



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 214**

51 Int. Cl.:

E01B 1/00 (2006.01)

E02B 1/00 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07702707 .6**

96 Fecha de presentación : **12.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1979542**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2008**

54 Título: **Balasto y procedimiento para la producción de balastos.**

30 Prioridad: **20.01.2006 DE 10 2006 003 033**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.07.2010

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Hoffmann, Andreas;**
Ebert, Heinz-Dieter y
Kluszczewski, Bert

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 342 214 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

Balasto y procedimiento para la producción de balastos.

5 La presente invención se refiere a balastos así como a un procedimiento para la producción de balastos, que presentan una gran estabilidad y prologado tiempo de utilización, para la construcción de vías y carreteras y la construcción de diques de piedras de balasto y espumas de poliuretano basadas en una mezcla de reacción de poliisocianatos seleccionados y compuestos seleccionados con grupos reactivos frente a grupos isocianato.

10 En los últimos años ha aumentado fuertemente la demanda de balastos que se usan en la construcción de vías y carreteras. Una causa de ello es con seguridad el aumento general de la movilidad de la población y del tráfico de mercancías. De forma particular circulan trenes cada vez más frecuentemente con mayor velocidad y carga axial. Las enormes fuerzas de desplazamiento condicionadas por esto son transmitidas a los raíles sobre las traviesas y de ahí al balasto. Con el paso del tiempo se modifica la conformación de las piedras y las piedras de balasto individuales
15 se giran, se trasladan y se redondean, de modo que la disposición de las vías se ve modificada y en general se deben llevar a cabo trabajos de reparación costosos y que llevan tiempo a intervalos regulares.

En el pasado ya se describieron distintos procedimientos para la fijación de balasto con la inclusión de plásticos (documentos DD86201, DE-A 2063727, DE-A 2305536, DE-A 3941142, DE-A 19711437, DE-A 19651755, DE-A 3821963, DE-A 19811838, JP-A 0817552).

El documento DE-A 2063727 describe un procedimiento para la reducción de desplazamientos de vía por fuerzas de desplazamiento transversales. A tal fin se reivindica el aglutinante en forma de un plástico altamente viscoso sobre el lecho de balasto y se pegan las piedras de balasto en las zonas de contacto. De forma alternativa se puede realizar
25 un pegado superficial de las piedras de balasto mediante inyección del aglutinante en forma de una resina sintética de dos componentes.

En el documento DE-A 2305536 se describe un procedimiento para el levantamiento de traviesas de vías y asientos de carreteras mediante incorporación de un cuerpo de hinchamiento, que se fija tras la incorporación. Se trata, por ejemplo, de un plástico de múltiples componentes, por ejemplo, espuma de poliuretano. La aplicación del plástico líquido se realiza mediante una sonda de carga a través de un orificio en la traviesa de la vía.

El documento JP-A 8157552 describe la preparación de resinas de poliuretano, que se endurecen en presencia de humedad y se usan para la estabilización de acumulaciones de piedras. Las resinas de poliuretano se preparan con uso de poliisocianatos aromáticos, poliéteres monofuncionales y poliéteres iniciados con amino y se aplican con procedimientos de pulverización.

El documento GB 2361731 describe un procedimiento para la fijación de balastos con incorporación de espumas de poliuretano elásticas. No se citan índices de OH de poliéteres o índices de mezclas de reacción. El documento US 4114382 da a conocer composiciones de espuma de poliuretano para la fijación de rocas o hullas. Los polieterpolioles usados a tal fin presentan un índice de OH de más de 300.

En todos los procedimientos conocidos es común que conducen a balastos que se pueden estabilizar sólo de forma no selectiva y con ayuda de plásticos. Además los procedimientos descritos recurren en algunos casos a una técnica de aplicación relativamente complicada.

Por tanto fue objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento mejorado para la producción de balastos que hiciera posible una estabilización del balasto y simultáneamente asegurara una duración de utilización prolongada.

50 El objetivo de acuerdo con la invención se pudo conseguir de forma sorprendente proporcionando el procedimiento de acuerdo con la invención descrito a continuación.

Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de balastos para la construcción de vías y carreteras y de diques, en el que

- 1) se terraplenan piedras de balasto para formar un balasto y
- 2) entre las piedras de balasto terraplenadas se aplica una mezcla de reacción para la preparación de una
60 espuma de poliuretano, obteniéndose la mezcla de reacción de
 - a) uno o varios compuestos de isocianato del grupo constituido por poliisocianatos con un contenido en NCO de 28 a 50% en peso y prepolímeros de NCO con un contenido en NCO de 10 a 48% en peso de poliisocianatos con un contenido de NCO de 28 a 50% en peso y polieterpolioles con un índice de hidroxilo de 6 a 112, polioxialquilendioles con un índice de hidroxilo de 113 a 1100 o alquilendioles con un índice de hidroxilo de 645 a 1850 o mezclas de los mismos y
65

ES 2 342 214 T3

- b) un componente polioliol constituido por uno o varios polieterpolioles con un índice de hidroxilo de 6 a 112 y una funcionalidad de 1,8 a 8 en presencia de
- c) de 0 a 26% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios extensores de cadena con un índice de hidroxilo o amino de 245 a 1850 y una funcionalidad de 1,8 a 8,
- d) de 0,05 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios agentes de expansión,
- e) de 0 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios catalizadores,
- f) de 0 a 50% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de una o varias cargas y
- g) de 0 a 25% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios coadyuvantes y/o aditivos,

encontrándose el índice de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 a 130.

Por índice se entiende la relación de equivalentes de grupos NCO a grupos OH y grupos NH multiplicada por 100. De este modo se entiende, por ejemplo, que con un índice de 110 por un grupo OH o grupo NH reactivo están presentes 1,1 grupos NCO reactivos de los compuestos isocianato o que por grupo NCO reactivo de los compuestos isocianato están presentes 0,91 grupos OH o grupos NH reactivos.

Los componentes para la preparación de las espumas de poliuretano se usan en una relación de mezcla que permita una entremezcla homogénea de los componentes, de forma particular con uso de equipos a alta presión. Con el uso de equipos de alta presión se pueden procesar también rápidamente sistemas de PUR reactivos y por tanto llevar a cabo un procedimiento económico. Con el uso de las materias primas descritas con mayor detalle a continuación se pueden establecer de forma óptima adicionalmente las propiedades de procesamiento del sistema de PUR correspondiente a los requerimientos. De este modo se puede llevar a cabo una espumación parcial del balasto con uso de la técnica de vertido como procedimiento de aplicación. Adicionalmente se pueden variar las propiedades mecánicas de las espumas de poliuretano usadas en amplios límites. Las ventajas de las espumas de PUR usadas son buenas fuerzas de compresión (a 10% de deformación por compresión) ($\geq 10,0$ N), buenas resistencias a la compresión (a 10% de deformación por compresión) ($\geq 1,0$ kPa) y resistencias a la tracción ($\geq 0,1$ MPa) con menor deformación permanente (DVR (40%, 25°C, 5 minutos) $\leq 0,01\%$).

Las espumas de poliuretano se preparan preferiblemente en presencia de extensores de cadena y catalizadores. A tal fin se usan preferiblemente catalizadores, que poseen grupos hidroxilo y/o amino primarios y/o secundarios. Los poliuretanos obtenidos de esta forma presentan un comportamiento de emisión mejorado y se caracterizan tras extracción con disolventes (por ejemplo, agua), por una baja proporción en sustancias contenidas movilizables. Las espumas de poliuretano de acuerdo con la invención pueden contener dado el caso adicionalmente cargas así como coadyuvantes y aditivos conocidos de la química del poliuretano.

Un objeto más de la presente invención son balastos de espuma de poliuretano y piedras de balasto que se caracterizan porque entre las piedras de balasto se encuentra espuma de poliuretano que se puede obtener a partir de

- a) uno o varios compuestos de isocianato del grupo constituido por poliisocianatos con un contenido en NCO de 28 a 50% en peso y prepolímeros de NCO con un contenido en NCO de 10 a 48% en peso de poliisocianatos con un contenido de NCO de 28 a 50% en peso y polieterpolioles con un índice de hidroxilo de 6 a 112, polioxialquilendioles con un índice de hidroxilo de 113 a 1100 o alquilendioles con un índice de hidroxilo de 645 a 1850 o mezclas de los mismos y
- b) un componente polioliol constituido por uno o varios polieterpolioles con un índice hidroxilo de 6 a 112 y una funcionalidad de 1,8 a 8 en presencia de
- c) de 0 a 26% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios extensores de cadena con un índice de hidroxilo o amino de 245 a 1850 y una funcionalidad de 1,8 a 8, y
- d) de 0,05 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios agentes de expansión,
- e) de 0 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios catalizadores,
- f) de 0 a 50% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de una o varias cargas y
- g) de 0 a 25% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios coadyuvantes y/o aditivos,

encontrándose el índice de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 a 130.

