente de 4,74.

10 La siguiente Tabla 9-A describe la fórmula de pulverización empleada, mientras que las Tablas 9-B y 9-C muestran los resultados de formación de espuma obtenidos cuando se varió la proporción en peso de poliéster polioli a poliéster polioli.

Tabla 9-A.

Lado B	PHP	% peso B
Poliol A-9	X	X
Poliol B	100-X	66-X
PolyCat® 204	4,55	3,00
Dabco® T-120	0,30	0,20
Tegostab® B 8486	1,52	1,00
TCP	25,15	16,60
Agua añadida	2,12	1,40
1233zd	17,88	11,80
Total Lado B:	151,52	100,00
Índice ROH	110	
Isocianato	165,21	
B/A	0,92	
Expansión total, ml/g	21,6	

Tabla 9-B.

Inicial ID de muestra (Tipo de fórmula)	Tiempo de reacción, 5 segundos: @60°F					
	Tiempo de crema	Tiempo de gel	Tiempo libre de pegajosidad	Tiempo de crecimiento	Calidad de la espuma	Densidad sin crecimiento kg/m ³ (lb/ft ³)
Ejemplo 9-1 (Control)	9	18	21	36	Bien	2,92 (1,82)
Ejemplo 9-2 (Poliéster polioli: Poliéster polioli = 100:0) (Comparativo)	9	17	20	33	Bien	2,77 (1,73)
Ejemplo 9-3 (Poliéster polioli: Poliéster polioli = 85:15)	9	18	22	37	Bien	(2,77 1,73)
Ejemplo 9-4 (Poliéster polioli: Poliéster polioli = 70:30)	9	19	26	39	Bien	2,88 (1,80)
Ejemplo 9-5 (Poliéster polioli: Poliéster polioli = 55:45)	9	21	33	45	Bien	2,90 (1,81)
Ejemplo 9-6 (Poliéster polioli: Poliéster polioli = 35:65)	10	28	42	57	Bien	2,92 (1,82)
Ejemplo 9-7 (Poliéster polioli: Poliéster polioli = 20:80)	10	33	49	67	Bien	2,93 (1,83)
Ejemplo 9-8 (Poliéster polioli: Poliéster polioli = 0:100) (Comparativo)	11	47	68	85	Bien	2,96 (1,85)

ES 2 955 664 T3

Tabla 9-C.

ID de muestra (Tipo de fórmula)	% de cambio de GT (7 días)	% de cambio de GT (14 días)
Ejemplo 9-1 (Control)	28	56
Ejemplo 9-2 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 100:0) (Comparativo)	18	35
Ejemplo 9-3 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 85:15)	22	41
Ejemplo 9-4 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 70:30)	32	47
Ejemplo 9-5 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 55:45)	38	43
Ejemplo 9-6 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 35:65)	21	36
Ejemplo 9-7 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 20:80)	21	39
Ejemplo 9-8 (Poliéster polioli: Poliéter polioli = 0:100) (Comparativo)	La espuma colapsó	La espuma colapsó

Los resultados observados en los Ejemplos 5-9 se resumen en las siguientes Tablas 10-A, B y C. Los tiempos de gel y las estabildades de la premezcla (cambio en el tiempo de gel tras el envejecimiento) medidos para formulaciones que usan diferentes mezclas de poliéster polioli y poliéter polioli se puntuaron cualitativamente de la siguiente manera:

5 **** = muy favorable: tiempo de gel el día 0 muy similar al tiempo de gel de la formulación que contiene sólo poliéster polioli y el tiempo de gel no cambió significativamente después de 7 y 14 días de envejecimiento a 50°C.

*** = favorable: tiempo de gel el día 0 similar al tiempo de gel de la formulación que contiene sólo poliéster polioli y el tiempo de gel no cambió sustancialmente después de 7 y 14 días de envejecimiento a 50°C.

10 ** = aceptable: tiempo de gel el día 0 es algo más largo que el tiempo de gel de la formulación que contiene solo poliéster polioli o el tiempo de gel aumentó algo después de 7 y 14 días de envejecimiento a 50°C.

* = no aceptable: tiempo de gel el día 0 sustancialmente más largo que el tiempo de gel de la formulación que contiene solo poliéster polioli o el tiempo de gel después de 7 y 14 días a 50°C aumentó sustancialmente.

Tabla 10-A.

Poliéster polioli	Poliéter polioli	Ej. 6 Tiempo de gel (s) Día 0	Ej. 6 Cambio de tiempo de gel (%) Día 7	Ej. 6 Cambio de tiempo de gel (%) Día 14	Ej. 9 Tiempo de gel (s) Día 0	Ej. 9 Cambio de tiempo de gel (%) Día 7	Ej. 9 Cambio de tiempo de gel (%) Día 14
100 (Comparativo)	0	16	25	31	17	18	35
85	15	17***	24***	47***	18***	22***	41***
70	30	18**	33**	55**	19***	32***	47***
55	45	23**	26**	48**	21**	38**	43**
35	65	26*	38*	NA*	28**	21**	36**
20	80	33*	36*	NA*	33**	21**	39**
0 (Comparativo)	100	48*	22*	NA*	47*	NA*	NA*

