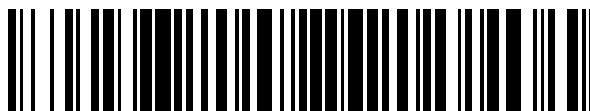


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 532**

51 Int. Cl.:

C08J 9/02	(2006.01)	C08G 101/00	(2006.01)
C08G 18/09	(2006.01)		
C08G 18/50	(2006.01)		
C08G 18/34	(2006.01)		
C08G 18/54	(2006.01)		
C08G 18/20	(2006.01)		
C08G 18/40	(2006.01)		
C08J 9/14	(2006.01)		
C08G 18/22	(2006.01)		
C08G 18/18	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2013 PCT/US2013/066541**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14066596**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2013 E 13789643 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2912080**

54 Título: **Catalizador de amina para mejorar la estabilidad de sistemas de poliuretano que tienen agentes de expansión 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:
03.11.2016

73 Titular/es:

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC. (100.0%)
7201 Hamilton Boulevard
Allentown, PA 18195-1501, US

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 588 532 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 expansión que contienen halógeno

REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES RELACIONADAS

La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de EE.UU. No. 61/717.690, presentada el 24 de octubre de 2012 y la solicitud No. 13/951.958 presentada el 26 de julio de 2013.

TÉCNICA ANTERIOR

El sector de la presente invención es la composición y la aplicación de catalizadores útiles para la producción de espuma de poliuretano aislante producida con agentes de expansión que contienen un halógeno.

Las composiciones de espuma de poliuretano se preparan habitualmente mediante la reacción de un isocianato y una premezcla que comprende componentes reactivos con el isocianato, tales como un poliol. Opcionalmente, la premezcla contiene también otros componentes tales como agua, retardantes de la llama, agentes de expansión, agentes surfactantes estabilizantes de la espuma y catalizadores para promover las reacciones del isocianato con el poliol para producir uretano, con agua para producir CO₂ y urea, y con un exceso de isocianato para producir isocianurato (trímero). Habitualmente, el agente de expansión en la premezcla es un líquido o un gas con un punto de ebullición suficientemente bajo como para vaporizarse mediante el calor liberado durante la reacción de polimerización. Entre los ejemplos de agentes de expansión útiles en la producción de espuma de poliuretano aislante se incluyen, sin que constituyan limitación, hidrofluorocarburos, hidrofluoroolefinas, hidrofluorocloroolefinas, hidroc fluorocarburos, formiatos e hidrocarburos. La selección y combinación adecuada de los componentes en la premezcla y el isocianato pueden ser útiles para la producción de espuma de poliuretano que se aplica por pulverización, por vertido y se utiliza en aplicaciones tales como frigoríficos, congeladores, calentadores de agua, paneles de aislamiento, puertas de garaje, puertas de entrada y otras aplicaciones diferentes en las que se desee aislamiento. Para algunas de estas aplicaciones, la premezcla se almacena durante un día hasta un año antes de reaccionar con el isocianato para generar la espuma de poliuretano. Esto es común en aplicaciones de espuma pulverizada, en las que los bidones de la premezcla y el isocianato se envían a ubicaciones de campo para la aplicación in situ. De este modo, 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 pueden participar o inducir también reacciones no deseadas con los agentes de expansión presentes en la premezcla, dando como resultado la reducción de la estabilidad en almacenamiento. Estas reacciones no deseadas son frecuentes en los agentes de expansión que contienen halógeno y son especialmente problemáticas en agentes de expansión que contienen halógeno que contienen carbonos con insaturaciones y olefinicos. Entre los catalizadores de amina comunes útiles para la producción de espuma de poliuretano se incluyen aminas terciarias, tales como N,N,N',N",N"-pentametildietilentriamina (disponible de Air Products como Policat®-5) o 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (disponible en solución de Air Products como Dabco®33LX) que es conocido que aceleran la reacción de uretano promoviendo la formación de polímeros de poliuretano. Sin embargo, es conocido también que las aminas terciarias reaccionan con compuestos orgánicos que contienen halógeno, lo que provoca la desactivación de los catalizadores de amina terciaria, dando como resultado una disminución neta de 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, dado que las olefinas sustituidas con halógeno son susceptibles al ataque nucleófilo por aminas terciarias. Esto da como resultado una desactivación rápida de los catalizadores de amina terciaria, volviendo a la premezcla no suficientemente activa para la reacción con el isocianato. La desactivación de la amina terciaria por la reacción con compuestos que contienen halógeno puede ocurrir también en compuestos que contienen halógeno alifáticos, a través de la formación de una sal de amonio cuaternario o por deshidrohalogenación, dando como resultado ambas vías la desactivación de la amina terciaria.

La solicitud de patente de EE.UU. No. 20120313035A1, da a conocer una composición espumable que comprende un agente de expansión de hidrohalelefina y un catalizador de amina que producen una premezcla de poliol estable. El procedimiento incluye la utilización de 1,2-dimetilimidazol, N-metilmorfolina y otras aminas terciarias impedidas estéricamente, tales como catalizadores de diisopropiletilamina. Estos catalizadores tienen el inconveniente de que no contienen grupos reactivos con isocianato y, de este modo, se emiten desde la espuma de poliuretano final. Además, se demuestra que los catalizadores de amina reactiva, 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 da a conocer espumas de poliuretano rígidas que se preparan a partir de MDI crudo, una mezcla de poliol que comprende un poliol de Mannich, una mezcla de catalizadores basada en aminas terciarias y un agente de expansión que contiene agua y una hidrohalelefina.

La solicitud de patente internacional No. 2013116416A1 da a conocer una composición espumable que comprende un catalizador de amina encapsulado y un agente de expansión de hidrohaloolefina. El inconveniente es que el catalizador de amina se encapsula en un polímero termoplástico sólido que debe ser dispersado en la premezcla de poliol.

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

CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

En una realización ejemplar, un procedimiento comprende proporcionar una premezcla que comprende, como mínimo, un tetraalquilguanidina y, como mínimo, una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato en la premezcla, en la que la premezcla contiene, como mínimo, uno de los agentes de expansión de hidrofluorocarburos, hidrocloreocarburo, hidrocloreolefina, hidrofluoroolefinas, hidrofluorocloreolefinas, fluoroolefina, cloroolefina y hidrocloreofluorocarburos.

En otra realización ejemplar, una composición de poliuretano comprende, como mínimo, un componente de poliol, una composición de catalizador y, como mínimo, un componente de isocianato. La composición de catalizador comprende, como mínimo, un tetraalquilguanidina y, como mínimo, una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato.

En otra realización ejemplar, un producto de poliuretano comprende estar formado por tetraalquilguanidina y, como mínimo, una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato y un componente de isocianato.

Un aspecto de la presente invención se refiere a una composición de premezcla de poliol que comprende en la premezcla, como mínimo, un agente de expansión que contiene halógeno, como mínimo, un poliol, agua, como mínimo, una tetraalquilguanidina y, como mínimo, una amina terciaria que contiene un grupo reactivo con isocianato.