ES 2 342 214 T3

La mezcla de reacción se ajusta para la preparación de la espuma de poliuretano respecto al procesamiento de modo que se pueda usar con empleo de una técnica de aplicación sencilla (por ejemplo, procedimiento de vertido). A modo de ejemplo se puede llevar a cabo mediante ajuste intencionado de la reactividad de la mezcla de reacción una espumación parcial del balasto. Una espumación parcial de este tipo permite por un lado el refuerzo selectivo en determinadas zonas del balasto especialmente sometidas a carga (por ejemplo, curvas, zonas de erosión por carga) y posibilita por otra parte el drenaje inalterado de líquidos como, por ejemplo, agua. Una reacción demasiado lenta conduciría a que la mezcla de reacción drene en el suelo en zonas laterales del lecho de balasto. Una reacción demasiado rápida conduciría a que la mezcla de reacción no penetre hasta una profundidad de capa suficiente del lecho. Por ejemplo para un sistema de vía con aproximadamente 40 cm de altura de balasto el tiempo de inicio de la mezcla de reacción debería ser de 1 a 15 segundos, preferiblemente de 1 a 5 segundos, y el tiempo de fijación (tiempo de fraguado) de 15 a 45 segundos, preferiblemente de 15 a 30 segundos, siendo posibles pero poco económicos tiempos de fijación más prolongados.

La espuma de poliuretano usada debería presentar preferiblemente una fuerza de compresión (a 10% de deformación por compresión) de al menos 10,0 N, una resistencia a la compresión (a 10% de deformación por compresión) de al menos 1,0 kPa y una resistencia a la tracción de al menos 0,1 MPa. Adicionalmente debería presentar preferiblemente una deformación residual por compresión (DVR) (40%; 25°C, 5 minutos) como máximo de 0,01% y una buena estabilidad frente a las inclemencias meteorológicas y frente a la hidrólisis. La espuma de poliuretano usada se debería caracterizar además por una proporción lo más baja posible en sustancias contenidas que se puedan desprender y movilizar.

Los poliisocianatos usados a) son poliisocianatos (ciclo)alifáticos o aromáticos. Preferiblemente se trata de toluendiisocianato, di- y/o poliisocianatos del grupo del difenilmetano, que presentan un contenido en NCO de 28 a 50% en peso. A estos pertenecen mezclas líquidas a temperatura ambiente y dado el caso modificadas correspondientemente de 4,4'-diisocianatodifenilmetano con 2,4'- y en menor extensión dado el caso 2,2'-diisocianatodifenilmetano. Son igualmente adecuadas mezclas de poliisocianato líquidas a temperatura ambiente del grupo de difenilmetano, que contienen además de los isómeros citados sus homólogos superiores, y aquellos que se pueden obtener de forma conocida por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído. También son adecuados productos de modificación que presentan grupos uretano o carbodiimida y/o alofanato o biuret de estos di- y poliisocianatos.

Igualmente son adecuados prepolímeros de NCO como componente a) con un contenido en NCO de 10 a 48% en peso. Estos se preparan a partir de los poliisocianatos y polieterpolioles citados previamente con un índice de hidroxilo de 6 a 112, polioialquilendiolos con un índice de hidroxilo de 113 a 1100 o alquilendiolos con un índice de hidroxilo de 645 a 1850 o mezclas de los mismos.

Los componentes b) son polihidroxipoliéteres que se pueden preparar de forma conocida mediante poliadición de óxidos de alquileo a compuestos iniciadores polifuncionales en presencia de catalizadores. Se prefieren los polihidroxipoliéteres de un compuesto iniciador con 2 a 8 átomos de hidrógeno activos de promedio y uno o varios óxidos de alquileo. Compuestos iniciadores preferidos son moléculas con dos a ocho grupos hidroxilo por molécula como agua, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, trietilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trietanolamina, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y sacarosa. Los compuestos iniciadores se pueden usar solos o en mezcla. Los polioles b) se preparan a partir de uno o varios óxidos de alquileo. Óxidos de alquileo usados preferidos son oxirano, metiloxirano y etiloxirano. Estos se pueden usar solos o en mezcla. Con el uso en mezcla es posible hacer reaccionar aleatoriamente y/o en bloques los óxidos de alquileo. Igualmente son adecuados aquellos polihidroxipoliéteres de alto peso molecular en los que están presentes poliaductos o bien policondensados o polimerizados de alto peso molecular en forma finamente dispersada, disuelta o injertada. Se obtienen compuestos polihidroxílicos modificados de este tipo, por ejemplo, si se deja proceder reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones entre poliisocianatos y compuestos con funcionalidad amino) o bien reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) *in situ* en los compuestos b) que presentan grupos hidroxilo (como se describe, por ejemplo, en el documento DE-AS 1168075). También son adecuados como componente poliol b) compuestos polihidroxílicos modificados con polimerizados de vinilo como se obtienen, por ejemplo, mediante polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres (por ejemplo, según el documento US-PS 3383351), para el procedimiento de acuerdo con la invención. Representantes del componente b) citado se describen, por ejemplo, en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII "Polyurethane", 3ª edición, editorial Carl Hanser, Munich / Viena, 1993, páginas 57 a 67 o páginas 88 a 90.

