

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 787 858**

51 Int. Cl.:

C08G 18/00 (2006.01)

C08K 9/10 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.01.2013 PCT/US2013/023974**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13116416**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2013 E 13743423 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 2809699**

54 Título: **Vida útil mejorada de mezclas de polioles que contienen olefinas halogenadas mediante encapsulación de componentes activos**

30 Prioridad:

02.02.2012 US 201261593983 P

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

19.10.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 787 858 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

Vida útil mejorada de mezclas de polioles que contienen olefinas halogenadas mediante encapsulación de componentes activos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método para estabilizar mezclas de espumas termoendurecibles que incluyen un agente de soplado olefínico halogenado, tal como hidroclorofluoroolefina (HCFO) HCFO-1233zd. Más particularmente, la presente invención se refiere a un método para estabilizar mezclas de espumas termoendurecibles usando componentes activos encapsulados tales como catalizadores y tensioactivos. La presente invención se refiere además a las formulaciones de premezcla estables y a las espumas de poliuretano o poliisocianurato resultantes.

10 Antecedentes de la invención

El Protocolo de Montreal para la protección de la capa de ozono, firmado en octubre de 1987, ordenó la eliminación del uso de clorofluorocarbonos (CFC). Materiales más "amigables" para la capa de ozono, tales como los hidrofluorocarbonos (HFC), por ejemplo, HFC-134a sustituyeron a los clorofluorocarbonos. Los últimos compuestos han demostrado ser gases de efecto invernadero, que causan calentamiento global y se regularon mediante el
15 Protocolo de Kyoto sobre cambio climático, firmado en 1998. Los materiales de sustitución emergentes, los hidrofluoropropenos, demostraron ser ambientalmente aceptables, es decir, tienen un potencial de agotamiento del ozono (ODP, del inglés Ozone Depletion Potential) nulo y un potencial de calentamiento global (GWP, del inglés Global Warming Potential) bajo aceptable.

Los agentes de soplado utilizados actualmente para las formas termoendurecibles incluyen HFC-134a, HFC-245fa,
20 HFC-365mfc que tienen un potencial de calentamiento global relativamente alto e hidrocarburos tales como los isómeros de pentano que son inflamables y tienen baja eficiencia energética. Por lo tanto, se buscan nuevos agentes de soplado alternativos. Los materiales hidroolefínicos halogenados tales como los hidrofluoropropenos y/o hidroclorofluoropropenos han generado interés como sustitutos de los HFC. La inestabilidad química inherente de estos materiales en la atmósfera inferior proporciona las propiedades deseadas de potencial de calentamiento global
25 bajo y de agotamiento de ozono nulo o casi nulo.

Es conveniente en muchas aplicaciones proporcionar los componentes para espumas de poliuretano o poliisocianurato en formulaciones premezcladas. Más típicamente, la formulación de espuma se mezcla previamente en dos componentes. Las materias primas compatibles con poliisocianato e isocianato opcional comprenden el primer componente, comúnmente denominado componente secundario "A". Un poliol o una mezcla de polioles, tensioactivo,
30 catalizador, agente de soplado y otros componentes reactivos y no reactivos con isocianato, comprenden el segundo componente, comúnmente denominado componente secundario "B". En consecuencia, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente al unir los componentes secundarios A y B, ya sea mediante mezcla manual para pequeñas preparaciones y, preferiblemente, técnicas de mezcla mecánica para formar bloques, planchas, laminados, paneles de vertido y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, soluciones espumosas y
35 similares.

Se ha encontrado que la composición del componente secundario B de los sistemas de dos componentes tiene una vida útil reducida, especialmente aquellos sistemas que usan ciertas hidrohaleofinas tales como HFO-1234ze y HCFO-1233zd. Normalmente, cuando se produce espuma al unir los componentes secundarios A y B, se obtiene una buena espuma. Sin embargo, si la composición de premezcla de poliol (secundario B) que contiene hidrohaleofinas,
40 se envejece antes del tratamiento con el poliisocianato (secundario A), las espumas son de menor calidad e incluso pueden colapsar durante la formación de la espuma. Se cree que la peor estructura de la espuma se atribuye a la reacción de ciertos catalizadores con ciertas hidrohaleofinas, incluyendo HFO-1234ze y HCFO-1233zd, lo que da como resultado la descomposición parcial del agente de soplado y, posteriormente, la modificación indeseable de los tensioactivos de silicona poliméricos.

Una forma de superar este problema es mediante la separación del agente de soplado, el tensioactivo y el catalizador e introduciéndolos usando como corrientes separadas de los componentes secundarios "A" o "B", una metodología de tres corrientes/componentes. Sin embargo, se preferiría una solución que no requiriera tal reformulación o cambio de proceso. Un método más favorable puede ser utilizar una tecnología para proteger los componentes activos tales como catalizadores y tensioactivos de su reacción con el agente de soplado en el componente secundario B durante
50 el almacenamiento, tal como la encapsulación usando un polímero que sus propiedades de cristalización pueden adaptarse térmicamente al sistema.

Los catalizadores utilizados comúnmente para la química del poliuretano se pueden clasificar en dos grandes categorías: compuestos de amina y metálicos. Los catalizadores de amina se seleccionan generalmente en función de si impulsan la reacción de catálisis en gel (o polimerización), en la que los isocianatos polifuncionales reaccionan con polioles para formar poliuretano, o la reacción de catálisis por soplado (o productora de gases) en la que el isocianato reacciona con el agua para formar poliurea y dióxido de carbono. Los catalizadores de amina también

pueden impulsar la reacción de trimerización de isocianato. Dado que algunos catalizadores de amina impulsarán las tres reacciones hasta cierto punto, a menudo se seleccionan en función de cuánto favorecen una reacción sobre otra.

La publicación de la solicitud de patente de EE.UU. No. 2009/0099274 describe el uso de aminas impedidas estéricamente que tienen baja reactividad con hidrohaloolefinas en sistemas espumantes. Se sabe que las aminas impedidas estéricamente son catalizadores de gelificación. Los catalizadores de gelificación son típicamente aminas terciarias caracterizadas porque tienen una mayor selectividad para catalizar la reacción de gelificación o uretano sobre la reacción de soplado o urea. Se espera que estos catalizadores funcionen mal en sistemas que contienen concentraciones elevadas de agua debido a su incapacidad para activar el agua hacia el isocianato.

La publicación de la solicitud de EE.UU. No. 2009/0099273 describe que ... "Una deficiencia de los sistemas de dos componentes, especialmente de aquellos que usan ciertas hidrohaloolefinas, incluyendo HFO-1234ze y HFCO-1233zd, es la vida útil de la composición del secundario B. Normalmente, cuando se produce espuma al juntar el componente A y B, se obtiene buena espuma. Sin embargo, si la composición de premezcla de polioliol se envejece, antes del tratamiento con el poliisocianato, la espuma es de menor calidad e incluso puede colapsar durante la formación de la espuma", y describe el uso de tensioactivos de silicona para estabilizar el secundario B.

La patente de EE.UU. No. 6,224,793 describe la encapsulación de agentes activos tales como catalizadores, agentes de curado o aceleradores, útiles en la preparación de poliuretano para proporcionar composiciones curables de una parte que no requieren carga en dos partes, un secundario A y un secundario B. Los agentes activos encapsulados se pueden diseñar para liberar el agente activo a una temperatura deseada. Los agentes activos encapsulados descritos demuestran estabilidad durante más de 3 días cuando se exponen a condiciones ambientales (aproximadamente 23°C y aproximadamente 50 por ciento de humedad relativa) e incluso más preferiblemente durante 5 días o más.

El objeto de la presente invención es proporcionar un método novedoso para estabilizar mezclas de polioliol en presencia de agentes de soplado de bajo GWP encapsulando componentes activos tales como catalizadores y tensioactivos.

Breve resumen de la invención

Ahora se ha descubierto que los componentes activos encapsulados, tales como catalizadores y tensioactivos, tienen menos reactividad con las hidrohaloolefinas que los catalizadores y tensioactivos tradicionales. Específicamente, ahora se ha descubierto que se pueden usar catalizadores encapsulados que usan un polímero cristalizante o termoplástico para estabilizar mezclas de espumas termoendurecibles que tienen agentes de soplado olefínicos halogenados en una premezcla de polioliol de secundario B. Se encontró que el método de estabilización prolonga la vida útil de la premezcla y potencia las características de la espuma resultante.

La presente invención está dirigida a premezclas de polioliol que comprenden agentes de soplado hidrohaloolefínicos y componentes activos encapsulados en un polímero cristalizante o termoplástico. El tamaño de partícula de los componentes activos encapsulados es de 2.800 micras o menos, donde los componentes activos no son significativamente extraíbles de la partícula en condiciones ambientales. Es preferible que la cantidad de componente activo extraído de la partícula cuando esté presente una hidrohaloolefina en una premezcla de polioliol, sea del 50% o menos.