15 Tabla 10-B.

Poliéster polioli	Poliéter polioli	Ej. 5 Tiempo de gel (s) Día 0	Ej. 5 Cambio de tiempo de gel (%) Día 7	Ej. 5 Cambio de tiempo de gel (%) Día 14	Ej. 7 Tiempo de gel (s) Día 0	Ej. 7 Cambio de tiempo de gel (%) Día 7	Ej. 7 Cambio de tiempo de gel (%) Día 14
100 (Comparativo)	0	16	13	38	17	18	29
85	15	17***	17***	35***	16***	15***	31***
70	30	18***	16***	33***	17***	6***	12***
55	45	21**	14**	29**	17***	6***	12***
35	65	24**	13**	28**	17***	18***	24***
20	80	31**	13**	25**	19***	11***	21***
0 (Comparativo)	100	38**	21**	32**	20***	15***	20***

Tabla 10-C.

		Ej. 8	Ej. 8	Ej. 8
Poliéster poliol	Poliéter poliol	Tiempo de gel (s) Día 0	Cambio de tiempo de gel (%) Día 7	Cambio de tiempo de gel (%) Día 14
100 (Comparativo)	0	17	6	29
85	15	16****	6****	19****
70	30	14****	14****	21****
55	45	13****	23****	23****
35	65	14****	0****	7****
20	80	15****	0****	0****
0 (Comparativo)	100	16****	0****	0****

REIVINDICACIONES

1. Una premezcla de polioliol que comprende:
 - a) al menos un agente de expansión que incluye HCFO-1233zd; y
 - b) un componente polioliol compuesto de al menos un poliéter polioliol y al menos un poliéster polioliol, en donde el componente polioliol contiene de 10 a 90 partes en peso de poliéster polioliol por 100 partes en peso del componente polioliol total y de 90 a 10 partes en peso de poliéter polioliol por 100 partes en peso del componente polioliol total;

en donde cada polioliol del componente polioliol tiene un pH aparente de al menos 4 pero no mayor que 9,

en donde el pH aparente se mide a una concentración de 0,2 g/ml en un disolvente neutralizado que comprende 10 partes en volumen de isopropanol y 6 partes en volumen de agua a temperatura ambiente.
2. La premezcla de polioliol de la reivindicación 1, en donde el componente polioliol está compuesto por uno o más polioles que tienen funcionalidades de 2 a 7.
3. La premezcla de polioliol de la reivindicación 1, en donde el componente polioliol contiene de 20 a 80 partes en peso de poliéster polioliol por 100 partes en peso del componente polioliol total y de 80 a 20 partes en peso de poliéter polioliol por 100 partes en peso del componente polioliol total.
4. La premezcla de polioliol de la reivindicación 1, en donde el componente polioliol está compuesto por al menos un poliéter polioliol y al menos un poliéster polioliol aromático.
5. La premezcla de polioliol de la reivindicación 1, en donde cada polioliol del componente polioliol tiene una viscosidad de 0,4 a 60 Pa.s (400 a 60.000 cps) a 25°C.
6. La premezcla de polioliol de la reivindicación 1, en donde cada polioliol del componente polioliol tiene un peso molecular promedio en número de 250 a 6500 Daltons.
7. La premezcla de polioliol de la reivindicación 1, que comprende además al menos un tensioactivo y/o al menos un catalizador.
8. Una espuma de poliuretano o poliisocianurato, que es el producto de reacción de una premezcla de polioliol según la reivindicación 1 y al menos un poliisocianato orgánico.
9. Un método para preparar una espuma de poliuretano o poliisocianurato, que comprende hacer reaccionar una premezcla de polioliol según la reivindicación 1 y al menos un poliisocianato orgánico.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la premezcla de polioliol se prepara mezclando al menos un agente de expansión y el componente polioliol y envejeciendo la premezcla de polioliol resultante durante al menos un mes a temperatura ambiente antes de hacer reaccionar la premezcla de polioliol con el al menos un poliisocianato orgánico.
11. Un método para preparar una premezcla de polioliol que tiene una vida en anaquel mejorada, que comprende seleccionar una pluralidad de polioles, medir el pH aparente de cada polioliol, confirmar que el pH aparente medido de cada polioliol está dentro del intervalo de 4 a 9, y combinar los pluralidad de polioles con al menos un agente de expansión, que incluye HCFO-1233zd, para formar la premezcla de polioliol, en donde la premezcla de polioliol comprende un componente polioliol que contiene de 10 a 90 partes en peso de poliéster polioliol por 100 partes en peso de componente polioliol total y de 90 a 10 partes en peso de poliéter polioliol por 100 partes en peso de componente polioliol total, en donde el pH aparente se mide a una concentración de 0,2 g/ml en un disolvente neutralizado que comprende 10 partes en volumen de isopropanol y 6 partes en volumen de agua a temperatura ambiente.
12. El método de la reivindicación 11, en donde el ajuste del pH aparente se lleva a cabo combinando el polioliol con al menos un ácido carboxílico C1 a C15 o éster que contiene al menos un grupo funcional carboxilo (-COOH).