Se usan preferiblemente como componente poliol b) uno o varios polihidroxipoliéteres, que presentan un índice de hidroxilo de 6 a 112, preferiblemente de 21 a 56 y una funcionalidad de 1,8 a 8, preferiblemente de 1,8 a 6.

Como extensores de cadena c) son adecuados aquellos cuyo índice de hidroxilo o amino medio se encuentra en 245 a 1850 y su funcionalidad en 1,8 a 8, preferiblemente en 1,8 a 3. A modo de ejemplo son de citar aquí etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, trietanolamina, glicerina, trimetilolpropano y productos de alcoxilación de cadena corta. El componente c) se usa preferiblemente en cantidades de 0 a 26% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g). Se usan con especial preferencia etilenglicol, 1,4-butanodiol, el producto de propoxilación de trimetilolpropano (índice de OH: 550) así como mezclas de trietanolamina y diisopropanolamina (índice de OH: 1160).

Como agente de expansión d) se pueden usar tanto agentes de expansión físicos como también agua. Agentes de expansión d) físicos preferidos son 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), 1,1,1,2,3,3,3-

heptafluoropropano (HFC-227ea), 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,3,3-pentafluorobutano (HFC-365mfc), n-pentano, i-pentano, i-hexano o mezclas de los mismos. Se prefiere usar especialmente agua como componente d). Los agentes de expansión se pueden usar solos o en combinación y se encuentran en cantidades de 0,05 a 5% en peso, con especial preferencia en cantidades de 0,3 a 3,5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g).

La reacción que transcurre lentamente ente grupos isocianato e hidroxilo se puede acelerar mediante adición de uno o varios catalizadores e). A este respecto se pueden tener en cuenta de forma particular aminas terciarias del tipo conocido, por ejemplo, trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N-cocomorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano, N-metil-N'-dimetilaminoetilpiperazina, N,N-dimetilciclohexilamina, N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetilimidazol- β -feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, bis(2-dimetilaminoetil)éter o 2-metilimidazol. También se pueden usar catalizadores metálicos orgánicos como catalizadores de bismuto orgánicos, por ejemplo, neodecanoato de bismuto (III) o catalizadores de estaño orgánicos, por ejemplo, sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos, como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos, por ejemplo, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño solos o en combinación con las aminas terciarias. Se usan preferiblemente catalizadores que poseen grupos hidroxilo y/o amino primarios y/o secundarios. A este respecto se pueden tener en cuenta tanto aminas integrales como también catalizadores metálicos orgánicos integrales del tipo citado, por ejemplo, N-(3-dimetilaminopropil)-N,N-diisopropanolamina, N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter, tetrametildipropilentriamina, 3-(dimetilamino)propilurea, ricinoleato de estaño. Los catalizadores se pueden usar solos o en combinación. Preferiblemente se usan de 0 a 0,5% en peso, con especial preferencia de 0,5 a 5,0% en peso, de catalizador o combinación de catalizadores, referido a los componentes de reacción b) a g). Otros representantes de catalizadores así como particularidades sobre el modo de actuación de los catalizadores se describen en *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII "Polyurethane", 3ª edición, editorial Carl Hanser, Munich/Viena, 1993 en las páginas 104 a 110.

Cargas f) que se pueden usar dado el caso conjuntamente pueden ser tanto cargas inorgánicas como también orgánicas. Como cargas inorgánicas son de citar a modo de ejemplo: minerales silícicos como silicatos laminares, óxidos metálicos como óxidos de hierro, óxidos metálicos preparados con pirógeno como Aerosile, sales metálicas como espato pesado, pigmentos inorgánicos como sulfuro de cadmio, sulfuro de cinc así como vidrio, microesferas de vidrio, microesferas huecas de vidrio, entre otros. Se pueden usar minerales en forma de fibra naturales y sintéticos como wolastonita y fibras de vidrio de distinta longitud, que pueden ser dado el caso laminados. Como cargas orgánicas son de citar a modo de ejemplo: parafinas cristalinas o grasas, polvo basado en poliestireno, poli(cloruro de vinilo), masas de urea-formaldehído y/o polihidrazodicarbonamidas (por ejemplo de hidrazina y toluilendiisocianato). Se pueden usar también microesferas huecas de origen orgánico o corcho. Las cargas orgánicas o inorgánicas se pueden usar individualmente o como mezclas. Las cargas f) se añaden preferiblemente en cantidades de 0 a 50% en peso, preferiblemente de 0 a 30% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g).

A los coadyuvantes y aditivos g), que se usan conjuntamente dado el caso pertenecen, por ejemplo, estabilizadores, agentes colorantes, agentes ignífugos, plastificantes y/o alcoholes monohidroxílicos.

