

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 843 627**

51 Int. Cl.:

|                   |                              |           |
|-------------------|------------------------------|-----------|
| <b>C08G 18/18</b> | (2006.01) <b>C08G 18/20</b>  | (2006.01) |
| <b>C08G 18/40</b> | (2006.01) <b>C08G 101/00</b> | (2006.01) |
| <b>C08G 18/22</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>C08J 9/14</b>  | (2006.01)                    |           |
| <b>C08G 18/09</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>C08G 18/54</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>C08G 18/50</b> | (2006.01)                    |           |
| <b>C08J 9/12</b>  | (2006.01)                    |           |
| <b>C08J 9/02</b>  | (2006.01)                    |           |
| <b>C08G 18/34</b> | (2006.01)                    |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013** **E 16001148 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.12.2020** **EP 3091044**

54 Título: **Catalizador de amina para mejorar la estabilidad de sistemas de poliuretano que tienen agentes de soplado que contienen halógeno**

30 Prioridad:

**24.10.2012 US 201261717690 P**  
**26.07.2013 US 201313951958**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.07.2021**

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Straße 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BURDENIUC, JUAN JESUS;**  
**MILLER, TIMOTHY J. y**  
**VINCENT, JEAN LOUISE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 843 627 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

Catalizador de amina para mejorar la estabilidad de sistemas de poliuretano que tienen agentes de soplado que contienen halógeno

Antecedentes de la invención

- 5 El campo de la invención es la composición y aplicación de catalizadores útiles para la producción de espuma de poliuretano aislante producida con agentes de soplado que contienen un halógeno.

Las composiciones de espuma de poliuretano se preparan típicamente haciendo reaccionar un isocianato y una premezcla que consiste en componentes reactivos con isocianato tales como un poliol. La premezcla también contiene opcionalmente otros componentes tales como agua, retardantes de llama, agentes de soplado, tensioactivos estabilizadores de espuma y catalizadores para promover las reacciones de isocianato con poliol para producir uretano, con agua para producir CO<sub>2</sub> y urea, y con exceso de isocianato para producir isocianurato (trímero). El agente de soplado en la premezcla normalmente es un líquido o gas con un punto de ebullición suficientemente bajo para ser vaporizado por el calor liberado durante la reacción de polimerización. Los ejemplos de agentes de soplado útiles en la producción de espuma de poliuretano aislante incluyen, pero no se limitan a hidrofluorocarbonos, hidrofluoroolefinas, hidrofluorocloroolefinas, hidroclorofluorocarbonos, formiatos e hidrocarburos. La selección y combinación adecuadas de los componentes en la premezcla y el isocianato pueden ser útiles para la producción de espuma de poliuretano que se aplica por pulverización, se vierte en el sitio y se usa en aplicaciones tales como refrigeradores, congeladores, calentadores de agua, paneles aislantes, puertas de garajes, puertas de entrada y diversas otras aplicaciones donde se desea aislamiento. Para algunas de estas aplicaciones, la premezcla se almacena durante un día hasta un año antes de hacerla reaccionar con isocianato para generar espuma de poliuretano. Esto es común en aplicaciones de espuma de pulverización, donde los tambores de premezcla e isocianato se envían a las ubicaciones de campo para su aplicación en el sitio. Por lo tanto, es deseable que la premezcla de una formulación de espuma aislante sea estable tanto química como físicamente. Sin embargo, los catalizadores que son útiles para promover la reacción del poliuretano también pueden participar o inducir reacciones no deseadas con los agentes de soplado presentes en la premezcla dando como resultado una estabilidad de almacenamiento reducida. Estas reacciones no deseadas son frecuentes en agentes de soplado que contienen halógenos, y son especialmente problemáticas en agentes de soplado halogenados que contienen insaturación y carbonos olefínicos. Los catalizadores de amina comunes útiles para la producción de espuma de poliuretano incluyen aminas terciarias, tales como N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamina (disponible de Air Products como Polycat®-5) o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (disponible en solución de Air Products como Dabco®33LX) que se sabe que aceleran la reacción de uretano promoviendo la formación de polímeros de poliuretano. Sin embargo, también se sabe que las aminas terciarias reaccionan con compuestos orgánicos que contienen halógeno produciendo la desactivación de los catalizadores de amina terciaria, lo que da como resultado una disminución neta en la cinética del proceso de polimerización. La reacción entre la amina terciaria y los compuestos orgánicos que contienen halógeno se produce más rápidamente cuando el átomo de halógeno está unido a un carbono olefínico porque las olefinas sustituidas con halógeno son susceptibles de ataque nucleófilo por aminas terciarias. Esto da como resultado una desactivación rápida de los catalizadores de amina terciaria que hace que la premezcla no sea suficientemente activa para reaccionar con el isocianato. La desactivación de la amina terciaria por reacción con compuestos que contienen halógeno también puede ocurrir en compuestos alifáticos que contienen halógeno por la formación de una sal de amonio cuaternario o deshidrohalogenación, dando como resultado ambas rutas la desactivación de la amina terciaria.

La solicitud de patente de EE.UU. n° 20120313035A1, describe una composición espumable que comprende un agente de soplado de hidrohalelefina y un catalizador de amina que produce una premezcla de poliol estable. El método incluye el uso de 1,2-dimetilimidazol, N-metilmorfolina y otras aminas terciarias impedidas tales como catalizadores de diisopropiletilamina. Estos catalizadores tienen el inconveniente de que no contienen grupos reactivos con isocianato y, por lo tanto, son emisores de la espuma de poliuretano final. Además, se demuestra que los catalizadores de amina reactivos tales como dimetilaminoetoxietanol y 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)]-N-metilamino]etanol dan como resultado una premezcla de poliol inestable en presencia de una hidrohalelefina.

El documento US 2011/152392 A describe espumas rígidas de poliuretano que se preparan a partir de MDI crudo, una mezcla de poliol, una mezcla de catalizador que contiene una amina terciaria, así como un agente de soplado que contiene agua y una hidrohalelefina.

El documento US 2011/152392 A1 describe espumas rígidas de poliuretano preparadas a partir de composición espumable que comprende agua/un agente de soplado hidrohalelefina, uno o más polioles, tensioactivos, un catalizador no amínico y comprende además un catalizador de amina, p. ej. triamina.

La solicitud de patente W.O. n° 2013116416A1 describe una composición espumable que comprende un catalizador de amina encapsulado y un agente de soplado de hidrohalelefina. El inconveniente es que el catalizador de amina está encapsulado en un polímero termoplástico sólido que se debe dispersar en la premezcla de poliol.

Sería deseable en la técnica un procedimiento, una composición de poliuretano, un producto de poliuretano, un procedimiento para producir una composición de catalizador y un catalizador que no tengan uno o más de los inconvenientes anteriores.