En una realización preferida, el agente de encapsulación es un polímero cristalizante, y más preferiblemente es un polímero cristalizante de cadena lateral que comprende un polímero o copolímero de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo en el que el polímero tiene cadenas laterales sustituidas o no sustituidas de aproximadamente 6 a 50 carbonos. En otra realización, el polímero termoplástico o cristalizante tiene un punto de transición o punto de fusión de 30 a 250°C. En otra realización más, el proceso de preparación de un agente encapsulado comprende 1) poner en contacto un componente activo con un polímero cristalizante o termoplástico donde el polímero está fundido y el componente activo no es volátil o tiene baja volatilidad bajo las condiciones de contacto; 2) formar partículas de aproximadamente 2.800 micras o menos; y 3) exponer las partículas revestidas a las condiciones para que la porción en y cerca de la superficie pueda solidificarse rápidamente.

En una realización preferida, los componentes activos son una amina, o una sal metálica orgánica, o un tensioactivo de silicona y o mezclas posteriores. Los componentes activos encapsulados demuestran una excelente estabilidad a temperatura ambiente y exhiben una reactividad relativamente rápida a una temperatura deseada.

En consecuencia, los catalizadores de amina encapsulados son unos sustitutos favorables para los catalizadores tradicionales, tales como la dimetilciclohexilamina (DMCHA) y la pentametildietiltriamina (PMDETA), como un componente de una mezcla de premezcla de polioliol, en el proceso para estabilizar mezclas de espumas termoendurecibles y en las espumas resultantes de poliuretano o poliisocianurato. Se descubrió que el método de la presente invención estabiliza sorprendentemente las mezclas de premezcla, mientras que sorprendentemente se encontró que las composiciones de mezcla de la presente invención poseen una larga vida útil. Se descubrió que las espumas resultantes de la presente invención tienen características de espuma potenciadas y se pueden emplear para satisfacer las demandas de potencial de agotamiento de ozono bajo o nulo, menor potencial de calentamiento global, bajo contenido de VOC y baja toxicidad, lo que los hace amigables con el medio ambiente.

En una realización, la presente invención proporciona una composición de premezcla de polioliol que comprende un agente de soplado hidroolefínico halogenado, un polioliol, un tensioactivo encapsulado y una composición de catalizador encapsulado. En otra realización, la presente invención proporciona una composición de premezcla de polioliol que comprende un agente de soplado hidroolefínico halogenado, un polioliol, un tensioactivo encapsulado y una composición de catalizador encapsulado que comprende más de un catalizador de amina.

El agente de soplado puede comprender un agente de soplado hidroolefínico halogenado y, opcionalmente, un agente de soplado conjunto tal como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres/diéteres o materiales que generan CO₂, o combinaciones de los mismos. El tensioactivo encapsulado puede ser un tensioactivo de silicona o que no sea de silicona. En algunas realizaciones, la presente invención puede incluir además sales metálicas, tales como, por ejemplo, carboxilatos alcalinotérreos, carboxilatos alcalinos y carboxilatos de zinc (Zn), cobalto (Co), estaño (Sn), cerio (Ce), lantano (La), aluminio (Al), vanadio (V), manganeso (Mn), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe), titanio (Ti), circonio (Zr), cromo (Cr), escandio (Sc), calcio (Ca), magnesio (Mg), estroncio (Sr) y bario (Ba). Estos carboxilatos se pueden formular fácilmente en forma de una premezcla de polioliol típica.

En otra realización, la presente invención proporciona una mezcla de espuma termoendurecible estabilizada que comprende: (a) un poliisocianato y, opcionalmente, materias primas compatibles con isocianato; y (b) una composición de premezcla de polioliol que comprende un agente de soplado hidrohaleofínico, un polioliol, un tensioactivo encapsulado y una composición de catalizador encapsulado. En otra realización, la composición catalizadora de la mezcla de espuma termoendurecible estabilizada comprende más de un catalizador de amina.

En una realización adicional, la presente invención es un método para estabilizar mezclas de espuma termoendurecible que comprende combinar: (a) un poliisocianato y, opcionalmente, materias primas compatibles con isocianato; y (b) una composición de premezcla de polioliol que comprende un agente de soplado hidrohaleofínico, un polioliol, un tensioactivo encapsulado y una composición de catalizador encapsulado. En consecuencia, las espumas de poliuretano o poliisocianurato se preparan fácilmente al unir los componentes secundarios A y B, ya sea mediante una mezcla manual para preparaciones pequeñas y, preferiblemente, técnicas de mezcla mecánica para formar bloques, planchas, laminados, paneles de vertido en el lugar y otros artículos, espumas aplicadas por pulverización, soluciones espumosas.

Se ha descubierto inesperadamente que los catalizadores de amina encapsulados tienen menos reactividad con las hidrohaleofinas que los catalizadores tradicionales. Sorprendentemente, también se descubrió que los catalizadores de amina encapsulados tienen un mejor rendimiento catalítico que otros catalizadores. El uso de catalizadores de amina encapsulados en una composición de mezcla de premezcla de polioliol produjo sorprendentemente una composición de mezcla termoendurecible que tiene una estabilidad prolongada de la vida útil. Los inventores de la presente invención han encontrado además que las sales metálicas, tales como, por ejemplo, carboxilatos alcalinotérreos, carboxilatos alcalinos y carboxilatos de zinc (Zn), cobalto (Co), estaño (Sn), cerio (Ce), lantano (La), aluminio (Al), vanadio (V), manganeso (Mn), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe), titanio (Ti), circonio (Zr), cromo (Cr), escandio (Sc), calcio (Ca), magnesio (Mg), estroncio (Sr) y bario (Ba) tienen buena actividad eliminadora del ácido fluorhídrico (HF) y se suman al efecto estabilizador de los catalizadores de aminas que contienen oxígeno. Por ejemplo, las sales metálicas que tienen uno o más grupos carboxilo funcionales se pueden emplear como un eliminador de HF. Dichas sales metálicas pueden incluir, por ejemplo, formiato de magnesio, benzoato de magnesio, octoato de magnesio, formiato de calcio, octoato de calcio, octoato de zinc, octoato de cobalto, octoato estannoso y dilaurato de dibutilestaño (DBTDL). Opcionalmente, se puede utilizar un disolvente para disolver las sales metálicas para mezclar con la composición de mezcla de polioliol. Además, es sorprendente e inesperado que las espumas producidas al mezclar una composición de mezcla de premezcla de polioliol con un poliisocianato tengan una estructura de celda uniforme con poco o ningún colapso de la espuma.

Descripción detallada de la invención

Se estudió la formación de espuma de poliuretano utilizando olefinas halogenadas como la hidroclorofluoroolefina, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, comúnmente conocida como HCFO-1233zd. Las mezclas para espuma de poliuretano incluyen un polioliol, un tensioactivo, un catalizador de amina, una olefina halogenada y un material que genera dióxido de carbono (CO₂). Ahora se encuentra sorprendentemente que los catalizadores de amina encapsulados de acuerdo con la presente invención dan como resultado una estabilidad mejorada de las mezclas de espuma a lo largo del tiempo. Además, sorprendentemente se descubrió que las espumas resultantes tenían una estructura de celda uniforme con poco o ningún colapso de espuma. Además, las mezclas de espuma mostraron una estabilidad inesperada cuando se usó una sal metálica, tal como una sal alcalinotérrea.

Sin limitarse a la teoría, se cree que el problema de la disminución de la estabilidad de la vida útil de los sistemas de dos componentes, especialmente aquellos que usan HCFO-1233zd, está relacionado con la reacción de las olefinas halogenadas con el catalizador de amina. La reacción produce ácido fluorhídrico (HF) que ataca el tensioactivo de silicona in situ. Esta reacción secundaria se confirmó mediante espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno, flúor y silicio y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). Este efecto se puede resumir como el ataque nucleófilo del catalizador de amina en el C₁ de la olefina halogenada HCFO-1233zd. En consecuencia, las realizaciones de la presente invención reducen dicha interacción perjudicial mediante la disminución de la reactividad de la olefina halogenada HCFO-1233zd con un catalizador de amina encapsulado.

Las premezclas de poliol de la presente invención comprenden componentes activos encapsulados que comprenden componentes activos encapsulados en un polímero cristalizante o termoplástico e hidrohaloolefinas. El tamaño de partícula del componente activo encapsulado es de 2.800 micras o menos, en el que los componentes activos no son significativamente extraíbles de la partícula bajo condiciones ambientales. Debido a la interacción inesperadamente fuerte entre HCFO-1233zd y una amina, es preferible que la cantidad de componente activo extraído de la partícula cuando esté presente una hidrohaloolefina en una premezcla de poliol, sea del 50% o menos.

