

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 724**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)
C04B 111/00 (2006.01)
C04B 111/60 (2006.01)
C04B 26/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2007 E 07847767 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.06.2014 EP 2118160**

54 Título: **Cuerpos moldeados de material compuesto de piedra permeables al agua**

30 Prioridad:

14.03.2007 DE 102007012973

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

07.10.2014

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
HENKELSTRASSE 67
40589 DÜSSELDORF, DE**

72 Inventor/es:

**KOHLSTADT, HANS-PETER y
THIELE, LOTHAR**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 503 724 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

Cuerpos moldeados de material compuesto de piedra permeables al agua

5 La invención se refiere a materiales compuestos de piedra a partir de adhesivos de poliuretano reactivos junto con sustancias de relleno minerales que forman placas o cuerpos moldeados estables y se caracterizan por una alta permeabilidad al agua. Éstos pueden fabricarse industrialmente o pueden fabricarse localmente también en condiciones ambientales habituales.

10 Se conocen adhesivos de poliuretano para la adhesión de distintos sustratos. Así se describen en el documento DE 4401 572 A1 adhesivos de poliuretano de dos componentes a base de un componente isocianato y de un componente polioliol, que además de un polioliol oleoquímico contiene al menos un alcohol di- y/o trifuncional y ascendiendo el índice de OH de los alcoholes o sus mezclas a de 1100 a 1850. Estas composiciones pueden usarse para la adhesión de sustratos rígidos o flexibles, en particular de plásticos, metales, vidrio o madera.

15 Además se conoce el documento EP 1 366 132 A1. Se describen allí adhesivos de PU de 2 componentes que contienen en el componente polioliol distintas resinas de manera disuelta. Aparte de las materias derivadas de la madera preferentes se enumeran también otros sustratos, entre otros también vidrio, metal o plástico. No se menciona una elección de las resinas y de las condiciones de adhesión.

20 En el documento DE 43 20 269 A1 se da a conocer una resina de reacción de isocianato/polioliol y su uso como aglutinante para material granulado tal como mezcla de grava/arena para la fabricación de piezas moldeadas de poro abierto con alta resistencia mecánica.

25 Además se conoce el documento EP 1 131 386 A1, en el que se describen placas de material compuesto de piedra, que están constituidas por cuerpos moldeados minerales, en los que se moldean espumas de poliuretano. Al material de espuma se añade hasta en un 80 % sustancias de relleno, tales como harina de roca, arena, virutas de madera. Las masas contienen además aditivos que garantizan una formación de espuma de la masa de PU no reticulada durante el curado.

30 Partiendo de este estado de la técnica resulta el objetivo de fabricar cuerpos moldeados de sustratos granulados y composiciones de poliuretano, debiendo presentar los cuerpos moldeados una alta resistencia mecánica y mostrando al mismo tiempo una alta permeabilidad del agua.

35 La solución de acuerdo con la invención puede deducirse de las reivindicaciones. Se fabrican cuerpos moldeados a partir de granulados minerales o que contienen plástico (A) y adhesivos de poliuretano de 2 componentes (B), en los que la proporción de granulados con un tamaño de grano promedio de 0,5 a 100 mm asciende a del 99 % al 65 % en peso y está contenido del 1 % al 35 % en peso de un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, en el que el adhesivo de PU de 2 componentes está compuesto de un componente polioliol (B1), del 10 % al 98 % en peso con respecto al componente polioliol al menos de un polioliol oleoquímico, del 1 % al 50 % en peso al menos de un diol con un peso molecular de 60 a 2000 g/mol, del 1 % al 10 % en peso al menos de un polioliol trihidroxilado, tetrahidroxilado o pentahidroxilado con un peso molecular de 90 a 750 g/mol, así como del 0 % al 75 % en peso de otros coadyuvantes, y de un componente isocianato (B2) de al menos un poliisocianato, ascendiendo la proporción NCO/OH de los poliisocianatos con respecto a los polioliol a entre 1,0 a 2,0:1.

45 Otro objeto de la invención es un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados a partir de granulados y un adhesivo de PU de 2 componentes, en el que se conforma la mezcla mecánica o localmente y se cura.