#### Breve resumen de la invención

- 5 Se describe un procedimiento que comprende proporcionar una premezcla que comprende al menos una tetraalquilguanidina y al menos una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato en la premezcla en donde la premezcla contiene al menos uno de los agentes de soplado hidrofluorocarbonos, hidroclorocarbono, hidrocloroolefina, hidrofluoroolefinas, hidrofluorocloroolefinas, fluoroolefina y cloroolefina, hidroclorofluorocarbonos.
- 10 Se describe una composición de poliuretano que comprende al menos un componente poliol, una composición de catalizador y al menos un componente isocianato. La composición de catalizador comprende al menos una tetraalquilguanidina y al menos una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato.
- Se describe un producto de poliuretano que comprende estar formado por tetraalquilguanidina y al menos una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato y un componente isocianato
- 15 Un aspecto de la invención se refiere a una composición de premezcla de poliol, según los requisitos de la reivindicación 1, que comprende al menos un agente de soplado halogenado, al menos un poliol, agua, al menos una tetraalquilguanidina y al menos una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato en la premezcla.
- Un aspecto de la invención se refiere a una composición de premezcla de poliol, según los requisitos de la reivindicación 1, en la que el agente de soplado halogenado contiene una hidrohaloolefina.
- 20 Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el agente de soplado de hidrohaloolefina comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde la amina con un grupo reactivo con isocianato comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)éter o combinaciones de los mismos.
- 25 Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que además comprende al menos un disolvente.
- Otro aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el disolvente comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en un glicol, agua y un poliol.
- En un aspecto de la invención, se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina.
- 30 Un aspecto adicional de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que comprende además un catalizador de amina sin un grupo reactivo con isocianato.
- Un aspecto adicional de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que comprenden además un catalizador metálico.
- 35 Otro aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que comprende además al menos un estabilizador de celda.
- Otro aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que comprende además al menos un agente de reticulación.
- Otro aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que comprende además al menos un agente de extensión de cadena.
- 40 Un aspecto adicional de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que comprende una composición de catalizador de 10 a 50% de tetrametilguanidina y de 10 a 90% de una amina con un grupo reactivo con isocianato.
- Un aspecto adicional de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el catalizador comprende de 0,1 a 10% de la composición de premezcla de poliol.
- 45 Un aspecto adicional de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el catalizador comprende de 0,5 a 5% de la composición de premezcla de poliol.
- Un aspecto de la invención se refiere a un método para hacer espuma, según los requisitos de la reivindicación 8, que comprende poner en contacto la composición de premezcla de cualquiera de los aspectos anteriores con al menos un isocianato.

Se describe una espuma obtenida por el método anterior o cualquiera de los aspectos anteriores.

Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde la composición de premezcla de poliol comprende al menos un agente de soplado halogenado, al menos un poliol, agua y un catalizador que comprende al menos 10% de tetraalquilguanidina y de 10 a 90% en peso de uno o más de un catalizador de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato.

Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde la composición de premezcla comprende además de 10 a 80% en peso de un catalizador de amina terciaria que no tiene un grupo reactivo con isocianato.

Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el catalizador de amina terciaria que no tiene un grupo reactivo con isocianato es 1,2-dimetilimidazol.

Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde la composición de premezcla comprende un catalizador que comprende cantidades iguales de tetrametilguanidina, dimetilaminoetoxietanol y una solución de 1,2-dimetilimidazol al 70% en peso en un glicol.

Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el catalizador comprende cantidades iguales de tetrametilguanidina y N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina.

Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde la composición de premezcla comprende además al menos un catalizador metálico.

Un aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el catalizador metálico comprende al menos un compuesto de organoestaño.

Otro aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en donde el catalizador metálico comprende un complejo de carboxilato de uno o más de potasio, bismuto o sodio.

Otro aspecto de la invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que además comprenden una sal de amonio cuaternario.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método, que está de acuerdo con los requisitos de la reivindicación 9, que usa cualquiera de los aspectos anteriores de la invención para mejorar la estabilidad de una premezcla que comprende al menos una hidrohalolefina y al menos un catalizador de amina usando una cantidad de al menos una tetraalquilguanidina que aumenta la estabilidad de la premezcla.

Un aspecto adicional de la invención se refiere a un método que usa cualquiera de los aspectos anteriores en un método en donde el catalizador de amina comprende al menos 10% en peso de tetrametilguanidina y 10% en peso de un catalizador de amina terciaria que tiene un grupo reactivo con isocianato.

Se describe el uso de tetraalquilguanidina para mejorar la estabilidad de una composición que comprende al menos una hidroolefina y al menos un catalizador de amina terciaria en cualquiera de los aspectos anteriores.

Otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada del aspecto o realización preferidos, considerados junto con los ejemplos adjuntos que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la invención. Estas características, así como los diversos aspectos descritos en este documento, se pueden usar solos o en combinación entre sí.

#### Descripción detallada de la invención

La materia objeto de la invención es una composición de premezcla de poliol que está de acuerdo con los requisitos de la reivindicación 1, así como un método para mejorar la estabilidad de una premezcla, que está de acuerdo con los requisitos de la reivindicación 9. Se proporciona un procedimiento de ejemplo, una composición de poliuretano, un producto de poliuretano, un procedimiento para fabricar espuma de poliuretano, un procedimiento para producir una composición de catalizador y un catalizador. Las realizaciones de la presente descripción mejoran la estabilidad de una premezcla minimizando la descomposición del agente de soplado que contiene halógeno, reduciendo la desactivación de los catalizadores por dicho procedimiento de descomposición a la vez que proporcionan suficiente actividad catalítica para así proporcionar velocidades de crecimiento de la espuma que son aceptables para uso práctico, así como para productos terminados con propiedades físicas óptimas. Por "estabilidad" se entiende que la premezcla que contiene todos los componentes de una composición espumable, excepto el isocianato, después de envejecer térmicamente en un horno ajustado a 50°C (en un recipiente sellado) durante 2 semanas, será suficientemente activa después del envejecimiento como para producir espuma. Esta desactivación se puede medir usando un equipo FOMAT estándar y la medición de los perfiles de velocidad de crecimiento de la espuma que consiste en el registro de la altura en función del tiempo, así como la velocidad de crecimiento de la espuma en función del tiempo durante el curso del proceso de polimerización. Una forma adecuada para medir la desactivación es mediante el control de los cambios en el tiempo, en segundos, para alcanzar el tiempo en el que la espuma ha subido

al 80% de la altura máxima alcanzada en diferentes periodos de tiempo durante el procedimiento de envejecimiento. Después, las mejoras en el rendimiento del catalizador se pueden medir registrando los cambios  $\Delta T = T_{\text{envejecido}} - T_{\text{inicial}}$ . Por ejemplo, una formulación que tarda 20 segundos en alcanzar el 80% de la altura máxima alcanzada cuando se prepara inicialmente, puede experimentar una reducción de la reactividad después del almacenamiento a 50°C durante dos semanas, y tardar entonces 30 segundos en alcanzar el 80% de la altura máxima alcanzada (medida mediante el equipo FOMAT). El  $\Delta T$  sería entonces de 10 segundos. Por lo tanto, cuando se comparan composiciones de catalizador, se desean cambios más pequeños en  $\Delta T$  debido a que estos cambios más pequeños están asociados con pérdidas de actividad más bajas durante el procedimiento de envejecimiento. Cambios más pequeños en  $\Delta T$  significa, por ejemplo, que una formulación de espuma de pulverización adecuada puede seguir produciendo espuma después del envejecimiento sin la necesidad de añadir catalizador reciente adicional a la premezcla para evitar el hundimiento, goteo o colapso de la mezcla reactiva durante la aplicación. Con el fin de tener una formulación de espuma estable, se prefiere tener un cambio  $\Delta T$  en la reactividad de menos de 7 segundos. Es más preferible tener un cambio  $\Delta T$  en la reactividad de menos de 5 segundos, menos de 4 segundos y en algunos casos, menos de 3 segundos.

Los catalizadores de la invención son útiles para la producción de cualquier espuma rígida aislante y son particularmente útiles para espuma aplicada por pulverización, aislamiento de aparatos, paneles de construcción aislantes y varios otros productos aislantes que contienen espuma de poliuretano rígida de celda cerrada. Esta invención incluye espumas que tienen un índice de isocianato entre 70 y 500, de 90 a 270 y típicamente de 100 a 150. Los catalizadores descritos en esta invención se podrían usar en combinación con cualquier agente de soplado que contenga halógeno para proporcionar una estabilidad del sistema mejorada, pero son particularmente útiles para mejorar la estabilidad de sistemas que contienen agentes de soplado de hidrohaleolefina, tales como al menos uno de HFCO-1234ze (trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno) y HFCO-1233zd (1-propeno, 1-cloro-3,3,3-trifluoro), entre otros HFO.