Como estabilizadores se usan particularmente sustancias tensioactivas, es decir, compuestos que también sirven para ayudar en la homogenización de las sustancias de partida y dado el caso también son adecuadas para regular la estructura celular de los plásticos. Son de citar, por ejemplo, emulsionantes, como las sales de sodio de sulfatos de aceite de ricino o ácidos grasos así como sales de ácidos grasos con aminas, estabilizadores de espuma, como polimerizados de mezclas de siloxanoalquileno, y reguladores de celdas como parafinas. Como estabilizadores se tienen en cuenta sobre todo organopolisiloxanos que son solubles en agua. A este respecto se trata de restos de polidimetilsiloxano en los que está injertada una cadena de poliéter de óxido de etileno y óxido de propileno. Las sustancias tensioactivas se añaden preferiblemente en cantidades de 0,01 a 5,0% en peso, preferiblemente de 0,1 a 1,5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g).

Como agentes colorantes se pueden usar para la coloración de poliuretanos colorantes y/o pigmentos colorantes conocidos de base orgánica y/o inorgánica, por ejemplo, pigmentos de óxido de hierro y/o de óxido de cromo basados en ftalocianina y/o monoazo.

Agentes ignífugos adecuados, dado el caso de uso conjunto, son por ejemplo fosfato de tricresilo, fosfato de tris-2-cloroetil, fosfato de tris-cloropropilo y fosfato de tris-2,3-dibromopropilo. Además de los fosfatos sustituidos con halógeno ya citados se pueden usar también agentes ignífugos inorgánicos como óxido de aluminio hidratado, polifosfato de amonio, sulfato de calcio, polimetafosfato de sodio o fosfatos de amina, por ejemplo, fosfatos de melamina.

Como plastificantes son de citar, por ejemplo, ésteres de ácidos policarboxílicos polivalentes, preferiblemente divalentes con alcoholes monohidroxílicos. El componente ácido de tales ésteres puede proceder, por ejemplo, de ácido succínico, ácido isoftálico, ácido trimelítico, anhídrido de ácido ftálico, anhídrido de ácido tetra- y/o hexahidroftálico, anhídrido de ácido endometilentetrahidroftálico, anhídrido de ácido glutárico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico y/o ácidos grasos diméricos y/o triméricos, dado el caso en mezcla con ácidos grasos monoméricos. El componente alcohol de tales ésteres puede proceder, por ejemplo, de alcoholes alifáticos ramificados y/o no ramificados con 1 a 20 átomos de C, como metanol, etanol, propanol, isopropanol, n-butanol, sec-butanol, terc-butanol, los distintos isómeros de alcohol pentílico, alcohol hexílico, alcohol octílico (por ejemplo, 2-etil-hexanol), alcohol nonílico, alcohol decílico, alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y/o de alcoholes grasos y ce-

rosos que se pueden obtener de ácidos carboxílicos de origen natural o mediante hidrogenación de ácido carboxílicos de origen natural. Como componente alcohol se tienen en cuenta también compuestos hidroxí cicloalifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, ciclohexanol y sus homólogos fenol, cresol, timol, carvacrol, alcohol bencílico y/o feniletanol. Como plastificantes se tienen en cuenta además ésteres de alcoholes citados previamente con ácido fosfórico. Dado el caso se pueden usar también ésteres de ácido fosfórico de alcoholes halogenados como, por ejemplo, fosfato de tricloroetilo. En el último caso se puede conseguir simultáneamente con el efecto del plastificante un efecto inhibidor de la llama. Evidentemente se pueden usar también ésteres mixtos de los alcoholes y ácidos carboxílicos citados previamente. Los plastificantes pueden ser también de los denominados plastificantes poliméricos, por ejemplo, de poliésteres de ácido adípico, sebácico y/o ftálico. Además se pueden usar también como plastificantes ésteres de ácido alquilsulfónico de fenol, por ejemplo, éster fenílico de ácido parafinsulfónico.

Otros coadyuvantes y/o aditivos g) dado el caso de uso conjunto son alcoholes monohidroxílicos como butanol, 2-etilhexanol, octanol, dodecanol o ciclohexanol que dado el caso se pueden usar conjuntamente para producir una interrupción de cadena deseada.

Los coadyuvantes y/o aditivos g) se añaden preferiblemente en cantidades de 0 a 25% en peso, con especial preferencia de 0 a 10% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g). Se desprenden más indicaciones sobre los coadyuvantes y aditivos g) habituales de la bibliografía especializada, por ejemplo, el *Kunststoff-Handbuch*, tomo VII "Polyurethane", 3ª edición, editorial Carl Hanser, Munich / Viena, 1993, página 104 y siguientes.