50 Un parte constituyente, de la que se componen los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención, son granulados (A) de plásticos o materiales minerales. Esos granulados están compuestos de los minerales de grano grueso conocidos, por ejemplo piedra, grava, balasto, arena gruesa, gravilla, cerámica, vidrio o de granulados de plástico. La distribución de tamaño de grano de los granulados puede existir entre 0,5 a 100 mm en promedio, en particular entre 1 a 50 mm. A este respecto ha de prestarse atención a que la desviación de la distribución de tamaño de grano promedio de los granulados no sea demasiado grande. Los ejemplos de tamaños de grano habituales de los granulados son entre 1 y 3 mm, de 8 a 12 mm, de 20 a 28 mm, de 30 a 45 mm. El límite inferior debe ascender generalmente a al menos el 30 % del límite superior. Es posible de acuerdo con la invención, sin embargo menos ventajoso, cuando se mezclan tamaños de grano grandes, que presentan un correspondiente volumen de grano intermedio alto, con granulados finos. Es conveniente cuando el volumen de retención del cuerpo moldeado acabado reticulado asciende a entre el 20 % y el 70 %, es decir el cuerpo moldeado acabado debe presentar una pluralidad de cavidades. Por volumen de retención debe entenderse el volumen de la absorción de agua de un cuerpo moldeado, que puede absorber éste en sus cavidades.

60 Como granulados pueden usarse mezclas habituales en el comercio, en particular grava, gravilla, balasto o arena gruesa. Sin embargo es posible tomar también una elección de color, de modo que sea posible una configuración especial de color de la superficie, por ejemplo de vidrio o cerámica, granulados de plástico coloreados o materiales

65

de piedra de color. Una correspondiente adaptación puede realizarse también en el color del adhesivo de PU de 2 componentes.

5 El componente poliol B1 está constituido por una mezcla de polioles difuncionales y con funcionalidad superior en sí conocidos. De acuerdo con la invención debe estar contenido un poliol oleoquímico.

10 Por polioles oleoquímicos se entiende polioles a base de aceites y grasas naturales, por ejemplo los productos de reacción de sólidos epoxidados con alcoholes mono-, di- o polifuncionales o ésteres de glicerina de ácidos grasos de cadena larga que están sustituidos al menos parcialmente con grupos hidroxilo.

15 Los ejemplos de tales compuestos son productos de apertura de anillo de triglicéridos epoxidados, o sea ésteres glicéricos de ácidos grasos epoxidados, en los que la apertura de anillo se ha realizado con mantenimiento de los enlaces éster. Para la preparación de los productos de apertura de anillo puede partirse de una multiplicidad de triglicéridos epoxidados de origen vegetal o animal. Así son adecuados por ejemplo triglicéridos epoxidados que presentan del 2 al 10 por ciento en peso de oxígeno epoxidico. Los productos de este tipo pueden prepararse mediante epoxidación de los enlaces dobles de una serie de grasas y aceites, en particular triglicéridos epoxidados.

20 Como alcoholes para la apertura de anillo de los triglicéridos epoxidados pueden usarse metanol, etanol, propanol, isopropanol, butanol, hexanol, 2-etilhexanol, alcoholes grasos con 6 a 22 átomos de C, ciclohexanol, alcohol bencílico, 1,2-etanol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, trimetilolpropano, glicerina, trimetiloletano, pentaeritritol, sorbitol así como compuestos de hidroxilo que contienen grupos éter tales como alquilglicoles o glicoles oligoméricos así como glicerinas oligoméricas.

25 La reacción de apertura de anillo de ésteres de ácido graso epoxidados o triglicéridos con un alcohol puede seguirse eventualmente por una transesterificación consigo mismo o con otros triglicéridos añadidos posteriormente. Tales polioles oleoquímicos están descritos por ejemplo en la solicitud de patente alemana DE-A1 41 28 649.

30 Otro grupo de los polioles oleoquímicos son productos de apertura de anillo y de transesterificación de ésteres de ácidos grasos epoxidados de alcoholes inferiores, o sea de ésteres metílicos, etílicos, propílicos o butílicos de ácido grasos epoxidados. Se prefieren en este caso los productos de apertura de anillo o de transesterificación con alcoholes de funcionalidad 2 a 4, en particular los productos de transesterificación con etilenglicol, propilenglicol, etilenglicoles oligoméricos, propilenglicoles oligoméricos, glicerina, trimetilolpropano o pentaeritritol. La preparación de productos de este tipo puede realizarse según procedimientos de epoxidación o de apertura de anillos conocidos, pudiéndose realizar la transesterificación durante o después de la etapa de apertura de anillo mediante separación del alcohol inferior del equilibrio de reacción.

Igualmente, a los polioles oleoquímicos pertenecen los productos de transesterificación de alcoholes grasos epoxidados con alcoholes C2-C8 de funcionalidad 1 a 10, en particular de 2 a 4.

40 En el contexto de la invención es posible también el uso de polioles oleoquímicos que son accesibles por medio de la transesterificación de alcoholes di- o polifuncionales tales como por ejemplo el producto de adición de óxido de etileno u óxido de propileno a glicerina con triglicéridos.