En una realización, la premezcla comprende el componente polioliol, al menos un componente de tensioactivo y al menos un componente de agente de soplado. El componente de polioles comprende uno o más polioles estándar, uno o más polioles de aceite natural, uno o más polioles de poliéster, uno o más polioles de Mannich o combinaciones de los mismos. Las bases de Mannich se obtienen por la reacción de condensación de: 1) compuesto carbonílico, 2) una amina primaria o secundaria y 3) compuesto orgánico con hidrógeno ácido enolizable tal como fenoles, cetonas pero más habitualmente fenol y fenoles sustituidos. Las bases de Mannich se pueden usar como iniciadores para reacciones de alcoxilación con óxido de etileno y óxido de propileno dando polioles poliéter que contienen amina llamados polioles de Mannich. La cantidad de tensioactivo puede estar en el intervalo de 0,10 pphp a 10 pphp, de 0,20 pphp a 8,0 pphp y, en algunos casos, de 0,5 pphp a 3,0 pphp. Los componentes de agente de soplado pueden estar en el intervalo de 1 pphp a 30 pphp, de 5 pphp a 20 pphp y en algunos casos de 8 pphp a 15 pphp. La premezcla se puede formar usando cualquier condición adecuada, tal como mezclar todos los componentes en un recipiente de reacción disponible en el mercado equipado con un agitador mecánico o simplemente mezclar todos los componentes de la premezcla en un tambor y mezclar mecánicamente los componentes dentro del tambor antes del sellado.

En una realización, el polioliol estándar se usa solo, incluye polioliol poliéter. En una realización, el polioliol estándar se usa en el intervalo de 0 pphp a 100 pphp, de 0 pphp a 80 pphp y en algunos casos de 20 pphp a 60 pphp. En una realización, el polioliol de aceite natural está en una cantidad mayor de 0 a 40 pphp, mayor de 0 a 20 pphp y en algunos casos mayor de 0 pphp a 10 pphp. En una realización, el polioliol estándar se usa solo y es un polioliol poliéster. En una realización, el polioliol poliéster se usa en una cantidad de 0 pphp a 100 pphp, de 10 pphp a 80 pphp y en algunos casos de 20 pphp a 60 pphp. En una realización, el polioliol de Mannich se usa en combinación con otro polioliol y en un intervalo de 0 pphp a 80 pphp, de 0 pphp a 50 pphp y en algunos casos de 0 pphp a 20 pphp.

En una realización, la premezcla comprende además al menos uno de agua, estabilizadores de celda, agentes de extensión de cadena, pigmentos, cargas, ácidos o diácidos orgánicos, retardantes de llama, catalizadores auxiliares de gelificación de uretano, catalizadores auxiliares de soplado de uretano, catalizadores de metales de transición o combinaciones de los mismos. Como se describe además a continuación, en algunas realizaciones, la premezcla incluye componentes adicionales que se combinan a través de cualquier procedimiento adecuado y usando equipo conocido en esta técnica, que incluye los descritos previamente y/o en cualquier parte adecuada del procedimiento.

Los estabilizadores de celda adecuados incluyen, pero no se limitan a tensioactivos de silicona, tensioactivos aniónicos o combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizador de celda es el tensioactivo de silicona, tal como polialquilxiloxano, dimetilpolisiloxano modificado con polioxialquilen-polioliol, dimetilpolisiloxano modificado con alquilenglicol o combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizador de celda es el tensioactivo aniónico, tal como una sal de un ácido graso, una sal de un éster de ácido sulfúrico, una sal de un éster de ácido fosfórico, una sal de un ácido sulfónico o una combinación de los mismos. En una realización, la premezcla incluye los estabilizadores de celda en una cantidad predeterminada adecuada. Los tensioactivos catiónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a sales de amonio cuaternario (dependientes del pH o cargadas permanentemente) tales como cloruro de cetiltrimetilamonio, cloruro de cetilpiridinio, amina de sebo polietoxilado, cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio y similares. Los tensioactivos de ion híbrido o anfóteros adecuados incluyen, pero no se limitan a sultaínas, aminoácidos, iminoácidos, betaínas y fosfatos. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen, pero no se limitan a alcoholes grasos, éteres alquílicos de polioxietilenglicol, éteres alquílicos de polioxipropilenglicol, glucósidos (tales

como decil, lauril y octil-glucósidos), alquilfenoléteres de polioxietilenglicol, ésteres alquílicos de glicol y similares. Las cantidades predeterminadas adecuadas incluyen, pero no se limitan a de 0,1 pphp a 20 pphp, de 0,1 pphp a 10 pphp, de 0,1 pphp a 5 pphp, o cualquier combinación o subcombinación adecuada de los mismos.

- 5 Los pigmentos adecuados incluyen, pero no se limitan a pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos o combinaciones de los mismos. Los pigmentos permiten colorear (por ejemplo, para igualar un grado de color), enmascarar (por ejemplo, para enmascarar el amarilleo) o combinaciones de los mismos. En una realización en la que el pigmento es un pigmento orgánico, el pigmento es un colorante azo/diazo, una ftalocianina, dioxazina, negro de humo o una combinación de los mismos. En una realización en la que el pigmento es un pigmento inorgánico, el pigmento es dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo o una combinación de los mismos. La cantidad de pigmento puede estar en el intervalo de 0 pphp a 10 pphp, de 0 pphp a 5 pphp y en algunos casos de 0,1 pphp a 3,0 pphp.

Las cargas adecuadas aumentan la densidad y las propiedades de soporte de carga de las espumas de poliuretano. En una realización, la carga es sulfato de bario, carbonato de calcio o una combinación de los mismos. La cantidad de carga puede estar en el intervalo de 0 pphp a 20 pphp, de 0 pphp a 10 pphp y en algunos casos de 1,0 pphp a 5,0 pphp.

- 15 Los retardantes de llama adecuados reducen la inflamabilidad de las espumas de poliuretano. En una realización, el retardante de llama es un éster de fosfato clorado, parafina clorada, un polvo de melamina o una combinación de los mismos. En una realización, la premezcla incluye retardantes de llama en cualquier cantidad adecuada. Cantidades adecuadas incluyen, pero no se limitan a de 0 pphp a 30 pphp, de 0 pphp a 20 pphp, de 0 pphp a 10 pphp, de 1 pphp a 20 pphp, de 1 pphp a 10 pphp, de 1 pphp a 5 pphp o cualquier combinación o subcombinación adecuada de los mismos.

- 20 En una realización, la composición producida es la composición de poliuretano. En esta realización, el procedimiento implica hacer reaccionar la premezcla, que tiene la tetraalquilguanidina y la amina terciaria que tiene un grupo reactivo con isocianato, con el isocianato para formar la composición de poliuretano. La formación de la composición de poliuretano incluye combinar un componente de isocianato con la premezcla. La combinación es durante una duración predeterminada (por ejemplo, 6 segundos), a una velocidad predeterminada de rotación de la pala (por ejemplo, 6.000 revoluciones por minuto), o una combinación de las mismas. Alternativamente, la formación de la composición de poliuretano incluye combinar un componente de isocianato con la premezcla usando un equipo de pulverización de espuma disponible en el mercado que consiste en poner en contacto todos los componentes a alta presión en un cabezal mezclador de una máquina de pulverización.

- 30 En una realización, el componente de isocianato se combina con la composición de premezcla en o con una relación estequiométrica. En una realización, la relación estequiométrica se basa en un índice de NCO. El índice de NCO es el número de equivalentes de isocianato, dividido entre el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100 (por ejemplo, basado en un índice de NCO que es  $[NCO/(OH+NH)]*100$ ). La composición de poliuretano incluye que el índice de NCO esté dentro de un intervalo predeterminado. En una realización, el intervalo predeterminado está entre 20 y 500. En una realización, donde la composición de poliuretano se usa para producir una aplicación de espuma por pulverización, el intervalo está entre 20 y 500. Para otras aplicaciones, el índice de NCO puede estar en el intervalo de 50 a 300, de 80 a 250 y de 90 a 150. En una realización, la composición de poliuretano se usa con un catalizador de trimerización para producir espumas de poliisocianurato que se usan en laminados de espuma e incluye una variedad adecuada para el uso.