Un aspecto de la presente invención se refiere a una composición de premezcla de poliol en la que el agente de expansión que contiene halógeno contiene una hidrohaloolefina.

Un aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en el que el agente de expansión de hidrohaloolefina comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.

Un aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en el que la amina con un grupo reactivo con isocianato comprende, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo que comprende 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-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, metil-hidroxi-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-hidroxi-etil)imidazol, 2-[N-(dimetilaminoetoxi-etil)-N-metilamino]etanol, N,N-dimetilaminoetil-N'-metil-N'-etanol, dimetilaminoetoxietanol, éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetilico) o combinaciones de los mismos.

Un aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores que comprende además, como mínimo, un disolvente.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en el que el disolvente comprende, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo que comprende un glicol, agua y un poliol.

Un aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, en el que la tetraalquilguanidina comprende tetrametilguanidina.

Un aspecto adicional de la presente 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 presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, que comprende además un catalizador metálico.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, que comprende además, como mínimo, un estabilizante de células.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, que comprende además, como mínimo, un agente de reticulación.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, que comprende además, como mínimo, un extendedor de cadena.

5 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, que comprende una composición de catalizador del 10 al 50% de tetrametilguanidina y del 10 al 90% de una amina con un grupo reactivo con isocianato.

10 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, en el que el catalizador comprende del 0,1 al 10% de la composición de premezcla de poliol.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores en el que el catalizador comprende del 0,5 al 5% de la composición de premezcla de poliol.

15 Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una espuma que comprende poner en contacto la composición de premezcla, según cualquiera de los aspectos anteriores con, como mínimo, un isocianato.

20 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a una espuma obtenida por el procedimiento anterior o cualquiera de los aspectos anteriores.

25 Un aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, en el que la composición de la premezcla de poliol comprende, como mínimo, un agente de expansión que contiene halógeno, como mínimo, un poliol, agua y un catalizador que comprende, como mínimo, el 10% de tetraalquilguanidina y del 10 al 90% en peso de uno o más catalizadores de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato.

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

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

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

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

Un aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, en el que la composición de premezcla comprende además, como mínimo, un catalizador metálico.

45 Un aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, en el que el catalizador metálico comprende, como mínimo, un compuesto de organoestaño.

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

50 Otro aspecto de la presente invención se refiere a cualquiera de los aspectos anteriores, que comprende además una sal de amonio cuaternario.

55 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento que utiliza cualquiera de los aspectos anteriores de la presente invención para mejorar la estabilidad de una premezcla que comprende, como mínimo, una hidrohaloolefina y, como mínimo, un catalizador de amina, mediante la utilización de una cantidad de, como mínimo, una tetraalquilguanidina que aumenta la estabilidad de la premezcla.

60 Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento que utiliza cualquiera de los aspectos anteriores en un procedimiento en el que el catalizador de amina comprende, como mínimo, el 10% en peso de tetrametilguanidina y el 10% en peso de un catalizador de amina terciaria que tiene un grupo reactivo con isocianato.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a la utilización de la tetraalquilguanidina para mejorar la estabilidad de una composición que comprende, como mínimo, una hidroolefina y, como mínimo, un catalizador de amina terciaria en cualquiera de los aspectos anteriores.

65

Otras características y ventajas de la presente invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción más detallada del aspecto o realización preferente, tomada conjuntamente con los ejemplos adjuntos que ilustran, a modo de ejemplo, los principios de la presente invención. Estas características, así como los diversos aspectos dados a conocer en el presente documento pueden utilizarse solos o en combinaciones entre sí.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Se da a conocer un procedimiento, una composición de poliuretano, un producto de poliuretano, un procedimiento para la fabricación de una espuma de poliuretano, un procedimiento de producción de una composición de catalizador y un catalizador ejemplares. Las realizaciones de la presente divulgación mejoran la estabilidad de una premezcla, reduciendo al mínimo la descomposición del agente de expansión que contiene halógeno, reduciendo la desactivación de los catalizadores por este proceso de descomposición a la vez que proporcionan suficiente actividad catalítica para proporcionar velocidades de crecimiento de espuma que son aceptables para la utilización práctica, así como 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 envejecerse térmicamente en un horno a 50°C (en un recipiente sellado) durante 2 semanas será suficientemente activa después del envejecimiento como para producir espuma. Durante el proceso de envejecimiento, se puede producir la descomposición de un agente de expansión de hidrofluoroolefina (HFO) haciendo con ello que la premezcla pierda su actividad. Esta desactivación se puede medir utilizando un equipo FOMAT estándar y la medición de los perfiles de velocidad de crecimiento de espuma que comprenden 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 conveniente para medir la desactivación es mediante el control de los cambios en el tiempo, en segundos, en alcanzar el tiempo en el que la espuma ha subido al 80% de la altura máxima alcanzada en diferentes periodos de tiempo durante el proceso de envejecimiento. A continuación, las mejoras en el rendimiento del catalizador se pueden medir mediante el registro de 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 posteriormente 30 segundos en alcanzar el 80% de la altura máxima alcanzada (medida mediante el equipo FOMAT). Por consiguiente, el ΔT sería de 10 segundos. De este modo, cuando se comparan composiciones de catalizador, se desean cambios más pequeños en ΔT debido a que estos cambios más pequeños están asociados con pérdidas de actividad más bajas durante el proceso de envejecimiento. Cambios menores en ΔT significan, por ejemplo, que una formulación de espuma de pulverización adecuada se puede seguir produciendo espuma después del envejecimiento sin la necesidad de añadir catalizador fresco adicional a la premezcla para evitar el descuelgue, el goteo o el colapso de la mezcla reactiva durante la aplicación. Con el fin de tener una formulación de espuma estable, es preferente tener un cambio en la reactividad ΔT de menos de 7 segundos. Es más preferente tener un cambio en la reactividad ΔT de menos de 5 segundos, menos de 4 segundos y en algunos casos, menos de 3 segundos.

Los catalizadores de la presente invención son útiles para la producción de cualquier espuma rígida de aislamiento, y son particularmente útiles para espuma de aplicación mediante pulverización, dispositivos de aislamiento, paneles de construcción aislantes y diversos otros productos de aislamiento que contienen espuma de poliuretano rígida de células cerradas. La presente invención incluye las espumas que tienen un índice de isocianato de entre 70 y 500, de 90 a 270 y habitualmente de 100 a 150. Los catalizadores dados a conocer en la presente invención se podrían utilizar en combinación con cualquier agente de expansión que contiene halógeno para proporcionar una mejor estabilidad del sistema, pero son particularmente útiles para mejorar la estabilidad de los sistemas que contienen agentes de expansión de hidrohaleofina, tales como, como mínimo, uno de HFCO-1234ze (trans-1,3,3,3-tetrafluoroprop-1-eno) y HFCO-1233zd (1-cloro-3,3,3-trifluoro-1-propeno), entre otros HFO.