45 Estos polioles oleoquímicos pueden presentar índices de hidroxilo de 50 a 400, preferentemente de 100 a 300.

50 Se prefiere especialmente el uso de aceite de ricino y dioles diméricos como polioles oleoquímicos así como los poliésterpolioles, que se preparan mediante apertura de anillo completa de triglicéridos epoxidados de una mezcla de grasas de contiene ácidos grasos olefínicamente insaturados al menos parcialmente con uno o varios alcoholes con 1 a 12 átomos de C y transesterificación parcial posterior de los derivados de triglicéridos para dar alquilésterpolioles con 1 a 12 átomos de C en el resto alquilo.

55 Como diol pueden usarse sustancias individuales y mezclas. A este respecto se trata de dioles con un peso molecular entre 60 y 2000 g/mol. Al grupo de los dioles de bajo peso molecular pertenecen en particular alcanodioles con 2 a 6 átomos de C, pudiendo ser el alcano lineal, ramificado o cíclico. Ciertos ejemplos de ello son 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 2,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, hexanodiol, ciclohexanodiol, octanodiol o dioles homólogos superiores. Estos tienen habitualmente un peso molecular de hasta 400 g/mol.

60 Aparte de estos dioles de bajo peso molecular pueden usarse también los dioles de peso molecular superior habituales para la preparación de PU en una cantidad del 0 % al 70 % en peso, con respecto al componente poliol en total, en particular del 0 % al 50 % en peso. Como polioles de peso molecular superior son adecuados preferentemente compuestos de polihidroxilo líquidos con dos grupos OH por molécula de poliéter y/o poliéster, tales como por ejemplo polipropilenglicoles difuncionales. Pueden usarse también copolímeros estadísticos y/o de bloque del óxido de etileno y óxido de propileno. Otro grupo de poliésterpolioles que van a usarse preferentemente son los politetrametilenglicoles, que se preparan por ejemplo mediante la polimerización ácida de tetrahidrofurano. A este

65

respecto, el intervalo de peso molecular de tales poliérglicos se encuentra entre 400 y 4000 g/mol, preferentemente en el intervalo de hasta 2000 g/mol.

Además son adecuados como polioles los poliésteres líquidos que pueden prepararse mediante condensación de ácidos di- o tricarbónicos, tales como por ejemplo ácido adípico, ácido sebácico y ácido glutárico, con dioles o trioles de bajo peso molecular, tales como por ejemplo etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, glicerina o trimetilolpropano. Otro grupo de tales polioles que van a usarse son los poliésteres a base von ϵ -caprolactona, también denominadas policaprolactonas, así como policarbonatopolioles. El peso molecular de tales poliésterpolioles debe ascender a entre 400 y hasta 2000 g/mol (peso molecular tal como pueden medirse mediante CPG).

Además debe contener el adhesivo que puede usarse de acuerdo con la invención al menos un poliol trifuncional o de funcionalidad superior. Por medio de la cantidad puede influirse en la densidad de reticulación del adhesivo. Como polioles trifuncionales o de funcionalidad superior son adecuados polioles de bajo peso molecular o su mezcla. El peso molecular debe ascender a entre 90 y 750 g/mol, en particular hasta 400 g/mol. Se prefieren especialmente polioles con 3, 4 ó 5 grupos OH tales como glicerina, trietanolamina, pentaeritrol, etilendiamina propoxilada o etoxilada, trimetilolpropano, trimetiloletano, alcohol neopentílico o productos de adición de óxido de etileno a glicerina o trimetilolpropano. En particular se prefieren polioles con 4 grupos OH. La cantidad debe ascender a entre el 1 % y el 10 % en peso con respecto al componente poliol.

Preferentemente, el componente poliol B1 puede contener adicionalmente una resina. A este respecto se trata de productos orgánicos de líquidos a sólidos, para los que es característico una distribución más o menos amplia de la masa molar relativa. Éstos presentan en la mayoría de los casos una estructura amorfa. Es ventajoso cuando las resinas forman a 20 °C en el componente poliol disoluciones homogéneas, es decir sin vetas. Pueden usarse las resinas conocidas de origen natural o sintético. Las resinas naturales pueden ser de origen tanto animal como vegetal. Ciertos ejemplos de ello son goma laca y resinas de colofonio, tales como resinas de tall-oil, resinas balsámicas o resinas de raíz. No sólo son adecuados las resinas naturales nativas, sino también sus derivados, tales como resinas dimerizadas, hidrogenadas, esterificadas o neutralizadas.