- 40 El componente de isocianato incluye cualquier compuesto de isocianato orgánico adecuado. Los compuestos de isocianato orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a al menos uno de diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de fenileno (PDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de isoforona (IPDI), o combinaciones de los mismos. En una realización, el componente de isocianato incluye 2,4-TDI, 2,6-TDI o una combinación de los mismos. En una realización, el componente de isocianato incluye, en peso, 80% de 2,4-TDI y 20% o el resto de 2,6-TDI. En una realización, el componente de isocianato incluye MDI bruto, tal como una mezcla de 60% de 4,4'-MDI y/o una cantidad estequiométrica junto con otros poliisocianatos superiores isoméricos y análogos. Otros isocianatos adecuados se muestran y describen en la patente de EE.UU. n° 4.394.491.

- 50 En una realización, la premezcla incluye, en peso, al menos 20% de polioliol, entre 0,5% y 10% de tensioactivo, siendo entre 1% y 30% el componente de agente de soplado, siendo entre 0,25% y 15% la composición de catalizador, basándose la cantidad del componente de isocianato en el índice de NCO que es entre 20 y 500. En una realización adicional, el componente polioliol incluye polioliol poliéter, un polioliol de aceite natural y/o un polioliol poliéster. En una realización, el polioliol poliéter tiene un peso molecular promedio entre 500 y 20.000 y/o un índice de hidroxilo entre 400 y 10 y más preferiblemente un peso molecular medio entre 2000 y 5000 y/o un índice de hidroxilo entre 50 y 20.

- 55 En una realización, la premezcla incluye 100 pphp del componente polioliol (por ejemplo, 70 pphp es un polioliol poliéster y/o 30 pphp es un polioliol de Mannich), 2,0 pphp es el componente de tensioactivo, 1,5 pphp es agua, y teniendo el componente de isocianato un índice de NCO de 180. La premezcla también incluye la composición de catalizador de la invención. En una realización adicional, la premezcla incluye 30 pphp del retardante de llama (por ejemplo, tris-(2-cloropropil)fosfato), 20 pphp de agente de soplado, 1,0 pphp de catalizador metálico y de 0,10 pphp a 10 pphp de catalizador de trimerización.

El poliol base en la premezcla reacciona con el isocianato para producir la composición de espuma de poliuretano. En una realización, el poliol base es un poliol poliéter. Los polioles poliéter adecuados se muestran y describen en los documentos WO 03/016373 A1, WO 01/58976 A1, WO 04/060956 A1, WO 03/016372 A1 y WO 03/055930 A1. En una realización, los polioles poliéteres son polímeros de poli(óxido de alquileo), tales como poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y/o copolímeros con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos (por ejemplo, dioles y trioles). En una realización, los dioles y trioles usados son etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, otros polioles de bajo peso molecular adecuados o combinaciones de los mismos. En una realización, el poliol poliéter es o incluye resina de acetal terminada en polihidroxi, amina terminada en hidroxi, poliamina terminada en hidroxilo o una combinación de las mismas. En una realización, el poliol base es o incluye polioles basados en poli(carbonato de alquileo), polioles basados en fosfato o combinaciones de los mismos.

En una realización, el poliol base comprende un único poliol poliéter de alto peso molecular. En otra realización, el poliol base comprende una mezcla de polioles poliéteres de alto peso molecular, cada uno de los cuales tiene un peso molecular diferente o composición química diferente. En esta realización, el poliol base comprende materiales difuncionales y trifuncionales, tales como, pero no limitado a polietilenglicol, polipropilenglicol, trioles poliéteres basados en glicerol, trioles poliéteres basados en trimetilolpropano, otros compuestos o mezclas similares, o combinaciones de los mismos.

En una realización, el poliol modificado con poliurea se forma por la reacción de una diamina y un diisocianato en presencia del poliol de partida. En esta realización, el poliol modificado con poliurea incluye una dispersión de poliurea. En una realización, el poliol modificado con poliurea es o incluye polioles de poliadición de poliisocianatos (PIPA), por ejemplo, formados in situ a partir de una reacción del isocianato y una alcanolanina en el poliol de partida.

En una realización, el poliol base es o incluye un poliol de aceite natural. Generalmente, los polioles de aceites naturales son menos costosos y son de recursos renovables, por lo que proporcionan beneficios ambientales. Los polioles de aceites naturales incluyen triglicéridos de ácidos saturados y/o insaturados que tienen una longitud de cadena de carbonos entre 12 y 24. Los ácidos saturados son ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido estérico, ácido araquídico, ácido lignocérico o una combinación de los mismos. Los ácidos insaturados son monoinsaturados (por ejemplo, ácido palmitoleico, ácido oleico o una combinación de los mismos) y/o poliinsaturados (por ejemplo, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido araquidónico o una combinación de los mismos). Un poliol de aceite natural es el aceite de ricino, un triglicérido natural del ácido ricinoleico que se usa habitualmente para hacer espuma de poliuretano, aunque tiene ciertas limitaciones, tales como un bajo contenido de hidroxilo. Otros aceites naturales deben ser modificados químicamente para introducir suficiente contenido de hidroxilo para que sean útiles en la producción de polímeros de poliuretano. Hay dos sitios químicamente reactivos que se pueden considerar cuando se intenta modificar el aceite o grasa natural en un poliol útil: 1) los sitios insaturados (dobles enlaces); y 2) la funcionalidad éster. Los sitios insaturados presentes en el aceite o la grasa se pueden hidroxilar por epoxidación seguida de apertura del anillo o hidroformilación seguida de hidrogenación. Alternativamente, también se puede usar transesterificación para introducir grupos OH en aceites y grasas naturales. El procedimiento químico para la preparación de polioles naturales usando la ruta de epoxidación implica una mezcla de reacción que requiere aceite natural epoxidado, un catalizador ácido de apertura de anillo y un agente de apertura de anillo. Los aceites naturales epoxidados incluyen aceites de plantas epoxidados (aceites vegetales epoxidados) y grasas animales epoxidadas. Los aceites naturales epoxidados pueden estar total o parcialmente epoxidados y estos aceites incluyen aceite de soja, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de sésamo, aceite de palma, aceite de colza, aceite de tung, aceite de semilla de algodón, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de linaza y combinaciones de los mismos. Las grasas animales incluyen pescado, sebo y manteca de cerdo. Estos aceites naturales son triglicéridos de ácidos grasos que pueden estar saturados o insaturados con diferentes longitudes de cadena de C12 a C24. Estos ácidos pueden ser: 1) saturados: láurico, mirístico, palmítico, estérico, araquídico y lignocérico; 2) monoinsaturados: palmitoleico, oleico, 3) poliinsaturados: linoleico, linolénico, araquidónico. Se puede preparar aceite natural parcial o totalmente epoxidado cuando se hace reaccionar peroxiácido en condiciones de reacción adecuadas. En el documento WO 2006/116456 A1 se han descrito ejemplos de peroxiácidos usados en la epoxidación de aceites. Se puede usar la apertura de anillo de los aceites epoxidados con alcoholes, agua y otros compuestos que tienen uno o múltiples grupos nucleófilos. Dependiendo de las condiciones de reacción, también se puede producir oligomerización del aceite epoxidado. La apertura de anillo produce poliol de aceite natural que se puede usar para la fabricación de productos de poliuretano. En el procedimiento de hidroformilación/hidrogenación, el aceite se hidroformila en un reactor lleno con una mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono en presencia de un catalizador adecuado (típicamente cobalto o rodio) para formar un aldehído que se hidrogena en presencia de catalizador de cobalto o níquel para formar un poliol. Alternativamente, se puede producir poliol a partir de aceites y grasas naturales por transesterificación con una sustancia que contiene polihidroxilo adecuada usando una base o sal de metal alcalino o alcalinotérreo como catalizador de transesterificación. En el procedimiento de transesterificación se puede usar cualquier aceite natural o alternativamente cualquier aceite parcialmente hidrogenado. Los ejemplos de aceites incluyen, pero no se limitan a aceite de soja, maíz, semilla de algodón, cacahuete, ricino, girasol, canola, colza, cártamo, pescado, foca, palma, tung, oliva o cualquier mezcla. También se puede usar cualquier compuesto de hidroxilo multifuncional, tal como lactosa, maltosa, rafinosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, eritritol, manitol o cualquier combinación.