La preparación de las espumas de poliuretano se puede realizar principalmente de distinta forma. Se puede trabajar, por ejemplo, según el procedimiento de una etapa o el procedimiento del prepolímero. En el procedimiento de una etapa se combinan y se mezclan entre sí de forma intensiva todos los componentes, por ejemplo, polioles, poliisocianatos, extensores de cadena, agentes de expansión, catalizadores, cargas y/o aditivos. En el procedimiento del prepolímero se prepara en primer lugar un prepolímero de NCO, haciendo reaccionar una parte de la cantidad de polioliol con la cantidad de poliisocianato completa, incorporando luego al prepolímero de NCO obtenido la cantidad restante de polioliol así como dado el caso extensores de cadena, agentes de expansión, catalizador, cargas y/o aditivos y se mezcla de forma intensiva. Es especialmente preferido en el sentido de la presente invención un procedimiento en el que se mezclan los componentes b) a g) en un denominado "componente polioliol", que luego se procesa con el poliisocianato y/o prepolímero de NCO a). Los extensores de cadena, agentes de expansión, catalizadores, cargas así como coadyuvantes y/o aditivos dado el caso de uso conjunto, se añaden como se describe anteriormente en general al "componente polioliol", sin embargo no se requiere necesariamente ya que con el componente poliisocianato a) se pueden incorporar también a este componentes compatibles que no reaccionan con él.

La mezcla que se genera con la entremezcla de los componentes de reacción se aplica, por ejemplo, según el procedimiento de vertido sobre las piedras de balasto. A este respecto se realiza el trasiego, dosificación y mezcla de los componentes individuales o de la mezcla de componentes con los dispositivos conocidos de la química del poliuretano. La cantidad de la mezcla incorporada se determina en general de modo que la espuma de poliuretano presente una densidad de espuma libre de 20 a 800 kg/m³, preferiblemente de 30 a 600 kg/m³, con especial preferencia de 50 a 300 kg/m³. Como temperatura de partida de la mezcla de reacción aplicada a las piedras de balasto se selecciona por lo general un intervalo de 20 a 80°C, preferiblemente de 25 a 40°C. Las piedras de balasto se secan y calientan dado el caso antes de la incorporación de la mezcla de reacción. En función de los componentes de reacción, los catalizadores añadidos y la progresión de temperatura el tiempo hasta la fijación de la espuma (tiempo de fraguado) es de 15 a 45 segundos, preferiblemente de 15 a 30 segundos. Son posibles tiempos de fijación más prolongados pero no son económicos.

La invención se debe aclarar con mayor detalle en función de los siguientes ejemplos.

50 Ejemplos

En los ejemplos 1 a 9 se usaron los polioles y prepolímeros de NCO siguientes:

- | | | |
|----|-----------|---|
| 55 | Poliol 1: | polieterpolioliol, preparado mediante propoxilación de 1,2-propilenglicol y a continuación etoxilación; índice de OH: 28. |
| | Poliol 2: | polieterpolioliol, preparado mediante propoxilación de glicerina y a continuación etoxilación; índice de OH: 35. |
| 60 | Poliol 3: | polieterpolioliol, preparado mediante propoxilación de glicerina y a continuación etoxilación; índice de OH: 27,5. |
| | Poliol 4: | polieterpolioliol, preparado mediante propoxilación de glicerina y a continuación etoxilación; índice de OH: 28. |
| 65 | Poliol 5: | polieterpolioliol, preparado mediante propoxilación de sorbitol y a continuación etoxilación; índice de OH: 28,5. |