En una realización, la premezcla comprende el componente de polioli, como mínimo, un componente surfactante y, como mínimo, un componente agente de expansión. 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 mediante la reacción de condensación de: 1) un compuesto carbonílico, 2) una amina primaria o secundaria y 3) compuesto orgánico con un hidrógeno ácido enolizable, tal como fenoles, cetonas, pero de forma más habitual fenol y fenoles sustituidos. Las bases de Mannich se pueden utilizar como iniciadores para las reacciones de alcoxilación con óxido de etileno y óxido de propileno dando polioles de poliéter que contienen amina, denominados polioles de Mannich. La cantidad de surfactante puede variar de 0,10 ppcp (partes por cien partes, del inglés *pphp* "parts per hundred parts") a 10 ppcp, de 0,20 ppcp a 8,0 ppcp y en algunos casos de 0,5 ppcp a 3,0 ppcp. Los componentes del agente de expansión pueden variar de 1 ppcp a 30 ppcp, de 5 ppcp a 20 ppcp y en algunos casos de 8 ppcp a 15 ppcp. La premezcla se puede formar mediante la utilización de condiciones adecuadas, tales como la mezcla de todos los componentes en un recipiente de reacción disponible en el mercado equipado con un agitador mecánico o simplemente mezclando todos los componentes de la premezcla en un bidón y mezclando mecánicamente los componentes en el interior del bidón antes de sellarlo.

En una realización, el polioli estándar se utiliza solo e incluye polioli de poliéter. En una realización, el polioli estándar se utiliza en el intervalo de 0 ppcp a 100 ppcp, de 0 ppcp a 80 ppcp y en algunos casos de 20 ppcp a 60 ppcp. En

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

En una realización, la premezcla comprende además, como mínimo, uno de agua, estabilizantes de células, extendedores de cadena, pigmentos, cargas, ácidos o diácidos orgánicos, retardantes de la llama, catalizadores auxiliares de gelificación de uretano, catalizadores auxiliares de expansión de uretano, catalizadores de metales de transición, o combinaciones de los mismos. Tal como se describe más adelante, en algunas realizaciones, la premezcla incluye componentes adicionales que se combinan mediante cualquier procedimiento adecuado y utilizando un equipo conocido en esta técnica, incluyendo los descritos anteriormente y/o en cualquier parte adecuada del procedimiento.

Entre los estabilizantes de células adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, surfactantes de silicona, surfactantes aniónicos o combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizante de células es un surfactante de silicona, tal como polialquilsiloxano, dimetilpolisiloxano modificado con polioxialquilenpoliol, dimetilpolisiloxano modificado con alquilenglicol, o combinaciones de los mismos. En una realización, el estabilizante de células es un surfactante 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 estabilizantes de células en una cantidad predeterminada adecuada. Entre los surfactantes catiónicos adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, sales de amonio cuaternario (dependientes del pH o cargadas de forma permanente), tales como cloruro de cetil trimetilamonio, cloruro de cetil piridinio, amina de sebo polietoxilada, cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio y similares. Entre los surfactantes zwitteriónicos o anfóteros adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, sultainas, aminoácidos, iminoácidos, betainas y fosfatos. Entre los surfactantes no iónicos adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, alcoholes grasos, alquiléteres de polioxietilenglicol, alquiléteres de polioxipropilenglicol, glucósidos (tales como glucósidos de decilo, laurilo y octilo), éteres alquilfenólicos de polioxietilenglicol, ésteres de alquilglicol y similares. Entre las cantidades predeterminadas adecuadas se incluyen, sin que constituyan limitación, de 0,1 a ppcp 20 ppcp, de 0,1 ppcp a 10 ppcp, de 0,1 ppcp a 5 ppcp o cualquier combinación o subcombinación adecuada de los mismos.

Entre los pigmentos adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, pigmentos orgánicos, pigmentos inorgánicos o combinaciones de los mismos. Los pigmentos permiten colorear (por ejemplo, para que coincida con un grado de color), ocultar (por ejemplo, para ocultar el amarilleamiento), o combinaciones de los dos efectos. En una realización en la que el pigmento es un pigmento orgánico, el pigmento es un colorante azo/diazo, 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 variar de 0 ppcp a 10 ppcp, de 0 ppcp a 5 ppcp y en algunos casos de 0,1 ppcp a 3,0 ppcp.

Las cargas adecuadas aumentan las propiedades de densidad y de soporte de cargas 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 variar de 0 ppcp a 20 ppcp, de 0 ppcp a 10 ppcp y en algunos casos de 1,0, ppcp a 5,0 ppcp.

Los retardantes de la llama adecuados reducen la inflamabilidad de las espumas de poliuretano. En una realización, el retardante de la llama es un éster de fosfato clorado, una parafina clorada, polvo de melamina o una combinación de los mismos. En una realización, la premezcla incluye los retardantes de la llama en cualquier cantidad adecuada. Entre las cantidades adecuadas se incluyen, sin que constituyan limitación, de 0 ppcp a 30 ppcp, de 0 ppcp a 20 ppcp, de 0 ppcp a 10 ppcp, de 1 ppcp a 20 ppcp, de 1 ppcp a 10 ppcp, de 1 ppcp a 5 ppcp o cualquier combinación o subcombinación adecuada de las mismas.

En una realización, la composición producida es la composición de poliuretano. En esta realización, el procedimiento implica la reacción de 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 se realiza con una duración predeterminada (por ejemplo, aproximadamente 6 segundos), a una velocidad de rotación de cuchilla predeterminada (por ejemplo, aproximadamente 6000 revoluciones por minuto), o una combinación de estos procesos. Como alternativa, la formación de la composición de poliuretano incluye combinar un componente de isocianato con la premezcla utilizando un equipo de pulverización de espuma disponible en el mercado, que comprende poner en contacto todos los componentes a alta presión en un cabezal de mezcla de una máquina de pulverización.

En una realización, el componente de isocianato se combina con la composición de premezcla a la relación estequiométrica o aproximadamente a la misma. En una realización, la relación estequiométrica está basada en un