En una realización preferida, el agente de encapsulación es un polímero cristalizante, y más preferiblemente es un polímero cristalizante de cadena lateral que comprende un polímero o copolímero de un acrilato de alquilo o metacrilato de alquilo en el que el polímero tiene una cadena lateral sustituida o no sustituida de aproximadamente 6 a 50 carbonos. En otra realización, el polímero termoplástico o cristalizante tiene un punto de transición de 30 a 250 °C. La temperatura/punto de transición tal como se usa en el presente documento se refiere a la temperatura a la que el polímero termoplástico o cristalizante cambia dando como resultado la liberación del componente activo. Los componentes activos pueden liberarse o permearse de las partículas. Se prefiere que el polímero cristalizante o termoplástico cruce la temperatura de transición para una fusión rápida en una ventana de temperatura pequeña para que la liberación de los componentes activos pueda ocurrir rápidamente. La ventana de temperatura preferida está entre 30 y 110 °C.

En otra realización más, el proceso de preparación de un agente encapsulado comprende: 1) poner en contacto un componente activo con un polímero cristalizante o termoplástico en el que el polímero está fundido y el componente activo no es volátil o tiene una baja volatilidad bajo las condiciones de contacto; 2) formar partículas de aproximadamente 2.800 micras o menos; y 3) exponer las partículas a las condiciones para que la porción en y cerca de la superficie pueda solidificarse rápidamente.

Los polímeros termoplásticos preferidos incluyen los basados en estirénicos, estireno acrilonitrilos, polietilenos clorados de bajo peso molecular, celulósicos solubles, acrílicos, tales como metacrilato de metilo o acrilatos cicloalifáticos.

Los polímeros cristalinos preferibles incluyen poliolefina, poliéster, poliamida, fenoxi termoplástico, ácido poliláctico, poliéter, polialquilenglicol o un polímero cristalizante de cadena lateral. Los polímeros más preferibles incluyen polietileno, polipropileno, poliéter, polietilenglicol, fenoxi termoplástico y ácido poliláctico o polímero cristalizante de cadena lateral. Los polímeros termoplásticos aún más preferibles incluyen polietileno, polietilenglicol o un polímero cristalizante lateralmente, y el más preferido es polímero de acrilato de cadena. El polímero cristalizante puede ser homopolímero o copolímero de dos o más comonomeros, incluidos copolímeros al azar, copolímeros de injerto, copolímeros de bloque y elastómero termoplástico. Se prefiere que al menos parte del polímero cristalizante sea de un polímero cristalizante de cadena lateral (SCC, del inglés Side Chain Crystallizable). El polímero SCC puede ser de uno o más monómeros de acrilato, metacrilato, olefínico, epoxi, vinílico, que contienen éster, que contienen amida o que contienen éter. Tales restos poliméricos preferidos incluyen, pero no se limitan a, aquellos en los que la cristalinidad de los polímeros es principalmente de la cadena principal del polímero que contiene de 2 a 12, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. La fórmula del monómero puede ser $\text{CH}_2=\text{CHR}$ donde R es hidrógeno, metilo, propilo, butilo, pentilo, 4-metilpentilo, hexilo o heptilo, y otros polímeros como poliésteres, poliamidas y poli(óxidos de alquilo), es decir, politetrahidrofurano. La cristalinidad descrita como calor de fusión DSC es de al menos 10 J/g prefiriéndose 20 J/g.

Los restos de polímero SCC que se pueden usar incluyen restos derivados de polímeros SCC conocidos, p. ej., polímeros derivados de uno o más monómeros, tales como acrilatos, metacrilato, fluoroacrilatos, ésteres de vinilo, acrilamidas, metacrilamidas, maleimidias, α -olefinas, p-alquil estirenos, alquilviniléteres, óxidos de alquiletileno, alquilen-fosfazenos y aminoácidos sustituidos y no sustituidos; poliisocianatos; poliuretanos; polisilanos; polisiloxanos; y poliéteres; todos estos polímeros contienen grupos cristalizables de cadena larga. Los polímeros SCC adecuados se describen, p.ej., en J. Poly. Sci. 60, 19 (1962), J. Poly. Sci. (Polymer Chemistry) 7, 3053 (1969), 9, 1835, 3349, 3351, 3367, 10, 1657, 3347, 18, 2197, 19, 1871, J. Poly. Sci. Polymer Physics Ed. 18, 2197 (1980), J. Poly. Sci. Macromol. Rev. 8, 117 (1974), Macromolecules 12, 94 (1979), 13, 12, 15, 18, 2141, 19, 611, JACS 75, 3326 (1953), 76; 6280, Polymer J. 17, 991 (1985); y Poly. Sci. USSR 21, 241 (1979) El polímero SCC comprende un radical orgánico que forma parte de la cadena principal del polímero y cadenas laterales que comprenden un resto cristalizante que puede conectarse a la cadena principal del polímero directamente o a través de un radical orgánico o inorgánico divalente, p. ej, un enlace éster, carbonilo, amida, hidrocarburo (por ejemplo, fenileno), amino o éter, o a través de un enlace de sal iónica (por ejemplo, un par iónico carboxialquil amonio, sulfonio o fosfonio). El radical Cy puede ser alifático o aromático, p. ej., alquilo de al menos 10 carbonos, fluoralquilo de al menos aproximadamente 6 carbonos o p-alquil estireno donde el alquilo contiene aproximadamente 6 a aproximadamente 24 carbonos. El resto SCC puede contener dos o más unidades repetitivas diferentes de esta fórmula general. El SCC también puede contener otras unidades repetidas, pero la cantidad de tales otras unidades es preferiblemente tal que el peso total de los grupos cristalizables es al menos igual, y preferiblemente el doble del peso del resto del bloque. Los restos de SCC preferidos comprenden cadenas laterales que contienen en total al menos aproximadamente 5 veces más átomos de carbono que la cadena principal del resto, particularmente cadenas laterales que comprenden restos de polimetileno lineales que contienen de aproximadamente 12 a aproximadamente 50, especialmente de aproximadamente 14 a aproximadamente 22 átomos de carbono, o restos lineales de polimetileno perfluorado o sustancialmente perfluorado

que contienen 6 a 50 átomos de carbono. Otros polímeros que pueden proporcionar restos SCC para su uso incluyen polímeros atácticos e isotácticos de n-alquil α -olefinas; polímeros de n-alquilglicidil éteres; polímeros de n-alquil vinil éteres; polímeros de n-alquil oxicarbonilamido-etilmetacrilatos; polímeros de acrilatos de n-fluoroalquilo; polímeros de n-alquioxazolinas; polímeros obtenidos haciendo reaccionar un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo con un isocianato de alquilo; y polímeros obtenidos haciendo reaccionar un isocianato difuncional, un acrilato o metacrilato de hidroxialquilo y un alcohol graso primario.

Los restos de polímero SCC preferidos comprenden aproximadamente 30 a aproximadamente 100 por ciento, preferiblemente aproximadamente 40 a aproximadamente 100 por ciento, de unidades derivadas de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, N-alquil acrilamidas, N-alquil metacrilamidas, alquilo oxazolinas, alquil vinil éteres, alquil vinil ésteres, alfa-olefinas, alquil 1,2-epóxidos y alquil glicidil éteres en los que los grupos alquilo son grupos n-alquilo que contienen 12 a 50 átomos de carbono, y los correspondientes monómeros de fluoroalquilo en los que los grupos termoalquilo son grupos n-fluoroalquilo que contienen aproximadamente 6 a aproximadamente 50 átomos de carbono; aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento de unidades derivadas de al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, N-alquil acrilamidas, alquil vinil éteres y alquil vinil ésteres en los que los grupos alquilo son grupos n-alquilo que contienen aproximadamente 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono; y aproximadamente 0 a aproximadamente 15 por ciento de unidades derivadas de al menos un monómero polar seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acetato de vinilo y N-vinilpirrolidona. Tales restos SCC también pueden contener unidades derivadas de otros monómeros para cambiar la compatibilidad con la matriz, o para elevar el módulo de un producto de reacción que contiene el agente modificador; tales monómeros incluyen estireno, acetato de vinilo, poliestireno funcional mono acrílico y similares. Preferiblemente, los polímeros cristalinos de cadena lateral utilizados no contienen una cantidad significativa de grupos funcionales, tales como los que tienen átomos de hidrógeno activos, ya que la presencia de una cantidad significativa de átomos de hidrógeno activo aumenta la viscosidad de los polímeros y esto puede afectar negativamente el proceso utilizado para preparar las partículas de agente activo encapsulado. El peso molecular promedio en número del resto de polímero SCC es preferiblemente menor de aproximadamente 200.000, más preferiblemente menor de aproximadamente 100.000, particularmente menor de aproximadamente 50.000, más particularmente aproximadamente 1.000 a aproximadamente 20.000. El peso molecular del resto de polímero SCC se puede ajustar (p. ej., mediante la elección de las condiciones de reacción y la adición de agentes de transferencia de cadena) para optimizar la reactividad de los restos unidos sin un cambio sustancial en T_m .