ES 2 342 214 T3

5	Poliol 6:	Desmophen®VP.PU7619W (producto de Bayer MaterialScience AG; índice de OH: 28; viscosidad (a 25°C): 3600 mPas; polieterpoliol que contiene carga (dispersión de poliurea (PHD), contenido en cargas: aproximadamente 20%), preparado mediante propoxilación de glicerina y a continuación etoxilación).
	Extensor de cadena 1:	polieterpoliol, preparado mediante propoxilación de trimetilolpropano; índice de OH: 550.
10	Extensor de cadena 2:	1,4-butanodiol; índice de OH: 1245.
	Extensor de cadena 3:	monoetilenglicol; índice de OH: 1813.
15	Extensor de cadena 4:	mezcla de trietanolamina (al 55% en peso) y diisopropanolamina (45% en peso); índice de OH: 1160.
	Catalizador 1:	dibutilbis[dodeciltio]estano (Fomrez®UL1, GE Bayer Silicones)
20	Catalizador 2:	bis(dimetilaminoetil)éter (NIAx®A-1, GE Bayer Silicones)
	Catalizador 3:	trietilendiamina (Dabco®S-25, Air Products)
25	Catalizador 4:	octoato de estaño (Addocat®SO, Rhein Chemie Rheinau)
	Catalizador 5:	trietilendiamina (Dabco®33-LV, Air Products)
	Catalizador 6:	ricinoleato de estaño (Kosmos® EF), Goldschmidt)
30	Catalizador 7:	N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietil-bisaminoetiléter (Jeffcat®ZF-10, Huntsman)
	Estabilizador 1:	TEGOSTAB®B8719LF (Goldschmidt AG; polisiloxano organomodificado)
35	Estabilizador 2:	TEGOSTAB®B8681LF (Goldschmidt AG; polisiloxano organomodificado)
	Isocianato 1:	Desmodur®VP.PU10IS14 (Bayer MaterialScience AG; contenido en NCO: 19,8%, viscosidad (25°C): 700 mPas; prepolímero de NCO basado en 4,4'-MDI, 4,4'-MDI modificado con carbodiimida y polioxialquilenpoliol, índice de OH: 164).
40	Isocianato 2:	Desmodur®PA09 (Bayer MaterialScience AG; contenido en NCO: 24,5%, viscosidad (25°C): 440 mPas; prepolímero de NCO basado en una mezcla de MDI, que se obtiene mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, y polioxialquilenpoliol, índice de OH: 515).
45	Isocianato 3:	Desmodur®VP.PU1805 (Bayer MaterialScience AG; contenido en NCO: 28,4%, viscosidad (25°C): 91 mPas; prepolímero de NCO basado en una mezcla de MDI, que se obtiene mediante fosgenación de condensados de anilina/formaldehído, y un polieterpoliol, índice de OH: 28).
50	Isocianato 4:	Desmodur®T80 (Bayer MaterialScience AG; contenido en NCO: 48%, viscosidad (25°C): 3 mPas, mezcla de 2,4-TDI y 2,6-TDI).
55		

Realización

60 Para la preparación de los denominados “componentes polioli” se homogenizaron en primer lugar x partes en peso de polieterpoliol y dado el caso extensores de cadena, catalizador, estabilizador y agente expansivo (relaciones de mezcla véase la tabla 1). Luego se añadieron x partes en peso de poliisocianato (relaciones de mezcla véase la tabla 1) y se mezcla en el periodo de 10 segundos (mezclador de laboratorio PENDRAULIK tipo LM34, 3000 revoluciones por minuto). El tiempo de inicio y el tiempo de fraguado se determinaron al comienzo de la agitación.

65 Se obtuvieron espumas de poliuretano en las que se determinó su densidad (según la norma DIN EN ISO 845), deformación residual a la compresión (DVR; según la norma DIN EN ISO 1856), fuerza de compresión (según la norma DIN EN ISO 3386-1-98), resistencia a la compresión (según la norma DIN EN ISO 3386-1-98) y resistencia a

ES 2 342 214 T3

la tracción (según la norma DIN EN ISO 1789). La determinación del valor de DVR se realizó un día tras compresión bajo las condiciones citadas en la tabla 1. Para la determinación de los valores de fuerza de compresión se prepararon probetas con una superficie de base de aproximadamente 64 cm².

TABLA 1

Ejemplo	1*	2*	3	4	5	6	7	8	9
Poliol 1	37,8	40,8	42,6	50	50	50	69,6		
Poliol 2	30	30	33	41,5	44,8	42,7		95,3	
Poliol 3							23		
Poliol 4									25
Poliol 5									44,65
Poliol 6									25
Extensores de cadena 1	30	27	22						
Extensores de cadena 2				4			5		
Extensores de cadena 3				2	4	4			
Extensores de cadena 4									1,5
Catalizador 1	0,1	0,1	0,1				0,3		
Catalizador 2	0,7	0,7	0,7	0,9			0,3	0,4	
Catalizador 3	1,0	1,0	1,2	1,2			1,4	0,7	
Catalizador 4									0,4
Catalizador 5									0,2
Catalizador 6					0,9				
Catalizador 7						3,0			
Estabilizador 1								0,3	
Estabilizador 2									0,25
Agua	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,4	3,3	3,0
Isocianato 1							48		
Isocianato 2	68	60	56	47	40	42			
Isocianato 3								64	
Isocianato 4									40
Densidad de espuma fresca [kg m ⁻³]	200	218	220	190	221	224	230	58	30
Tiempo de inicio [s]	10	10	10	10	10	10	10	8	10
Tiempo de fraguado [s]	40	40	40	40	40	40	40	40	60

ES 2 342 214 T3

DVR (40%, 25° C, 5 min) [%]	7,5	0,4	0	0	0	0	0	0	0
Fuerza de compresión (10%) [N]	3300	1300	740	96	147	70	73	23	11
Resistencia a la compresión (10%) [kPa]	675	376	197	27	23	11	21	4,8	2,3
Resistencia a la tracción [MPa]	1,23	0,95	0,76	0,32	0,23	0,29	0,48	0,17	0,10

En todos los ejemplos 1 a 9 se estableció un índice de 100. En los ejemplos comparativos 1* y 2* se obtuvieron espumas con deformación permanente (DVR > 0,01%). Estas espumas no son adecuadas para la fijación de piedras de balasto para balastos. En los ejemplos 5 y 6 se usaron catalizadores incorporables, de modo que se obtienen espumas con una proporción baja de sustancias contenidas que se puedan desprender o bien que se puedan movilizar.

