

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 438**

51 Int. Cl.:

C08G 18/48

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2012** **E 12706615 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.05.2015** **EP 2683755**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano**

30 Prioridad:

08.03.2011 EP 11157317

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

19.08.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**KUNST, ANDREAS;
FRICKE, MARC;
SCHÜTTE, MARKUS y
ELING, BEREND**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 543 438 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano (PU) mediante reacción de poliisocianatos con compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato en presencia de agentes expansores.

Habitualmente se usan para la fabricación de espumas duras polioles a base de isocianato con funcionalidades elevadas y cadenas relativamente cortas para garantizar una reticulación óptima de las espumas. Los polieteralcoholes usados preferentemente tienen al menos una funcionalidad de 4 a 8 y un índice de hidroxilo en el intervalo de 300 a 600, en particular de 400 a 500 mg de KOH/g. Se sabe que los polioles con funcionalidad muy elevada e índice de hidroxilo en el intervalo entre 300 y 600 presentan una viscosidad muy alta cuando están basados en óxido de propileno. Los polioles de este tipo a base de óxido de etileno son, por el contrario, hasta un cuarto menos viscosos. Además, se sabe que los polioles de este tipo son muy polares y, por lo tanto, presentan poca solubilidad de hidrocarburos y una mala tolerancia con poliisocianatos.

Un requerimiento esencial sobre las espumas duras es la reducción del tiempo de desmoldeo sin que se provoquen disminuciones de las propiedades mecánicas o de procesamiento. Además, los productos de partida para la fabricación de espumas duras deberían mostrar una buena solubilidad para el agente de expansión, en particular al usar hidrocarburos como agentes de expansión.

Los polioles muy funcionales pueden no provocar un endurecimiento temprano del sistema de poliuretano, debido a que si no el espacio hueco complicado, que está presente particularmente en el caso de refrigeradores, no puede llenarse totalmente. Es esencial para numerosas aplicaciones en el campo de las espumas duras, en particular en el aislamiento de refrigeradores, el comportamiento de endurecimiento del sistema usado, que influye en la duración de los ciclos en la fabricación de aparatos.

Por el documento WO98/27132 se deduce que los polioles a base de óxido de 1,2-butileno presentan una solubilidad mejorada para hidrocarburos, en comparación con los polioles basados en óxido de propileno correspondientes.

Por los documentos WO2006/037540 y WO2008/058863 se sabe que los polieteralcoholes que están iniciados por toluidilendiamina (TDA) vecinal muestran una particularmente buena solubilidad de agentes de expansión que contienen hidrocarburos. Estos polieteralcoholes se caracterizan por una funcionalidad relativamente reducida y producen un endurecimiento tardío del sistema de poliuretano.

Los procedimientos de fabricación de espumas duras de PU que son conocidos por el estado de la técnica presentan algunas deficiencias y, en general, pueden no cumplir todos los requerimientos mencionados anteriormente.

Por lo tanto, un objetivo de la invención era superar los problemas mencionados y proporcionar un procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano mejorado. A este respecto, el sistema presenta unos tiempos de fluidez y de endurecimiento óptimos, así como una viscosidad reducida de los componentes polioliol, que permiten un procesamiento en la producción según el estado de la técnica. Además, debe existir una solubilidad alta del agente de expansión en el sistema para el ajuste de densidades aparentes reducidas en el elemento estructural y el sistema debe presentar unas buenas propiedades de desmoldeo.

Este objetivo pudo lograrse, sorprendentemente, usando un poli(óxido de butileno)-polioliol (i) con un índice de hidroxilo de 380 a 500 mg de KOH/g y un polieteralcohol iniciado con amina (ii) con un índice de hidroxilo de 360 a 450 mg de KOH/g, así como opcionalmente un polieterpolioliol (iii) (denominado "polioliol blando") con un índice de hidroxilo de 140 a 280 mg de KOH/g.