- índice de NCO. El índice de NCO es el número de equivalentes de isocianato, dividido por el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100 (por ejemplo, basándose en un índice de NCO que es $[\text{NCO} / (\text{OH} + \text{NH})] * 100$). La composición de poliuretano incluye un índice de NCO que está dentro de un intervalo predeterminado. En una realización, el intervalo predeterminado está entre 20 y 500. En una realización, en la que la composición de poliuretano se utiliza para la producción de una aplicación de espuma en aerosol, el intervalo está entre 20 y 500. Para otras aplicaciones, el índice NCO puede variar de 50 a 300, de 80 a 250 y de 90 a 150. En una realización, la composición de poliuretano se utiliza con un catalizador de trimerización para producir espumas de poliisocianurato que se utilizan en laminados de espuma e incluye un intervalo adecuado para su utilización.
- El componente de isocianato incluye cualquier compuesto de isocianato orgánico adecuado. Entre los compuestos de isocianato orgánicos adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, como mínimo, uno de diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de fenileno (PDI), diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), isoforona diisocianato (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, el 80% de 2,4-TDI y el 20% o el resto de 2,6-TDI. En una realización, el componente de isocianato incluye MDI crudo, tal como una mezcla del 60% de 4,4'-MDI y/o una cantidad estequiométrica junto con otros poliisocianatos isoméricos y análogos superiores. Otros isocianatos adecuados se muestran y se describen en la patente de EE.UU. No. 4.394.491.
- En una realización, la premezcla incluye, en peso, como mínimo, el 20% de poliol, entre el 0,5% y el 10% de surfactante, siendo entre el 1% y el 30% el componente agente de expansión, siendo entre el 0,25% y el 15% la composición de catalizador, estando la cantidad del componente de isocianato basada en el índice de NCO para estar entre 20 y 500. En una realización adicional, el componente de poliol incluye poliol de poliéter, poliol de aceite natural y/o un poliol de poliéster. En una realización, el poliol de poliéter tiene un peso molecular promedio entre 500 y 20.000 y/o un índice de hidroxilo de entre 400 y 10 y, más preferentemente, un peso molecular promedio entre 2000 y 5000 y/o un índice de hidroxilo de entre 50 y 20.
- En una realización, la premezcla incluye 100 ppcp del componente de poliol (por ejemplo, siendo 70 ppcp un poliol de poliéster y/o 30 ppcp un poliol de Mannich), siendo 2,0 ppcp el componente surfactante, siendo 1,5 ppcp agua, y el componente isocianato con un índice de NCO de 180. La premezcla incluye también la composición de catalizador de la presente invención. En una realización adicional, la premezcla incluye 30 ppcp de retardante de la llama (por ejemplo, tris-(2-cloropropil)fosfato), 20 ppcp de agente de expansión, 1,0 ppcp de catalizador metálico y de 0,10 ppcp a 10 ppcp de catalizador de trimerización.
- El poliol de base en la premezcla reacciona con el isocianato para producir la composición de espuma de poliuretano. En una realización, el poliol de base es un poliol de poliéter. Los polioles de poliéteres adecuados se muestran y se 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 de 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 utilizados 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 de poliéter es, o incluye, una resina de acetil de extremos polihidroxilo, una amina de extremos hidroxilo, una poliamina de extremos hidroxilo o una combinación de los mismos. En una realización, el poliol es, o incluye, polioles a base de carbonato de polialquileo, polioles a base de fosfato o combinaciones de los mismos.
- En una realización, el poliol de base comprende un único poliol de poliéter de peso molecular elevado. En otra realización, el poliol de base comprende una mezcla de polioles de poliéter de peso molecular elevado, teniendo cada uno un peso molecular diferente o una composición química diferente. En esta realización, el poliol de base comprende materiales difuncionales y trifuncionales, tales como, sin que constituyan limitación, polietilenglicol, polipropilenglicol, trioles de poliéter basados en glicerol, trioles de poliéter 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 poliisocianato (PAPI), por ejemplo, formados in situ a partir de una reacción del isocianato y una alcanolamina en el poliol de partida.
- En una realización, el poliol de base es, o incluye, un poliol de aceite natural. En general, los polioles de aceites naturales son menos costosos y proceden de recursos renovables, proporcionando de este modo beneficios medioambientales. Entre los polioles de aceites naturales se incluyen triglicéridos de ácidos saturados y/o insaturados que tienen una longitud de cadena de carbonos de entre 12 y 24. Los ácidos saturados son ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, 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 utiliza de forma habitual para producir espuma de poliuretano, a pesar de que tiene ciertas limitaciones tales como un bajo contenido de hidroxilo. Otros aceites naturales necesitan 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 pueden ser considerados cuando se trata de convertir grasa o aceite natural en un poliol útil: 1) los sitios insaturados (dobles enlaces) y 2) la funcionalidad éster. Los sitios insaturados presentes en el aceite o grasa pueden ser hidroxilados a través de epoxidación seguida de apertura del anillo o de hidroformilación seguida de hidrogenación. Como alternativa, se puede utilizar también la transesterificación para introducir grupos OH en el aceite natural y la grasa. El proceso químico para la preparación de polioles naturales utilizando la ruta de epoxidación comprende una mezcla de reacción que requiere aceite natural epoxidado, un catalizador ácido de apertura del anillo y un reactivo de apertura del anillo. Entre los aceites naturales epoxidados se incluyen aceites de origen vegetal epoxidados (aceites vegetales epoxidados) y grasas animales epoxidadas. Los aceites naturales epoxidados pueden ser epoxidados total o parcialmente 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. Entre las grasas animales se incluyen de pescado, sebo y manteca de cerdo. Estos aceites naturales son triglicéridos de ácidos grasos que pueden ser saturados o insaturados con diversas longitudes de cadena de C12 a C24. Estos ácidos pueden ser: 1) saturados: láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico y lignocérico; 2) monoinsaturados: palmitoleico, oleico, 3) poliinsaturados: linoleico, linolénico, araquidónico. El aceite natural parcial o totalmente epoxidado se puede preparar al reaccionar peroxiácido en condiciones de reacción adecuadas. Ejemplos de peroxiácidos utilizados en la epoxidación de aceites se han descrito en el documento WO 2006/116456 A1. Para la apertura del anillo de los aceites epoxidados, se pueden utilizar alcoholes, agua y otros compuestos que tienen uno o múltiples grupos nucleófilos. Dependiendo de las condiciones, también puede tener lugar la reacción de oligomerización del aceite epoxidado. La apertura del anillo produce poliol de aceite natural que se puede utilizar 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 (habitualmente de cobalto o rodio) para formar un aldehído, que se hidrogena en presencia de un catalizador de cobalto o níquel para formar un poliol. Como alternativa, se pueden producir polioles de aceite natural y grasas mediante transesterificación con una sustancia que contiene un polihidroxilo adecuado utilizando una base o sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo como catalizador de transesterificación. Se puede utilizar cualquier aceite natural o, como alternativa, cualquier aceite parcialmente hidrogenado en el procedimiento de transesterificación. Entre los ejemplos de aceites se incluyen, sin que constituyan limitación soja, maíz, semilla de algodón, cacahuete, ricino, girasol, canola, colza, cártamo, pescado, foca, palma, tung, oliva o cualquier mezcla. Se puede utilizar también 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 utilizado como el poliol de base o en el mismo es el aceite de ricino. El aceite de ricino es un triglicérido natural del ácido ricinoleico con un contenido de hidroxilo bajo.

En una realización, un aceite o grasa natural se modifica para formar el poliol de aceite natural. En esta realización, un aceite natural epoxidado se hace reaccionar con un catalizador ácido de apertura del anillo y un reactivo de apertura del anillo. El aceite natural epoxidado es un aceite de origen vegetal, tal como aceite vegetal epoxidado y/o grasa animal epoxidada. Entre los aceites naturales epoxidados adecuados que son aceites de basados en plantas incluyen, sin que constituyan limitación, 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. Aceites naturales epoxidados adecuados que son grasa animal epoxidada son grasa de pescado, sebo, manteca de cerdo o una combinación de los mismos. Otros aceites naturales epoxidados adecuados se muestran y se describen en el documento WO 06/116456A1.