Con las mezclas de reacción de los ejemplos 3 a 9 de acuerdo con la invención se pueden estabilizar sobresalientemente balastos también a largo plazo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de balastos para la construcción de vías y de carreteras y de diques, en el que

- 1) se terraplanan piedras de balasto para formar un balasto y
- 2) entre las piedras de balasto terraplenadas se aplica una mezcla de reacción para la preparación de una espuma de poliuretano, obteniéndose la mezcla de reacción de
 - a) uno o varios compuestos de isocianato del grupo constituido por poliisocianatos con un contenido en NCO de 28 a 50% en peso y prepolímeros de NCO con un contenido en NCO de 10 a 48% en peso de poliisocianatos con un contenido de NCO de 28 a 50% en peso y polieterpolioles con un índice de hidroxilo de 6 a 112, polioxialquilendioles con un índice de hidroxilo de 113 a 1100 o alquilendioles con un índice de hidroxilo de 645 a 1850 o mezclas de los mismos y
 - b) un componente polioliol constituido por uno o varios polieterpolioles con un índice de hidroxilo de 6 a 112 y una funcionalidad de 1,8 a 8 en presencia de
 - c) de 0 a 26% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios extensores de cadena con un índice de hidroxilo o amino de 245 a 1850 y una funcionalidad de 1,8 a 8,
 - d) de 0,05 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios agentes de expansión,
 - e) de 0 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios catalizadores,
 - f) de 0 a 50% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de una o varias cargas y
 - g) de 0 a 25% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios coadyuvantes y/o aditivos,

encontrándose el índice de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 a 130.

2. Procedimiento para la producción de balastos para la construcción de vías y de carreteras y de diques según la reivindicación 1, usándose preferiblemente de 0 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios catalizadores con grupos hidroxilo y/o amino primarios y/o secundarios.

3. Balastos de espuma de poliuretano y piedras de balasto, en los que la espuma de poliuretano que se encuentra entre las piedras de balasto está constituida por

- a) uno o varios compuestos de isocianato del grupo constituido por poliisocianatos con un contenido en NCO de 28 a 50% en peso y prepolímeros de NCO con un contenido en NCO de 10 a 48% en peso de poliisocianatos con un contenido de NCO de 28 a 50% en peso y polieterpolioles con un índice de hidroxilo de 6 a 112, polioxialquilendioles con un índice de hidroxilo de 113 a 1100 o alquilendioles con un índice de hidroxilo de 645 a 1850 o mezclas de los mismos y
- b) un componente polioliol constituido por uno o varios polieterpolioles con un índice de hidroxilo de 6 a 112 y una funcionalidad de 1,8 a 8 en presencia de
- c) de 0 a 26% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios extensores de cadena con un índice de hidroxilo o amino de 245 a 1850 y una funcionalidad de 1,8 a 8,
- d) de 0,05 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios agentes de expansión,
- e) de 0 a 5% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios catalizadores,
- f) de 0 a 50% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de una o varias cargas y
- g) de 0 a 25% en peso, referido a los componentes de reacción b) a g), de uno o varios coadyuvantes y/o aditivos,

encontrándose el índice de la mezcla de reacción en el intervalo de 70 a 130.

ES 2 342 214 T3

4. Balasto según la reivindicación 3, en el que la espuma de poliuretano presenta una densidad de espuma libre de 20 a 800 kg/m³ (medida según la norma DIN EN ISO 845), una fuerza de compresión (a 10% de deformación por compresión) de al menos 10,0 N (medida según la norma DIN EN ISO 3386-1-98), una resistencia a la compresión (a 10% de deformación por compresión) de al menos 1,0 kPa (medida según la norma DIN EN ISO 3386-1-98), una resistencia a la tracción de al menos 0,1 MPa (medida según la norma DIN EN ISO 1798) y una deformación residual por compresión (DVR; 40%; 25°C, 5 minutos) como máximo de 0,01% (medido según la norma DIN EN ISO 1856).

5. Uso del balasto de espuma de poliuretano y piedras de balasto según la reivindicación 3 en la construcción de vías y de carreteras y de diques.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65