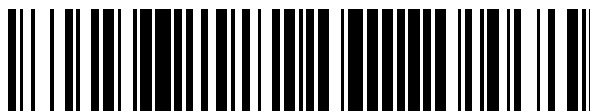


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 427**

51 Int. Cl.:

C04B 26/14 (2006.01) **C08G 18/12** (2006.01)
C04B 26/16 (2006.01)
E02B 3/12 (2006.01)
E02B 3/14 (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C04B 41/48 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2009 E 09736917 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2013 EP 2350156**

54 Título: **Procedimiento para el revestimiento, pegado y unión de superficies minerales**

30 Prioridad:

17.10.2008 EP 08166887

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

25.02.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ALEMDAROGLU, FIKRI EMRAH;
HAGEN, CHRISTIAN y
LEBERFINGER, MARCUS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 444 427 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 para el revestimiento, pegado y unión de superficies minerales

La invención se refiere a un procedimiento para el revestimiento, para el pegado o la unión de superficies de materiales minerales con una resina de plástico, preferentemente con una resina de plástico de 2 componentes.

5 La fijación de orillas, en particular de taludes de las orillas, es necesaria con frecuencia para la regulación de aguas que fluyen. También en la nueva construcción y en particular en el saneamiento de vías fluviales y diques debe realizarse en la mayoría de los casos una fijación de zonas de la orilla.

10 Hasta ahora se prefabricaron para tales fines de saneamiento cuerpos de material compuesto de gravilla y hormigón de alta calidad y se colocaron en el sitio de uso. Con este procedimiento no es posible, sin embargo, un saneamiento de zonas deterioradas de la orilla a pie de obra. Además, los componentes tienen en la mayoría de los casos un peso muy alto. Otro inconveniente del hormigón es su falta de elasticidad y porosidad. Esto conduce a que el hormigón no soporte tensiones y se desprendan fácilmente estos materiales compuestos.

15 Una posibilidad de saneamiento de zonas deterioradas de la orilla a pie de obra consiste en el uso de formulaciones de alquitrán u hormigones líquidos o morteros líquidos que endurecen, que se descargaron sobre la gravilla de rocas que va a compactarse de los taludes de las orillas. Con este procedimiento puede conseguirse durante un determinado tiempo una compactación de los taludes de las orillas. Sin embargo se produce sobre todo el inconveniente ecológico de que a lo largo del tiempo pueden liberarse del alquitrán compuestos fenólicos u otros compuestos nocivos para el medio ambiente.

20 El uso de poliuretanos para la fabricación de cuerpos moldeados con componentes minerales así como para la fijación de capas de rocas, en particular en la explotación minera, se conoce igualmente. En una forma de realización de este procedimiento se fabrican cuerpos moldeados, introduciendo roca, preferentemente gravilla, en un molde y aplicando sobre esto la mezcla de reacción líquida de los componentes de partida del poliuretano. Los cuerpos moldeados que se generan tras el curado pueden colocarse en el talud de la orilla.

25 El documento WO 2006/134136 describe un procedimiento en el que en una primera etapa en un dispositivo de mezcla se mezclan los componentes de partida líquidos de un plástico de 2 componentes con piedras y en una segunda etapa se aplica esta mezcla sobre la sección de orilla que va a fijarse o en construcciones que se encuentran al menos parcialmente en aguas móviles, tales como elementos de apoyo y construcción, o se proporciona la mezcla en un molde, donde se cura el plástico. Como plástico se usa un poliuretano hidrófobo compacto que puede obtenerse mediante reacción de poliisocianatos con un componente polioliol, conteniendo el
30 componente polioliol un polioliol de la química de grasas y una resina de hidrocarburo aromática modificada con fenol, preferentemente una resina de indeno-cumarona modificada con fenol.

Es desventajoso en este procedimiento que pueden pegarse únicamente determinados tipos de piedra que presentan una tensión superficial baja y una absorción de agua baja. Ciertos ejemplos son basalto o piedra caliza. No pueden pegarse tipos de piedra con una alta tensión superficial y una alta absorción de agua, tales como granito.

35 El documento WO 2006/134147 describe un procedimiento en el que se fijan y se aseguran orillas, laderas, taludes o construcciones mediante materiales compuestos de una resina epoxi y partículas minerales sueltas. Así, en una primera etapa en un dispositivo de mezcla pueden mezclarse los componentes de partida líquidos de una resina epoxídica con partículas minerales y en una segunda etapa esta mezcla se aplica sobre la sección de orilla que va a fijarse o en las construcciones que se encuentran al menos parcialmente en aguas móviles, tales como elementos
40 de apoyo y construcción. Adicionalmente este documento WO enseña proporcionar la mezcla de la resina epoxídica con partículas minerales en un molde y dejar curar la resina epoxídica. El cuerpo moldeado obtenido se coloca entonces sobre la sección de orilla que va a fijarse o en las construcciones que se encuentran al menos parcialmente en aguas móviles, tales como elementos de apoyo y construcción. Un curado de las mezclas de resina y partículas minerales bajo agua no se describe.