En una realización, el aceite o la grasa natural se modifica aumentando el contenido de hidroxilo mediante reacción química en los sitios insaturados y/o en los grupos funcionales éster. Por ejemplo, en una realización, los sitios insaturados se hidroxilan mediante epoxidación/apertura del anillo y/o hidroformilación/hidrogenación. En una realización, la apertura del anillo del aceite natural epoxidado se realiza con alcohol, agua, y otros compuestos que tienen uno o más grupos nucleófilos. En una realización adicional, el aceite natural epoxidado también se oligomeriza. En una realización, la hidroformilación/hidrogenación del aceite natural epoxidado se realiza en un reactor (no mostrado) lleno de 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 reactivos adecuados se modifican mediante transesterificación para introducir grupos hidroxilo. En esta realización, una sustancia que contiene el polihidroxilo adecuado y un catalizador de transesterificación (por ejemplo, una base o sal de metal alcalino o metal alcalinotérreo) producen el poliol de aceite o grasa natural. La transesterificación incluye cualquier aceite natural adecuado o aceite parcialmente hidrogenado. Entre los aceites naturales adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, soja, maíz, semilla de algodón, ricino, girasol, canola, colza, cártamo, pescado, foca, palma, tung, oliva o

sus combinaciones. Los compuestos hidroxilo multifuncionales adecuados incluyen, sin que constituyan limitación, lactosa, maltosa, rafinosa, sacarosa, sorbitol, xilitol, eritritol, manitol o combinaciones de los mismos.

En una realización, el componente de polioliol incluye polioles utilizados habitualmente para producir espuma rígida de PIR/PUR (poliisocianurato y/o poliuretano). Estos polioles incluyen, sin que constituyan limitación, polioles de polialquilenéter y polioles de poliéster. En una realización, el polialquilenéter 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, incluyendo 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 polioles de bajo peso molecular similares o combinaciones de los mismos. En otra realización, el componente de polioliol incluye polioles de poliéteramina que se pueden preparar cuando una amina, tal como etilendiamina, dietilentriamina, tolulendiamina, difenilmetanodiamina, trietanolamina, o similares, se hace reaccionar con óxido de etileno u óxido de propileno. En una realización dirigida hacia una formulación de espuma de pulverización, el componente de polioliol incluye polioles de poliéter, lo que aumenta la reactividad de la composición de poliuretano. En una realización, los polioles de poliéter 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 de polioliol incluye un único polioliol de poliéter de peso molecular elevado. De forma adicional o alternativa, en una realización se incluyen en el componente de polioliol mezclas de polioles de poliéter de peso molecular elevado, tales como mezclas de diferentes materiales multifuncionales y/o de diferente peso molecular o diferente composición química.

En una realización, el componente de polioliol incluye un polioliol de poliéster que se produce cuando un ácido dicarboxílico se hace reaccionar 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 polioliol, que incluye mezclas de los mismos, puede variar del 10% al 80%, del 20% al 60% y del 30% al 50% en peso de la premezcla.

En una realización, la composición de poliuretano incluye una mejora de la cinética de espuma cuando la premezcla se envejece al ambiente o con calor (por ejemplo, se envejece permitiendo que la premezcla permanezca durante un período de tiempo y se controla la actividad periódicamente, para determinar la pérdida de actividad, por ejemplo, midiendo el aumento del tiempo, en segundos, en alcanzar el 80% de la altura máxima de la espuma (T) o se envejece con calor colocando la premezcla en un horno calentado y acondicionado a 50°C durante un período de tiempo y midiendo periódicamente la pérdida de la reactividad de la misma manera. Estas propiedades incluyen, sin que constituyan limitación, un cambio mínimo en el tiempo para obtener la máxima velocidad de crecimiento de la espuma cuando se envejece la premezcla en un horno a 50°C (por ejemplo, es aceptable un ΔT de menos de 5 segundos después de 14 días de almacenamiento a 50°C).

En una realización, la composición de catalizador comprende una mezcla del 10 al 50% en peso de tetrametilguanidina (por ejemplo, de 0,1 a 1,5 ppcp), combinada con un catalizador de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato (por ejemplo, de 0,1 a 3,0 ppcp). La relación en peso de la tetraalquilguanidina (por ejemplo, tetrametilguanidina) respecto a catalizador de amina puede variar de 1 a 9, de 1 a 1 y en algunos casos de 1 a 2. Entre los catalizadores de amina con grupos reactivos con isocianato adecuados se incluyen, sin que constituyan limitación, 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-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, metil-hidroxi-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, éter N,N,N'-bis-trimetil-N'-3-aminopropil(aminoetilico) o combinaciones de los mismos.

En otra realización, la composición de catalizador comprende una mezcla de, como mínimo, el 10% de una tetraalquilguanidina, como mínimo, el 10% de un catalizador de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato, y, como mínimo, el 10% de un catalizador de amina terciaria que no tiene ni una guanidina ni un grupo reactivo con isocianato (por ejemplo, 0,1 ppcp). Los catalizadores de amina terciaria adecuados que no tienen grupos reactivos con isocianato comprenden, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo que comprende dimetilciclohexilamina, diciclohexilmetilamina, pentametildietilentriamina, bis(3-dimetilaminopropil)-N,N-dimetilpropandiamina, N-hexadecil-N,N-dimetilamina, 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 ppcp a 10 ppcp de la premezcla de polioliol, preferentemente la composición de catalizador comprende de 0,5 ppcp a 6 ppcp de la premezcla de polioliol (por ejemplo, del 0,3 al 4% en peso de la premezcla).

En una realización, el componente de catalizador de amina terciaria se utiliza en conjunción con un catalizador de metal de transición. Por ejemplo, en una realización, el componente de catalizador de amina terciaria se utiliza con un compuesto orgánico de estaño, sales de carboxilato de estaño (II), sales de carboxilato de bismuto (III) o combinaciones de los mismos. Ejemplos de catalizadores metálicos tales como compuestos orgánicos de estaño o carboxilatos de bismuto pueden comprender, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo que comprende dilaurato de dibutilestaño, dilaurato de dimetilestaño, diacetato de dimetilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurilmercaptopuro de dimetilestaño, dilaurilmercaptopuro de dibutilestaño, diisooctilmaleato de dimetilestaño, diisooctilmaleato de dibutilestaño, bi(2-tilhexilmercaptopuroacetato) de dimetilestaño, bi(2-tilhexilmercaptopuroacetato) de dibutilestaño, octoato estannoso, otros catalizadores de organoestaño adecuados o una combinación de los mismos. Otros metales también se pueden incluir, tales como, por ejemplo, bismuto (Bi). Entre las sales de carboxilato de bismuto adecuados se incluyen sales de ácido pentanoico, ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido neoheptanoico, ácido octanoico, ácido neo-octanoico, 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. Se pueden incluir también otras sales de metales de transición de plomo (Pb), hierro (Fe), cinc (Zn) con ácido pentanoico, ácido neopentanoico, ácido hexanoico, ácido 2-etilhexilcarboxílico, ácido octanoico, ácido neo-octanoico, ácido neoheptanoico, ácido neodecanoico, ácido neoundecanoico, ácido neododecanoico y otros ácidos carboxílicos adecuados.