Las resinas sintéticas se obtienen en general mediante polimerización o policondensación. Ciertos ejemplos de ello son resinas de hidrocarburo, terpénicas, de cumarona/indeno, de furano, alquídicas, aldehídicas, cetónicas, ceto/aldehídicas, fenólicas, de éster de glicerina, de poliéster, epoxídicas, de urea, de melamina, de poliamida y de isocianato. A este respecto se prefieren resina de hidrocarburo, terpénica, alquídica, de cumarona/indeno, furano, aldehídica y cetónica así como resinas de éster de glicerina. La cantidad de las resinas puede ascender hasta el 60 % con respecto a B1, en particular a entre el 2,5 % y el 40 %.

Como componente B2 pueden usarse poliisocianatos. Estos se almacenan de manera separada del componente poliol y no se mezclan con el componente OH hasta inmediatamente antes de la adhesión.

Como poliisocianatos pueden usarse los di- y poliisocianatos conocidos. Preferentemente, los isocianatos adecuados contienen en promedio de 2 a como máximo 5, en particular de 2 a 3 grupos NCO. Ciertos ejemplos de tales isocianatos son 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- y 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), MDI hidrogenado (H12MDI), xililendiisocianato (XDI), m- y p-tetrametilxililendiisocianato (TMXDI), 4,4'-difenildimetilmetandiisocianato, di- y tetraalquildifenilmetandiisocianato, 4,4'-dibencildiisocianato, 1,3-fenilendiisocianato, 1,4-fenilendiisocianato, toluilendiisocianato (TDI), 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), IPDI-uretdiona, 4,4'-diisocianatofenilperfluoroetano, tetrametoxibutan-1,4-diisocianato, butan-1,4-diisocianato, hexan-1,6-diisocianato (HDI), HDI-biuret o -uretdiona, HDI-isocianurato, dicitlohexilmetandiisocianato, ciclohexan-1,4-diisocianato, etilendiisocianato, éster de bis-isocianatoetilo de ácido ftálico, trimetilhexametilendiisocianato, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano y ácido graso dimérico-diisocianato. Además pueden estar contenidos proporcionalmente ácido graso dimérico-isocianatos con dos y menos de tres grupos isocianato por molécula de ácido graso dimérico.

En general se prefieren isocianatos aromáticos, igualmente aductos con NCO terminal oligomerizados de tales isocianatos, así como productos de reacción de polioles de bajo peso molecular, poliaminas o aminoalcoholes con los diisocianatos mencionados. Tales isocianatos pueden obtenerse comercialmente por ejemplo como el denominado "MDI bruto", isómeros puros o mezclas de isómeros del 2,4'-/4,4'-MDI, el MDI fluidificado con carbodiimida o productos de reacción de TDI con polioles de bajo peso molecular. También es posible usar isocianatos alifáticos. Cuando estos isocianatos alifáticos se usan como componente B2, la estabilidad frente a UV de los polímeros reticulados es elevada. En esta forma de realización se prefiere entonces en general usar un catalizador en la mezcla de polioles.

La proporción de los grupos isocianato con respecto a los grupos OH del componente poliol se encuentra en el intervalo de 1,0:1 a 2,0:1. Se prefiere un exceso bajo de grupos isocianato, en particular la proporción se encuentra entre 1,02:1 a 1,8:1.

Los adhesivos de poliuretano de 2 componentes de acuerdo con la invención pueden contener además coadyuvantes que preferentemente se añaden mezclando total o parcialmente al componente poliol. Por esto se

entiende sustancias que se añaden por regla general para modificar las propiedades de los componentes esenciales en sentido deseado, por ejemplo adaptar su procesabilidad, capacidad de almacenamiento y también propiedades de uso al campo de aplicación concreto. Ciertos ejemplos de ello son sustancias de relleno finamente distribuidas, agentes de nivelación, agentes de aireación, agentes tixotrópicos, catalizadores, resinas, agentes protectores frente al envejecimiento, estabilizadores UV, colorantes, disolventes y agentes humectantes.

Como sustancias de relleno son adecuados compuestos inorgánicos no reactivos frente a isocianatos tales como creta, creta revestida, harina de cal, carbonatos de calcio-magnesio, óxidos e hidróxidos de aluminio, ácido silícico precipitado, zeolitas, bentonitas, vidrio, esferas huecas, minerales molidos, en tanto que estos se encuentren como polvo, es decir presenten un tamaño de grano entre 1 y 200 μm , en particular entre 3 y 50 μm . Tales sustancias de relleno se encuentran tras el mezclado de manera dispersa en el adhesivo de PU de 2 componentes.