45 Las paredes externas de construcciones están sujetas con el tiempo al envejecimiento. Mediante influencias medioambientales, sin embargo también mediante deterioro, tal como grafitis, los edificios se vuelven con el tiempo de aspecto desagradable. Así, en el sector de limpieza de fachadas, cuidado de monumentos y restauración de piedra natural deben eliminarse con frecuencia impurezas en substratos sensibles. Esto se realiza en grandes superficies habitualmente mediante chorros de agua, preferentemente sin embargo mediante chorros de arena. Para impedir que se produzca una nueva contaminación rápida de las superficies pueden barnizarse las superficies tras la radiación.
50

El documento WO 2007/104659 describe un procedimiento en el que la superficie en primer lugar se libera de impurezas preferentemente mediante chorros de agua o en particular chorros de arena y después se aplica un poliuretano hidrófobo compacto a base de poliisocianato alifático sobre la superficie. La hidrofobia de los poliuretanos usados se consigue mediante adición de componentes de la química de grasas con función hidroxilo al
55 componente polioliol del sistema de poliuretano. Preferentemente, éstos contienen también una resina de hidrocarburo aromática modificada con fenol, en particular una resina de indeno-cumarona. Adicionalmente, el sistema de

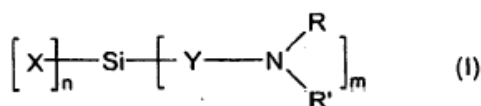
poliuretano requiere para el curado un catalizador, por ejemplo un catalizador de amina o un catalizador metálico, por ejemplo a base de estaño, zinc o bismuto.

Es desventajoso en este procedimiento que las resinas de poliuretano a base de poliisocianatos alifáticos presenten una baja resistencia y estabilidad mecánica.

5 El documento DE 10 2005 027 551 A1 da a conocer un procedimiento para la fabricación de un material compuesto de piedras, en particular gravilla, y un plástico, en particular un poliuretano compacto, que puede usarse en particular en la fijación de orillas o de construcciones que se encuentran al menos parcialmente en aguas móviles, tales como elementos de apoyo y construcción. Se describe la presencia de piedras mojadas e incluso bajo agua, y la obtención de una buena adherencia entre el poliuretano y las piedras.

10 Es objetivo de la invención proporcionar un procedimiento para el revestimiento, para el pegado o la unión de superficies de materiales minerales con una resina de plástico, preferentemente una resina de plástico de 2 componentes mediante aplicación de la resina de plástico sobre la superficie o unión de las superficies de los materiales minerales con la resina de plástico y dejando curar la resina de plástico, en el que el curado completo de la resina de plástico pueda realizarse también bajo agua. Es objetivo en particular proporcionar un procedimiento de este tipo que sea adecuado para todos los tipos de minerales, o sea también para aquéllos con alta tensión superficial y absorción de agua, tal como por ejemplo granito.

20 El objetivo se soluciona mediante un procedimiento para el revestimiento, para el pegado o la unión de superficies de materiales minerales con una resina de plástico de 2 componentes, seleccionada de una resina de poliuretano hidrófoba y una resina epoxi hidrófoba, mediante aplicación de la resina de plástico sobre la superficie o unión de las superficies de los materiales minerales con la resina de plástico y dejando curar la resina de plástico, caracterizado porque la resina de plástico contiene del 0,01 % al 10 % en peso de uno o varios compuestos de hidroxil- o alcóxiaminosilano de fórmula general (I)



en la que significan:

25 X independientemente entre sí OH, CH₃, O[CH₂]_pCH₃;
 Y [CH₂]_t, [CH₂]_rNH[CH₂]_s;
 R, R' H, [CH₂]_iCH₃;
 t 0 - 10;
 n 1 - 3;
 30 p 0 - 5;
 m 4 - n;
 r, s independientemente entre sí 1 - 10,

en el que la resina de plástico de 2 componentes es una resina de poliuretano hidrófoba que puede obtenerse mediante mezclado de un componente poliisocianato (i) con un componente poliol (ii), conteniendo el componente poliol (ii) uno o varios polioles de la química de grasas que pueden obtenerse de grasas y aceites animales o vegetales, y estando el compuesto de alcóxiaminosilano contenido en el componente poliol (ii).

40 En general, el compuesto de alcóxiaminosilano (I) es un compuesto de trihidroxil-, dialcoxil- o trialcóxiaminosilano. Los restos alcóxilo preferentes X son metóxilo y etóxilo. El grupo amino debe ser un grupo amino, o sea un grupo amino primario o secundario reactivo con grupos isocianato. Los restos alquilo preferentes R son hidrogeno, metilo y etilo.

Preferentemente, en caso del compuesto de alcóxiaminosilano (I) se trata de un compuesto de trihidroxiaminosilano o de un compuesto de trialcóxiaminosilano, significando en la fórmula (I) X = OH o O[CH₂]_pCH₃ y p = 0, 1.