En una realización, el componente de catalizador de amina terciaria se utiliza en conjunción con un catalizador de trimerización. Por ejemplo, en una realización, el componente catalizador de amina terciaria se utiliza con sales de carboxilato de potasio, sales de carboxilato de amonio o combinaciones de las mismas. Entre los ejemplos de catalizadores de trimerización se incluyen octoato de potasio, carboxilatos de tetraalquilamonio y sales de pivalato, acetato u octoato de potasio o de sodio.

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

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

Se pueden preparar espumas según los procedimientos conocidos en la técnica utilizando formulaciones habituales de poliuretano a las que se ha añadido un catalizador de uretano que comprende una o más aminas de alquilo terciarias. La cantidad de poliisocianato utilizado en formulaciones de poliuretano según la presente invención no está limitada, pero normalmente estará dentro de los intervalos conocidos por los expertos en la técnica. Los intervalos ejemplar se dan en las tablas, indicados por la referencia al "Índice de NCO" (índice de isocianato). Tal como es conocido en la técnica, el índice de NCO se define como el número de equivalentes de isocianato, dividido por el número total de equivalentes de hidrógeno activo, multiplicado por 100. El índice de NCO se representa mediante la siguiente fórmula.

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

En algunas realizaciones de la presente invención, la composición de catalizador se puede combinar en un paquete con uno o más polioles de poliéster y, opcionalmente, con uno o más agentes de expansión y/u otros aditivos utilizados de forma habitual en la formación de poliuretano. Ejemplos de estos otros componentes opcionales se han enumerado previamente, y no afectan la naturaleza básica de la presente invención. Estas 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 la preparación de espumas rígidas de pulverización, la presente invención se puede utilizar además para preparar otras espumas rígidas que se utilizan de forma habitual para muchas aplicaciones industriales tales como electrodomésticos, paneles laminados para la construcción y aislamiento.

Tabla 1 - Formulación A de espuma rígida de pulverización

Formulación A	PPCP
Poliol de poliéster ¹	50
Poliol de poliéster ²	50
Retardante de la llama (2-cloropopil fosfoéster)	20
Dabco® PM300 ³	3,00
Dabco® DC193 ³	0,64
Catalizador	Variable
Agua	3,0
Agente de expansión	10

¹Un poliol de poliéster estándar disponible en el mercado con un peso promedio equivalente de 184; funcionalidad promedio de 2,2 y OH# de 305; ²Un poliol de Mannich iniciado con nonilfenol estándar disponible en el mercado con un peso molecular de aproximadamente 400, OH# de 470, funcionalidad media de 3,3; ³DABCO® PM300 y DABCO® DC193 son surfactantes de copolímero de silicona (polioxietilenglicol) dimetilpolisiloxano disponibles en el mercado de Air Products & Chemicals.

La tabla 1 anterior muestra la formulación A habitual de espuma rígida de pulverización utilizada para evaluar los 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 ó 14 días. Se permitió que las muestras alcanzaran el equilibrio a temperatura ambiente y después se mezclaron con la cantidad correspondiente de isocianato, habitualmente 25 g, aproximadamente de premezcla de polioli y 25 g de isocianato, con agitación mecánica vigorosa proporcionada por una cuchilla de mezcla mecánica a 3000 rpm, aproximadamente. El crecimiento de la espuma se midió en un equipo de detección de s3nar (modelo FOMAT no V3.5 y el software est3andar que se incluye con el equipo FOMAT) y se registr3 el tiempo de elecci3n para cada caso. Los tiempos de elecci3n se midieron en segundos y representan el tiempo que tarda cada masa de formaci3n de espuma en alcanzar el 80% de la altura completa. T1 se registra como el tiempo de elecci3n para una premezcla que se prepar3 e inmediatamente se espum3, y T2 es el tiempo de elecci3n despu3s de 7 d3as de acondicionamiento a 50°C, y T3 es el tiempo de elecci3n despu3s de 14 d3as de acondicionamiento a 50°C. El ΔT es la reducci3n de la reactividad o la diferencia entre T3 y T1. En estas condiciones, se desea un ΔT de menos de 5 segundos para tener la estabilidad adecuada del sistema. Tal como se ilustra en la siguiente tabla, los catalizadores de amina est3andar Policat® 5 y DABCO® 33LX muestran una p3rdida significativa de reactividad con el envejecimiento, tal como es evidente por el ΔT elevado.

Catalizador	Nivel de utilizaci3n (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3)
Policat® 5 (pentametildietilentriamina)	2,83	12	17	22	10
DABCO® 33LX (soluci3n al 33% de trietilendiamina en MP-diol)	2,83	33	49	48	15

EJEMPLO 2 (comparativo): Evaluaci3n de formulaciones que contienen ya sea el catalizador tetrametilguanidina en ausencia de un segundo catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato en presencia de HFO trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como agente de expansi3n en la formulaci3n A

En este ejemplo se utiliza tetrametilguanidina como el catalizador de amina 3nico en la formulaci3n A descrita en el ejemplo 1 y se descubre que muestra una estabilidad insatisfactoria cuando se envejece a 50°C durante dos semanas, con un ΔT de 9 segundos.

Catalizador	Nivel de utilizaci3n (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3)
Tetrametilguanidina	2,83	14	23	23	9

EJEMPLO 3 (comparativo): Evaluaci3n de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato en ausencia de tetrametilguanidina en presencia de HFO trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como agente expansi3n en la formulaci3n A

En este ejemplo se utilizaron N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina, dimetilaminoetoxietanol, N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina o una combinaci3n de estos catalizadores, como el catalizador de amina 3nico en la formulaci3n A descrita en el ejemplo 1, en ausencia de tetrametilguanidina, y se descubri3 que exhiben una estabilidad insatisfactoria cuando se envejecen a 50°C durante dos semanas, con un ΔT mayor de 5 segundos.

Catalizador	Nivel de utilizaci3n (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3)
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
Mezcla del 25% del N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina y el 75% de dimetilaminoetoxietanol	2,83	21	26	29	8

EJEMPLO 4 (presente invenci3n): Evaluaci3n de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato combinado con tetrametilguanidina en presencia de HFO trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como agente de expansi3n en la formulaci3n A

En este ejemplo se utiliz3 N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina en combinaci3n con tetrametilguanidina en la formulaci3n A descrita en el ejemplo 1 y se descubri3 que inesperadamente mostraba una estabilidad mejorada cuando se envejeci3 a 50°C durante dos semanas, con un ΔT menor de 5 segundos.

Catalizador	Nivel de utilización (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3)
Mezcla del 70% de N-[2-[2-(dimetilamino)etoxi]etil]-N-metil-1,3-propanodiamina y el 30% de tetrametilguanidina	2,83	21	23	25	4

EJEMPLO 5 (presente invención): Evaluación de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato combinado con tetrametilguanidina en presencia de HFO trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como agente de expansión en la formulación A

En este ejemplo se utiliza N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina en combinación con tetrametilguanidina en la formulación A descrita en el ejemplo 1 y puede exhibir estabilidad mejorada cuando se envejece a 50°C durante dos semanas, con un ΔT menor de 5 segundos.