Además pueden estar contenidos agentes de nivelación, agentes adhesivos, plastificantes y/o estabilizadores o agentes fotoprotectores. Una clase importante de aditivos son colorantes o pigmentos, éstos pueden añadirse al cuerpo de adhesivo para la coloración. Pueden añadirse disolventes, prefiriéndose sin embargo los adhesivos libres de disolvente.

Los adhesivos de PU de 2 componentes de acuerdo con la invención pueden reaccionar directamente entre sí a temperatura ambiente. Para la aceleración de la reacción, también a bajas temperaturas, pueden estar contenidos sin embargo también catalizadores. A este respecto se trata de los compuestos organometálicos conocidos tales como sales de estaño(II) de ácidos carboxílicos, bases fuertes tales como hidróxidos, alcoholatos y fenolatos alcalinos, por ejemplo mercapturo de di-n-octil-estaño, maleato, diacetato, dilaurato, dicloruro, bisdodecil-mercapturo de dibutilestaño, acetato, etilhexoato y dietilhexoato de estaño-II o fenil-etil-ditio-carbaminato de plomo.

Adicionalmente son adecuadas también aminas terciarias alifáticas en particular con estructura cíclica. Entre las aminas terciarias son adecuadas también aquellas que llevan adicionalmente aún grupos reactivos frente a los isocianatos, en particular grupos hidroxilo y/o amino. Ejemplos de tales aminas son dimetilmonoetanolamina, dietilmonoetanolamina, trietanolamina, tripropanolamina, trihexanolamina, triciclohexanolamina, dietanoletilamina, dietanolpropilamina, dietanohexilamina, dietanolfenilamina así como sus productos de etoxilación y propoxilación, diaza-biciclo-octano (Dabco), trietilamina, dimetilbencilamina, bis-dimetilaminoetiléter, tetrametilguanidina, bis-dimetilaminometilfenol, 2,2'-dimorfolinodietiléter, bis(2-dimetilaminoetil)éter, N,N-dimetilpiperazina, N-(2-hidroxi-etoxietil)-2-azanoborano y N,N,N,N-tetrametilhexan-1,6-diamina.

Los catalizadores pueden estar contenidos en cantidades entre el 0,01 % y el 3 % en peso, en particular entre el 0,1 % al 2 % en peso con respecto al adhesivo. En particular son convenientes en el uso de isocianatos alifáticos.

Para la preparación del adhesivo de PU de 2 componentes de acuerdo con la invención se prepara en primer lugar el componente polioli B1. Para ello se prepara en caso necesario en primer lugar una disolución homogénea de la resina en uno o en todos los polioles, calentando eventualmente la mezcla con agitación hasta 100 °C. eventualmente puede ser conveniente añadir a la mezcla de polioles porciones de tamiz molecular para obtener un buen secado de la mezcla. A continuación se añaden mezclando los coadyuvantes. Los coadyuvantes pueden añadirse mezclando también total o parcialmente al componente isocianato, cuando éste no reaccione con los grupos NCO. Estos dos componentes se almacenan habitualmente por separado hasta su aplicación. Para la aplicación se mezclan entre sí estos dos componentes de manera en sí conocida y entonces se mezclan con los granulados (A) que van a adherirse de base mineral o plástica.

A partir de los granulados y el adhesivo de poliuretano de 2 componentes se fabrica el cuerpo moldeado de acuerdo con la invención. A este respecto puede usarse entre el 99 % y el 65 % en peso de granulados junto con del 1 % al 35 % en peso del adhesivo de PU de 2 componentes, debiendo resultar la suma el 100 %. A este respecto puede reducirse la cantidad del adhesivo de PU, cuando se selecciona más grande el diámetro de grano promedio del granulado. En particular en caso de granulados gruesos, es decir en caso de un tamaño de grano promedio por encima de 25 mm, puede usarse del 1 % al 20 % en peso de adhesivo de PU de 2 componentes. Si se usan granulados más finos, por ejemplo con un tamaño de grano promedio de hasta 15 mm, se usa habitualmente del 4 % al 25 % en peso del adhesivo de PU de 2 componentes.

Igualmente es posible fabricar cuerpos moldeados revestidos, es decir en una capa inferior de granulados gruesos puede aplicarse una segunda capa generalmente más delgada en la mayoría de los casos de granulados más finos. Igualmente es posible aplicar en una capa inferior existente una segunda capa con granulados especialmente seleccionados con color, preferentemente minerales.

Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención pueden fabricarse industrialmente o se fabrican localmente. Un modo de procedimiento posible consiste en que se mezclan los granulados y se dosifica la correspondiente cantidad del adhesivo de PU de 2 componentes. Tras un buen mezclado puede fabricarse el cuerpo moldeado a partir de la mezcla de adhesivo/granulado. Esto puede realizarse en moldes correspondientes. Cuando deben obtenerse cuerpos moldeados especialmente compactos es conveniente compactar la mezcla mediante procedimientos adecuados. Tales procedimientos se conocen en general por el experto, por ejemplo agitación o laminación.

5 Un modo de procedimiento especial consiste en que se llena un molde con un tipo de granulado mezclado con el adhesivo de PU de 2 componentes, eventualmente se compacta esta mezcla y a continuación se cubre con una capa de una segunda mezcla con un granulado diferente, por ejemplo un color seleccionado u otro tamaño de grano. Después se compacta finalmente el contenido del molde y puede reticularse.

10 Otro modo de realización preferente opera de manera que sobre una mezcla de granulado/adhesivo aún no reticulada se mezcla otra mezcla de un granulado igual o distinto con un segundo adhesivo de PU de 2 componentes, preparándose este segundo adhesivo a base de un poliisocianato alifático. De esta manera pueden obtenerse cuerpos moldeados que presentan una estabilidad frente a la luz más alta en la superficie.

15 Otro modo de funcionamiento fabrica localmente los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención. A este respecto es posible preparar la mezcla de granulados y adhesivo de PU de 2 componentes, después se aplica y se distribuye ésta sobre el sustrato previsto en un molde eventualmente previsto. Después puede compactarse esta mezcla por ejemplo mediante laminación. Este modo de procedimiento es adecuado en particular cuando el cuerpo moldeado debe usarse como revestimiento del suelo, por ejemplo como camino, calle, plaza, terraza o suelos.

20 Sin embargo es ventajoso que en el mezclado de la mezcla de sustancia de relleno/adhesivo presente el adhesivo de PU de 2 componentes una viscosidad entre 1000 y 20000 mPas a la temperatura de aplicación, preferentemente a de 15 °C a 50 °C, en particular entre 2000 y hasta 10000 mPas (medida según la norma EN ISO 2555). Si la viscosidad es demasiado baja se produce durante el procesamiento una disgregación del adhesivo y el granulado, de modo que no se garantiza una adhesión suficiente de todo el cuerpo moldeado. A este respecto, el adhesivo fluye de la mezcla hacia abajo, de modo que se obtiene arriba una mala adhesión, mientras que en el lado inferior se acumula el adhesivo. Además puede influirse negativamente en la permeabilidad al agua, ya que allí están rellenas entonces también las cavidades. Si la viscosidad es demasiado alta puede realizarse el mezclado de las partes constituyentes sólo difícilmente y no se proporciona una unión suficiente del adhesivo y el granulado.

30 La viscosidad puede verse influida por la elección de los componentes polioli. Otra posibilidad consiste en que el adhesivo de PU de 2 componentes contiene sustancias de relleno reológicamente eficaces, por ejemplo creta revestida, Aerosil u otras sustancias de relleno finamente distribuidas. Otra posibilidad consiste en que el granulado y el adhesivo se calienten hasta una temperatura adecuada. A este respecto ha de prestarse atención a que también los granulados presenten una correspondiente temperatura de aplicación, dado que en caso contrario puede tener lugar mediante la baja cantidad del adhesivo un enfriamiento del adhesivo demasiado rápido.

35 La mezcla de acuerdo con la invención de adhesivo de PU de 2 componentes y granulado puede curarse a distintas temperaturas. Se ha mostrado que son adecuadas temperaturas entre 5 °C y hasta 80 °C. A este respecto, a temperaturas más bajas puede garantizarse un tiempo de curado más largo, a temperaturas más altas se realiza más rápido la reticulación.

40 Dado está presente una cantidad suficiente del componente polioli B1, el adhesivo de PU de 2 componentes reticula a temperatura elevada en condiciones ambientales secas. Eventualmente puede acelerarse una reticulación mediante elevación de la humedad del aire relativa. Por otro lado no se ve influido negativamente el curado del cuerpo moldeado con el adhesivo mediante una humedad elevada. Sorprendentemente se ha mostrado que el adhesivo de acuerdo con la invención puede reticularse también con granulados húmedos habituales en el comercio. Tales granulados son por ejemplo gravas habituales en el comercio, que pueden presentar un contenido en agua entre el 0,1 % y el 5 % en peso. Éstos pueden mezclarse sin secado previo con el adhesivo de acuerdo con la invención y pueden curarse. Se realiza una buena adhesión entre las distintas partículas del sustrato, tampoco se ve influida negativamente la adhesión en las partículas del granulado. Además no puede observarse ninguna formación de espuma del adhesivo de PU de 2 componentes, de modo que en la superficie del cuerpo moldeado reticulado no se producen burbujas o agragados de espuma.