45 Además preferentemente, en el caso del compuesto de alcóxiaminosilano (I) se trata de un compuesto de alcóxidiaminosilano, significando en la fórmula (I) Y = [CH₂]_rNH[CH₂]_s y r, s, de manera igual o distinta, 1, 2. Ciertos ejemplos son [CH₂]₃NH[CH₂]₂, [CH₂]₂NH[CH₂]₂, [CH₂]₁NH[CH₂]₂, [CH₂]₃NH[CH₂]₃, [CH₂CH(CH₃)CH₂]NH[CH₂]₂ y [CH₂]₂NH[CH₂]₃.

En particular, en caso del compuesto de alcóxiaminosilano (I) se trata de un compuesto de trialcóxidiaminosilano, significando en la fórmula (I) X = O[CH₂]_pCH₃ con p = 0, 1 e Y = [CH₂]_rNH[CH₂]_s con r, s, de manera igual o distinta, 1, 2.

50 Los compuestos de alcóxiaminosilano (I) especialmente preferentes son 3-trietoxisililpropilamina, N-(3-trihidroxisililpropil)etilendiamina, N-(3-trimetoxisililpropil)etilendiamina y N-(3-metildimetoximetilsilil-2-

metilpropil)etilendiamina.

Los plásticos de 2 componentes se fabrican a partir de componentes de partida líquidos y curan dando plásticos sólidos. Preferentemente los plásticos son compactos, es decir, prácticamente no contienen poros. En comparación con los plásticos celulares, los plásticos compactos se caracterizan por una estabilidad mecánica mayor. Pueden producirse burbujas dentro del plástico y en la mayoría de los casos no son críticas. Sin embargo deberían minimizarse en lo posible.

Además los plásticos son hidrófobos. Con ello se suprime una degradación de los plásticos mediante el agua.

El contenido del compuesto de alcoxiaminosilano (I) en la resina de poliuretano asciende a del 0,05 % al 80 % en peso, preferentemente del 0,075 % al 10 % en peso, y en particular del 0,01 % al 0,2 % en peso.

En general, el compuesto de alcoxiaminosilano (I) produce una ligazón de la resina hidrófoba con la superficie hidrófila de los minerales. La ligazón con la superficie de los minerales se produce a este respecto mediante grupos silanol que se forman mediante hidrólisis de los alcoxiaminosilanos. La ligazón con la resina se produce mediante el grupo amino reactivo del alcoxiaminosilano.

Los componentes estructurales de los poliuretanos son compuestos con grupos isocianato libres (poliisocianatos (i)) y compuestos con grupos que son reactivos con grupos isocianato. Estos últimos se denominan a continuación también componente polioli (ii). Los grupos que son reactivos con grupos isocianato son en particular grupos hidroxilo o grupos amino. Se prefieren grupos hidroxilo, dado que los grupos amino son muy reactivos y por tanto la mezcla de reacción debe procesarse rápidamente.

Como poliisocianatos (i) pueden usarse todos los poliisocianatos líquidos a temperatura ambiente, mezclas y prepolímeros con al menos dos grupos isocianato. En una forma de realización de la invención se usan poliisocianatos aromáticos, de manera especialmente preferente isómeros del tolulendiisocianato (TDI) y del difenilmetanodiisocianato (MDI), en particular mezclas de MDI y polifenilenoipolimetilenoipoliisocianatos (MDI bruto). Los poliisocianatos pueden estar también modificados, por ejemplo mediante la integración de grupos isocianurato y en particular mediante la integración de grupos uretano. Los compuestos mencionados en último lugar se preparan mediante reacción de poliisocianatos con una cantidad deficiente de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos y habitualmente se designan como prepolímeros de NCO. Su contenido en NCO se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo entre el 2 % y el 29 % en peso.

En otra forma de realización se usan poliisocianatos alifáticos. Los poliisocianatos alifáticos preferentes son hexametilendiisocianato (HDI) e isoforondiisocianato (IPDI). Debido a la alta volatilidad de los poliisocianatos alifáticos se usan éstos en la mayoría de los casos en forma de sus productos de reacción, en particular como biurets, alofanatos o isocianuratos.

El componente polioli (ii) contiene muy generalmente compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con grupos isocianato. Éstos son alcoholes polifuncionales (polioles), o (menos preferentemente) aminas polifuncionales.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se usan como poliuretanos compactos aquéllos con un acabado hidrófobo. La hidrofobia se consigue en particular mediante componentes de la química de grasas con funcionalidad hidroxilo en el componente polioli (ii).

De acuerdo con la invención, el componente polioli (ii) del poliuretano contiene por tanto uno o varios polioles de la química de grasas. Tales polioles de la química de grasas pueden obtenerse a partir de grasas y aceites animales o vegetales.