Catalizador	Nivel de utilización (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3)
Mezcla del 50% de N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina y el 50% de tetrametilguanidina	2,83	20	23	24	4

EJEMPLO 6 (presente invención): Evaluación de formulaciones que contienen un catalizador de amina con grupos reactivos con isocianato combinado con tetrametilguanidina en presencia de HFO trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como agente de expansión en la formulación A

En este ejemplo se utiliza dimetilaminoetoxietanol en combinación con [2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol] con tetrametilguanidina en la formulación A descrita en el ejemplo 1 y puede exhibir una estabilidad mejorada cuando se envejece a 50°C durante dos semanas, con un ΔT menor de 5 segundos.

Catalizador	Nivel de utilización (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3)
Mezcla del 33% de dimetilaminoetoxietanol, el 33% de tetrametilguanidina y el 34% de [2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol]	2,83	22	24	26	4

EJEMPLO 7 (presente invención): 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 trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como agente de expansión en la formulación A

En este ejemplo se utilizó dimetilaminoetoxietanol en combinación con tetrametilguanidina y un tercer catalizador de amina, 1,2-dimetilimidazol, en la formulación A descrita en el ejemplo 1 y se descubrió inesperadamente que mostraba una estabilidad mejorada cuando se envejeció a 50°C durante dos semanas, con un ΔT menor de 5 segundos.

Catalizador	Nivel de utilización (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3)
Mezcla del 33% de dimetilaminoetoxietanol, el 33% de tetrametilguanidina, el 24% de 1,2-dimetilimidazol y el 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 trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno como agente de expansión en la formulación B

La formulación B que se muestra 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 A	PPCP
Poliol de poliéster ¹	70
Poliol de poliéter ²	30
Retardante de la llama (2-cloropopil fosfoéster)	21
Dabco® PM300 ³	3,00
Dabco® DC193 ³	0,64
Catalizador de amina	Variable
Catalizador metálico	0,35
Agua	2,5
Agente de expansión	10

¹Un poliol de poliéster estándar disponible en el mercado con un peso promedio equivalente de 184; funcionalidad promedio de 2,2 y OH# de 305; ²Un poliol de Mannich iniciado con nonilfenol estándar disponible en el mercado con un peso molecular de aproximadamente 400, OH# de 470, funcionalidad media de 3,3; ³DABCO® PM300 y DABCO® DC193 son surfactantes de copolímero de silicona (polioxietilenglicol) dimetilpolisiloxano disponibles en el mercado de Air Products & Chemicals.

Se añadieron 100 g, aproximadamente, de la premezcla anterior a un recipiente de plástico, se cerró y se acondicionó en un horno a 50°C durante 7 ó 14 días. Se permitió que las muestras alcanzaran el equilibrio a temperatura ambiente y después se mezclaron con la cantidad correspondiente de isocianato, habitualmente 25 g, aproximadamente de premezcla de poliol y 25 g de isocianato, con agitación mecánica vigorosa proporcionada por una cuchilla de mezcla mecánica a 3000 rpm, aproximadamente. El crecimiento de la espuma se midió en un equipo de detección de sónar (modelo FOMAT no V3.5 y el software estándar que se incluye 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 formación de espuma en alcanzar el 80% de la altura completa. T1 se registra como el tiempo de elección para una premezcla que se preparó e inmediatamente se espumó 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 ΔT es la reducción de la reactividad o la diferencia entre T3 y T1. En estas condiciones, se desea un ΔT de menos de 5 segundos para tener la estabilidad adecuada del sistema. En este ejemplo, el catalizador de amina es una mezcla del 55% de trisdimetilaminopropilamina, el 25% de N-hexadecil-N,N-dimetilamina y el 20% pentametildietiltriaina y el catalizador metálico es dilauromercaptopuro de dibutilestaño. Esta mezcla no es de la presente invención ya que no contiene un componente de tetraalquilguanidina, ni contiene una amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato. Tal como se ilustra en la tabla siguiente, esta combinación de catalizador muestra una pérdida significativa en la reactividad con el envejecimiento, tal como resulta evidente por el elevado ΔT de 30 segundos.

Catalizador	Nivel de utilización (PPCP)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T1-T3) (segundos)
Amina: Mezcla del 55% de trisdimetilaminopropilamina, el 25% de N-hexadecil-N,N-dimetilamina y el 20% pentametildietiltriaina	1,39	12	20	42	30
Metal: Dilauromercaptopuro de dibutilestaño	0,35				

La formulación B se evaluó además a una escala mayor mediante pulverización con máquina con el fin de obtener datos directos de correlación con la evaluación de la reactividad con FOMAT (ΔT o aumento en el tiempo que tarda la espuma en alcanzar el 80% de la altura máxima) y el rendimiento real de la formulación de espuma, tal como se aplica normalmente en aplicaciones comerciales.

Para llevar a cabo las evaluaciones de pulverización con máquina, se mezclaron conjuntamente todos los componentes de la premezcla de poliol que se muestran en la tabla 2 para la formulación B en un cubo de metal de cinco galones y se mezclaron durante varios minutos con un mezclador accionado por aire. Se realizaron las evaluaciones de pulverización utilizando equipos Graco-HVR a 23°C y 40% de humedad relativa. Todas las formulaciones se pulverizaron utilizando una pistola de Graco equipada con una cámara de mezcla AR4242. Las temperaturas de la cámara y la manguera de la máquina se fijaron a 125°F y la presión dinámica se mantuvo constante entre 1200 y 1500 psig. Las formulaciones se pulverizaron en 3 pasadas de aproximadamente 1 pulgada de espesor cada una en un cuadrado de cartón de 2 x 2 pies² atornillado sobre una estructura de palet de madera horizontal en el suelo. Las mediciones de reactividad se llevaron a cabo mediante pulverización de una pequeña cantidad en un cubo y utilizando un depresor de madera para medir el tiempo de crema, el tiempo de hilo y el tiempo de tacto libre (según el procedimiento descrito a continuación) Las mediciones de la reactividad en estos ensayos de pulverización se llevaron a cabo por triplicado y se registró el promedio de cada muestra. Las mediciones de reactividad inicial se realizaron el mismo día que se formuló conjuntamente la premezcla de poliol. Las mediciones de reactividad en las muestras envejecidas se prepararon sellando el cubo de 5 galones con la premezcla de poliol

completamente formulada y colocando el cubo en un horno de 50°C durante 2 semanas. A continuación, se permitió que la premezcla de polioli volviera a la temperatura ambiente antes de la pulverización.