55 En particular, la composición de acuerdo con la invención es también adecuada para procesarse en condiciones ambientales mojadas y húmedas. Así no es necesario que en el caso de una fabricación local de los cuerpos moldeados se seque el sustrato. Sobre el sustrato húmedo puede aplicarse directamente la mezcla por ejemplo de granulado mineral y adhesivo de PU de 2 componentes. Tras la compactación no puede determinarse tampoco en otras condiciones ambientales húmedas, por ejemplo mediante niebla o lluvia, ningún perjuicio de la adhesión de los cuerpos moldeados. También en condiciones de humedad del aire variables y temperatura variable tiene lugar una reticulación suficiente.

60 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención consiguen una alta estabilidad mecánica. Por ejemplo, la resistencia a la presión puede ascender a por encima de 5 N/mm², en particular de 8 a 20 N/mm² (medida de manera análoga a la norma EN 1926). En el caso de cuerpos moldeados fabricados localmente pueden cargarse éstos habitualmente tras 12 horas al menos parcialmente. Si las condiciones de temperatura para el curado son más altas, por ejemplo de 20 °C o 25 °C, puede conseguirse una correspondiente carga ya tras hasta 3 horas.

65

5 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención son adecuados en particular como cuerpos moldeados con una alta permeabilidad al agua. Por esto ha de entenderse que el cuerpo moldeado recién reticulado no acumula agua en su superficie, sino que a través del cuerpo moldeado puede acceder hasta el otro lado. En particular, la permeabilidad al agua de un cuerpo moldeado debe ascender a de 500 a 3000 l/m² por min con un espesor de capa de 5 cm, en particular de 800 a 2400 l/m² pro min.

10 Los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención pueden tener distintas formas. Por ejemplo pueden estar conformados como cuerpos huecos, tales como anillos para plantas o cubos o cuencos para plantas. Otra forma de configuración son cuerpos moldeados en forma de placa, que pueden usarse como placas o como piedras para césped. Otra forma de realización de los cuerpos moldeados son caminos o calles continuos o superficies de terraza que presentan una alta permeabilidad al agua. Con ello puede escurrirse el agua de lluvia producida en el subsuelo, pudiéndose reducir la canalización necesaria para la evacuación del agua producida. Otra forma de realización de los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención puede usarse en forma de lechos de balasto solidificados para conducciones, tubos o vías. Un modo de funcionamiento de acuerdo con la invención permite fabricar localmente
15 tales capas transparentes. El modo de procedimiento es menos propenso a fallos mediante las condiciones ambientales imperantes.

Ejemplos

20 Ejemplo 1 (adhesivo de PU):

Se prepara una mezcla de:

aceite de ricino	31,5 partes
poliéterpoliol trifuncional (PPG MN 450)	8
dipropilenglicol	3,2
tamiz molecular	4,3
resina de ciclohexanona-formaldehído	10
carbonato de calcio (polvo)	41
Aerosil R202	2,0
Las partes constituyentes se mezclan en un agitador de marcha rápida y eventualmente se desgasifican.	
MDI bruto	35,5 partes

Mediante mezclado de los componentes se obtiene un adhesivo reactivo

25 Ejemplo 2

A partir del 6 % de la mezcla de adhesivo de acuerdo con el ejemplo 1 y del 94 % de un granulado de grava (de 1 a 3 mm) se prepara una mezcla. La mezcla se introduce en un molde redondo (de 2 cm de grosor, 20 cm de diámetro) y se compacta. La mezcla se mezcla a temperatura ambiente, se introduce y se reticula en condiciones ambientales habituales.
30

Ejemplo 3

35 Se prepara un 90 % de un granulado de grava (de 1 a 3 mm) como mezcla con un 10 % de un adhesivo según el ejemplo 1 mediante rodadura en un cilindro. La mezcla se mezcla a 25 °C y se introduce en un molde de 2 x 5 x 20 cm. La reticulación se realiza a 45 °C y humedad del aire al 100 %.

Ejemplo 4

40 Un 92 % de un granulado de grava húmedo con agua (de 2 a 4 mm) se mezcla con un 8 % de un adhesivo según el ejemplo 1. El adhesivo se mezcla a temperatura ambiente y se introduce en un molde de 20 x 5 x 2 cm y se compacta. Una reticulación tiene lugar a 20 °C.

Ejemplo 5

45 Un 94 % de una mezcla de grava (de 20 a 27 mm) se mezcla con un 6 % de un adhesivo según el ejemplo 1. La mezcla se realiza a 30 °C, se rellena un molde de 40 x 20 x 10 cm y se compacta. La reticulación tiene lugar a 20 °C.