Se conoce una serie de componentes de la química de grasas con funcionalidad hidroxilo que pueden usarse como polioles de la química de grasas. Son ejemplos aceite de ricino, aceites modificados con grupos hidroxilo tales como aceite de pepitas de uva, aceite de neguilla, aceite de semillas de calabaza, aceite de semillas de borraja, aceite de soja, aceite de germen de trigo, aceite de colza, aceite de girasol, aceite de cacahuete, aceite de hueso de albaricoque, aceite de hueso de pistacho, aceite de almendras, aceite de oliva, aceite de nuez de macadamia, aceite de aguacate, aceite de espino falso, aceite de sésamo, aceite de avellanas, aceite de onagra, aceite de rosa mosqueta, aceite de cáñamo, aceite de cardo, aceite de nueces, ésteres de ácido graso modificados con grupos hidroxilo a base de ácido miristoleico, ácido palmítoleico, ácido oleico, ácido vacénico, ácido petroselinico, ácido gadoleico, ácido erúxico, ácido nervónico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido estearidónico, ácido araquidónico, ácido timnodónico, ácido clupanodónico y ácido cervónico. Preferentemente se usan a este respecto el aceite de ricino y sus productos de reacción con óxidos de alquileño o resinas de cetona-formaldehído. Los compuestos mencionados en último lugar se comercializan por ejemplo por Bayer AG con la denominación Desmophen® 1150.

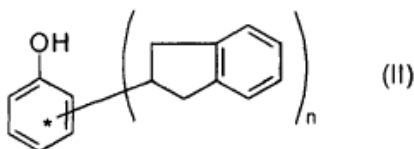
Otro grupo usado preferentemente de polioles de la química de grasas puede obtenerse mediante apertura de anillo de ésteres de ácidos grasos epoxidados con reacción simultánea con alcoholes y eventualmente otras reacciones de transesterificación siguientes. La integración de grupos hidroxilo en aceites y grasas se realiza principalmente mediante epoxidación del doble enlace olefínico contenido en estos productos seguida de la reacción de los grupos

epoxídicos formados con un alcohol mono- o polihidroxilados. A este respecto se a partir del anillo epoxídico un grupo hidroxilo o en caso de alcoholes polifuncionales una estructura con un número más alto de grupos OH. Dado que los aceites y grasas son en la mayoría de los casos ésteres de glicerina, se desarrollan con las reacciones mencionadas anteriormente también reacciones de transesterificación paralelas. Los compuestos así obtenidos tienen preferentemente un peso molecular en el intervalo entre 500 g/mol y 1500 g/mol. Los productos de este tipo se presentan por ejemplo por la empresa Henkel.

Preferentemente, el componente polioliol contiene al menos un 50 % en peso, en particular al menos un 75 % en peso de los polioliol de la química de grasas.

En una forma de realización especialmente preferente, el componente polioliol (ii) contiene además del polioliol de la química de grasas también al menos una resina de hidrocarburo aromática modificada con fenol, en particular una resina de indeno-cumarona. Estos poliuretanos así como sus componentes estructurales presentan una hidrofobia muy alta.

Como resinas de hidrocarburo aromáticas modificadas con fenol con un grupo fenólico terminal se usan preferentemente resinas de indeno-cumarona modificadas con fenol, de manera especialmente preferente mezclas técnicas de resinas de hidrocarburo aromáticas, en particular aquéllas que contienen como componente esencial compuestos de fórmula general (II)



con n de 2 a 28. Los productos de este tipo son habituales en el comercio y se presentan por ejemplo por la empresa Rütgers VFT AG con los nombres comerciales NOVARES®.

Las resinas de hidrocarburo aromáticas modificadas con fenol, en particular las resinas de indeno-cumarona modificadas con fenol, presentan en la mayoría de los casos un contenido en OH entre el 0,5 % y el 5,0 % en peso.

Preferentemente se usan el polioliol de la química de grasas y la resina de hidrocarburo aromática modificada con fenol, en particular la resina de indeno-cumarona, en una proporción en peso de 100 : 1 a 100 : 50.

Preferentemente, el componente polioliol (ii) contiene en total al menos un 55 % en peso, en particular al menos un 80 % en peso de los polioliol de la química de grasas y de las resinas de hidrocarburo aromáticas modificadas con fenol.

Junto con los compuestos mencionados, el componente polioliol (ii) puede contener otros compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos. Debido a su alta estabilidad frente a la hidrólisis se prefieren polialcoholéteres. Éstos se preparan según procedimientos habituales y conocidos, en la mayoría de los casos mediante adición de óxidos de alquileo a sustancias iniciadoras con funcionalidad H. Los polialcoholéteres usados conjuntamente tienen preferentemente una funcionalidad de al menos 3 y un índice de hidroxilo de al menos 400 mg de KOH/g, preferentemente al menos 600 mg de KOH/g, en particular en el intervalo de 400 a 1000 mg de KOH/g. Su preparación se realiza de modo habitual mediante reacción de sustancias iniciadoras al menos trifuncionales con óxidos de alquileo. Como sustancias iniciadoras pueden usarse preferentemente alcoholes con al menos tres grupos hidroxilo en la molécula, por ejemplo glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol, sacarosa. Como óxido de alquileo se usa preferentemente óxido de propileno.