En una realización, el poliol de aceite natural usado como o en el poliol base es aceite de ricino. El aceite de ricino es un triglicérido natural de ácido ricinoleico que tiene un bajo contenido de hidroxilo.

En una realización, un aceite o grasa natural se modifica para formar el poliol de aceite natural. En esta realización, se hace reaccionar un aceite natural epoxidado con un catalizador ácido de apertura de anillo y un agente de apertura de anillo. El aceite natural epoxidado es un aceite de origen vegetal, tal como aceite vegetal epoxidado y/o grasa animal epoxidada. Los aceites naturales epoxidados adecuados que son aceites de origen vegetal incluyen, pero no se limitan a aceite de soja, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de oliva, aceite de canola, aceite de sésamo, aceite de palma, aceite de colza, aceite de tung, aceite de semilla de algodón, aceite de cártamo, aceite de cacahuete, aceite de linaza o una combinación de los mismos. Los aceites naturales epoxidados adecuados que son grasas animales epoxidadas son grasa de pescado, sebo, manteca de cerdo o una combinación de los mismos. Otros aceites naturales epoxidados adecuados se muestran y describen en el documento WO 06/116456 A1.

En una realización, el aceite natural o la grasa se modifica aumentando el contenido de hidroxilo por reacción química en sitios insaturados y/o en grupos funcionales éster. Por ejemplo, en una realización, los sitios insaturados se hidroxilan por epoxidación/apertura de anillo y/o hidroformilación/hidrogenación. En una realización, la apertura de anillo del aceite natural epoxidado es con alcohol, agua y otros compuestos que tienen uno o más grupos nucleofílicos. En una realización adicional, el aceite natural epoxidado también está oligomerizado. En una realización, la hidroformilación/hidrogenación del aceite natural epoxidado es en un reactor (no mostrado) cargado con una mezcla de hidrógeno/monóxido de carbono en presencia de un catalizador adecuado (por ejemplo, cobalto, rodio o combinaciones de los mismos) para formar un aldehído que se hidrogena en presencia de un catalizador de cobalto o un catalizador de níquel para formar un poliol.

En una realización, los grupos funcionales éster en los reaccionantes adecuados se modifican por transesterificación para introducir grupos hidroxilo. En esta realización, una sustancia que contiene polihidroxilo adecuada y un catalizador de transesterificación (por ejemplo, una base o sal de metal alcalino o alcalinotérreo) producen el poliol del aceite o grasa natural. La transesterificación incluye cualquier aceite natural o aceite parcialmente hidrogenado adecuado. Los aceites naturales adecuados incluyen, pero no se limitan a aceite de soja, maíz, semilla de algodón, cacahuete, ricino, girasol, canola, colza, cártamo, pescado, foca, palma, tung, oliva o combinaciones de los mismos. Los compuestos hidroxílicos multifuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a lactosa, maltosa, rafinosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, eritritol, manitol o combinaciones de los mismos.

En una realización, el componente poliol incluye polioles usados típicamente para fabricar espuma rígida de PIR/PUR (poliisocianurato y/o poliuretano). Dichos polioles incluyen, pero no se limitan a, polialquilen-éter y polioles poliésteres. En una realización, el polialquilen-éter incluye un polímero de poli(óxido de alquilen), tal como polímeros y copolímeros de poli(óxido de etileno) y poli(óxido de propileno) con grupos hidroxilo terminales derivados de compuestos polihídricos que incluyen dioles y trioles, por ejemplo, entre otros, etilenglicol, propilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, pentaeritritol, glicerol, diglicerol, trimetilolpropano, ciclohexanodiol, azúcares tales como sacarosa y como polioles de bajo peso molecular, o combinaciones de los mismos. En otra realización, el componente poliol incluye polioles poliésteres amina que se pueden preparar cuando una amina, tal como etilendiamina, dietilentriamina, tolilendiamina, difenilmetanodiamina, trietanolamina o similares, se hace reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno. En una realización dirigida a la formulación de espuma de pulverización, el componente poliol incluye polioles poliésteres, aumentando así la reactividad de la composición de poliuretano. En una realización, los polioles poliésteres se preparan por condensación de fenol con formaldehído en presencia de aminas que contienen hidroxilo tales como dietanolamina, etanolamina y similares.

En una realización, el componente poliol incluye un único poliol poliéster de alto peso molecular. Adicional o alternativamente, en una realización, se incluyen en el componente poliol mezclas de polioles poliésteres de alto peso molecular, tales como mezclas de diferentes materiales multifuncionales y/o diferente peso molecular o diferente composición química.

En una realización, el componente poliol incluye un poliol poliéster producido cuando se hace reaccionar un ácido dicarboxílico con un exceso de un diol, por ejemplo, ácido adípico, ácido ftálico, anhídrido ftálico con etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polipropilenglicol o butanodiol, o cuando una lactona se hace reaccionar con un exceso de un diol, tal como caprolactona con propilenglicol.

La cantidad total de poliol, que incluye mezclas de los mismos, puede estar en el intervalo de 10% a 80%, de 20% a 60% y de 30% a 50% en peso de la premezcla.

En una realización, la composición de poliuretano incluye mejor cinética de la espuma cuando la premezcla se envejece o se envejece por calor (p. ej., envejecida dejando reposar la premezcla durante un período de tiempo y vigilando la actividad periódicamente para así determinar la pérdida de actividad, por ejemplo midiendo el aumento del tiempo en segundos para alcanzar 80% de la altura de espuma máxima (T) o envejecida por calor colocando la premezcla en un horno calentado y acondicionado a 50°C durante un período de tiempo y midiendo periódicamente la pérdida de reactividad de la misma manera. Dichas propiedades incluyen, pero no se limitan a un cambio mínimo

en el tiempo para la velocidad máxima de crecimiento de espuma cuando se envejece la premezcla en un horno a 50°C (por ejemplo, un  $\Delta T$  de menos de 5 segundos después de 14 días de almacenamiento a 50°C es aceptable).

En una realización, la composición de catalizador comprende una mezcla de 10 a 50% en peso de tetrametilguanidina (p. ej., de 0,1 a 1,5 pphp), combinada con un catalizador de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato (p. ej., de 0,1 a 3,0 pphp). La relación en peso de la tetraalquilguanidina (p. ej., tetrametilguanidina) al catalizador de amina puede estar en el intervalo de 1 a 9, de 1 a 1 y en algunos casos de 1 a 2. Los catalizadores de amina adecuados con grupos reactivos con isocianato incluyen, pero no se limitan a N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina, N,N,N'-trimetilaminopropiletanolamina, N,N-dimetiletanolamina, N,N-dimetil-N',N'-2-hidroxi(propil)-1,3-propilenodiamina, dimetilaminopropilamina, (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, metilhidroxi-etil-piperazina, bis(N,N-dimetil-3-aminopropil)amina, N,N-dimetilaminopropilurea, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)urea, bis(dimetilamino)-2-propanol, N-(3-aminopropil)imidazol, N-(2-hidroxipropil)imidazol y N-(2-hidroxietil)imidazol, 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-N'-etanol, dimetilaminoetoxietanol, N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)-éter o combinaciones de los mismos.

En otra realización, la composición de catalizador comprende una mezcla de al menos 10% de una tetraalquilguanidina, al menos 10% de un catalizador de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato y al menos 10% de un catalizador de amina terciaria que no tiene guanidina o un grupo reactivo con isocianato (p. ej., 0,1 pphp). Los catalizadores de amina terciaria adecuados que no tienen grupos reactivos con isocianato comprenden al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en dimetilciclohexilamina, dicitlohexilmetilamina, pentametildietilentriamina, bis(3-dimetilaminopropil)-N,N-dimetilpropanodiamina, N-hexadecil-N,N-dimetil-amina, 1,2-dimetilimidazol, 1-metilimidazol, 2-metilimidazol, 2-isopropilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol y mezclas de los mismos.