Ejemplo 6

50 Se fabrica un cuerpo moldeado de acuerdo con el ejemplo 3. Este cuerpo moldeado se cubre con una capa de agua delgada 30 min tras la fabricación durante 3 horas. Después se retira el agua, se reticula el cuerpo moldeado.

ES 2 503 724 T3

Todos los cuerpos moldeados están reticulados tras 24 horas y son sólidos. Ningún cuerpo moldeado presenta en la superficie proporciones de espuma. El comportamiento con carga es bueno (mayor de 8 N/mm²). En la sección transversal no se muestra ninguna disgregación de la mezcla de adhesivo/granulado. La permeabilidad al agua se encuentra por encima de 500 l/m²min.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpo moldeado a partir de granulados de base mineral y/o sintética y adhesivos de poliuretano de 2 componentes, que contiene
- A) del 99 % al 65 % en peso de granulados con un tamaño de grano promedio de 0,5 a 100 mm,
B) del 1 % al 35 % en peso de un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, que está compuesto de un componente polioliol (B1) de
- 10 - el 10 % al 98 % en peso con respecto a B1 al menos de un polioliol oleoquímico
- el 1 % al 50 % en peso al menos de un diol con un peso molecular de 60 a 2000 g/mol,
- el 1 % al 10 % en peso al menos de un polioliol trihidroxilado, tetrahidroxilado o pentahidroxilado con un peso molecular de 90 a 750 g/mol, así como
15 - el 0 % al 75 % en peso de otros coadyuvantes,
y de un componente isocianato (B2) de
- al menos un poliisocianato,
en el que la proporción NCO/OH de los isocianatos con respecto a los polioliol asciende a de 1,0 a 2,0:1.
- 20 2. Cuerpo moldeado según la reivindicación 1, caracterizado por que el granulado presenta un contenido en humedad entre el 0,1 % y el 5 %.
- 25 3. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que como polioliol oleoquímico se usa al menos un polioliol del grupo dioles diméricos o polioliol que pueden obtenerse mediante apertura de anillo de triglicéridos epoxidados de mezclas de ácidos grasos insaturados con alcoholes y/o como poliisocianato se usa un isocianato aromático o un prepolímero de isocianato aromático, en particular a base de MDI.
- 30 4. Cuerpo moldeado según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el adhesivo de PU de 2 componentes no se espuma durante el curado con carga con humedad.
- 35 5. Procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas con una alta permeabilidad al agua, caracterizado por que
- A) del 99 % al 65 % en peso de granulados de base mineral o sintética en un tamaño de grano promedio de 0,5 a 100 mm se mezclan con
B) del 1 % al 35 % en peso de un adhesivo de poliuretano de 2 componentes, que está compuesto de un componente polioliol B1 de
- 40 - el 10 % al 98 % en peso con respecto a B1 al menos de un polioliol oleoquímico
- el 1 % al 50 % en peso al menos de un diol con un peso molecular de 60 a 2000 g/mol,
- el 1 % al 10 % en peso al menos de un polioliol trihidroxilado, tetrahidroxilado o pentahidroxilado con un peso molecular de 90 a 750 g/mol,
- así como del 0 % al 75 % en peso de otros coadyuvantes y
de un componente B2 de al menos un poliisocianato,
ascendiendo la proporción NCO/OH de los isocianatos con respecto a los polioliol de 1,0 a 2,0 :1,
- 45 C) la mezcla se lleva a una forma predeterminada y
D) el cuerpo moldeado se cura a continuación.
- 50 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que los granulados y el adhesivo de PU de dos componentes se mezclan a una temperatura entre 15 °C a 50 °C y una viscosidad del adhesivo entre 1000 y 20000 m Pas.
- 55 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 6, caracterizado por que el granulado se usa en estado húmedo.
- 60 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado por que la mezcla de granulado y adhesivo se compacta en la forma predeterminada y se cura a una temperatura entre 5 °C y 80 °C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizado por que el curado se realiza con alta humedad del aire por encima del 85 % de humedad relativa.
- 65 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizado por que el cuerpo moldeado está configurado como placa, cubeta, anillo u otra forma espacial hueca o el cuerpo moldeado está configurado como revestimiento del suelo.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 10, caracterizado por que una primera mezcla de los componentes A y B se lleva como capa en la forma predeterminada y después se aplica una segunda mezcla de A y

B, estando contenidos dos granulados distintos en las distintas capas y/o conteniendo una capa un segundo adhesivo a base de isocianatos alifáticos.