El componente poliisocianato (i) y el componente polioliol (ii) pueden contener otros componentes habituales, por ejemplo catalizadores y coadyuvantes y aditivos habituales. En particular deberían añadirse a la mezcla de reacción agentes secantes, por ejemplo zeolita, para evitar el enriquecimiento de agua en los componentes y con ello una formación de espuma de los poliuretanos. La adición de estas sustancias se realiza preferentemente al componente polioliol (ii). Para mejorar la estabilidad a largo plazo de los materiales compuestos es ventajoso además añadir agentes contra el ataque de microorganismos. Además es ventajosa la adición de estabilizadores UV o pigmentos para evitar una fragilidad de los cuerpos moldeados.

Los poliuretanos usados pueden prepararse principalmente sin la presencia de catalizadores. Para mejorar el curado pueden usarse conjuntamente catalizadores. Como catalizadores deberían seleccionarse preferentemente aquéllos que causan un tiempo de reacción lo más largo posible. Debido a ello es posible que la mezcla de reacción siga siendo líquida mucho tiempo. En principio es posible, tal como se ha descrito, trabajar también completamente sin catalizador.

El componente poliisocianato (i) se hace reaccionar con el componente polioliol (ii) generalmente en una proporción tal que el exceso estequiométrico de grupos isocianato sobre los grupos reactivos con grupos isocianato del

componente polioli ascienda a al menos el 5 %, preferentemente el 5 % y el 60 %.

5 Los poliuretanos hidrófobos se caracterizan por una procesabilidad especialmente buena. Así, estos poliuretanos muestran una adherencia especialmente buena, en particular sobre sustratos húmedos tales como roca mojada, en particular gravilla de granito. El curado de los poliuretanos se realiza a pesar de la presencia de agua prácticamente de manera compacta. Los poliuretanos compactos usados muestran también en caso de capas delgadas un curado completamente compacto.

10 Con ello, los poliuretanos preferentemente a base de los poliisocianatos aromáticos mencionados anteriormente son adecuados de manera excelente para la fijación de taludes de las orillas, en particular espigones y diques. La unión entre la roca y el poliuretano es muy sólida. Además, en particular con el uso de poliuretanos muy hidrófobos, prácticamente no se produce ninguna degradación hidrolítica de los poliuretanos y por consiguiente se produce una conservación muy larga de los taludes de las orillas fijados según el procedimiento de acuerdo con la invención.

15 Los poliuretanos usados para el revestimiento de superficies son preferentemente compactos y transparentes para evitar una alteración óptica de las superficies en particular en fachadas de edificios. Por el mismo motivo se usan para ello preferentemente poliuretanos a base de un poliisocianato alifático, dado que éstos a diferencia de poliuretanos a base de poliisocianatos aromáticos no amarillean con el transcurso del tiempo.

A continuación se describen algunos campos de aplicación preferentes del procedimiento de acuerdo con la invención.

20 Con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden unirse partículas minerales sueltas tal como piedras a un material compuesto. A este respecto pueden mezclarse el plástico líquido o los componentes de partida líquidos del plástico de 2 componentes con piedras y en una segunda etapa puede aplicarse esta mezcla sobre una sección de orilla que va a fijarse o en construcciones que se encuentran al menos parcialmente en aguas móviles, tales como elementos de apoyo y construcción o también puede proporcionarse la mezcla en un molde y el plástico puede curar a continuación.

El material compuesto de plástico y las piedras sueltas puede prepararse mediante

- 25 a) mezclado de las piedras sueltas con los componentes de partida líquidos del plástico en una mezcladora.
 b) aplicación de esta mezcla de la mezcladora,
 c) curado del plástico.

30 En caso de las piedras sueltas se trata preferentemente de gravilla, de manera especialmente preferente de gravilla de granito. Las piedras tiene un tamaño de 1 cm a 50 cm, preferentemente de 1 cm a 20 cm, de manera especialmente preferente de 2 cm a 15 cm, en particular de 2,5 cm a 6,5 cm.

35 Como mezcladora para el mezclado de las piedras sueltas con los componentes de partida del plástico pueden usarse en principio todos los tipos de mezcladoras, con los que sea posible una humectación en gran parte completa de las piedras con los componentes de partida líquidos del plástico. Han resultado especialmente adecuadas mezcladoras que están constituidas por un recipiente abierto, por ejemplo un tambor, que está dotado preferentemente de elementos incorporados. Para el mezclado puede desplazarse en rotación el tambor o pueden moverse los elementos incorporados.

Las mezcladoras de este tipo se conocen y se usan por ejemplo en la industria de la construcción para la preparación de mezclas de hormigón.

40 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención se realiza continuamente el mezclado de las piedras con los componentes de partida líquidos del plástico. Para ello se introducen continuamente las piedras y los componentes de partida líquidos del plástico en la mezcladora y se descargan las piedras humedecidas continuamente. Con este modo de procedimiento debe tenerse en cuenta que las materias primas permanecen mucho tiempo en la mezcladora de modo que pueda realizarse una humectación suficiente de las piedras. De manera conveniente puede moverse un dispositivo de mezcla de este tipo a lo largo de las secciones que van a fijarse a una velocidad tal que las piedras humedecidas con los componentes de partida líquidos del plástico se descargan de la mezcladora en una cantidad como la requerida para la fijación. También es posible hacer funcionar de manera estacionaria el dispositivo de mezcla continuo y transportar las piedras humedecidas descargadas de la mezcladora hacia el sitio deseado.