La composición de catalizador puede comprender de 0,1 pphp a 10 pphp de la premezcla de poliol, preferiblemente la composición de catalizador comprende de 0,5 pphp a 6 pphp de la premezcla de poliol (p. ej., de 0,3 a 4% en peso de la premezcla).

En una realización, el componente catalizador de amina terciaria se usa junto con un catalizador de metal de transición. Por ejemplo, en una realización, el componente catalizador de amina terciaria se usa con un compuesto de organoestaño, sales de carboxilato de estaño (II), sales de carboxilato de bismuto (III) o combinaciones de los mismos. Los ejemplos de catalizadores metálicos tales como compuestos de organoestaño o carboxilatos de bismuto pueden comprender al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en dilaureato de dibutilestano, dilaureato de dimetilestano, diacetato de dimetilestano, diacetato de dibutilestano, dilaurilmercaptopuro de dimetilestano, dilaurilmercaptopuro de dibutilestano, diisooctilmaleato de dimetilestano, diisooctilmaleato de dibutilestano, bi(mercaptopuro de 2-tilhexilo), bi(mercaptopuro de 2-tilhexilo) de dibutilestano, octato estannoso, otros catalizadores de organoestaño adecuados o una combinación de los mismos. También se pueden incluir otros metales tales como, por ejemplo, bismuto (Bi). Las sales de carboxilato de bismuto adecuadas incluyen sales de ácido pentanoico, ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido neohexanoico, ácido octanoico, ácido neooctanoico, ácido heptanoico, ácido neoheptanoico, ácido nonanoico, ácido neononanoico, ácido decanoico, ácido neodecanoico, ácido undecanoico, ácido neoundecanoico, ácido dodecanoico, ácido neododecanoico y otros ácidos carboxílicos adecuados. También se pueden incluir otras sales de metales de transición de plomo (Pb), hierro (Fe), zinc (Zn) con ácido pentanoico, ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido octanoico, ácido neooctanoico, ácido neoheptanoico, ácido neodecanoico, ácido neoundecanoico, ácido neododecanoico y otros ácidos carboxílicos adecuados.

En una realización, el componente catalizador de amina terciaria se usa junto con un catalizador de trómero. Por ejemplo, en una realización, el componente catalizador de amina terciaria se usa con sales de carboxilato de potasio, sales de carboxilato de amonio o combinaciones de las mismas. Los ejemplos de catalizadores de trómeros incluyen octoato de potasio, carboxilatos de tetraalquilamonio y sales de pivalato, acetato u octoato de potasio o sodio.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar ciertas realizaciones de la invención y no limitan el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

**Ejemplo 1 (comparativo):** Evaluación de formulaciones que contienen catalizadores de amina convencionales en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación A

Las espumas se pueden preparar de acuerdo con los métodos conocidos en la técnica usando formulaciones de poliuretano típicas a las que se ha añadido un catalizador de uretano que comprende una o más alquilaminas terciarias. La cantidad de poliisocianato usada en las formulaciones de poliuretano de acuerdo con la invención no está limitada, pero típicamente estará dentro de los intervalos conocidos por los expertos en la técnica. Los intervalos de ejemplo se dan en las tablas, indicados por referencia al "índice de NCO" (índice de isocianato). Como se conoce en la técnica, el índice de NCO se define como el número de equivalentes de isocianato, dividido entre el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100. El índice de NCO está representado por la siguiente fórmula.

$$\text{índice de NCO} = [\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH})]\times 100$$

En algunas realizaciones de la invención, la composición de catalizador se puede combinar en un paquete con uno o más polioles poliésteres y, opcionalmente, con uno o más agentes de soplado y/u otros aditivos usados habitualmente en la formación de poliuretano. Se han citado previamente ejemplos de estos otros componentes opcionales y no afectan a la naturaleza básica de la invención. Dichas mezclas se pueden combinar posteriormente con un isocianato orgánico para formar espuma de poliuretano, de nuevo opcionalmente en presencia de otros aditivos conocidos en la técnica. Además de hacer espumas rígidas de pulverización, la invención también se puede usar para preparar otras espumas rígidas que se usan habitualmente para muchas aplicaciones industriales tales como aparatos, paneles laminados para construcción y aislamiento.

Tabla 1 - Formulación A de espuma rígida de pulverización

| Formulación A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | PPHP     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <sup>1</sup> Poliol poliéster                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 50       |
| <sup>2</sup> Poliol poliéter                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 50       |
| Retardante de llama (2-cloropropilfosfoéster)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 20       |
| <sup>3</sup> Dabco® PM300                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 3,00     |
| <sup>3</sup> Dabco® DC193                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0,64     |
| Catalizador                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Variable |
| Agua                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 3,0      |
| Agente de soplado                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 10       |
| <sup>1</sup> Un poliol poliéster estándar disponible en el mercado con un peso equivalente medio de 184; funcionalidad media de 2,2 y n° de OH de 305; <sup>2</sup> Un poliol de Mannich iniciado con nonilfenol estándar disponible en el mercado con un PM de aproximadamente 400, n° de OH de 470, funcionalidad media de 3,3; <sup>3</sup> DABCO®PM300 y DABCO®DC193 son tensioactivos de copolímero de silicona de dimetilpolisiloxano (polioxietilenglicol) disponibles en el mercado de Air Products & Chemicals. |          |

La Tabla 1 anterior muestra la Formulación A de espuma de pulverización rígida típica usada para evaluar diferentes catalizadores. Se añadieron aproximadamente 100 g de la premezcla anterior a un recipiente de plástico, se cerró y se acondicionó en un horno, en un recipiente sellado, a 50°C durante 7 o 14 días. Se dejó que las muestras alcanzaran el equilibrio a temperatura ambiente y después se mezclaron con la cantidad correspondiente de isocianato, típicamente 25 g de premezcla de polioliol y 25 g de isocianato, con agitación mecánica enérgica proporcionada por una paleta mezcladora mecánica a 3000 rpm. El crecimiento de la espuma se midió con un equipo de detección de sonar (modelo FOMAT no V3.5 y software estándar incluido con el equipo FOMAT) y se registró el tiempo de elección para cada caso. Los tiempos de elección se midieron en segundos y representan el tiempo que tarda cada masa de espuma en alcanzar 80% de la altura total. T1 se registra como el tiempo de elección para una premezcla que se ensambló y se espumó inmediatamente, y T2 es el tiempo de elección después de 7 días de acondicionamiento a 50°C, y T3 es el tiempo de elección después de 14 días de acondicionamiento a 50°C. El  $\Delta T$  es la disminución de reactividad o la diferencia entre T3 y T1. En estas condiciones, se desea un  $\Delta T$  de menos de 5 segundos para tener una estabilidad del sistema adecuada. Como se ilustra en la tabla siguiente, los catalizadores de amina estándar Polycat® 5 y Dabco® 33LX muestran una pérdida significativa de reactividad tras envejecimiento, como es evidente por el alto  $\Delta T$ .

| Catalizador                                                  | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|--------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| POLYCAT®-5<br>(pentametildietilentríamina)                   | 2,83                | 12            | 17            | 22            | 10                 |
| DABCO®-33LX (solución al 33% de trietilendiamina en MP-diol) | 2,83                | 33            | 49            | 48            | 15                 |

**Ejemplo 2 (comparativo):** Evaluación de formulaciones que contienen cualquier catalizador de tetrametilguanidina en ausencia de un segundo catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación A

En este ejemplo, la tetrametilguanidina se usa como catalizador de amina único en la Formulación A descrita en el ejemplo 1 y se encuentra que presenta poca estabilidad cuando se envejece a 50°C durante dos semanas, con un  $\Delta T$  de 9 segundos.

| Catalizador         | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|---------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| Tetrametilguanidina | 2,83                | 14            | 23            | 23            | 9                  |

**Ejemplo 3 (comparativo):** Evaluación de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato en ausencia de tetrametilguanidina en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación A