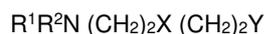
El agente activo encapsulado se puede preparar mediante los siguientes procedimientos: 1) dispersar o disolver el agente activo en el material de encapsulación a una temperatura suficiente para fundir el material de encapsulación y no tan alto como para que el agente activo se volatilice; 2) formar gotitas de agente activo intercaladas con el material de encapsulación; y 3) enfriar las gotitas para solidificar el material encapsulado. Opcionalmente, el proceso puede comprender además 4) poner en contacto las gotitas con un disolvente que disuelve el agente activo pero no disuelve el material de encapsulación, para eliminar el agente activo de la superficie del material de encapsulación. Es preferible evitar esta última etapa. Este proceso se describe en la patente de EE.UU. No. 5.601.761. Más particularmente, el agente de encapsulación se calienta hasta que está en estado líquido, es decir, fundido. Posteriormente, el agente activo se dispersa en el agente de encapsulación. Preferiblemente, el agente activo no es volátil en las condiciones en las que el agente de encapsulación está fundido. A la mezcla se le da forma de partículas, preferiblemente de aproximadamente 2.800 micras o menos.

Los catalizadores utilizados comúnmente para la química del poliuretano generalmente se pueden clasificar en dos grandes categorías: compuestos de amina y metálicos. Los catalizadores de aminas tradicionales incluyen aminas terciarias, tales como pentametildietilentríamina (PMDETA), trietilendiamina (TEDA), dimetilciclohexilamina (DMCHA) y dimetiletanolamina (DMEA). Los catalizadores de amina generalmente se seleccionan en función de si impulsan la reacción de gelificación o la reacción de soplado. En la reacción de gelificación, los isocianatos polifuncionales reaccionan con polioles para formar poliuretano. En la reacción de soplado, el isocianato reacciona con agua para formar poliurea y dióxido de carbono. Los catalizadores de amina también pueden impulsar la reacción de trimerización de isocianato. Estas reacciones tienen lugar a diferentes velocidades; las velocidades de reacción dependen de la temperatura, el nivel de catalizador, el tipo de catalizador y una variedad de otros factores. Sin embargo, para producir espuma de alta calidad, las velocidades de las reacciones de gelificación y soplado que compiten deben equilibrarse adecuadamente.

Se ha encontrado que algunos catalizadores de amina conocidos, tales como los catalizadores de amina impedidos estéricamente, tienen una buena funcionalidad de reacción de gelificación, pero funcionan mal como catalizadores de reacciones de soplado. Por ejemplo, la tetrametilbutanodiamina (TMBDA) impulsa preferiblemente la reacción de gel sobre la reacción de soplado. Por otro lado, tanto la pentametildipropilentríamina como la N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina equilibran las reacciones de soplado y gel, aunque la primera es más potente que la segunda en una base en peso. La estructura molecular da alguna pista sobre la resistencia y la selectividad del catalizador. Los catalizadores de soplado generalmente tienen un enlace de éter a dos carbonos de un nitrógeno terciario. Los ejemplos incluyen bis- (2-dimetilaminoetil) éter y N-etilmorfolina. Los catalizadores de gel fuertes pueden contener nitrógenos sustituidos con alquilo, tales como trietilamina (TEA), 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undeceno-7 (DBU). Los catalizadores de gel más débiles pueden contener nitrógenos sustituidos en anillo, como bencildimetilamina (BDMA). Los catalizadores

de trimerización pueden contener la estructura de triazina o son sales de amonio cuaternario. Catalizadores que contienen un grupo hidroxilo o un amino hidrógeno activo, como N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bis (aminoetil)éter y N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-1,3-propanodiamina que reacciona en la matriz polimérica, pueden susistir a los catalizadores tradicionales en algunas aplicaciones con fines estéticos o ambientales.

- 5 Los catalizadores de amina que contienen oxígeno, de la presente invención incluyen aquellas aminas que contienen éter y/o un grupo hidroxilo. Por ejemplo, el catalizador de amina que contiene oxígeno puede ser un catalizador de alcanolamina, éter amina o uno que contiene un grupo morfolina tal como una morfolina sustituida con N-alquilo. El catalizador puede contener uno, dos, tres o más átomos de nitrógeno en forma de grupos funcionales amina. En una realización, todos los grupos amino presentes en la molécula catalizadora son grupos amino terciarios. El catalizador, en una realización, puede contener dos, tres o más átomos de oxígeno; estos átomos de oxígeno pueden estar presentes en forma de grupos éter, grupos hidroxilo o tanto grupos éter como hidroxilo. Los catalizadores de amina que contienen oxígeno adecuados incluyen compuestos que corresponden a la siguiente estructura química:



- 15 en donde R¹ y R² son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquilo C₁-C₆, tal como metilo, y/o un grupo alcanol, tal como -CH₂CH₂OH o CH₂CH(CH₃)OH; X es O o NR³ y/o puede estar terminado por OH, donde R³ es un grupo alquilo C₁-C₆, tal como metilo, o un grupo alcanol, tal como -CH₂CH₂OH o CH₂CH(CH₃)OH; e Y es OH o NR⁴R⁵, donde R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquilo C₁-C₆, tal como metilo, y/o un grupo alcanol tal como -CH₂CH₂OH o -CH₂CH(CH₃)OH; sujeto a la condición de que el compuesto contenga al menos un grupo éter y/o hidroxilo.

- 20 Ejemplos de catalizadores de amina que contienen oxígeno incluyen:

bis-(2-dimetilaminoetil) éter;

N,N-dimetiletanolamina;

N-etilmorfolina;

N-metilmorfolina;

- 25 N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter;

N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina;

N, N-bis (3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina;

2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol;

N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina; y

- 30 2,2'-dimorfolinodietiléter y sus mezclas.

Como se describió anteriormente, los catalizadores funcionan para controlar y equilibrar las reacciones de gelificación y soplado. Los catalizadores de amina terciaria tienen sus propias características catalíticas específicas, tales como actividad de gelificación, soplado y reticulación. Como apreciaría un experto en la materia, estas actividades catalíticas tienen una fuerte relación con el perfil de aumento, la eficiencia de soplado, la capacidad de moldeo, la productividad y otras propiedades de la espuma resultante.

- 35 Los ejemplos de catalizadores de amina incluyen: N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, 1,3-propanodiamina, N'-(3-dimetilamino)propil-N,N-dimetil-, trietilendiamina, 1,2-dimetilimidazol, 1,3-propanodiamina, N'-(3-(dimetilamino) propil) -N,N-dimetil-, N,N,N'-tetrametilhexanodiamina, N,N",N"-trimetilaminoetilpiperazina, N,N,N', N'tetrametiletendiamina, N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), Bis(N,N-dimetilaminoetil)éter (BDMAFE), 1,4-diazadicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 2-((2-dimetilaminoetoxi)-etilmetil-amino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)-propil)amino-2-propanol, N,N',N"-tris(3-dimetilamino-propil)hexahidrotiazina, dimorfolinodietiléter (DMDEE), NN-dimetilbencilamina, N,N,N',N",N"-pentametildipropilentriamina, N,N'-diethylpiperazina, dicitlohexilmetilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilisopropilamina, metilisopropilbencilamina, metilciclopentilbencilamina, isopropil-sec-butyl-trifluoroetilamina, dietil-(α-fenietil)amina, tri-n-propilamina, dicitlohexilamina, t-butylisopropilamina, di-t-butilamina, ciclohexil-t-butilamina, de-sec-butilamina, dicitlohexilamina, di-(α-trifluorometil)amina, di-(α-fenietil)amina, trifenilmetilamina y 1,1-dietil-n-propilamina. Otras aminas incluyen morfolinas, imidazoles, compuestos que contienen éter tales como dimorfolinodietiléter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, bis(dimetilaminoetil)éter, imidazol, n-metilimidazol o 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, dimorfolinodimetiléter, N,N,N',N",N"-pentametildipropilentriamina, y bis (dietilaminoetil)éter, bis(dimetilaminopropil)éter y combinaciones de los mismos. Los métodos de estabilización conocidos se han centrado en el uso de varios estabilizadores para servir como eliminadores para el ácido fluorhídrico. Estos estabilizadores incluyen alquenos, nitroalcanos, fenoles, epóxidos orgánicos, aminas, bromoalcanos, bromoalcoholes y alfa-

metilestireno, entre otros. Más recientemente, los métodos se han centrado en el uso de aminas impedidas estéricamente y ácidos orgánicos, pero estos sacrifican la actividad catalítica.