50 En otra forma de realización de la configuración continua del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcladora puede ser un tambor giratorio en el que se introducen piedras de manera continua. Este tambor está dotado de boquillas que distribuyen continuamente los componentes de partida del plástico sobre las piedras. La rotación del tambor proporciona según esto un buen mezclado del plástico y las piedras. A través de una abertura en el extremo del tambor se descargan entonces continuamente materiales compuestos de plástico/piedra. El tambor giratorio puede estar a este respecto horizontal, sin embargo puede estar inclinado también en distintos ángulos

para favorecer la descarga.

5 En otra forma de realización del procedimiento continuo se transportan las piedras continuamente sobre una cinta transportadora que se conduce a través de un túnel. Éste dispone de aberturas a través de las cuales se descargan continuamente las sustancias de partida del plástico sobre las piedras. En el extremo de la cinta transportadora caen las piedras entonces en un tambor de mezcla abierto que descarga el material compuesto con velocidad de transporte ajustable.

El espesor de la capa del material compuesto se encuentra preferentemente en al menos 10 cm, dado que con espesores más bajos la estabilidad mecánica con frecuencia no es suficiente. El espesor máximo depende de las circunstancias locales y puede ascender por ejemplo hasta 5 metros.

10 En la fabricación de cuerpos moldeados se proporciona la mezcla de las piedras sueltas con los componentes de partida líquidos del plástico tras el mezclado en un molde abierto preferentemente hacia arriba, donde cura el plástico. El cuerpo de material compuesto así producido puede aplicarse sobre la orilla.

El tiempo para el mezclado debería calcularse al menos de modo que las piedras estén humedecidas a ser posible completamente con la mezcla líquida y como máximo tanto tiempo que el plástico aún no esté curado.

15 También es posible usar piedras que presenten impurezas sueltas que se pegan en su superficie. Mediante la sollicitación mecánica en el proceso de mezclado se eliminan estas impurezas de la superficie de las piedras y por consiguiente ya no pueden influir negativamente en la adherencia de las piedras entre sí.

20 En una forma de realización preferente del procedimiento de acuerdo con la invención puede aplicarse arena sobre la superficie del cuerpo moldeado. Para que la arena se adhiera sobre la superficie, la aplicación de la arena debería realizarse antes del curado completo del plástico. Puede usarse cualquier arena. A este respecto puede tratarse de arena natural o arena sintética, tal como escoria granulada de alto horno o arenilla de escoria. En una forma de realización preferente se usa arena de cuarzo.

25 La superficie rugosa producida por la arena fomenta la colonización de seres vivos, tales como plantas y musgos sobre los cuerpos moldeados aplicados. Esto puede ser ventajoso por ejemplo en la aplicación de los cuerpos moldeados en reservas naturales.

La proporción de cantidad de plástico con respecto a piedra se selecciona al menos de modo que se garantice una resistencia suficiente del material compuesto. Las cantidades exactas dependen por ejemplo también del tamaño de los materiales minerales así como del espesor y de la sollicitación de los cuerpos moldeados en las respectivas secciones de la orilla.

30 Otra posibilidad de aplicación del procedimiento de acuerdo con la invención es la protección de construcciones que se encuentran al menos parcialmente en aguas móviles, frente a la denominada craterización. Por esto se entiende una concavidad local del suelo de las aguas que fluyen, en particular del fondo de ríos en la mayoría de los casos con fuerte flujo de agua en recorridos estrechos, con frecuencia también en pilares de puentes, donde como consecuencia del estancamiento y del desnivel siguiente más fuerte mediante el flujo giratorio, las denominadas turbulencias, se atacan los cimientos. El mismo efecto se encuentra por ejemplo en caso de pilares de puentes o de apoyo de puentes de lago, acueductos y/o puentes de pontones, instalaciones portuarias, tales como muelles flotantes, fijos, atraques de barcos, o instalaciones de desembarco, en instalaciones de muelles, casas guardabotes, muros de orillas, plataformas de sondeo, instalaciones mar adentro, tales como parques eólicos, señales marítimas, faros o plataformas de medición, centrales hidráulicas, túneles o estructuras de pilotes.

35

40 Mediante el sistema de huecos abierto de los cuerpos de material compuesto, que puede absorber la energía hidrodinámica, por consiguiente rompe la energía de ondas y flujo y como consecuencia de esto conduce a craterización claramente más baja, pueden evitarse daños en construcciones y puede aumentar la capacidad de carga de elementos de apoyo y construcción.

45 Los materiales minerales pueden ser paredes de construcciones que en una primera etapa se limpian superficialmente y en una segunda etapa se revisten con el plástico de 2 componentes.

A este respecto se libera la superficie de impurezas en primer lugar preferentemente mediante chorros de agua o en particular chorros de arena y después se aplica el poliuretano hidrófobo o resina epoxi de acuerdo con la invención sobre la superficie.