El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, un procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano mediante reacción de

- a) al menos un poliisocianato con
- b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato y
- c) al menos un agente de expansión,

caracterizado porque para los compuestos b) con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se usa una mezcla de

- b1) al menos un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 380 a 500 mg de KOH/g, que puede prepararse mediante la adición de óxido de butileno, opcionalmente en combinación con al menos otro óxido de alquileño, a al menos un compuesto iniciador con funcionalidades OH o NH con una funcionalidad de 4 a 8 usando un catalizador básico, preferentemente imidazol

b2) al menos un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 360 a 450 mg de KOH/ g, que puede prepararse mediante la adición de un óxido de alquileo a al menos una amina aromática y o alifática,

b3) opcionalmente al menos un polieterpoliol con un índice de hidroxilo de 140 a 280 mg de KOH/ g, que puede prepararse mediante la adición de un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidad OH o NH.

A este respecto, el índice OH se determina según la invención según la norma DIN 53240.

Otros objetos de la invención son también una espuma dura de poliuretano, que puede fabricarse según el procedimiento según la invención, así como el uso de una de las espumas duras de poliuretano fabricadas según el procedimiento según la invención como material de aislamiento térmico, por ejemplo en refrigeradores, en acumuladores de agua caliente, en tubos de calefacción o en la construcción, por ejemplo en elementos que actúan como emparedado.

El poli(óxido de butileno)-poliol (b1) se prepara mediante procedimientos habituales y conocidos en general mediante polimerización con apertura de anillo de óxido de butileno (BO) usando moléculas iniciadoras muy funcionales. Como moléculas iniciadoras se consideran, por ejemplo, azúcar (sacarosa), sorbitol, manosa, pentaeritritol (F 4 - 8). En una forma de realización pueden usarse coiniciadores que contienen grupos NH u OH (por ejemplo, glicerina, TMP, MEG, DEG, MPG, DPG, EDA, TDA). Además de los isómeros de óxido de butileno, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno u óxido de isobutileno, pueden dosificarse adicionalmente otros óxidos de alquileo en el denominado procedimiento en bloques o también en el procedimiento mixto. Como comonómeros se consideran a este respecto, en general, los óxidos de alquileo habituales óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO), óxido de 1,2-penteno, óxido de estireno, epiclorhidrina, óxido de ciclohexeno y óxidos de alquileo superiores tales como óxido de α -alquileo C₅-C₃₀. A este respecto también es posible el uso de mezclas de óxidos de alquileo (por ejemplo PO/EO y BO).

La polimerización con apertura de anillo se realiza, como es conocido en general, usando catalizadores. A este respecto, estos son generalmente catalizadores básicos tales como hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos o alcoholatos de metales alcalinos y alcalinotérreos (por ejemplo, NaOH, KOH, CsOH o metilato de sodio, metilato de potasio). Además, pueden usarse catalizadores de la alcoxilación que contengan grupos funcionales que contengan amino (por ejemplo, DMEOA o imidazol). También es posible el uso de carbenos como catalizadores de la alcoxilación.

En una forma de realización del procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano según la invención el catalizador que puede usarse para la preparación del poli(óxido de butileno)-poliol (b1) se selecciona del grupo que contiene catalizadores con funcionalidades amino. En una forma de realización el catalizador que puede usarse para la preparación del poli(óxido de butileno)-poliol (b1) se selecciona del grupo que contiene trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N'-dimetiletanolamina, N,N'-dimetilciclohexilamina, dimetiletilamina, dimetilbutilamina, N,N'-dimetilnilina, 4-dimetilaminopiridina, N,N'-dimetilbencilamina, piridina, imidazol, N-metilimidazol, 2-metilimidazol, 4-metilimidazol, 5-metilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, 2,4-dimetilimidazol, 1-hidroxipropilimidazol, 2,4,5-trimetilimidazol, 2-etilimidazol, 2-etil-4-metilimidazol, N-fenilimidazol, 2-fenilimidazol, 4-fenilimidazol, guanidina, guanidinas alquiladas, 1,1,3,3-tetrametilguanidina, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-eno, 1,5-diazobicyclo[4.3.0]-non-5-eno, 1,5-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno.

Los catalizadores de amino que pueden usarse mencionados pueden usarse solos o en mezclas discrecionales entre sí. En una forma de realización preferente de la invención el catalizador que puede usarse para la preparación de (b1) es dimetiletanolamina. En otra forma de realización preferente de la invención el catalizador que puede usarse para la preparación de (b1) se selecciona del grupo de los imidazoles, siendo de modo particularmente preferente imidazol.