5 Los inventores de la presente invención han descubierto ahora el uso favorable de catalizadores de amina encapsulados, que se encontró que tienen mucha menos reactividad con las olefinas halogenadas, tales como HCFO-1233zd (E y/o Z) y HFO 1234ze (E y/o Z), que los catalizadores tradicionales y una mejor actividad catalítica que los catalizadores de amina impedidos estéricamente. Los inventores de la presente invención han encontrado además que las sales metálicas, tales como, por ejemplo, carboxilatos alcalinotérreos, carboxilatos alcalinos y carboxilatos de zinc (Zn), cobalto (Co), estaño (Sn), cerio (Ce), lantano (La), aluminio (Al), vanadio (V), manganeso (Mn), cobre (Cu), níquel (Ni), hierro (Fe), titanio (Ti), circonio (Zr), cromo (Cr), escandio (Sc), calcio (Ca), magnesio (Mg), estroncio (Sr) y bario (Ba) tienen buena actividad eliminadora del ácido fluorhídrico (HF) y se suma al efecto estabilizador de los catalizadores de aminas que contienen oxígeno. Por ejemplo, las sales metálicas que tienen uno o más grupos carboxilo funcionales se pueden emplear como eliminadores de HF. Dichas sales metálicas pueden incluir, por ejemplo, formiato de magnesio, benzoato de magnesio, octoato de magnesio, formiato de calcio, octoato de calcio, octoato de zinc, octoato de cobalto, octoato estannoso y dilaurato de dibutilestano (DBTDL).

15 Los agentes de soplado de la presente invención comprenden una hidroolefina halogenada insaturada tal como hidrofluoroolefina, hidroclorofluoroolefina y similares, en particular, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno, 1233zd E o Z o una combinación de los mismos, solo o en combinación que incluye uno o más coagentes de soplado tales como una hidrofluoroolefina (HFO), una hidroclorofluoroolefina (HCFO) que no incluye 1233zd, un hidrofluorocarbono (HFC), un hidrofluoroéter (HFE), un hidrocarburo, un alcohol, un aldehído, una cetona, un éter/dieter o dióxido de carbono.

20 La hidrofluoroolefina (HFO) preferida típicamente contiene 3, 4, 5 o 6 carbonos, e incluye, pero no se limita a, pentafluoropropano, tal como 1,2,3,3,3-pentafluoropropeno (HFO 1225ye), tetrafluoropropeno, tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234ze, isómeros E y Z), 2,3,3,3-tetrafluoropropeno (HFO 1234yf), 1,2,3,3-tetrafluoropropeno (HFO1234ye), trifluoropropeno, tal como 3,3,3-trifluoropropeno (1243zf), todos los tetrafluorobutenos (HFO 1345), todos los isómeros de pentafluorobuteno (HFO1354), todos los isómeros de hexafluorobuteno (HFO1336), todos los isómeros de heptafluorobuteno (HFO1327), todos los isómeros de heptafluoropenteno (HFO1447), todos los isómeros de octafluoropenteno (HFO1438), todos los isómeros nonafluoropentenos (HFO1429). HCFO tales como, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf), HCFO1223, 1,2-dicloro-1,2-difluoroeteno (isómeros E y Z), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno, 2-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno-2 (isómeros E y Z), 2-cloro-1,1,1,3,4,4,4-heptafluorobuteno-2 (isómeros E y Z). Las realizaciones preferidas de la invención incluyen composiciones de agentes de soplado de hidroolefinas halogenadas insaturadas con puntos de ebullición normales inferiores a aproximadamente 60°C.

La composición de agente de soplado preferida, una hidrofluoroolefina o una hidroclorofluoroolefina, sola o en combinación, de la presente invención exhibe una buena estabilidad en la mezcla de polioliol utilizada en la producción de espumas de poliuretano y poliisocianurato.

35 Los coagentes de soplado preferidos incluyen, pero no se limitan a: (a) hidrofluorocarbonos que incluyen pero no se limitan a difluorometano (HFC32); 1,1,1,2,2-pentafluoroetano (HFC125); 1,1,1-trifluoroetano (HFC143a); 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC134); 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC134a); 1,1-difluoroetano (HFC152a); 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC227ea); 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC245fa); 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC365mfc) y 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoropentano (HFC4310mee), (b) hidrofluoroolefinas que incluyen pero no se limitan a tetrafluoropropenos (HFO1234), trifluoropropenos (HFO1243), todos los tetrafluorobutenos (HFO 1345), todos los isómeros de pentafluorobuteno (HFO1354), todos los isómeros de hexafluorobuteno (HFO1336), todos los isómeros de heptafluorobuteno (HFO1327), , todos los isómeros de heptafluoropenteno (HFO1447), todos los isómeros de octafluoropenteno (HFO1438), todos los isómeros de nonafluoropenteno (HFO 1429), (c) hidrocarburos, que incluyen pero no se limitan a isómeros de pentano, isómeros de butano, (d) hidrofluoroéter (HFE) tales como, C₄F₉OCH₃ (HFE-7100), C₄F₉OC₂H₅ (HFE-7200), CF₃CF₂OCH₃ (HFE-245cb2), CF₃CH₂CHF₂ (HFE-245fa), CF₃CH₂OCF₃ (HFE-236fa), C₃F₇OCH₃ (HFE-7000), 2-trifluorometil-3-etoxidodecofluorohexano (HFE 7500), 1,1,1,2,3-hexafluoro-4- (1,1,2,3,3,3-hexafluoropropoxi)-pentano (HFE-7600), 1,1,1,2,2,3,5,5,5-decafluoro-3-metoxi-4-(trifluorometil)pentano (HFE-7300), etil nonafluoroisobutil éter/etil nonafluorobutil éter (HFE 8200), CHF₂OCHF₂, CHF₂-OCH₂F, CH₂F-OCH₂F, CH₂F-O-CH₃, ciclo-CF₂CH₂CF₂-O, ciclo-CF₂CF₂CH₂-O, CHF₂-CF₂CHF₂, CF₃CF₂-OCH₂F, CHF₂-O-CHF₂CF₃, CHF₂-OCF₂CHF₂, CH₂F-O-CF₂CHF₂, CF₃-O-CF₂CH₃, CHF₂CHF-O-CHF₂, CF₃-O-CHFCH₂F, CF₃CHF-O-CH₂F, CF₃-O-CH₂CHF₂, CHF₂-O-CH₂CF₃, CH₂FCF₂-O-CH₂F, CHF₂-O-CF₂CH₃, CHF₂CF₂-O-CH₃ (HFE254pc), CH₂F-O-CHFCH₂F, CHF₂-CHF-O-CH₂F, CF₃-O-CHFCH₃, CF₃CHF-O-CH₃, CHF₂-O-CH₂CHF₂, CF₃-O-CH₂CH₂F, CF₃CH₂-O-CH₂F, CF₂HCF₂CF₂-O-CH₃, CF₃CHFCF₂-O-CH₃, CHF₂CF₂CF₂-O-CH₃, CHF₂CF₂CH₂-OCHF₂, CF₃CF₂CH₂-O-CH₃, CHF₂CF₂-O-CH₂CH₃, (CF₃)₂CH-O-CHF₂, (CF₃)₂CH-O-CH₃ y sus mezclas; (e) alcoholes de C1 a C5, aldehídos de C1 a C4, cetonas de C1 a C4, éteres y diéteres de C1 a C4 y dióxido de carbono, (f) HCFO tales como, por ejemplo, 1-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233zd), 2-cloro-3,3,3-trifluoropropeno (HCFO-1233xf) y HCFO1223, 1,2-dicloro-1,2-difluoroeteno (isómeros E y Z), 3,3-dicloro-3-fluoropropeno, 2-cloro-1,1,1,4,4,4-hexafluorobuteno-2 (isómeros E y Z), 2-cloro-1,1,1,3,4,4,4-heptafluorobuteno-2 (isómeros E y Z)

60 La presente invención proporciona así una composición de premezcla de polioliol que comprende un agente de soplado, un polioliol, un tensioactivo encapsulado y una composición de catalizador encapsulado que comprende catalizadores de amina. En otra realización, la presente invención proporciona una composición de premezcla de polioliol que