50 Preferentemente se usa a este respecto un poliuretano transparente, compacto hidrófobo a base de un poliisocianato alifático.

La aplicación del poliuretano sobre la superficie puede realizarse de manera habitual y conocida, preferentemente mediante pulverización. El espesor de la capa de poliuretano asciende preferentemente a de 0,5 mm a 1 cm, en particular de 0,5 mm a 3 mm.

Las resinas de acuerdo con la invención se caracterizan por una humectación mejor y una adherencia mejor sobre

las superficies minerales. En particular se humedecen también superficies de materiales con alta tensión superficial tal como granito. Las resinas son insensibles frente a la humedad sobre las superficies minerales. Adicionalmente no es forzosamente necesario para el curado la presencia de un catalizador adicional.

5 Los materiales minerales pueden ser partes de construcciones, espigones y diques, y las grietas y cavidades presentes en estas partes pueden rellenarse con las resinas de plástico de 2 componentes.

Por ejemplo, el procedimiento de acuerdo con la invención puede usarse para la estabilización de espigones y diques, en el que se rellenan las grietas o cavidades presentes en los espigones y diques con un poliuretano hidrófobo.

10 En caso del poliuretano hidrófobo se trata preferentemente de un poliuretano compacto. Sin embargo también es posible usar una espuma de poliuretano hidrófoba con una densidad en el intervalo entre 200 kg/m^3 y 1000 kg/m^3 . Con una densidad superior ya no se garantiza con frecuencia la estabilidad mecánica de las espumas.

15 Como componente poliisocianato (i) pueden usarse a este respecto isocianatos alifáticos, por ejemplo hexametilendiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI) o sus productos de reacción consigo mismo, por ejemplo con la introducción de grupos uretdiona o isocianurato. Preferentemente se usan sin embargo poliisocianatos aromáticos, de manera especialmente preferente isómeros del toluilendiisocianato (TDI) y del difenilmetanodiisocianato (MDI), en particular mezclas de MDI y polifenileno-polimetileno-poliisocianatos (MDI bruto). Los poliisocianatos pueden estar también modificados, por ejemplo mediante la integración de grupos isocianurato y en particular mediante la integración de grupos uretano. Los compuestos mencionados en último lugar se preparan mediante reacción de poliisocianatos con una cantidad en defecto de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno activos y habitualmente se designan como prepolímeros de NCO. Su contenido en NCO se encuentra en la mayoría de los casos en el intervalo entre el 2 % y el 29 % en peso.

Para el saneamiento de espigones y diques deteriorados se aplican los componentes de partida líquidos de los poliuretanos, o sea el componente poliisocianato (i) y el componente polioliol (ii), allí donde se encuentra el sitio deteriorado, donde se curan dando poliuretano.

25 En caso de deterioro en la superficie se realiza la aplicación de los componentes de partida líquidos de los poliuretanos, dependiendo de la cantidad necesaria, en la base de la mano, mediante una cabeza de mezcla o por medio de una pistola de pulverización. Para el llenado de cavidades en el interior de los espigones o diques pueden introducirse los componentes de partida líquidos de los poliuretanos por ejemplo por medio de una cabeza de mezcla y una lanza en el interior de los diques.

30 La invención se explica en más detalle mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplos

35 Polioliol: componente de la química de grasas con funcionalidad hidroxilo a base de aceite de ricino, producto de reacción de aceite de ricino con una resina de cetona-formaldehído, índice OH 170
 Isocianato: diisocianatodifenilmetano polimérico (PMDI)
 Aditivo 1: antiespumante de silicona
 Aditivo 2: N-(3-trimetoxisilil)propil)etilendiamina

Ejemplo comparativo

40 Se mezclaron 93 partes en peso de polioliol, 6,95 partes en peso de un agente secante zeolítico al 50 % en aceite de ricino y 0,05 partes en peso de un aditivo 1 para obtener un componente polioliol. A este componente polioliol acabado se añadieron 83,7 partes en peso de isocianato y se mezclaron intensamente los componentes. A partir de la mezcla de los componentes se fabricó una placa de 2 mm para analizar la dureza Shore D, el alargamiento de rotura, la resistencia a la tracción y la temperatura de transición vítrea Tg. Además se fabricaron a partir de la resina de poliuretano cuerpos de material compuesto con gravilla de basalto. Para ello se introdujo gravilla de basalto en un molde abierto con las dimensiones 15 cm x 15 cm x 15 cm. La mezcla líquida de los componentes se distribuyeron uniformemente por medio de una regadera sobre la gravilla de basalto. La mezcla de reacción líquida con un tiempo de reacción muy largo humedeció la roca e impregnó toda la disposición de gravilla. El poliuretano compacto curó sin burbujas y dio como resultado un material compuesto sólido con la gravilla de granito. Los resultados de medición están resumidos en la tabla.