En una forma de realización del procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano según la invención, el poliol iniciado con amino (b2) se prepara mediante la adición de óxido de alquileo a aminas aromáticas tales como, por ejemplo tolulendianilina vecinal, metilendianilina (MDA) y/o metilendianilina polimérica (pMDA). En una forma de realización del procedimiento de espumas duras de poliuretano según la invención, el poliol iniciado con amino (b2) se prepara mediante adición de óxido de alquileo a aminas alifáticas tales como, por ejemplo, etilendianilina.

En una forma de realización del procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano según la invención, el polieterpoliol (b3) opcional con un índice de hidroxilo de 140 a 280 mg de KOH/g se selecciona del grupo que comprende productos de adición de óxido de alquileo de azúcar, glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, pentaeritritol, trimetilolpropano, agua, sorbitol, anilina, TDA, MDA, EDA o combinaciones de los compuestos mencionados, preferentemente glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol y dipropilenglicol.

También se realiza a este respecto la adición de los óxidos de alquileo según el procedimiento habitual general usando catalizadores. Para la preparación de los polioles (b2) y (b3) se consideran todos los catalizadores que también se pueden usar para la preparación de poli(óxido de butileno)-polioles (b1).

La polimerización con apertura de anillo para la preparación del poliol (bi), (bii) y (biii) se realiza en condiciones de reacción habituales en un intervalo de temperatura de entre 90 y 160 °C, preferentemente entre 100 y 130 °C a presiones en el intervalo de entre 0 y 2000 kPa, preferentemente entre 0 y 1000 kPa.

- 5 La adición de los óxidos de alquileo para la preparación de los polioles (b1), (b2) y (b3) puede ocurrir en un procedimiento en semilotes o también en uno totalmente continuo o semicontinuo. En otra forma de realización se dispone adicionalmente a la mezcla iniciadora una determinada proporción de producto o producto de partida conjuntamente en el reactor (procedimiento de Heel).

- 10 Al finalizar la adición de los óxidos de alquileo, los polioles, generalmente, se procesan según procedimientos conocidos, eliminándose los óxidos de alquileo sin reaccionar, así como los componentes fácilmente volátiles, habitualmente mediante destilación, destilación por arrastre de vapor de agua o de gas y/u otros procedimientos de desodorización. Si es necesario, también puede realizarse una filtración.

El poli(óxido de butileno)-poliol (b1) se caracteriza por unos índices OH en el intervalo de 380 a 500 mg de KOH/g, preferentemente de 300 a 500 mg de KOH/g.

- 15 El polieteralcohol iniciado con amino (b2) se caracteriza por unos índices OH en el intervalo de 360 a 450 mg de KOH/g aus.

Las funcionalidades de los poli(óxido de butileno)-polioles (b1) se determinan mediante la funcionalidad de la mezcla iniciadora y se encuentra en el intervalo entre 3,5 - 8, preferentemente entre 4 - 6 grupos OH/molécula.

Las viscosidades de los polieterpolioles (b1), (b2) y (b3) se encuentran en el marco habitual para este intervalo de índice OH entre 100 y 50.000 mPas, preferentemente entre 200 y 30.000 mPas.

- 20 La viscosidad del poli(óxido de butileno)-poliol (b1) se encuentra preferentemente entre 5.000 y 30.000 mPas.

- 25 En una forma de realización del procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano según la invención el, al menos un, poliisocianato A) se selecciona del grupo que contiene diisocianatos aromáticos, alifáticos y/o cicloalifáticos, por ejemplo difenilmetanodiisocianato (MDI), MDI polimérico (pMDI), toluilendiisocianato (TDI), tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etil-butilendiisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HMDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano-diisocianato, 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexilmetanodiisocianato, preferentemente TDI, MDI y/o pMDI.

- 30 En una forma de realización del procedimiento de fabricación de espumas duras PU según la invención, el, al menos un, agente de expansión (c) se selecciona del grupo que contiene agentes de expansión físicos y agentes de expansión químicos. Preferentemente se usa exactamente un agente de expansión físico y exactamente un agente de expansión químico.