- comprende un agente de soplado, un polioliol, un tensioactivo encapsulado y una composición de catalizador encapsulado que comprende catalizadores de amina, en donde la composición de catalizador comprende más de un catalizador de amina. En otra realización, la presente invención proporciona una mezcla de espuma termoendurecible estabilizada que comprende: (a) un poliisocianato y, opcionalmente, materias primas compatibles con isocianato; y (b) una composición de premezcla de polioliol. En otra realización más, la presente invención es un método para estabilizar mezclas de espumas termoendurecibles que comprende combinar: (a) un poliisocianato y, opcionalmente, materias primas compatibles con isocianato; y (b) una composición de premezcla de polioliol. La mezcla de acuerdo con este método produce una composición termoendurecible estable espumable que se puede usar para formar espumas de poliuretano o poliisocianurato.
- Las composiciones espumables de la presente invención generalmente incluyen uno o más componentes capaces de formar espuma que tienen una estructura generalmente de celdas y un agente de soplado, típicamente en una combinación, de acuerdo con la presente invención. En ciertas realizaciones, el uno o más componentes comprenden una composición termoendurecible capaz de formar espuma y/o composiciones espumables. Los ejemplos de composiciones termoendurecibles incluyen composiciones de espuma de poliuretano y poliisocianurato, y también composiciones de espuma fenólica. En tales realizaciones de espuma termoendurecible, una o más de las presentes composiciones se incluyen como parte de un agente de soplado en una composición espumable, o como parte de una composición espumable de dos o más partes, que preferiblemente incluye uno o más de los componentes capaces de reaccionar y/o hacer espuma en las condiciones adecuadas para formar una espuma o estructura de celdas.
- La invención también se refiere a espuma, y preferiblemente espuma de celda cerrada, preparada a partir de una formulación de espuma de polímero que contiene un agente de soplado que comprende las composiciones de la presente invención. En otras realizaciones más, la invención proporciona composiciones espumables que comprenden espumas termoendurecibles, tales como espumas de poliuretano y poliisocianurato, preferiblemente espumas de baja densidad, flexibles o rígidas.
- Los expertos en la materia apreciarán que el orden y la forma en que se forma y/o añade la combinación de agente de soplado de la presente invención a la composición espumable generalmente no afecta la operatividad de la presente invención. Por ejemplo, en el caso de las espumas de poliuretano, es posible que los diversos componentes de la combinación del agente de soplado, e incluso los componentes de la presente composición, no se mezclen antes de la introducción en el equipo de formación de espuma, o incluso que los componentes no se añadan a la misma ubicación en el equipo de formación de espuma. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, se puede desear introducir uno o más componentes de la combinación del agente de soplado en un mezclador con la expectativa de que los componentes se unirán en el equipo de formación de espuma y/o funcionarán de manera más eficaz de esta manera. Sin embargo, en ciertas realizaciones, se combinan de antemano dos o más componentes de la combinación del agente de soplado y se introducen juntos en la composición espumable, directamente o como parte de la premezcla que luego se agrega a otras partes de la composición espumable.
- En ciertas realizaciones, las premezclas de polioliol del secundario b incluyen polioles, tensioactivos encapsulados basados en silicio o no basados en silicio, catalizadores basados en amina o no basados en amina, retardantes/supresores de llamas, eliminadores de ácido, eliminadores de radicales, cargas y otros estabilizadores/inhibidores necesarios. Los polioles pueden incluir poliéter polioles basados en glicerina tales como Carpol GP-700, GP-725, GP-4000, GP-4520, y etc; polioles de poliéter basados en aminas tales como Carpol TEAP-265 y EDAP-770, Jeffol AD-310, y etc; poliéter polioliol basados en sacarosa, tales como Jeffol SD-360, SG-361 y SD-522, Voranol 490, Carpol SPA-357, y etc; poliéter polioliol basado en Mannich tales como Jeffol R-425X y R-470X, y etc; poliéter polioliol basado en sorbitol tal como Jeffol S-490 y etc; polioles de poliéster aromáticos tales como Terate 2541 y 3510, Stepanpol PS-2352, Terol TR-925 y etc.
- Los catalizadores pueden incluir N,N-dimetiletanolamina (DMEA), N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), Bis(N,N-dimetilaminoetil)éter (BDMAFE), N,N,N',N',N"-pentametildietilentríamina (PDMAFE), 1,4-diazadicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 2-(2-dimetilaminoetoxi)-etanol (DMAFE), 2-((2-dimetilaminoetoxi)-etilmetil-amino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)-propil)amino-2-propanol, N,N',N"-tris(3-dimetilamino-propil)hexahidrotiazina, dimorfolinodietiléter (DMDEE), N,N-dimetilbencilamina, N, N,N',N",N"-pentaametildipropilentríamina, N,N'-dietilpiperazina y etc. En particular, las aminas primarias, secundarias o terciarias impedidas estéricamente son útiles, por ejemplo, dicitlohexilmetilamina, etilidisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilisopropilamina, metilisopropilbencilamina, metilciclopentilbencilamina, isopropil-sec-butil-trifluoroetilamina, dietil-(α -fenietil)amina, tri-n-propilamina, dicitlohexilamina, t-butilisopropilamina, di-t-butilamina, ciclohexil-t-butilamina, de-sec-butilamina, dicitlohexilamina, di-(α -trifluorometil) amina, di-(α -fenietil)amina, trifenilmetilamina y 1,1,-dietil-n-propilamina. Otras aminas impedidas estéricamente son las morfolinas, imidazoles, compuestos que contienen éter tales como dimorfolinodietiléter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, bis(dimetilaminoetil)éter, imidazol, n-metilimidazol o 1-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, dimorfolinodimetiléter N,N,N',N",N"-pentametildietilentríamina, N,N,N',N",N"-pentaetildietilentríamina, N,N,N',N",N"-pentametildipropilentríamina, bis(dietilaminoetil)éter, bis(dimetilaminopropil)éter, o una combinación de los mismos.
- Los catalizadores no amínicos pueden comprender un compuesto organometálico que contiene bismuto, plomo, estaño, antimonio, cadmio, cobalto, hierro, torio, aluminio, mercurio, zinc, níquel, cerio, molibdeno, titanio, vanadio, cobre, manganeso, circonio, magnesio, calcio, sodio, potasio, litio o una combinación de los mismos. Los ejemplos de un compuesto organometálico incluyen octoato estannoso, dilaurato de dibutilestaño (DGTDL), mercapturo de

dibutylestano, propionato de fenilmercurio, octoato de plomo, acetato/octoato de potasio, acetato de magnesio, oxalato de titanilo, oxalato de titanilo de potasio, formiatos de amonio cuaternario, acetilacetato férrico y similares y combinaciones de los mismos.

5 El nivel de uso de catalizadores está típicamente en una cantidad de aproximadamente 0,1 ppm a 6,00% en peso de premezcla de polioliol, preferiblemente de aproximadamente 0,5 ppm a 4% en peso, y más preferiblemente de 1 ppm a 2% en peso.

10 Los tensioactivos pueden incluir copolímero de bloques de polisiloxano-polioxiálquileo tales como B8404, B8407, B8409, B8462 y B8465 de Goldschmidt, DC-193, DC-197, DC-5582 y DC-5598 de Air Products, L-5130, L5180, L-5340, L-5440, L-6100, L-6900, L-6980 y L6988 de Momentive. Los tensioactivos sin silicona incluyen sales de ácido sulfónico, sales de metales alcalinos de ácido graso, sales de amonio de ácido graso, ácido oleico, ácido esteárico, ácido dodecylbencenodisulfónico, ácido dinaftilmetanodisulfónico, ácido ricinoleico, un alquilfenol oxietilado, un alcohol graso oxietilado, un aceite de parafina, un éster de aceite de ricino, un éster de ácido ricinoleico, aceite de pavo rojo, aceite de cacahuete, un alcohol graso de parafina o una combinación de los mismos. Los niveles de uso de tensioactivos son típicamente de 0,4 a 6% en peso de premezcla de polioliol, preferiblemente de 0,8 a 4,5% en peso, y más preferiblemente de 1 a 3% en peso.

15 Los retardantes de llama pueden incluir fosfato de tricloropropilo (TCPP), fosfato de trietilo (TEP), fosfato de dietil etilo (DEEP), fosfonato de dietil bis(2-hidroxietil)amino metilo, éster basado en anhídrido bromado, dibromoneopentil glicol, poliéter polioliol bromado, melamina, polifosfato de amonio, trihidrato de aluminio (ATH), tris(1,3-dicloroisopropil)fosfato, tri(2-cloroetil)fosfato, tri(2-cloroisopropil)fosfato, fosfato de cloroalquilo/fosfonato oligomérico, fosfato de cloroalquilo oligomérico, retardante de llama bromado basado en pentabromo difenil éter, dimetil metil fosfonato, dietil N,N bis (2-hidroxietil)amino metil fosfonato, fosfonato oligomérico y derivados de los mencionados anteriormente.

20 En ciertas realizaciones, se desean eliminadores de ácidos, eliminadores de radicales y otros estabilizadores/inhibidores. Los estabilizadores/inhibidores pueden incluir 1,2-epoxi-butano, glicidil metil éter, terpenos cíclicos como dl-limoneno, l-limoneno, d-limoneno y etc., 1,2-epoxi-2,2-metilpropano, nitrometano, dietilhidroxilamina, alfa metilestireno, isopreno, p-metoxifenol, m-metoxifenol, óxido de dl-limoneno, hidrazinas, 2,6-di-t-butil fenol, hidroquinona, ácidos orgánicos tales como ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido hidroxámico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido isocaprótico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido cianoacético, ácido pirúvico, ácido benzoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico y combinaciones de los mismos. Otros aditivos pueden incluir promotores de adhesión, agentes antiestáticos, antioxidantes, cargas, agentes de hidrólisis, lubricantes, agentes antimicrobianos, pigmentos, modificadores de la viscosidad y agentes de resistencia a los rayos UV, según se desee. Los ejemplos de estos aditivos incluyen, pero no se limitan a ellos, fenoles impedidos estéricamente, difenilaminas, derivados de benzofuranona, hidroxitolueno butilado (BHT), carbonato de calcio, sulfato de bario, fibras de vidrio, fibras de carbono, microesferas, sílices. Melamina, negro de humo, forma de ceras y jabones, derivados organometálicos de antimonio, cobre y arsénico, dióxido de titanio, óxido de cromo, óxido de hierro, glicoléteres, ésteres de dimetil AGS, carbonato de propileno, benzofenona y derivados de compuestos de benzotriazol.