El tiempo de crema es la cantidad de tiempo que tarda el líquido pulverizado en comenzar a reaccionar y a formar espuma sobre el sustrato, medido en segundos. El tiempo de crema de una formulación de espuma de pulverización está, preferentemente, entre 0,2 y 3 segundos. Si el tiempo de crema es demasiado largo, la formulación no tiene una viscosidad adecuada para permanecer en el lugar deseado y puede gotear o escurrirse fuera o hacia abajo del sustrato. El tiempo de hilo se mide como el tiempo que tarda (en segundos) el líquido pulverizado en reaccionar suficientemente para que el líquido comience a gelificar, y un hilo de polímero se pueda extraer de la masa espumante tocándola con un depresor y separándolo de la espuma. Es preferente que el tiempo de hilo esté entre 4 segundos y 15 segundos. Si el tiempo de hilo es menor de 4 segundos, la masa de espumación puede gelificar antes de que se eleve, creando presión en la espuma. Si el tiempo de hilo es mayor de 15 segundos, la masa de espumación puede descolgarse o caer de nuevo sobre sí misma si la reacción de polimerización no ha progresado hasta el punto en el que la espuma puede soportar su propio peso. El tiempo de tacto libre es el tiempo que tarda (en segundos) el líquido pulverizado en reaccionar hasta tal punto que la masa de espuma ya no se adherirá a un depresor cuando se le golpea suavemente sobre la superficie de la espuma. El tiempo de tacto libre está, preferentemente, entre 5 y 20 segundos.

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

Catalizador comparativo	Tiempo de crema inicial (segundos)	Tiempo de crema Envejecido 50°C 2 semanas (segundos)	Tiempo de hilo inicial (segundos)	Tiempo de hilo Envejecido 50°C 2 semanas (segundos)	Tiempo de tacto libre inicial (segundos)	Tiempo de tacto libre Envejecido 50°C 2 semanas (segundos)
Amina: Total 1,39 ppcp Mezcla del 55% de trisdimetilaminopropilamina, el 25% de N-hexadecil-N,N-dimetilamina y el 20% pentametildietiltriaina Metal: Total 0,35 ppcp Dilauromercaptopuro de dibutilestaño	1,2	3,6	4,9	20,4	7,5	30,6

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

En este ejemplo de la presente 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. Se utiliza también en este ejemplo un cocatalizador metálico, y es una combinación de la sal de pivalato de potasio y neodecanoato de bismuto.

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

Catalizador	Nivel de utilización (ppcp)	T1 (segundos)	T2 (segundos)	T3 (segundos)	ΔT (T3-T1) (segundos)
Amina: Mezcla del 33% de dimetilaminoetoxietanol, el 33% de tetrametilguanidina, el 24% de 1,2-dimetilimidazol y el 10% de dietilenglicol Metal: 40% de pivalato de potasio, 14% de neodecanoato de bismuto y 21% de glicol	2,64 0,35	17	19	21	4

5

Esta composición de catalizador de la presente invención se evaluó además en la formulación B mediante pulverización con la máquina por el procedimiento descrito en el ejemplo 8. Se midieron el tiempo de crema, el tiempo de hilo y el tiempo de tacto libre y la reactividad inicial en comparación con la del sistema almacenado a 50°C durante dos semanas. Los resultados mostrados en la tabla a continuación confirman que la composición de catalizador de la presente invención presenta una estabilidad superior a la del ejemplo comparativo 8.

Catalizador	Tiempo de crema inicial (segundos)	Tiempo de crema Envejecido 50°C 2 semanas (segundos)	Tiempo de hilo inicial (segundos)	Tiempo de hilo Envejecido 50°C 2 semanas (segundos)	Tiempo de tacto libre inicial (segundos)	Tiempo de tacto libre Envejecido 50°C 2 semanas (segundos)
<u>Amina: Total 2,64 ppcp</u> Mezcla del 33% de dimetilaminoetoxietanol, el 33% de tetrametilguanidina, el 24% de 1,2 dimetilimidazol y el 10% de dietilenglicol <u>Metal: Total 0,35 ppcp</u> 40% de pivalato de potasio, 14% de neodecanoato de bismuto y 21% de glicol	1,4	1,6	7,5	10,5	11,7	17,1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de premezcla de poliol que comprende, como mínimo, un agente de expansión que contiene halógeno, como mínimo, un poliol, agua y una composición de catalizador que comprende, como mínimo, el 10% de tetraalquilguanidina y del 10 al 90% en peso de uno o más catalizadores de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato, en la que el agente de expansión que contiene halógeno contiene una hidrohaloolefina.
- 10 2. Premezcla de poliol, según la reivindicación 1, en la que el agente de expansión de hidrohaloolefina comprende trans-1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno.
- 15 3. Composición de premezcla, según la reivindicación 1, en la que la amina con un grupo reactivo con isocianato comprende, como mínimo, un miembro seleccionado entre el grupo que comprende 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-propilendiamina, dimetilaminopropilamina, (N,N-dimetilaminoetoxi)etanol, metil-hidroxi-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, éter N,N,N'-trimetil-N'-3-aminopropil-bis(aminoetílico) o combinaciones de los mismos.
- 20 4. Composición de premezcla, según la reivindicación 1, en la que la composición de catalizador comprende además del 10 al 80% en peso de un catalizador de amina terciaria que no tiene un grupo reactivo con isocianato.
- 25 5. Composición de premezcla, según la reivindicación 4, en la que el catalizador de amina terciaria que no tiene un grupo reactivo con isocianato es 1,2-dimetilimidazol.
- 30 6. Composición de premezcla, según la reivindicación 1, en la que la composición de catalizador comprende cantidades iguales de tetrametilguanidina, dimetilaminoetoxietanol y una solución del 70% en peso de 1,2-dimetilimidazol en un glicol.
- 35 7. Composición de premezcla, según la reivindicación 1, en la que la composición de catalizador comprende cantidades iguales de tetrametilguanidina y N,N-dimetilaminoetil-N'-metiletanolamina.
- 40 8. Composición de premezcla, según la reivindicación 1, que comprende además, como mínimo, un catalizador metálico.
9. Premezcla, según la reivindicación 9, en la que el catalizador metálico comprende, como mínimo, un compuesto de organoestaño o un complejo de carboxilato de uno o más de potasio, bismuto o sodio.
- 45 10. Composición de premezcla, según la reivindicación 1, en la que el catalizador comprende del 0,1 al 10% de la composición de premezcla de poliol.
11. Procedimiento para la fabricación de una espuma que comprende poner en contacto la composición de premezcla, según la reivindicación 1 con, como mínimo, un isocianato.
12. Espuma obtenida mediante el procedimiento, según la reivindicación 11.
- 50 13. Procedimiento para mejorar la estabilidad de una premezcla de poliol que comprende, como mínimo, un agente de expansión que contiene halógeno, como mínimo, un poliol, agua y una composición de catalizador que comprende, como mínimo, el 10% de tetraalquilguanidina y del 10% al 90% en peso de uno o más catalizadores de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato, en el que el agente de expansión contiene una hidrohaloolefina.
- 55 14. Utilización de tetraalquilguanidina para mejorar la estabilidad de una premezcla de poliol que comprende, como mínimo, un agente de expansión que contiene halógeno, como mínimo, un poliol, agua y una composición de catalizador que comprende, como mínimo, el 10% de tetraalquilguanidina y del 10% al 90% en peso de uno o más catalizadores de amina terciaria con un grupo reactivo con isocianato, en el que el agente de expansión contiene una hidrohaloolefina.
- 60