- 35 En combinación con, o en lugar de, agentes de expansión químicos, pueden usarse también agentes de expansión físicos. A este respecto se trata de compuestos inertes frente a los componentes usados, que la mayor parte de las veces son líquidos a temperatura ambiente y en las condiciones de reacción del uretano se evaporan. Preferentemente, el punto de ebullición de estos compuestos se encuentra por debajo de 50 °C. Entre los agentes de expansión físicos que pueden usarse se consideran también compuestos que son gaseosos a temperatura ambiente y con presión se introducen en los componentes de uso o se disuelven en los mismos, por ejemplo dióxido de carbono, alcanos y fluoroalcanos de bajo punto de ebullición. Los agentes de expansión físicos se seleccionan en su mayor parte del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono, dialquiléteres, ésteres, cetonas, acetales, fluoroalcanos con 1 a 8 átomos de carbono y tetraalquilsilanos con 1 a 3 átomos de carbono en la cadena alquilo, en particular tetrametilsilano.

- 40 En una forma de realización preferente de la invención los agentes de expansión (c) son hidrocarburos. De modo particularmente preferente los agentes de expansión se seleccionan del grupo que contiene alcanos y/o cicloalcanos con al menos 4 átomos de carbono. En particular, se usan pentanos, preferentemente iso-pentano y ciclopentano. Si se usan las espumas duras como aislamiento de refrigeradores, es preferente el ciclopentano. Los hidrocarburos pueden usarse en mezcla con agua.

- 45 Como ejemplos de agentes de expansión (c) que pueden usarse según la invención se pueden mencionar propano, n-butano, iso- y ciclobutano, n-, iso- y ciclopentano, ciclohexano, dimetiléter, metiletiléter, metilbutiléter, éster metílico del ácido fórmico, acetona, así como fluoroalcanos que puedan descomponerse en la troposfera y, por lo tanto, no sean perjudiciales para la capa de ozono, tales como trifluorometano, difluorometano, 1,1,1,3,3-pentafluorobutano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, 1,1,1,2-tetrafluoroetano, difluoroetano y 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano, así como perfluoroalcanos, tales como C₃F₈, C₄F₁₀, C₅F₁₂, C₆F₁₄ y C₇F₁₆. Los agentes de expansión físicos mencionados pueden usarse solos o en mezclas discrecionales entre sí.

Además, pueden usarse como agentes de expansión hidrofluoroolefinas, tales como 1,3,3,3-tetrafluoropropeno o hidrocloro-3,3,3-trifluoropropeno. Agentes de expansión de este tipo se describen, por ejemplo, en el documento WO 2009/048826.

- 5 Como agente de expansión químico se usa en una forma de realización preferente el que reacciona con grupos isocianato con disociación de dióxido de carbono. Como agente de expansión físico puede usarse, por ejemplo, también ácido fórmico.

La fabricación según la invención de espumas duras de poliuretano puede llevarse a cabo, si se requiere, en presencia de catalizadores, de materiales ignífugos, así como de coadyuvantes y/o aditivos habituales.

- 10 Como catalizadores se usan, en particular, compuestos que aceleran extensamente la reacción de los grupos isocianato con los grupos reactivos con grupos isocianato. Dichos catalizadores son aminas muy básicas, tales como, por ejemplo, aminas alifáticas secundarias, imidazoles, amidinas, así como alcanolaminas o compuestos metálicos orgánicos, en particular compuestos orgánicos de estaño.

- 15 Cuando también deben introducirse grupos isocianurato en la espuma dura de poliuretano, son necesarios para ello catalizadores especiales. Como catalizadores de isocianurato se usan habitualmente carboxilatos metálicos, en particular acetato de potasio y sus soluciones.

Los catalizadores pueden usarse, según requerimientos, solos o en mezclas discrecionales entre sí.

Como coadyuvantes y/o aditivos se usan para este fin sustancias conocidas de por sí, por ejemplo sustancias tensioactivas, estabilizantes de espuma, reguladores celulares, cargas, pigmentos, colorantes, materiales ignífugos, agentes protectores de la hidrólisis, antiestáticos, agentes con actividad fungistática y bacteriostática.

- 20 Pueden encontrarse más datos con respecto a los productos de partida usados, por ejemplo en Kunststoffhandbuch, volumen 7 "Polyurethane", editado por Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag Munich, 3ª edición, 1993.