25 En ciertas realizaciones, está presente un éster para proporcionar estabilidad de las mezclas de polioliol a lo largo del tiempo, los ésteres pueden incluir aquellos con la fórmula a) $R-C(O)-O-R'$, donde R y R' pueden ser $C_aH_c-bG_b$, donde G es un halógeno tal como F, Cl, Br, I, a = 0 a 15, b = 0 a 31 y c = 1 a 31, y ésteres que son producto de ácido dicarboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido hidroxámico o una combinación de los mismos. Los ésteres preferidos son los productos de un alcohol tal como, pero sin limitación, metanol, etanol, etilenglicol, dietilenglicol, propanol, isopropanol, butanol, iso-butanol, pentanol, iso-pentanol y mezclas de los mismos; un ácido tal como ácido fórmico, acético, propiónico, butírico, caproico, isocaprótico, 2-etilhexanoico, caprílico, cianoacético, pirúvico, benzoico, trifluoroacético, oxálico, malónico, succínico, adípico, glutárico, cítrico, azelaico, trifluoroacético, metanosulfónico, bencenosulfónico y sus mezclas. Los ésteres más preferidos incluyen, pero sin limitación, formiato de metilo, formiato de etilo, acetato de metilo, acetato de etilo y la mezcla de los mismos.

30 Se puede añadir previamente un éster con el agente de soplado, o se puede añadir por separado del agente de soplado en mezclas de polioliol directamente por medios conocidos por un experto en la técnica. Una cantidad típica de un éster es de 0,1% en peso a 10% en peso de mezclas de polioliol, la cantidad preferida de un éster es de 0,2% en peso a 7% en peso de mezclas de polioliol, y la cantidad más preferida de un éster es de 0,3 % en peso a 5% en peso de mezclas de polioliol.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

55 Se ensayaron formulaciones que tenían un índice Iso de 115 que contenían cada una Rubinate M, un metilen difenil diisocianato (MDI) polimérico disponible en Huntsman; Jeffol R-425-X, un polioliol de Huntsman; Voranol 490, un polioliol de Dow Chemical; Stephan 2352, un polioliol de Stepan; TCPP, un retardante de llama de Rhodia; B 8465 un tensioactivo

de Evonik Corp; Polycat 8 y 5 (pentametildietilentríamina, PMDETA) disponible en Air Products. El nivel de soplado total es 20,0 ml/g. La Tabla 1 resume las formulaciones, A y B.

Tabla 1

	% (Peso)	
	Formulación A	Formulación B
Voranol 490	18,10	18,02
Jeffol R-425-X	10,90	10,86
Stepan 2352	7,20	7,15
PMDETA (PC-5)	0,07	0,07
DMCHA (PC-8)	0,37	0,37
Tegostab B 8465	0,71	0,71
T CPP	2,36	2,36
Agua	0,64	0,64
1233zd	7,00	0
HFC245fa	0,00	7,18
Rubinate M	52,7	52,6

- 5 El secundario A (MDI) y el secundario B recién preparado (mezcla del polioliol, tensioactivo, catalizadores, agente de soplado y aditivos) se mezclaron con un mezclador manual y se dispensaron en un recipiente para formar una espuma de subida libre. Al hacer una espuma de subida libre, se permitió que el material dispensado se expandiera en un recipiente abierto. Las reactividades, la densidad y la calidad de la espuma se resumen en la Tabla 2.

Tabla 2

	Formulación A	Formulación B
Tiempo de crema (s)	12	13
Tiempo de gel (s)	50	49
Tiempo en que se pierde la pegajosidad (s)	109	105
Densidad de subida libre (kg/m ³)	33,48 (2,09 pcf)	33,48 (2,09 pcf)
Calidad de espuma	Buena	Buena

- 10 Como se muestra en la Tabla 2, las mezclas de polioliol recién hechas produjeron espumas con densidad de subida libre y calidad de la espuma similares.

Ejemplo comparativo 2

- 15 Las mezclas de polioliol de secundario B de las formulaciones A y B se envejecieron después en condiciones ambientales durante 9 meses, y las espumas se hicieron usando el mismo proceso que la espuma recién hecha, los resultados se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3

	Formulación A	Formulación B
Tiempo de crema (s)	21	13
Tiempo de gel (s)	61	62
Tiempo en que se pierde la pegajosidad (s)	---*	112
Densidad de subida libre (kg/m ³)	---*	35,56 (2,22 pcf)
Calidad de espuma	Pobre	Buena

* No se puede medir debido a la baja calidad de la espuma.

5 Como se muestra en la Tabla 3, las mezclas de polioli envejecido con el agente de soplado HFC245fa produjeron espuma similar a la espuma recién hecha, mientras que las mezclas de polioli envejecido con el agente de soplado 1233zd no produjeron una espuma aceptable.

Ejemplo 3

En los ejemplos, los ejemplos 3a1, 3a2, 3a3 y 3a4 son ejemplos comparativos y los ejemplos 3b1 y 3b2 son ejemplos según la invención.

10 Los materiales de encapsulación probados fueron tres polímeros cristalizables de cadena lateral (SCC): polímero Intelimer® 8600, polímero Intelimer® 13-1 y polímero Intelimer® 13-6, todos disponibles en Air Products and Chemicals Inc. Las propiedades físicas de los polímeros SCC se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

	Intelimer® 8600	Intelimer® 13-1	Intelimer® 13-6
Aspecto	Líquido blanco lechoso	Pélets de color blanco a amarillo claro	Pélets de color blanco a amarillo claro
Sólidos totales (%)	45-49	100	100
Viscosidad (cPs)	40-100 (25 ° C)	650 (93° C)	650 (93° C)
Temperatura de fusión ° C	42-44	48	65

15 El polímero Intelimer® 13-1 y el polímero Intelimer® 13-6 se molieron usando hielo seco para evitar la fusión durante la molienda. Después de evaporar el hielo seco, los polvos finos se secaron en un desecador durante tres días antes de su uso. Se usó una formulación genérica de espuma para pulverización, que tiene una composición de secundario B como se expone en la Tabla 5.

Tabla 5

Formulación	% (peso)
Jeffol R-470-X	15,0
Jeffol SG-360	15,0
Terate 2031	36,0
PMDETA (PC-5)	0,2
DMCHA (PC-8)	2,8

Dabco T-120	0,2
Tegostab B 8486	1,0
Saytex RB-79	10,0
TCPP	6,0
Agua	2,0
Trans-1233zd	11,8
Secundario B total	100,0

5 Jeffol R-470-X y SG-360 son polioles disponibles de Huntsman; Terate 2031 es un poliol disponible en Invista. Polycat 8 y 5 (pentametildietilentríamina, PMDETA) y Dabco T-120 son catalizadores disponibles en Air Products, Tegostab B 8465 es un tensioactivo disponible en Evonik Corp, TCPP es un retardante de llama disponible en Rhodia; Saytex RB-79 es un retardante de llama disponible en Albemarle Corp.

Las combinaciones de catalizadores, PC5, PC8 y Dabco T-120 y tensioactivo se mezclaron previamente con cada uno de los tres polímeros, polímero Intelimer® 8600, polímero Intelimer® 13-1 y polímero Intelimer® 13-6 en combinaciones resumidas en la Tabla 6.

Tabla 6

Peso (g)	Ejemplo 3a1	Ejemplo 3a2	Ejemplo 3a3	Ejemplo 3a4
Intelimer® 8600	0	15,7	0	0
Intelimer® 13-1	0	0	15,7	0
Intelimer® 13-6	0	0	0	15,7
PMDETA (PC-5)	1,0	1,0	1,0	1,0
DMCHA (PC-8)	13,7	13,7	13,7	13,7
Dabco T-120	1,0	1,0	1,0	1,0
Tegostab B 8486	4,9	4,9	4,9	4,9

10

15 Los polímeros y aditivos se mezclaron a temperatura ambiente en un agitador durante la noche. Posteriormente, las mezclas se formularon en mezclas de secundario B de acuerdo con la Tabla 5 usando las combinaciones 3a1 a 4. Las mezclas completas de secundario B se mezclaron a temperatura ambiente en un agitador durante la noche. Cada muestra se diluyó con una disolución de disolvente cloroformo deuterado (CDCl₃). Las mezclas se analizaron después mediante los espectros de ¹H RMN a 25 °C. El tensioactivo de amina y silicio se normalizó a TCPP y, por lo tanto, se cuantificó. La Tabla 7 resume los resultados.

Tabla 7

Cantidad relativa *	Ejemplo 3a1 (control)	Ejemplo 3a2	Ejemplo 3a3	Ejemplo 3a4
DMCHA (PC-8) (%)	100,0	102,0	103,0	99,5
Tegostab B 8486 (%)	100,0	102,1	102,8	99,6

* Cantidad relativa cuantificada usando TCPP como referencia usando ¹H RMN.