- 5 En este ejemplo, la N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina, dimetilaminoetoxietanol, N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina, o una combinación de estos catalizadores, se usaron como catalizador de amina único en la Formulación A descrita en el ejemplo 1 en ausencia de tetrametilguanidina y se encontró que presentaban poca estabilidad cuando se envejecían a 50°C durante dos semanas, con un  $\Delta T$  de >5 segundos.

| Catalizador                                                                                    | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina                                                       | 2,83                | 20            | 27            | 31            | 11                 |
| Dimetilaminoetoxietanol                                                                        | 2,83                | 21            | 26            | 29            | 8                  |
| N-[2-[2-(Dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina                                   | 2,83                | 20            | 24            | 29            | 9                  |
| Una mezcla de 25% de N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina y 75% de dimetilaminoetoxietanol | 2,83                | 21            | 26            | 29            | 8                  |

- 10 **Ejemplo 4 (referencia):** Evaluación de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato combinados con tetrametilguanidina en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación A

En este ejemplo, se usó N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina en combinación con tetrametilguanidina en la Formulación A descrita en el ejemplo 1 y se encontró inesperadamente que presentaba una estabilidad mejorada cuando se envejecía a 50°C durante dos semanas, con un  $\Delta T$  de <5 segundos.

| Catalizador                                                                                                    | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| Una mezcla de 70% de N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina y 30% de tetrametilguanidina | 2,83                | 21            | 23            | 25            | 4                  |

- 15 **Ejemplo 5 (referencia):** Evaluación de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato combinados con tetrametilguanidina en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación A

- 20 En este ejemplo, se usa N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina en combinación con tetrametilguanidina en la Formulación A descrita en el ejemplo 1 y puede presentar una estabilidad mejorada cuando se envejece a 50°C durante dos semanas, con un  $\Delta T$  de <5 segundos.

| Catalizador                                                                                 | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| Una mezcla de 50% de N, N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina y 50% de tetrametilguanidina | 2,83                | 20            | 23            | 24            | 4                  |

- 25 **Ejemplo 6 (referencia):** Evaluación de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato combinados con tetrametilguanidina en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación A

En este ejemplo, se usa dimetilaminoetoxietanol en combinación con [2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol] con tetrametilguanidina en la Formulación A descrita en el ejemplo 1 y puede presentar una estabilidad mejorada cuando se envejece a 50°C durante dos semanas, con un  $\Delta T$  de <5 segundos.

| Catalizador                                                                                                            | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| Una mezcla de 33% de dimetilaminoetoxietanol, 33% de tetrametilguanidina y 34% de [2,4,6-Tris(dimetilaminometil)fenol] | 2,83                | 22            | 24            | 26            | 4                  |

**Ejemplo 7 (referencia):** Evaluación de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato combinado con tetrametilguanidina y un tercer catalizador de amina terciaria en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación A

- 5 En este ejemplo, el dimetilaminoetoxietanol se usó en combinación con tetrametilguanidina y un tercer catalizador de amina 1,2-dimetilimidazol en la Formulación A descrita en el ejemplo 1 y se encontró inesperadamente que presentaba una estabilidad mejorada cuando se envejecía a 50°C durante dos semanas, con un  $\Delta T$  de <5 segundos.

| Catalizador                                                                                                                    | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| Una mezcla de 33% de dimetilaminoetoxietanol, 33% de tetrametilguanidina, 24% de 1,2-dimetilimidazol y 10% de dipropilenglicol | 2,83                | 18            | 22            | 21            | 3                  |

**Ejemplo 8 (comparativo):** Evaluación de formulaciones que contienen catalizadores de amina convencionales en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación B

- 10 La formulación B mostrada en la Tabla 2 es representativa de una formulación de espuma rígida de pulverización que contiene tanto un componente catalizador de amina como un componente catalizador metálico.

Tabla 2 - Formulación B de espuma rígida de pulverización

| Formulación B                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | PPHP     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| <sup>1</sup> Poliol poliéster                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 70       |
| <sup>2</sup> Poliol poliéter                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 30       |
| Retardante de llama (2-cloropropilfosfoéster)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 21       |
| <sup>3</sup> Dabco® PM300                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 3,00     |
| <sup>3</sup> Dabco® DC193                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 0,64     |
| Catalizador Amina                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Variable |
| Catalizador Metálico                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 0,35     |
| Agua                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 2,5      |
| Agente de soplado                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 10       |
| <sup>1</sup> Un poliol poliéster estándar disponible en el mercado con un peso equivalente medio de 184; funcionalidad media de 2,2 y n° de OH de 305; <sup>2</sup> Un poliol de Mannich iniciado con nonilfenol estándar disponible en el mercado con un PM de aproximadamente 400, n° de OH de 470, funcionalidad media de 3,3; <sup>3</sup> DABCO®PM300 y DABCO®DC193 son tensioactivos de copolímero de silicona de dimetilpolisiloxano (polioxietilenglicol) disponibles en el mercado de Air Products & Chemicals. |          |

- 15 Se añadieron aproximadamente 100 g de la premezcla anterior a un recipiente de plástico, se cerró y se acondicionó en un horno a 50°C durante 7 o 14 días. Se dejó que las muestras alcanzaran el equilibrio a temperatura ambiente y después se mezclaron con la cantidad correspondiente de isocianato, típicamente 25 g de premezcla de polioliol y 25 g de isocianato, con agitación mecánica enérgica proporcionada por una paleta mezcladora mecánica a aproximadamente 3000 rpm. El crecimiento de espuma se midió con un equipo de detección de sonar (modelo FOMAT no V3.5 y software estándar incluido con el equipo FOMAT) y se registró el tiempo de elección para cada caso. Los
- 20 tiempos de elección se midieron en segundos y representa el tiempo que tarda cada masa de espuma en alcanzar 80% de la altura total. T1 se registra como el tiempo de elección para una premezcla que se ensambló y se espumó inmediatamente, y T2 es el tiempo de elección después de 7 días de acondicionamiento a 50°C, y T3 es el tiempo de elección después de 14 días de acondicionamiento a 50°C. El  $\Delta T$  es la disminución de reactividad o la diferencia entre T3 y T1. En estas condiciones, se desea un  $\Delta T$  de menos de 5 segundos para tener una estabilidad del sistema adecuada. En este ejemplo, el catalizador de amina es una mezcla de 55% de trisdimetilaminopropilamina, 25% de N-hexadecil,N,N-dimetilamina y 20% de pentametil dietil triamina, y el catalizador metálico es diluarilmercapturo de dibutilestaño. Esta mezcla no es de la invención ya que no contiene un componente de tetraalquilguanidina, ni contiene una amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato. Como se ilustra en la siguiente tabla, esta combinación de catalizadores muestra una pérdida significativa de reactividad tras envejecimiento, como es evidente por el alto  $\Delta T$  de
- 30 30 segundos.

| Catalizador                                                                                                                      | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| Amina:<br>Una mezcla de 55% de trisdimetilaminopropilamina, 25% de N-hexadecil-N,N-dimetilamina y 20% de pentametildietiltriaina | 1,39                | 12            | 20            | 42            | 30                 |
| Metal:<br>Dilaurilmercaptopuro de dibutilestaño                                                                                  | 0,35                |               |               |               |                    |

La formulación B también se evaluó a una escala mayor por pulverización por máquina con el fin de obtener datos de correlación directa de la evaluación de reactividad FOMAT ( $\Delta T$  o aumento en el tiempo que tarda la espuma en alcanzar 80% de la altura máxima) y el rendimiento real de la formulación de espuma como se aplica típicamente en aplicaciones comerciales.