La invención se explicará con más detalle en el ejemplo siguiente. A este respecto, el ejemplo ilustra un aspecto de la invención y no se contempla de ningún modo como limitación del alcance de la invención.

Materias primas usadas:

- 25 Poliol A: Polieteralcohol constituido por sacarosa, glicerina y óxido de propileno, funcionalidad 5,1, índice de hidroxilo 450, viscosidad 18.500 mPa.s a 25 °C

Poliol B: Polieteralcohol constituido por TDA vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, contenido en óxido de etileno: 15 %, funcionalidad 3,8, índice de hidroxilo 390, viscosidad 13.000 mPa.s a 25°C

- 30 Poliol C: Polieteralcohol constituido por TDA vecinal, óxido de etileno y óxido de propileno, contenido en óxido de etileno: 15 %, funcionalidad 3,9, índice de hidroxilo 160, viscosidad 650 mPa.s a 25°C

Poliol D: Dipropilenglicol

Preparación del poliol E (según la invención)

- 35 Se disponen 5.936 g de sacarosa, 1800 g de glicerina y 41 g de agua en un autoclave a presión y se añaden 118 g de solución acuosa al 48 % de KOH. Después de haber inertizado la mezcla de reacción tres veces con nitrógeno, se libera la mezcla de reacción del agua al vacío a 1,5 kPa durante aproximadamente 90 minutos a 130 °C. A continuación se dosifican a la mezcla de reacción 17.143 g de óxido de 1,2-butileno con una velocidad de dosificación de 2 kg/h. Después de finalizar la dosificación de monómero y de lograr una presión constante en el reactor se eliminan por destilación óxido de 1,2-butileno sin reaccionar y otros componentes volátiles y el producto se retira. Se añade al producto, a continuación, el 2 % de Macrosorb® (agente de absorción a base de silicatos de aluminio) y el 5 % de agua y se agita durante 2 h a 130 °C. Después de eliminar el agua añadida mediante destilación al vacío y posterior filtración se obtienen 25.000 g del polieterol deseado en forma de un líquido viscoso de color marrón. Analítica:

- | | | |
|----|-------------------------------------|-------------|
| | Índice OH = 461 mg de KOH/g | (DIN 53240) |
| | Viscosidad = 23.234 mPas | (DIN 13421) |
| 45 | Índice de acidez = 0,02 mg de KOH/g | (DIN 53402) |
| | Equivalente de agua = 0,024 % | (DIN 51777) |

Estabilizante: Tegostab® B 8491 (estabilizante de silicona de Evonik)

Catalizador 1: Dimetilciclohexilamina (BASF SE)

Catalizador 2: Pentametildietilentriamina (BASF SE)

Catalizador 3: Lupragen® N600 (s-triazina) (BASF SE)

Isocianato: MDI polimérico (Lupranat® M20, BASF SE)

Espumado a máquina:

- 5 A partir de las materias primas indicadas se preparó un componente polioli. Mediante un aparato Puromaten® de alta presión PU 30/80 IQ (BASF Polyurethanes GmbH) con una cantidad de material inicial de 250 g/s se mezcló el componente polioli con la cantidad requerida del isocianato mencionado, de modo que se lograra un índice de isocianato (si no se indica lo contrario) de 116,7. La mezcla de reacción se inyectó en moldes de inyección calentados de 2000 mm x 200 mm x 50 mm o de 400 mm x 700 mm x 90 mm de medida y se dejó espumar en los
- 10 mismos. El sobrellenado fue del 15 %.

	1	2 (según la invención)
Componente polioli		
Polioli A (partes en peso)	54	
Polioli B (partes en peso)	22	22
Polioli C (partes en peso)	15	15
Polioli C (partes en peso)	2	2
Polioli E (según la invención) (partes en peso)		54
Agua (partes en peso)	2,6	2,6
Estabilizante (partes en peso)	2,7	2,7
Catalizador (partes en peso)	1,7	1,7
Ciclopentano (partes en peso)	13	13
Componente isocianato		
Isocianato (partes en peso)	133	133
Tiempo de curado [s]	37	35
Peso específico libre [g/l]	24,0	24,0
Viscosidad del componente polioli [mPas a 25 °C]	6800	7400
Densidad total mínima [g/l]	31,8	32,4
Componente polioli		
Factor de fluidez (densidad total min./densidad aparente libre)	1,33	1,31
Conductividad térmica [mW/m*K]	19,1	18,9
Resistencia a la presión [N/mm ²]	15,9	15,7
Densidad aparente del núcleo [g/l]	33,2	32,6
Expansión posterior después de 24 h [mm] (%)		
3 min	4,8	3,6
4 min	3,2	2,3
5 min	2,2	1,5
7 min	1,0	0,6
Estabilidad de fase	homogénea	homogénea