Ejemplo (de acuerdo con la invención)

50 Se mezclaron 93 partes en peso de polioliol, 6,85 partes en peso de un agente secante zeolítico al 50 % en aceite de ricino y 0,05 partes en peso de un aditivo 1 para obtener un componente polioliol. A esta mezcla se añadieron 0,1 partes en peso de aditivo 2 y con ello se completó el componente polioliol. A este componente polioliol acabado se añadieron 83,7 partes en peso de isocianato y se mezclaron intensamente los componentes. A partir de la mezcla de los componentes se fabricó una placa de 2 mm para analizar la dureza Shore D, el alargamiento de rotura, la resistencia a la tracción y la temperatura de transición vítrea Tg. Además se fabricaron a partir de la resina de

ES 2 444 427 T3

- 5 poliuretano cuerpos de material compuesto con gravilla de basalto. Para ello se introdujo gravilla de basalto en un molde abierto con las dimensiones 15 cm x 15 cm x 15 cm. La mezcla líquida de los componentes se distribuyeron uniformemente por medio de una regadera sobre la gravilla de basalto. La mezcla de reacción líquida con un tiempo de reacción muy largo humedeció la roca e impregnó toda la disposición de gravilla. El poliuretano compacto curó sin burbujas y dio como resultado un material compuesto sólido con la gravilla de granito. Los resultados de medición están resumidos en la tabla.

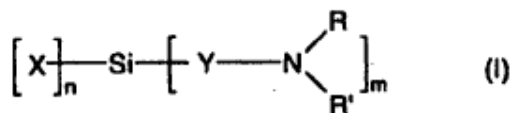
Sistema	Sistema convencional de acuerdo con el ejemplo comparativo		Ejemplo (de acuerdo con la invención)	
Propiedades				
Dureza Shore D según la norma DIN 53505	70		66	
Alargamiento de rotura según la norma DIN 53504	70%		70%	
Resistencia a la tracción según la norma DIN 53504	22 MPa		22 MPa	
Tg/máx. G'' según la norma ISO 6721-2	35 °C		35 °C	
Tiempo de curado ¹	37 minutos		37 minutos	
	Granito	Basalto	Granito	Basalto
Humectación				
Curado en seco	completo	completo	completo	completo
Curado subacuático	aprox. el 10 %	aprox. el 85 %	completo	completo
Resistencia a la presión ²				
Curado subacuático	5980 N	11102 N	12695 N	23793 N

¹ Obtención de una viscosidad de 20000 mPas a una temperatura de 25 °C, medida con un viscosímetro Haake VT 500 con vaso medidor según MV DIN B y rotor según MV DIN 53019/ISO 3219

10 ² Condiciones de prueba de prueba de curva característica de presión: presión previa 5 N, velocidad de prueba 50 mm/min, umbral de desconexión de fuerza 1000 N

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para el revestimiento, para el pegado o la unión de superficies de materiales minerales con una resina de plástico de 2 componentes mediante aplicación de la resina de plástico sobre la superficie o unión de las superficies de los materiales minerales con la resina de plástico y dejando curar la resina de plástico, en el que la resina de plástico contiene del 0,01 % al 10 % en peso de uno o varios compuestos de hidroxiaminosilano o compuestos de alcoxiarnosilano de fórmula general (I)



en la que significan:

- X independientemente entre sí OH, CH₃, O[CH₂]_pCH₃;
 Y [CH₂]_t, [CH₂]_tNH[CH₂]_s;
 R, R' H, [CH₂]_rCH₃;
 t 0 - 10;
 n 1 - 3;
 p 0 - 5;
 m 4 - n;
 r, s independientemente entre sí 1 - 10,

caracterizado porque la resina de plástico de 2 componentes es una resina de poliuretano hidrófoba que puede obtenerse mediante mezclado de un componente poliisocianato (i) con un componente poliol (ii), conteniendo el componente poliol (ii) uno o varios polioles de la química de grasas que pueden obtenerse a partir de grasas y aceites animales o vegetales, y estando el compuesto de fórmula general (I), si se trata de un compuesto de alcoxiarnosilano, contenido en el componente poliol (ii).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en el caso del compuesto de alcoxiarnosilano (I) se trata de un compuesto de trihidroxiaminosilano o compuesto de trialcoxiarnosilano, en el que en la fórmula (I) significan X = OH o O[CH₂]_pCH₃ y p = 0, 1.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** en el caso del compuesto de alcoxiarnosilano (I) se trata de un compuesto de alcoxidiaminosilano, en el que en la fórmula (I) significan Y = [CH₂]_tNH[CH₂]_s y r, s, de manera igual o distinta, 1 o 2.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el componente poliol (ii) contiene una resina de hidrocarburo aromática modificada con fenol.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la resina de plástico cura bajo agua.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** los materiales minerales son piedras sueltas que se pegan para obtener un material compuesto.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** los materiales minerales son paredes de construcciones que en una primera etapa se limpian superficialmente y en una segunda etapa se revisten con el plástico de 2 componentes.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** los materiales minerales son partes de construcciones, espigones y diques y se rellenan grietas y cavidades presentes en estas partes con las resinas de plástico de 2 componentes.