Para llevar a cabo las evaluaciones de pulverización por máquina, todos los componentes de la premezcla de polioli que se muestra en la Tabla 2 para la Formulación B se mezclaron entre sí en un cubo de metal de 19 litros (cinco galones) y se mezclaron durante varios minutos con un mezclador accionado por aire. Las evaluaciones de pulverización se llevaron a cabo usando el equipo Graco-HVR a 23°C y condiciones de humedad relativa de 40%. Todas las formulaciones se pulverizaron usando una pistola Graco equipada con una cámara de mezcla AR4242. Las temperaturas de la cámara y la manguera de la máquina se fijaron en 51,7°C (125°F) y la presión dinámica se mantuvo constante entre 84,4-105,5 kg/cm<sup>2</sup> (1200-1500 psig). Las formulaciones se pulverizaron en 3 pasadas de aproximadamente 2,54 cm (1 pulgada) de espesor cada una sobre un cuadrado de cartón de 61x61 cm<sup>2</sup> (2 x 2 pies<sup>2</sup>) atornillado sobre una estructura de palé de madera horizontal sobre el suelo. Las mediciones de reactividad se llevaron a cabo pulverizando una pequeña cantidad en una cubeta y usando un depresor de lengua de madera para medir el tiempo de crema, tiempo de gel de hilo y tiempo sin pegajosidad (según el procedimiento descrito a continuación) Las mediciones de reactividad en estos ensayos de pulverización se llevaron a cabo por triplicado y se registró la media de cada muestra. Las mediciones de reactividad inicial se llevaron a cabo el mismo día que se formuló conjuntamente la premezcla de polioli. Las mediciones de reactividad en las muestras envejecidas se prepararon sellando el cubo de 19 litros (5 galones) con la premezcla de polioli totalmente formulada y poniendo el cubo en un horno a 50°C durante 2 semanas. Después, se dejó que la premezcla de polioli volviera a temperatura ambiente antes de pulverizar.

El tiempo de crema es la cantidad de tiempo que tarda el líquido pulverizado en empezar a reaccionar y formar espuma sobre el sustrato, medido en segundos. El tiempo de crema de una formulación de espuma de pulverización es preferiblemente entre 0,2 y 3 segundos. Si el tiempo de crema es demasiado largo, la formulación no tendrá la viscosidad adecuada para permanecer en el sitio deseado y puede gotear o escurrir fuera o hacia abajo del sustrato. El tiempo de gel de hilo se mide como el tiempo que tarda (en segundos) el líquido pulverizado en reaccionar lo suficiente para que el líquido empiece a gelificar, y se pueda extraer un hilo de polímero de la masa que espuma tocándola con un depresor de lengua y tirando hacia fuera de la espuma. Es preferible que el tiempo de gel de hilo esté entre 4 y 15 segundos. Si el tiempo de gel de hilo es inferior a 4 segundos, la masa que espuma puede gelificar antes de que termine de subir, creando presión en la espuma. Si el tiempo de gel de hilo es superior a 15 segundos, la masa que espuma puede hundirse o caer sobre sí misma si la reacción de polimerización no ha progresado hasta el punto en que la espuma puede soportar su propio peso. El tiempo sin pegajosidad es el tiempo que tarda (en segundos) el líquido pulverizado en reaccionar hasta el punto en que la masa que espuma ya no se adhiere al depresor de lengua cuando se golpea ligeramente sobre la superficie de la espuma. El tiempo sin pegajosidad es preferiblemente entre 5 y 20 segundos.

Los resultados de la tabla siguiente ilustran la disminución significativa de la reactividad del sistema comparativo después del almacenamiento a 50°C durante dos semanas.

| Catalizador comparativo                                                                                                                                                                                      | Tiempo de crema inicial (segundos) | Tiempo de crema envejecido a 50°C 2 semanas (segundos) | Tiempo de gel de hilo inicial (segundos) | Tiempo de gel de hilo envejecido a 50°C 2 semanas (segundos) | Tiempo sin pegajosidad inicial (segundos) | Tiempo sin pegajosidad envejecido a 50°C 2 semanas (segundos) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Amina: total 1,39 PPHP<br>Una mezcla de 55% de trisdimetilaminopropilamina, 25% de N,N-dimetilcetilamina y 20% de pentametildietiltriaina<br>Metal: total 0,35 PPHP<br>Dilaurilmercaptopuro de dibutilestaño | 1,2                                | 3,6                                                    | 4,9                                      | 20,4                                                         | 7,5                                       | 30,6                                                          |

**Ejemplo 9 (referencia):** Evaluación de formulaciones que contienen tetrametilguanidina y un catalizador de amina con un grupo reactivo con isocianato en presencia de HFO como agente de soplado trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno en la Formulación B

5 En este ejemplo de la invención, el catalizador de amina es una mezcla de dimetilaminoetoxietanol (un catalizador de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato), tetrametilguanidina (una tetraalquilguanidina) y el catalizador de amina terciaria 1,2-dimetilimidazol. La composición de catalizador comprende además el diluyente dietilenglicol. También se usa un cocatalizador metálico en este ejemplo, y es una combinación de la sal pivalato de potasio y neodecanoato de bismuto.

10 El  $\Delta T$ , o el cambio en el tiempo que tardaba la espuma en alcanzar 80% de la altura máxima después de almacenamiento durante 2 semanas a 50°C, se muestra en la tabla siguiente. Esta combinación de catalizadores muestra una buena estabilidad de reactividad con un  $\Delta T$  de menos de 5 segundos.

| Catalizador comparativo                                                                                                                    | Nivel de uso (PPHP) | T1 (segundos) | T2 (segundos) | T3 (segundos) | $\Delta T$ (T3-T1) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------|---------------|---------------|--------------------|
| Amina:<br><br>Una mezcla de 33% de dimetilaminoetoxietanol, 33% de tetrametilguanidina, 24% de 1,2-dimetilimidazol y 10% de dietilenglicol | 2,64                | 17            | 19            | 21            | 4                  |
| Metal:<br><br>40% de pivalato de potasio, 14% de neodecanoato de bismuto y 21% de glicol                                                   | 0,35                |               |               |               |                    |

15 Esta composición de catalizador de la invención también se evaluó en la Formulación B por pulverización por máquina por el método descrito en el ejemplo 8. Se midieron el tiempo de crema, el tiempo de gel de hilo y el tiempo sin pegajosidad y se comparó la reactividad inicial con la del sistema almacenado a 50°C durante dos semanas. Los resultados mostrados en la siguiente tabla confirman que la composición de catalizador de la invención presenta una estabilidad superior a la del ejemplo comparativo 8.

# REIVINDICACIONES

1. Una composición de premezcla de poliol que comprende al menos un agente de soplado halogenado, al menos un poliol, agua y un catalizador que comprende al menos 10% en peso de tetraalquilguanidina y de 10 a 90% en peso de una o más de una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato,
- 5 en donde la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina, y  
en donde la amina con un grupo reactivo con isocianato comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)éter o combinaciones de los mismos,  
en donde el agente de soplado halogenado contiene una hidrohaloolefina.
- 10 2. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 1, en la que el agente de soplado de hidrohaloolefina comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
3. La composición de premezcla de poliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además al menos un catalizador metálico.
- 15 4. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 3, donde el catalizador metálico comprende al menos un compuesto de organoestaño.
5. La composición de premezcla de poliol de la reivindicación 3, donde el catalizador metálico comprende un complejo de carboxilato de uno o más de potasio, bismuto o sodio.
6. La composición de premezcla de poliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además una sal de amonio cuaternaria.
- 20 7. La composición de premezcla de poliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende al menos un estabilizador de celda.
8. Un método para hacer espuma que comprende poner en contacto la composición de premezcla de poliol de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes con al menos un isocianato.
- 25 9. Un método para mejorar la estabilidad de una premezcla que comprende al menos un agente de soplado halogenado, al menos un poliol, agua, y al menos un catalizador de amina, en donde el agente de soplado halogenado contiene al menos una hidrohaloolefina,  
usando una cantidad de al menos una tetraalquilguanidina que aumenta la estabilidad de la premezcla,  
en donde el catalizador de amina comprende al menos 10% en peso de tetrametilguanidina y de 10 a 90% en peso de un catalizador de amina terciaria que tiene un grupo reactivo con isocianato,
- 30 en donde la amina con un grupo reactivo con isocianato comprende al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste en 2-[N-(dimetilaminoetoxietil)-N-metilamino]etanol, N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetil)éter o combinaciones de los mismos.