- El ejemplo 1 representa un ejemplo comparativo. El sistema del ejemplo 2 (según la invención) con un polietileralcohol a base de sacarosa, glicerina y óxido de butileno presenta unas propiedades de desmoldeo claramente mejoradas, que se manifiestan en una expansión posterior reducida. Pudo mostrarse con ello que con el
- 15 procedimiento según la invención se logran unas propiedades mejoradas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de espumas duras de poliuretano mediante la reacción de

a) al menos un poliisocianato con

b) compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato y

5 c) al menos un agente de expansión,

caracterizado porque para los compuestos b) con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato se usa una mezcla de

b1) al menos un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 380 a 500 mg de KOH/g, que puede prepararse mediante la adición de óxido de butileno, opcionalmente en combinación con al menos otro óxido de alquileo, a al menos un compuesto iniciador con funcionalidades OH o NH con una funcionalidad de 4 a 8 con ayuda de un catalizador básico,

b2) al menos un polieteralcohol con un índice de hidroxilo de 360 a 450 mg de KOH/ g, que puede prepararse mediante la adición de un óxido de alquileo a al menos una amina aromática o alifática,

b3) opcionalmente al menos un polieterpoliol con un índice de hidroxilo de 140 a 280 mg de KOH/ g, que puede prepararse mediante la adición de un óxido de alquileo a al menos un compuesto iniciador con funcionalidades OH o NH.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el compuesto con funcionalidades OH o NH de b1) se selecciona del grupo que contiene sacarosa, sorbitol, manosa y pentaeritritol, glicerina, trimetilolpropano, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, neopentilglicol, 1,4-butanodiol, agua, toluenodiamina, metilendianilina, metilendianilina polimérica y etilendiamina.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que el óxido de alquileo de b2) se selecciona del grupo que contiene óxido de 1,2-penteno, óxido de propileno, óxido de etileno y mezclas de los mismos.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que en b2) se usa una amina aromática.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que la amina aromática de b2) se selecciona del grupo que contiene toluilendiamina (TDA) vecinal, metilendianilina (MDA) y metilendianilina polimérica (pMDA).

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, en el que en b2) se usa una amina alifática.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la amina alifática de b2) se selecciona del grupo que contiene etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,4-butilendiamina, monoetanolamina, dietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que está presente el polieterpoliol b3).

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el óxido de alquileo de b3) se selecciona del grupo que contiene óxido de 1,2-penteno, óxido de propileno, óxido de etileno y mezclas de los mismos.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 o 9, en el que el compuesto iniciador con funcionalidades OH o NH de b3) se selecciona del grupo que contiene sacarosa, glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, pentaeritritol, trimetilolpropano, agua, sorbitol, anilina, TDA, MDA, EDA y combinaciones de los compuestos mencionados.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que no está presente el polieterpoliol b3).

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la proporción del componente b1) con respecto a b) se encuentra entre el 40 y el 60 % en peso.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la proporción del componente b2) con respecto a b) se encuentra entre el 20 y el 40 % en peso.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el catalizador básico de b1) se selecciona del grupo que contiene catalizadores con funcionalidades amino.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el poliisocianato a) se selecciona del grupo que contiene diisocianatos aromáticos, alifáticos y cicloalifáticos.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el agente de expansión c) se selecciona del grupo que contiene agentes de expansión físicos y agentes de expansión químicos.

17. Espuma dura de poliuretano que puede fabricarse según el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 16.

18. Uso de una de las espumas duras de poliuretano que pueden fabricarse según el procedimiento de una de las reivindicaciones 1 a 16 como material aislante térmico en refrigeradores, en acumuladores de agua caliente, en tubos de calefacción o en la construcción.