La Tabla 7 muestra que la cantidad de catalizador y tensioactivo cuando se mezcla con polímeros, ejemplos 3a2, 3a3 y 4, no varió de la ejecución de control en el Ejemplo 3a1. Por lo tanto, el simple hecho de mezclar el polímero con el catalizador y la mezcla de tensioactivos no atrapó ni absorbió ni adsorbió ni el catalizador ni el tensioactivo. Si los aditivos se encapsularan en polímero, la cantidad de aditivos sería menor que el control.

Ejemplo 3b1

La combinación de catalizador, PC5, PC8 y Dabco T-120 y tensioactivo se encapsularon con los polímeros de la siguiente manera:

El polímero Intelimer® 13-1 se molió y después se fundió a 50 °C. Se mezclaron 3 partes en peso de polímero fundido con 1 parte en peso de catalizador y mezcla de tensioactivo 3a1. La mezcla se colocó luego en un agitador en el que la temperatura se controló a 55°C durante aproximadamente una hora; la temperatura se redujo después rápidamente a 10 °C para que el polímero con los catalizadores y el tensioactivo solidificara. Después de ser molido en forma de polvo fino, se formuló una mezcla de secundario B de acuerdo con la Tabla 5 y se colocó en un agitador a temperatura ambiente durante la noche.

Ejemplo 3b2

La combinación de catalizador, PC5, PC8 y Dabco T-120 y tensioactivo se encapsularon como se describe en el Ejemplo 3b1 con 6 partes de Intelimer® 13-1. Los resultados se resumen en la Tabla 8.

Tabla 8

Cantidad relativa*	Ejemplo 3a1 (control)	Ejemplo 3b1	Ejemplo 3b2
DMCHA (PC-8)	100,0	55,4	33,1
Tegostab B 8486	100,0	75,0	78,8

* Cantidad relativa cuantificada usando TCPP como referencia usando ¹H RMN

Como en el Ejemplo 3b1 (3 partes de polímero), el 55,4% del catalizador permaneció en el poliol y el 44,6% se encapsuló; el aumento de la cantidad de polímero a 6 partes, dio como resultado un 66,9% de catalizador encapsulado; mientras que se encapsularon cantidades más pequeñas de tensioactivo.

Ejemplo 4 según la invención

El Ejemplo 3b1 se envejeció durante 24 horas para proporcionar el Ejemplo 4 y se analizó para ver si el tensioactivo de amina y/o silicona se escapaba de la encapsulación. Los resultados se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9

Cantidad relativa	Ejemplo 3b1	Ejemplo 4
DMCHA (PC-8)	55,4	54,5
Tegostab B 8486	75,0	73,1

La Tabla 9 muestra que las cantidades tanto de la amina como del tensioactivo permanecieron relativamente constantes, por lo tanto, no hay fugas de amina ni tensioactivo fuera del polímero.

Ejemplo 5 según la invención

El ejemplo 3b1 se fundió a 50 °C y se enfrió a 10 °C durante un período de 30 minutos. El material resultante se analizó para ver si la amina encapsulada y el tensioactivo podían liberarse. La Tabla 10 resume los resultados.

Tabla 10

Cantidad relativa	Ejemplo 3b1	Ejemplo 5
DMCHA (PC-8)	55,4	75,4

ES 2 787 858 T3

Cantidad relativa	Ejemplo 3b1	Ejemplo 5
Tegostab B 8486	75,0	82,7

La Tabla 10 muestra que el calentamiento de la amina encapsulada y el tensioactivo por encima del punto de ebullición del polímero encapsulado seguido de enfriamiento hace que salgan la amina y el tensioactivo fuera del polímero.

REIVINDICACIONES

1. Una premezcla de espuma que exhibe una vida útil/estabilidad prolongada que comprende un componente formador de espuma seleccionado entre polioli, poliisocianato e isocianato; un tensioactivo encapsulado en un agente de encapsulación; un catalizador de amina encapsulado en un agente de encapsulación; un agente de soplado hidroolefínico halogenado seleccionado del grupo que consiste en hidrofluoroolefinas e hidroclorofluoroolefinas; un agente generador de dióxido de carbono; y opcionalmente un éster.
2. La premezcla de espuma de la reivindicación 1, en la que dicho agente de encapsulación es un polímero termoplástico o cristalizable.
3. La premezcla de espuma de la reivindicación 2, en la que dicho polímero cristalizable es un polímero cristalizable de cadena lateral.
4. La premezcla de espuma de la reivindicación 3, en la que dicho polímero cristalizable de cadena lateral se selecciona del grupo que consiste en acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo que tiene cadenas laterales sustituidas o no sustituidas de aproximadamente 6 a 50 carbonos.
5. La premezcla de espuma de la reivindicación 1, que comprende además un coagente de soplado seleccionado de la lista que consiste en hidrofluorocarbonos, hidrofluoroolefinas distintas de dicho agente de soplado, hidrofluoroéteres, alcoholes C1 a C5, aldehídos C1 a C4, cetonas C1 a C4, éteres C1 a C4, diéteres, hidroclorofluoroolefinas distintos de dicho agente de soplado y mezclas de los mismos.
6. La premezcla de espuma de la reivindicación 1, que comprende además una sal metálica seleccionada del grupo que consiste en carboxilatos alcalinotérreos, carboxilatos alcalinos y carboxilatos y mezclas de los mismos de metales seleccionados del grupo que consiste en zinc, cobalto, estaño, cerio, lantano, aluminio, vanadio, manganeso, cobre, níquel, hierro, titanio, circonio, cromo, escandio, calcio, magnesio, estroncio y bario y sus mezclas.
7. La premezcla de espuma de la reivindicación 1, en la que dicho catalizador de amina se selecciona del grupo que consiste en N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina, N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina, 1,3-propanodiamina, N'-(3-dimetilamino)propil-N,N-dimetil-, trietilendiamina, 1,2-dimetilimidazol, 1,3-propanodiamina, N'-(3-(dimetilamino)propil)-N,N-dimetil-, N,N,N',N'-tetrametilhexanodiamina, N,N",N"-trimetilaminoetilpiperazina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, N,N-dimetilciclohexilamina (DMCHA), Bis(N,N- dimetilaminoetil)éter (BDMAFE), 1,4-diazadicyclo[2,2,2]octano (DABCO), 2-((2-dimetilaminoetoxi)-etil metil-amino)etanol, 1-(bis(3-dimetilamino)propil)amino-2-propanol, N,N',N"-tris(3-dimetilamino-propil)hexahidrotiazina, dimorfolinodietiléter (DMDEE), N,N-dimetilbencilamina, N,N,N',N"-pentametildipropilentríamina, N,N'-dietilpiperazina, dicitclohexilmetilamina, etildiisopropilamina, dimetilciclohexilamina, dimetilisopropilamina, metilisopropilbencilamina, metilciclopentilbencilamina, isopropil-sec-butil-trifluoroetilamina, dietil-(α -fenietil)amina, tri-n-propilamina, dicitclohexilamina, t-butilisopropilamina, di-t-butilamina, ciclohexil-t-butilamina, de-sec-butilamina, dicitclopentilamina, di-(α -trifluorometil)amina, di-(α -fenilet)amina, trifenilmetilamina y 1,1-dietil-n-propilamina, morfolin, imidazoles, dimorfolinodietiléter, N-etilmorfolina, N-metilmorfolina, bis(dimetilaminoetil)éter, imidazol, n-metilimidazol, 1,2-dimetilimidazol, dimorfolinodimetiléter, N,N,N',N',N",N"-pentametildipropilentríamina, bis (dietilaminoetil)éter, bis (dimetilaminopropil)éter, bis-(2-dimetilaminoetil)éter; N,N-dimetiletanolamina; N-etilmorfolina; N-metilmorfolina; N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter; N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina; N,N-bis(3-dimetilaminopropil)-N-isopropanolamina; 2-(2-dimetilaminoetoxi)etanol; N,N,N'-trimetilaminoetil-etanolamina; y 2,2'-dimorfolinodietiléter, y mezclas de los mismos.
8. La premezcla de espuma de la reivindicación 1, que comprende además un estabilizador seleccionado del grupo que consiste en 1,2-epoxi butano, glicidil metil éter, terpenos cíclicos tales como dl-limoneno, l-limoneno, d-limoneno y etc., 1,2-epoxi-2,2-metilpropano, nitrometano, dietilhidroxilamina, alfa metilestireno, isopreno, p-metoxifenol, m-metoxifenol, óxido de dl-limoneno, hidrazinas, 2,6-di-t-butil fenol, hidroquinona, ácidos orgánicos tales como ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, ácido fosfónico, ácido sulfónico, ácido sulfámico, ácido hidroxámico, ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido caproico, ácido isocaprótico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caprílico, ácido cianoacético, ácido pirúvico, ácido benzoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico, ácido bencenosulfónico y mezclas de los mismos.
9. Una espuma de polioli, poliisociante o isociante formada a partir de una premezcla de espuma de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.